

N°d'ordre : 2570

THESE

présentée pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Procédés

Spécialité : Génie des procédés et Environnement

par Rachel POIROT

METHODOLOGIE POUR LE PASSAGE EN CONTINU D'EXTRACTION DE SOLUTE A PARTIR DE MATIERE VEGETALE

Soutenue le 13 Décembre 2007 devant le jury composé de :

MME.	C. PORTE	Rapporteur
M.	A. FOUCAULT	Rapporteur
M.	C. GOURDON	Directeur de thèse
M.	J.M. AUTRET	Membre
MME.	M.E. BORREDON	Membre
M.	L. PRAT	Membre
MME.	C. DIARD	Invité

METHODOLOGIE POUR LE PASSAGE EN CONTINU
D'EXTRACTION DE SOLUTE A PARTIR DE MATIERE VEGETALE

Cette étude porte sur l'extraction de principes actifs pharmaceutiques à partir de matière végétale réalisée dans un atelier Pierre Fabre. Une méthodologie est proposée, visant à optimiser le passage de l'étude paillasse à l'étape d'industrialisation pour des plantes présentant des caractéristiques géométriques et structurales différentes. L'appareil continu utilisé a été caractérisé afin de mettre en évidence son comportement et ses limites de fonctionnement. Le système plante/solvant a été étudié en réacteur batch afin d'obtenir des informations sur la cinétique et la concentration des jus. Un modèle de transfert de matière, basé sur la diffusion, simule l'évolution de la concentration des jus dans différentes configurations. Au final, des mesures batch, une simulation et un bilan matière permettent de déterminer les conditions opératoires. Des essais similaires réalisés sur une autre partie de la plante ont démontré l'applicabilité de la méthodologie à d'autres substrats.

MOTS-CLÉS : *Extraction solide/liquide, Matière végétale, Procédé continu, Méthodologie, Vatron Mau, Principes actifs.*

FAST BATCH TO CONTINUOUS SOLID/LIQUID EXTRACTION
FROM VEGETABLE MATRIX

In this work, the continuous extraction of solute from vegetable matrix has been studied. The process implementation requires a methodology, based on simple and fast tests, in order to optimise batch to continuous solid/liquid extraction for various plant which have different geometrical and structural characteristics. An industrial contactor, the Vatron Mau, has been characterised to determine its behaviour and operating boundaries. The matrix/solvent system has been studied in batch reactor to obtain the extraction kinetics and the bulk phase concentration. A matter transfer model, based on diffusion, simulates the bulk phase concentration course time according to different extraction configurations. It was found that some batch tests, simulations and mass balance allow operating conditions determination. Similar tests carried out on other plant shown that methodology is applicable on others raw materials.

KEYWORDS : *Solid/liquid extraction, Vegetable substract, Continuous process, Methodology, Vatron Mau, Active principle.*

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse et Plantes & Industrie, Pierre Fabre, de Gaillac. Elle fut donc riche en échanges entre deux mondes : l'universitaire et l'industriel, une véritable aventure humaine en somme.

Avant tout, je tiens en premier lieu à remercier très chaleureusement mon directeur de thèse Christophe Gourdon de m'avoir encadré et accompagné tout au long de ces trois années et Laurent Prat pour sa grande disponibilité, son écoute et son implication. Ce fut un véritable plaisir de travailler avec vous dans une ambiance chaleureuse où la bonne humeur était toujours présente.

Des laboratoires Pierre Fabre, je remercie Jean-Marie Autret pour ce sujet de thèse si intéressant et son point de vue "industriel" ; Catherine Diard pour avoir suivi mes travaux et répondu à mes questions, Christian pour l'intérêt qu'il porté à mon travail et Bruno pour son aide précieuse lors des essais ainsi que toute l'équipe technique de la cellule industrialisation pour son accueil lors de mes venues sur le site.

Je remercie sincèrement Marie-Elisabeth Borredon pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury.

Je suis également reconnaissante envers Catherine Porte et Alain Foucault, qui ont accepté de rapporter sur cette thèse courte mais dense ! Merci pour les remarques, suggestions et critiques qui m'ont permis d'en améliorer le contenu.

Ce travail n'aurait pas pu se réaliser dans de meilleurs conditions sans l'appui du personnel technique du LGC. Merci donc à Jacques Labeyrie et Jean-Louis Nadalin pour la construction de mon pilote et à Marie-Line Pern pour son aide en HPLC et sa gentillesse. Je tiens aussi à

remercier la direction du laboratoire et le personnel administratif qui ont contribué aussi à leur façon à cette thèse.

Mais ces trois années n'aurais pas été aussi enrichissante sans le concours de tous les autres doctorants, post-doctorants et stagiaires du LGC.

Je tiens à remercier en premier lieu les doctorants de l'équipe. Tout d'abord ceux que j'ai vu partir, sans un petit pincement, Léna, Sébastien, Flavie et Wassila qui ont su m'accueillir les bras ouverts dans un bureau vite devenu 100% féminin. Un grand merci à Mouna pour avoir louvoyé à mes côtés durant ses 3 années toujours avec le sourire et le conseil juste. Puis ceux qui sont arrivés pour compléter notre belle équipe : Nathalie (merci pour les footings et la piscine), Fahima, Pascal, Zoé sans oublier bien sûr Nicolas (la voix à travers la paroi!), Alain (merci pour tes bons petits plats) et Laurène.

Ah la cafétéria, point de rassemblement avec ses longues discussions autour d'un thé, sans oublier les parties de tarot... même si les bons jeux ont eut tendance à m'éviter. Lieu inévitable pour les rencontres avec les exilés du hall Thomson comme les bios : Romuald, Pascal, Claire, Sandrine ; les solides divisés : Cécile et Nathalie merci pour votre belle amitié. Mais je n'oublie pas les agités : Greg (ah l'Irlande!), Jean-Phi, Patricia, Norbert, Félicie, ni même Franck pour nos longues discussions. Merci pour toutes ces belles soirées passées ensemble également.

Et je ne peux terminer ces remerciements sans y inclure ma famille de coeur que forme mes amis du judo. Un grand merci à Jean-Pierre pour m'avoir soutenu à chaque instant, écouté avec attention et surtout pour avoir toujours cru en moi ! Un petit clin d'oeil à Frédéric pour son amitié, les filles du labo ont beaucoup entendu parler de toi ! Je remercie également ceux qui ont partagé mes souffrances sur le tatami : Karine, Lionel, Céline... et qui m'ont toujours regonflé le moral à block.

Enfin j'ai une pensée pour mes parents, mon frère, ma belle-sœur et ma magnifique nièce qui m'a regardé travailler avec son regard malicieux à chaque instant grâce à la magie du fond d'écran de mon ordinateur.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	5
I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1 L'extraction solide-liquide	8
I.1.1 Phénomènes intraparticulaires	8
I.1.1.1 Modèles de transfert	9
I.1.1.2 Facteurs influençant le transfert	11
I.1.2 Mode de mise en contact	15
I.1.3 Aspect technique : l'appareillage	16
I.1.3.1 Extracteurs discontinus	16
I.1.3.2 Extracteurs continus	16
I.2 La cinétique d'extraction	23
I.2.1 L'hydrodynamique	24
I.2.1.1 Modèles simples	24
I.2.1.2 Modèles complexes	24
I.2.2 La cinétique d'extraction	25
I.2.2.1 Généralité	25
I.2.2.2 Influence de la taille et de la forme des particules	30
I.2.2.3 Influence du gonflement de la matière	32
I.2.2.4 Influence du changement de structure de la matière	33
I.2.2.5 Extraction avec réaction	33
I.2.2.6 Conclusion	34
I.3 Catharanthus roseus	35
I.3.1 Généralités	35
I.3.2 Vinca alcaloïdes	36
I.3.2.1 Utilisations	37

I.3.2.2	Localisation	37
I.3.3	Extraction solide-liquide des alcaloïdes	37
I.3.3.1	Solubilisation des alcaloïdes	38
I.3.3.2	Analyses	39
I.4	Synthèse et définition des objectifs de ce travail	40
II	RELATION MATIERE / SOLVANT	43
II.1	Analytique	44
II.1.1	Appareils et conditions	44
II.1.2	Courbe de calibration	45
II.1.3	Protocole d'analyse	45
II.1.4	Extrait sec	46
II.2	Évaluation du potentiel extractible	46
II.2.1	Soxhlet	46
II.2.2	Protocole d'épuisement de la plante	47
II.2.2.1	Appareil, Protocole	48
II.2.2.2	Discussion	49
II.3	Essais de type batch	50
II.3.1	Étude cinétique	50
II.3.1.1	Méthode opératoire	50
II.3.1.2	Résultats	51
II.3.2	Modèle diffusionnel et cinétique	52
II.3.2.1	Caractérisation géométrique	52
II.3.2.2	Résultats	53
II.3.3	Essais de concentration	55
II.3.3.1	Méthode opératoire	55
II.3.3.2	Résultats et commentaires	55
II.3.3.3	Simulation	58
II.4	Synthèse	60
III	RELATION MATIERE / APPAREIL	61
III.1	Description de l'extracteur continu	62
III.2	Étude matière / appareil	65
III.2.1	Distribution des temps de séjour	65
III.2.1.1	Matière, matériel et méthode opératoire	65
III.2.1.2	Résultat	66
III.2.2	Limites de fonctionnement du Vatron Mau	67
III.2.2.1	Matière, matériel et méthode opératoire	67
III.2.2.2	Observations visuelles de la montée en charge	68
III.2.2.3	Reproductibilité des essais	69
III.2.2.4	Effets de la montée en charge	70
III.2.3	Essai de percolation sous pression	73

III.2.3.1	Matière, matériel et méthode opératoire	73
III.2.3.2	Résultats	74
III.3	Essais en continu	75
III.3.1	Étude cinétique sur l'EC302	76
III.3.1.1	Méthode	76
III.3.1.2	Résultats et commentaires	76
III.3.2	Concentration des jus sur l'EC302	77
III.3.3	Cinétique sur l'EC801	78
III.3.3.1	Méthode	78
III.3.3.2	Résultats et commentaires	78
III.4	Synthèse	80
IV	METHODOLOGIE ET VALIDATION	81
IV.1	Positionnement du problème	82
IV.1.1	Potentiel plante	82
IV.1.2	Coefficient de diffusion	83
IV.1.3	Volume d'imprégnation	85
IV.1.4	Ratio L/S	86
IV.1.5	Temps de contact	86
IV.1.6	Conclusion	88
IV.2	Méthodologie	89
IV.2.1	Paramètres opératoires	89
IV.2.2	Protocole opératoire	91
IV.2.2.1	Tailles des particules	91
IV.2.2.2	Volume d'imprégnation	91
IV.2.2.3	Potentiel plante	92
IV.2.2.4	Cinétique d'extraction	92
IV.2.2.5	Concentration	93
IV.3	Validation sur les racines	98
IV.3.1	Taille des particules	98
IV.3.2	Volume d'imprégnation	99
IV.3.3	Potentiel plante	99
IV.3.4	Cinétique d'extraction	101
IV.3.4.1	Méthode opératoire	101
IV.3.4.2	Résultats	102
IV.3.4.3	Simulation	103
IV.3.5	Concentration	105
IV.3.5.1	Méthode opératoire	105
IV.3.5.2	Résultats	105
IV.3.5.3	Simulation	106
IV.3.5.4	Politique solvant	107
IV.4	Synthèse	110

CONCLUSION	111
NOMENCLATURE	115
ANNEXES	119
Annexe III	119
Annexe IV.A	121
Annexe IV.B	123
BIBLIOGRAPHIE	125

INTRODUCTION GENERALE

Historiquement, l'extraction solide-liquide est une opération très ancienne. L'homme a toujours cherché à exploiter les ressources naturelles dont il dispose. Cette opération était utilisée dans la préparation de produits alimentaires, pharmaceutiques, drogues, teintures ou parfums où elle prend 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 ou de l'alcool.

La simplicité de ces procédés, les outils, les matériaux ou encore les modes de chauffe d'alors faisaient que l'extraction relevait davantage du savoir-faire artisanal que de la science.

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

L'évolution des techniques est motivée par l'optimisation des conditions d'échange entre phases tout en cherchant à minimiser la consommation de solvant. De ce fait, on pense aux procédés continus fondés sur une circulation à contre-courant des phases à mettre en contact.

La conception et le dimensionnement des installations sont des étapes indispensables à l'évaluation de la faisabilité d'un procédé de production. Pour une bonne extraction, il ne suffit pas de prendre en considération la solubilité du soluté désiré ou non désiré. L'extraction solide-liquide à partir de la matrice végétale est une opération unitaire complexe en raison de la nature même du substrat. Les résistances au transfert de matière dues à la structure végétale et la localisation des composés recherchés peuvent être déterminantes. L'étude passe généralement par des essais pilotes, souvent coûteux. La description et la modélisation des phénomènes de transfert de soluté répondent à deux objectifs : l'établissement d'un modèle de représentation de ceux-ci observés à

l'échelle de la paillasse en mode discontinu et l'intégration des connaissances ainsi acquises dans un modèle global pour constituer un outil complet de simulation du comportement du contacteur solide-liquide.

Notre travail a été réalisé en collaboration avec Pierre Fabre, Plantes & Industrie à Gaillac. L'une de leurs préoccupations est d'optimiser le passage de l'extraction en mode continu. Pour cela, l'objectif de cette étude est de développer une méthodologie pour ce transfert de technologie. Afin de tenir compte des contraintes industrielles, l'accès aux données de base doit être facile et rapide à l'échelle de la paillasse. Le principe ensuite, qui nous a guidé, est de ne mettre en exergue que celles qui sont nécessaires et suffisantes pour l'industrialisation, afin de réduire autant que possible la phase de développement du procédé. Pour étayer notre démonstration, trois appareillages ont été utilisés : un réacteur batch et deux chaînes d'extraction en continu Vatron Mau de dimensions différentes.

Le plan que nous proposons est le suivant.

Le premier chapitre abordera les notions d'extraction solide-liquide et de cinétique. Ensuite, la plante qui fait l'objet de notre étude sera décrite. Enfin, les différents couplages intervenant dans le processus entre l'appareil et la plante seront exposés.

Dans le second chapitre, les phénomènes de transfert sont étudiés indépendamment de l'extracteur utilisé. Pour cela, les relations matière/solvant seront abordées en réacteur batch. Les informations pour le dimensionnement d'un procédé reposeront sur l'analyse de la cinétique d'extraction et de la concentration des jus en soluté. Un modèle sera élaboré afin de simuler les grandeurs fondamentales mises en évidence.

Le troisième chapitre apportera des précisions technologiques et hydrodynamiques sur les extracteurs continus. Ensuite, le passage entre les différents contacteurs sera étudié afin de dégager une méthodologie globale.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, la méthodologie sera exposée et validée sur un autre substrat.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette étude.

Nous exposerons tout d'abord la théorie du transfert de matière et les différents appareils couramment utilisés. Ensuite, les modèles de transfert de matière pour la matière végétale seront décrits plus précisément en abordant la question de la cinétique d'extraction. Puis, la plante mise en œuvre, la pervenche (*Catharanthus Roseus* de son nom latin), sera présentée. Enfin pour terminer, les phénomènes et couplages propres à l'extraction solide-liquide seront discutés en vue d'établir une approche ordonnée du sujet traité.

I.1 L'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [1].

La complexité de la structure et la variabilité (avec les saisons, les récoltes, ...) de la matière végétale ainsi que la large variété des composés à extraire (différents poids moléculaires, polarité, lien avec la structure, ...) ont conduit à l'apparition d'une grande variété de technologies d'extraction.

Par exemple dans le cas de l'extraction d'huiles essentielles, Luque de Castro et col. [2] passent en revue un certain nombre de techniques faisant appel soit à des techniques d'activation (ultrasons, micro-ondes) soit à des solvants à l'état supercritique (comme le CO_2). Les conclusions sont nuancées selon les critères de sélectivités, de toxicité ou tout simplement de faisabilité. Ceci justifie en partie pourquoi les méthodes conventionnelles sont encore de nos jours bien répandues.

En revanche, Da Costa et col. [3] comparent la technique conventionnelle, celle à fluide supercritique et celle à fluide sous haute pression pour l'extraction de flavanones et de xanthonnes à partir des écorces de racine d'oranger. Ils montrent que les extractions à fluide supercritique ou pressurisé sont similaires et ont un rendement supérieur à l'extraction conventionnelle tout en utilisant moins de solvant.

Au travers de ces deux simples exemples, on mesure bien toute la difficulté que l'ingénieur procédés est amené à rencontrer lors de la conception d'une opération d'extraction, tant les interactions matière/solvant/appareillage sont complexes. Passons néanmoins en revue quelques unes des caractéristiques générales qui nous semblent d'importance dans le cadre d'une opération d'extraction solide-liquide.

I.1.1 Phénomènes intraparticulaires

Le transfert de matière va se réaliser entre deux phases hétérogènes au sein d'un contacteur. Il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène ou vitesse apparente d'extraction, pour définir un appareil d'extraction. Cette vitesse apparente résulte de quatre contributions :

- pénétration du solvant dans la matrice solide,
- libération du soluté dans le solvant,
- diffusion de la solution enrichie vers l'extérieur de la particule,
- transfert de la solution enrichie dans tout l'environnement.

La pénétration du solvant dans le solide est généralement rapide par rapport aux autres processus. Cette étape peut donc être négligée dans le modèle cinétique global.

Il existe différents cas de libération du soluté. Celui-ci peut être sous forme solide, ce qui nécessite sa dissolution dans la phase liquide. Comme c'est un processus lent, pour qu'il soit total, il faudra attendre longtemps et disposer d'une quantité suffisante de solvant. Si le soluté est un liquide miscible au solvant, la libération sera rapide dans la mesure où le soluté est fixé sur les parois du solide inerte. Par contre, s'il est à l'intérieur de cellules végétales dont les parois sont peu perméables, la libération sera très lente. En effet, on se trouve en présence d'un phénomène de diffusion à travers une membrane qui peut s'apparenter à une dialyse. Le soluté peut être également lié chimiquement au solide. Une réaction sera alors indispensable pour rompre les liens.

La diffusion de la solution enrichie vers la surface extérieure du solide joue un rôle également important dans la cinétique de transfert de matière. La vitesse globale d'extraction devra prendre en compte les diverses vitesses de diffusion dans le solide.

Le passage de la solution riche vers la masse de solvant est une opération de transfert à l'interface solide-liquide. Une bonne agitation homogénéise le milieu et dans ces conditions, on est assuré que ce passage ne constitue jamais une étape limitante [1].

I.1.1.1 Modèles de transfert

Lorsque le contact de deux phases est réalisé, deux cas sont possibles :

- aucun échange de matière n'a lieu, le système est à l'équilibre,
- si les conditions d'équilibre ne sont pas atteintes, une des phases cède du soluté à l'autre de façon à ce que le système s'approche de l'équilibre.

La vitesse de transfert, mesurée par le flux de matière transférée par unité de temps et par unité de surface d'interface, dépend directement des écarts à l'équilibre, appelés potentiels de transfert globaux ou potentiels d'échange. Le potentiel de transfert particulier dans chaque phase s'exprime par la différence positive entre la concentration moyenne du soluté dans la phase et sa concentration à l'interface.

A toute expression définissant le potentiel d'échange correspond un coefficient de transfert, qui dépend évidemment des propriétés physico-chimiques du système et des conditions hydrodynamiques [4].

Transfert de matière à travers une interface

La résistance au transfert de matière est concentrée dans la couche limite de chaque côté de l'interface. L'approche la plus courante de ce problème est de développer un modèle théorique

sur le transfert dans la région interfaciale puis de le valider expérimentalement.

Plusieurs modèles ont été développés pour simuler les situations réelles et représenter au mieux les caractéristiques du transfert de matière entre deux phases [4]. Les plus rencontrés sont :

- le modèle de la couche limite, dû à Lewis et Withman (1924), le transfert de matière a lieu par diffusion moléculaire à travers un film stagnant ou par écoulement laminaire de chaque côté de l'interface, au-delà l'écoulement est turbulent. Le gradient de concentration est donc linéaire dans les films et nul par ailleurs. L'interface ne présente pas de résistance au transfert de matière qui est en régime stationnaire ;
- le modèle de pénétration, proposé par Higbie (1935), suppose que le transfert de matière a lieu sur un court instant. Cette théorie fait appel à une diffusion en régime transitoire. L'interface est constituée par des éléments de liquide qui sont continuellement remplacés par d'autres éléments provenant du cœur du liquide ;
- le modèle du renouvellement de surface, dû à Danckwerts (1951), fait également appel à la diffusion moléculaire en régime transitoire. Cependant, il considère que les éléments liquides ne séjournent pas tous pendant la même durée à l'interface et que la probabilité pour qu'un élément quitte l'interface ne dépend pas du temps pendant lequel il y a séjourné.

Examinons maintenant ce qui se passe au niveau de la particule solide.

Modèle de diffusion dans la particule solide

Le concept de vitesse de diffusion à l'intérieur d'une matrice solide est difficile à étudier. Dans les situations pratiques, on a des conditions non stationnaires, avec une concentration du soluté qui varie selon le temps et la position dans la particule. Cette diffusion est généralement décrite par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - D_x \nabla^2 X \quad (\text{I.1.1})$$

où X est la fraction de soluté dans le solide et D_x le coefficient de diffusion moléculaire du soluté.

Cette équation est valide pour la diffusion d'un soluté dans un corps poreux rigide sous la condition que la structure soit considérée comme quasi homogène et macroscopiquement isotrope. Dans le cas de la matière végétale, le coefficient de diffusion moléculaire doit être un coefficient de diffusion apparent qui tient compte de la porosité et de la tortuosité de la matrice solide [5].

Une résolution analytique est accessible lorsque le transfert est supposé monodirectionnel et le coefficient de diffusion constant. Par contre dans le cas où celui-ci est variable, on doit avoir recours à des résolutions numériques.

Schwartzberg et col. [6] font état de la littérature concernant la diffusion de solutés dans les solides. Ils traitent plus particulièrement des solides d'origines biologique, végétale et animale. La détermination de D_x dépend des conditions initiales, des conditions limites et de sa variation avec la concentration du soluté dans le solide.

Transfert à travers les cellules

Dans la matière végétale, les solutés sont très souvent localisés à l'intérieur des cellules. Le transfert à travers une membrane est un phénomène courant en extraction solide-liquide. Par définition, c'est le passage d'un soluté à travers une membrane par diffusion d'une solution concentrée vers une solution diluée. En même temps, une diffusion du solvant en sens opposé est observée.

Dans le cas d'une solution diluée, l'intégration de la loi de Fick, sous la condition qu'il n'y a pas de variation de volume de chaque côté de la membrane et que le coefficient de transfert reste constant lors de la diffusion, donne l'équation de transfert suivante [1] :

$$Q_S = K_0 a_m \delta x_{ml} \quad (\text{I.1.2})$$

où Q_S est le débit massique de soluté traversant la membrane, K_0 le coefficient global de transfert de matière, a_m la surface de la membrane et $\delta x_{ml} = \frac{x_1 - x_2}{\ln(x_1/x_2)}$ la différence logarithmique de la concentration des deux côtés de la membrane.

I.1.1.2 Facteurs influençant le transfert

Les phénomènes de transfert de soluté dans le solide, en l'occurrence la matière végétale, sont affectés par plusieurs facteurs caractérisant la matière solide, le soluté et le solvant, ainsi que par les conditions opératoires [7].

Influence du solide

Le solide a une double influence sur le transfert de matière, l'une par sa taille, l'autre par sa structure.

La taille du substrat joue un rôle déterminant dans ce procédé qui est contrôlé par le transfert interne. Réduire la taille des particules diminue la longueur de diffusion du solvant et des solutés. Cependant, si les particules sont trop petites, on peut avoir des problèmes d'imperméabilité du lit d'extraction.

La matière végétale a une microstructure complexe formée de cellules, d'espaces intercellulaires, de capillaires et de pores. Sa description par les outils classiques du génie chimique n'est pas toujours aisée. On peut toutefois tenter de définir et de mesurer les caractéristiques suivantes :

- la porosité,
- la tortuosité,
- la taille et la forme des particules,
- la surface spécifique d'échange.

La porosité ϵ de la matière végétale est généralement élevée. En outre, la taille des pores n'est pas uniforme compte tenu de la complexité de la structure végétale. Elle comprend des cavités de tailles variables, d'autres éléments constitués de contours solides et un intérieur liquide ou entièrement vide. La tortuosité τ est donc très variable. De plus, elle est difficilement accessible à la mesure contrairement à la porosité.

La détermination de ces deux caractéristiques permet à partir d'un coefficient de diffusion moléculaire D_x d'introduire la notion de diffusion effective $D_{eff} = \epsilon D_x / \tau$, sous l'hypothèse d'un milieu pseudo homogène continu. La tâche se complique lorsque D_{eff} n'est pas constant et dépend de la température, de la concentration, de la taille et de la forme des particules.

Simoneov et col. [8] ont étudié la cinétique et le changement de structure pour les systèmes suivants : feuilles de tabac-eau et écorces de chêne-eau. La diffusivité effective et la porosité variable sont déterminées à travers une approche numérique donnant des résultats comparables à ceux obtenus expérimentalement. Ces deux paramètres apparaissent comme importants dans la première partie de la courbe cinétique.

Influence du soluté

Le soluté à extraire influence la diffusion de par sa structure moléculaire, sa taille, sa localisation, sa répartition et ses liaisons dans la matière végétale avec d'autres composés. Il a été montré que la vitesse de diffusion diminue quand la taille moléculaire augmente. Par exemple, les vitesses d'extraction des composants hydrosolubles sont dans l'ordre croissant suivant : acides acétiques > sucre > phénol > pectines [7].

Les substances à extraire, localisées à l'intérieur des cellules, se présentent sous forme libre alors que celles qui participent à la structure sont liées à d'autres composés. Leurs concentrations varient selon les conditions climatiques de croissance, les conditions de récoltes, l'état de maturité et le conditionnement, c'est pourquoi elles varient beaucoup d'un lot à l'autre et au sein d'un même lot.

Plusieurs auteurs ont tenté de proposer des corrélations pour le coefficient de diffusion en fonction des caractéristiques du soluté. Le tableau I.1 en présente quelques-unes classiquement utilisées pour l'estimation du coefficient de diffusion moléculaire en phase liquide [7]. Ces corrélations permettent de le prédire en milieux aqueux et organique avec un écart par rapport aux valeurs expérimentales respectivement de 10% et 25%.

Equations ¹	Domaine d'application	Références
Einstein : $D_x = \frac{K_B \cdot T}{f}$		Anderson, 1973 ; Einstein, 1956 ; Ghai et Coll., 1973
Stoke-Einstein : $D_x = \frac{K_B \cdot T}{6\pi r_a \eta_B}$ $D_x = \frac{K_B \cdot T}{4\pi r_a \eta_B}$ $D_x = \frac{K_B \cdot T}{2\pi} \left(\frac{N_A}{V_n} \right)^{\frac{1}{3}}$	soluté sphérique de grande taille par rapport au solvant soluté de taille égale au solvant soluté de petite taille	Li et Chang, 1955 Li et Chang, 1955 Li et Chang, 1955
Wilke-Chang : $D_x = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi \cdot M)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\eta_B \cdot V_A^{0,6}}$ $D_x = \frac{k \cdot T}{\eta_B \cdot V_A^{\frac{1}{3}}}$ $k = 8,2 \cdot 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$ $D_x = \frac{10 \cdot 10^{-8} \cdot M_B^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\eta \cdot V_A^{\frac{1}{3}} \cdot V_B^{\frac{1}{3}}}$ $D_x = \frac{8,5 \cdot 10^{-8} \cdot M_B^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\eta \cdot V_A^{\frac{1}{3}} \cdot V_B^{\frac{1}{3}}}$	soluté sphérique de grosse taille par rapport au solvant si le solvant est H_2O et $V_A < V_B$, $k = 25,2 \cdot 10^{-8}$ $\frac{V_B}{V_A} \leq 1,5$ $\frac{V_B}{V_A} > 1,5$	Perry et coll. ; Wilke et chang, 1955 Scheibel, 1954 Skelland, 1974

¹A : soluté ; B : solvant ; D_x : coefficient de diffusion de soluté A dans le solvant B ;
 K_B constante de Boltzmann ; T : température ; f : facteur de friction ; r_a : rayon moléculaire ;
 η : viscosité ; N_A : nombre d'Avogadro ; V : volume molaire à la température normale d'ébullition ; M : masse molaire ; ϕ : facteur d'association.

TAB. I.1 – Corrélations pour le calcul du coefficient de diffusion

Influence du solvant

Les solvants souvent utilisés sont l'eau, les alcools (méthanol, éthanol), les hydrocarbures (hexane), le CO_2 supercritique.

Comme dans le cas du soluté, la taille des molécules de solvant exerce une influence sur la diffusion. Il est également question de sélectivité, afin d'extraire le maximum de soluté et le minimum des autres constituants du cytoplasme et plus généralement de la matière végétale. Car il va falloir ensuite séparer le soluté des autres molécules extraites. Le choix d'un solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion dans le solvant, l'agitation et la séparation mécanique [1].

Le choix du solvant se fait selon plusieurs critères [9] :

- la solubilité des composants spécifiques dans le solvant,

- la régénération du solvant si celui-ci doit être réemployé. Il ne doit pas former d'azéotrope avec un des composés qu'il solubilise et sa chaleur latente doit être faible,
- la tension interfaciale et la viscosité, car le solvant doit correctement mouiller la matrice solide,
- idéalement il doit être non toxique, stable, non réactif, non inflammable, inoffensif pour l'environnement et peu coûteux.

Dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, le choix du solvant est très important. Les normes et les règles d'hygiène et de sécurité sont très strictes. Il ne doit pas en rester dans les produits finaux ou bien les traces doivent être suffisamment insignifiantes pour être inoffensives. De manière pratique, les ateliers disposent souvent d'un «parc» de solvants. Le choix est souvent restreint à ce groupe de solvants qui sont connus, maîtrisés et acceptables.

Influence de la température

L'élévation de la température augmente la solubilité et la diffusivité de la solution et réduit sa viscosité. Mais elle augmente aussi la perméabilité des parois cellulaires et donc diminue la sélectivité. La température opératoire est limitée par les risques de dégradation thermique des produits et par la sécurité de l'installation en présence de solvants.

Par exemple, Chambers et col. [10] ont étudié la cinétique lors de l'extraction de soluté des oranges. Ils mettent en évidence l'influence de la température sur la vitesse d'extraction mais également son implication dans la dégradation du soluté. Son augmentation facilite la diffusion. Mais il faut trouver un compromis car à température élevée ($80^{\circ}C$), au bout d'un certain temps la cinétique décroît suite à l'altération de l'extrait. La température favorise aussi l'éclatement des cellules [5] et entraîne la récupération d'un jus plus concentré en ballast. Celui-ci représente l'ensemble des éléments extraits de la plante en dehors du soluté, comme la chlorophylle par exemple.

Influence de l'agitation

Une agitation mécanique des particules dans le solvant permet le maintien en suspension de celles-ci et l'homogénéisation du milieu. Elle a donc une grande influence sur le transfert de matière à l'interface solide-liquide.

Influence de l'humidité

En règle générale, les matières végétales sont séchées pour faciliter leur conditionnement et surtout leur stockage. Un surplus d'humidité peut donc détériorer le substrat. De plus, lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide [1].

I.1.2 Mode de mise en contact

Les méthodes d'extraction utilisées sont analogues à celles rencontrées dans l'extraction liquide-liquide. Par contre, la mise en contact entre le solide et le liquide peut se réaliser de diverses manières :

- par percolation, par pulvérisation,
- par immersion totale,
- par drainage intermittent.

Si le contact des deux phases s'effectue à co-courant, et que le temps de séjour est suffisamment long ou que la cinétique de transfert de matière est rapide, les compositions des deux flux sortant sont en équilibre. C'est la définition de l'étage théorique.

On peut réaliser une extraction à étage unique ou à simple contact (Fig. I.1). Elle peut être discontinue, semi-continue ou continue. Dans tous les cas la quantité de soluté récupérée est faible ou alors il faut prévoir des temps de contact suffisamment longs.

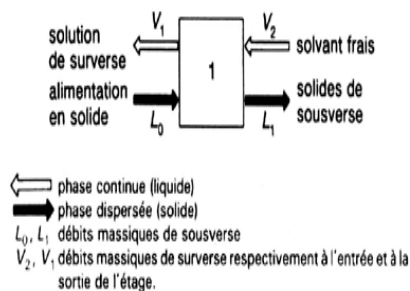


FIG. I.1 – Opération à étage unique (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

Associer des étages permet, en partant d'étages dont l'efficacité est faible, d'obtenir une efficacité globale proche de l'unité. Selon le mode de contact des courants, on a l'opération à étages multiples à co-courant (Fig. I.2) ou celle à contre-courant (Fig. I.3).

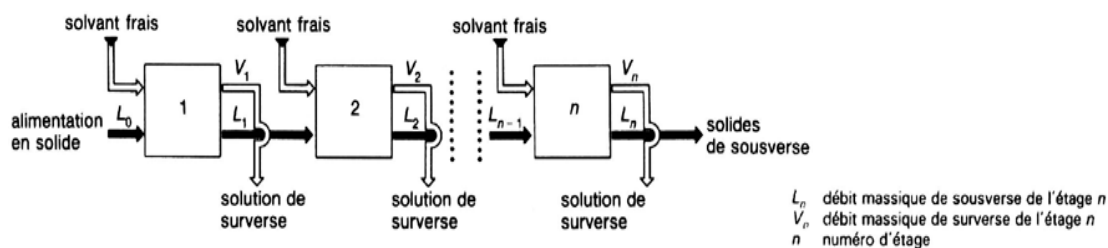


FIG. I.2 – Opération à étage multiple à co-courant (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

A contre-courant, le solide à traiter est mis en contact avec la solution riche en soluté qui va quitter l'installation. Le solvant frais qui entre à l'autre extrémité lui est en contact avec le solide pauvre en soluté. Le contre-courant permet de maintenir un potentiel d'échange pratiquement

constant tout le long de l'appareil et peut diminuer ainsi la quantité de solvant utilisée et en conséquence le prix de la séparation des solutés et du solvant et celui de la régénération du solvant.

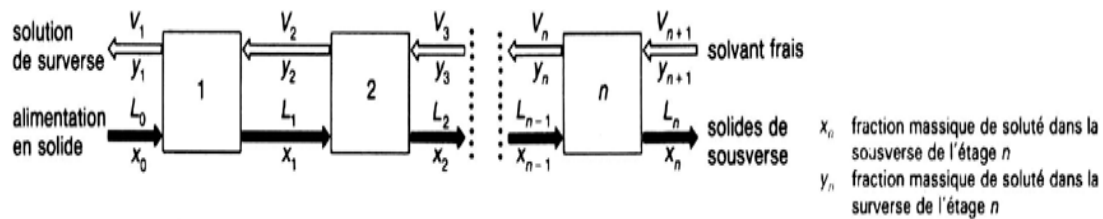


FIG. I.3 – Opération à étage multiple à contre-courant (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

I.1.3 Aspect technique : l'appareillage

Les contacteurs sont très nombreux et différents de par leur mode de mise en contact et leur type de fonctionnement. Ils peuvent être classés selon plusieurs critères :

- leurs caractéristiques géométriques (taille, forme, système de transport ...),
- leur capacité de traitement,
- leur mode de fonctionnement (discontinu, continu, à co ou contre-courant ...).

Le classement qui suit, non exhaustif, tient compte du mode de fonctionnement et du système de transport du solide.

I.1.3.1 Extracteurs discontinus

Les extracteurs discontinus traitent la phase solide par lots. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de faibles tonnages. Le solide peut être immobile et arrosé par le solvant ou dispersé par agitation mécanique ou pneumatique. Les figures I.4(a), I.4(b), I.4(c) et I.4(d) illustrent ces extracteurs discontinus. Installés en batteries, plusieurs extracteurs discontinus peuvent former un contacteur «pseudo-continu», chaque appareil étant déchargé et rechargé séquentiellement.

I.1.3.2 Extracteurs continus

Industriellement, ce sont les extracteurs les plus utilisés. De plus, ils fonctionnent souvent à contre-courant car cela permet d'améliorer l'efficacité d'extraction, de réduire le taux de solvant et le temps d'extraction. Les appareils se différencient selon le mode de transport du solide et la mise en contact des phases.

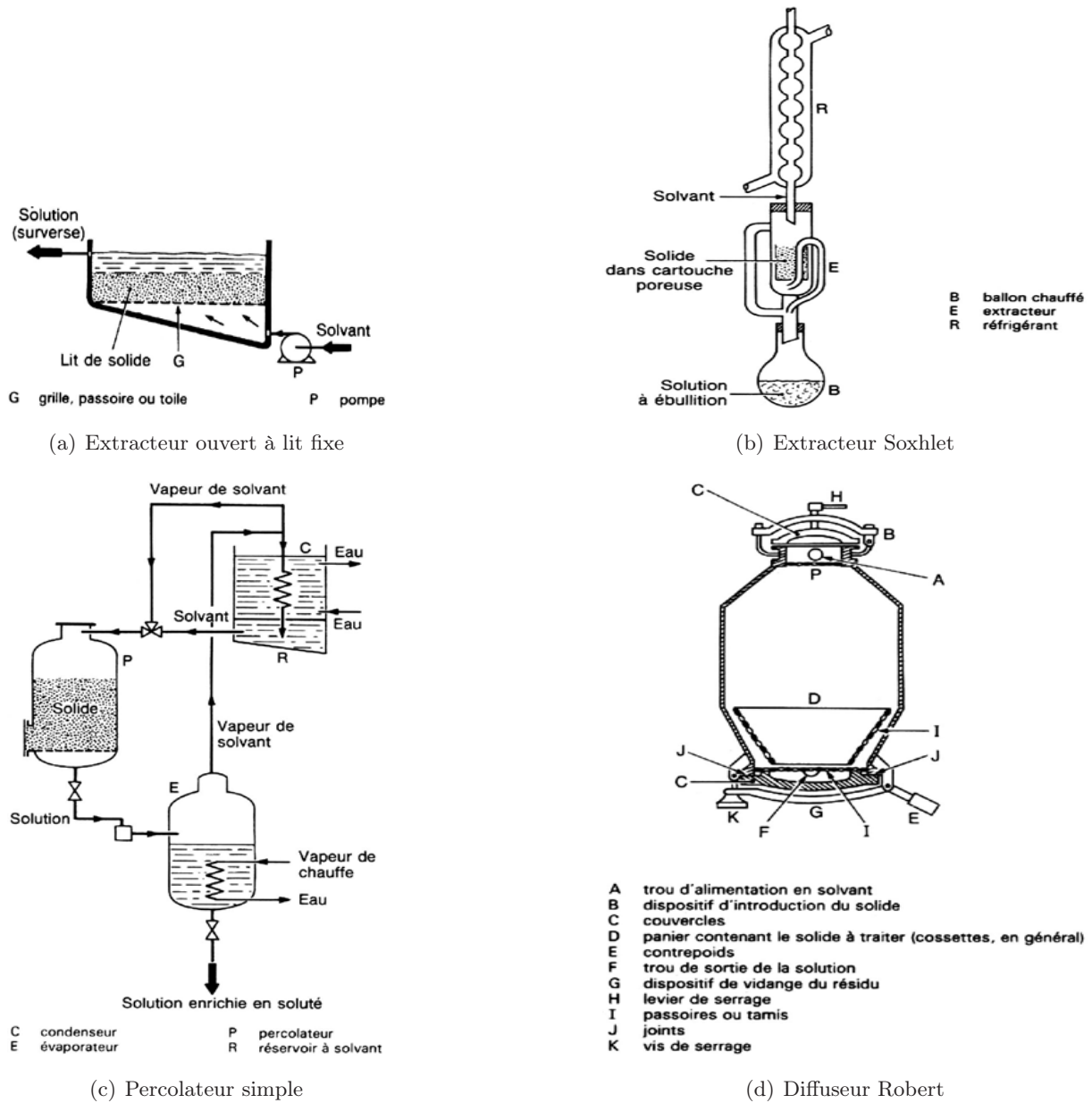


FIG. I.4 – Types d'extracteurs discontinus (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

Mise en contact par percolation

L'exemple commun de la percolation est la préparation du café à la maison. Le liquide ruisselle sur le lit de solide en se chargeant en soluté.

La percolation est parfois accompagnée de réactions de «solubilisation» qui convertissent les précurseurs insolubles en solides solubles. Ou bien, il se produit des réactions qui augmentent la perméabilité des parois des cellules, permettant de libérer les solutés emprisonnés.

Le solide peut être placé dans des compartiments mobiles, comme par exemple dans l'extracteur Rotocel (Fig. I.5). Le cylindre tourne d'un mouvement lent. Chaque cellule passe sous un distributeur de solide assurant le chargement et sous une série de rampes d'amenée soit de solvant frais soit des solutions venant des sections précédentes.

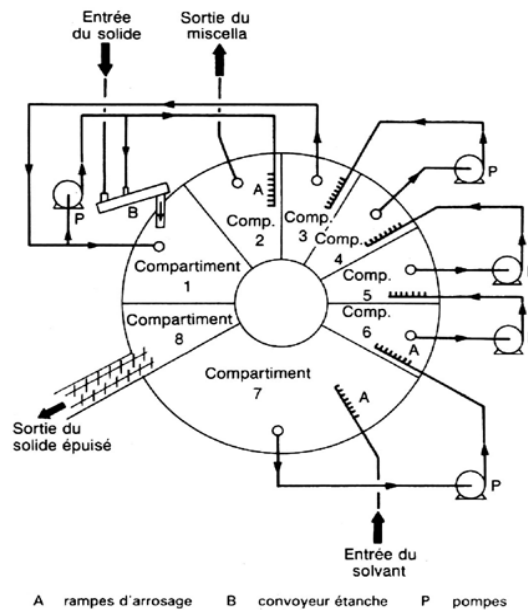
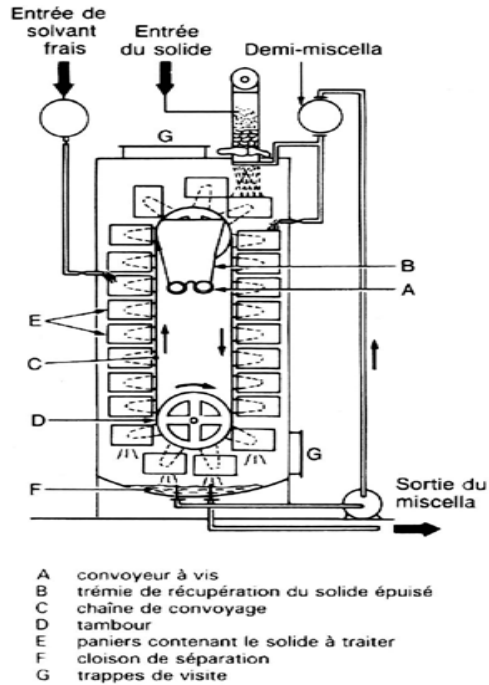


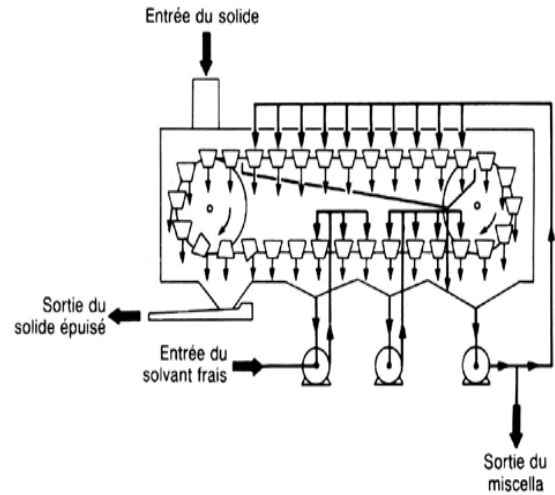
FIG. I.5 – Extracteur Rotocel (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

Le transport du solide peut être également assuré par une chaîne sans fin, garnie de paniers à fonds perforés comme dans les extracteurs Bollman (Fig. I.6(a)), Lurgi (Fig. I.6(b)) et Bernardini (Fig. I.6(c)). Mais la chaîne peut également prendre la forme d'un tapis roulant perforé comme dans l'extracteur De Smet (Fig. I.6(d)). L'extracteur continu étudié dans cette thèse, le Vatron Mau, s'apparente à ce dernier. La différence se situe au niveau du transport de la phase solide effectué par une vis sans fin reposant sur un média filtrant.

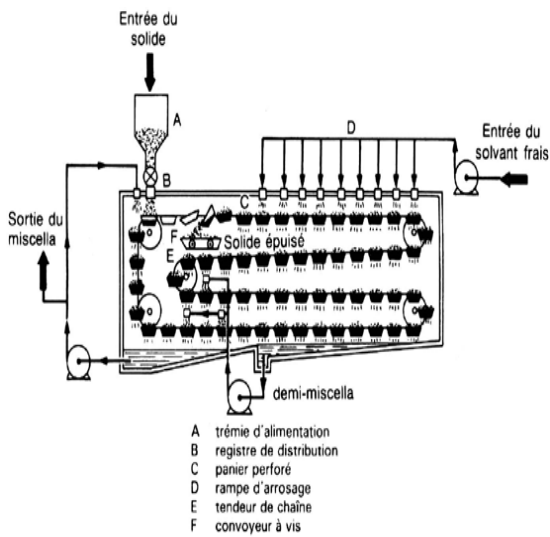
Dans toute les configurations, le solide est déplacé en blocs et le solvant traverse le lit fixe par percolation. Ceci à l'avantage de ne pas faire subir d'attrition au solide et d'obtenir un extrait clair grâce à la filtration réalisée sur le lit de solide. Mais la présence de fines peut entraîner des



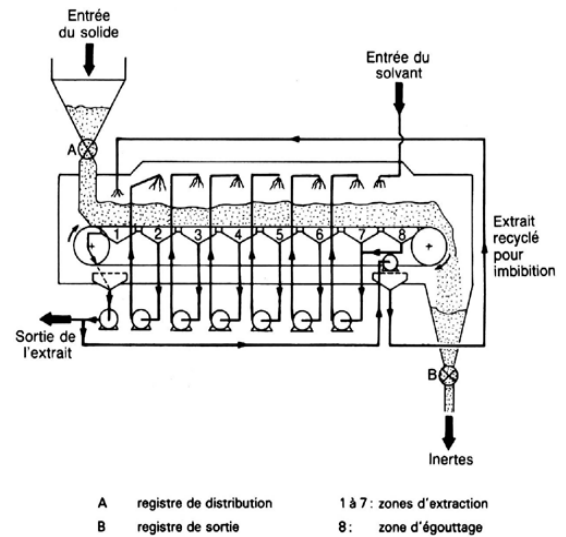
(a) Extracteur Bollman



(b) Extracteur Lurgi



(c) Extracteur Bernardini



(d) Extracteur De Smet

FIG. I.6 – Types d'extracteurs continus avec mise en contact par percolation (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

problèmes de perméabilité du lit percolé en l'obstruant ou en surface du lit en créant une couche compacte de fines.

Quelques modèles ont été élaborés pour quelques-uns de ces extracteurs :

- Un modèle adimensionnel a été élaboré par Majumdar et col. [12] pour l'extraction d'huile végétale dans un lit compacté de particules. Le solvant percole entre les grains. Mais ceux-ci, suite à un prétraitement mécanique, présentent des macros pores et les parois des cellules sont détruites. Après avoir établi les principaux paramètres intervenant dans le procédé, les auteurs ont étudié leurs effets sur le temps d'extraction. Ils ont conclu que l'augmentation du Reynolds et la diminution du nombre de Schmidt tend à diminuer le temps d'extraction. Les autres paramètres ont peu ou pas d'influence.
- Thomas et col. [13] ont développé un modèle mathématique portant sur l'extraction d'huile végétale dans un Rotocel. Ce modèle considère : une approche bi-dimensionnelle du contre-courant ; le transfert de masse entre la phase liquide, les pores et la phase solide ; le transport dans les aires de drainage et de chargement ; l'existence de bacs de rétention des jus et de wagons de transport de solide avec des parois latérales perméables ; la possibilité que la phase liquide sortante d'un wagon puisse aller dans deux bacs différents. Ce modèle est sensible aux propriétés du substrat végétal, aux paramètres opératoires et aux dimensions des différentes sections. Il présente une bonne concordance avec les expériences réalisées.
- Veloso et col. [14] ont élaboré un modèle mathématique concernant l'extraction d'huile végétale dans un extracteur horizontal à contre courant croisé de type De Smet. Le modèle prédit la distribution de la concentration du soluté dans la solution et dans les pores et ce, dans la zone de percolation et les sorties. Il tient compte d'un mécanisme complet comprenant : diffusion, transfert de matière, mouvement horizontal et vertical des flux. Pour utiliser ce modèle, il faut connaître un ensemble de données expérimentales telles que : la surface de contact entre les pores et la solution par unité de volume, le diamètre moyen des particules, le coefficient de partage à l'équilibre entre le solide et la solution dans les pores, la vitesse de la solution dans la direction horizontale et la vitesse verticale dans la zone de percolation, la porosité interne et celle du lit de la phase poreuse, la densité du solvant, du soluté, de la phase solide.

Mise en contact par immersion et par percolation

Une chaîne sans fin portant des plateaux perforés, extracteur Olier par exemple, peut circuler dans des tubes où s'écoule le solvant à contre courant (Fig. I.7). La mise en contact se fait donc par percolation et immersion.

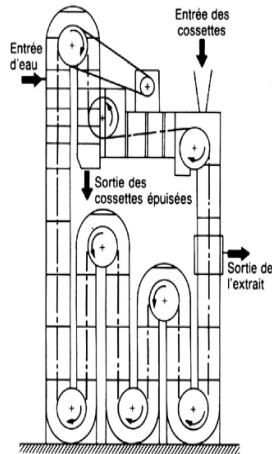
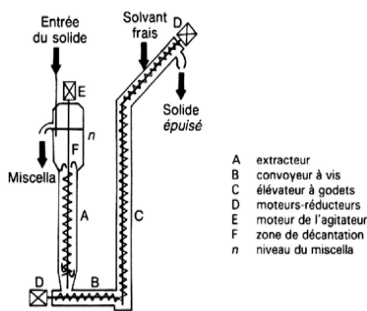


FIG. I.7 – Extracteur Olier (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

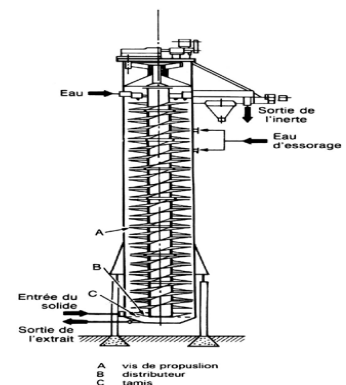
Mise en contact par immersion

Ces types d'extracteurs présentent l'avantage d'être peu ou moins sensibles aux conditions de préparation du solide que les appareils précédents. Ils permettent de traiter des charges contenant beaucoup de fines [15].

Ces appareils fonctionnent sur le principe de convoyeur à vis, comme l'extracteur par immersion Bernardini (Fig. I.8(a)) par exemple qui possède un système de vis sans fin, ou comme les extracteurs BMA (Fig. I.8(b)) équipés d'une vis centrale portant des pales à orientations variables.



(a) Extracteur à immersion Bernardini



(b) Extracteur BMA

FIG. I.8 – Types d'extracteurs continus avec mise en contact par immersion (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

La gravité peut également être utilisée pour entraîner le solide vers le bas alors que le solvant remonte. L'agitation des phases peut être assurée par la pulsation combinée à la présence d'un garnissage comme dans les colonnes pulsées (Fig. I.9). De nombreuses études ont été menées

dans notre laboratoire [16] [17] [18] [19] qui ont démontré que la colonne pulsée à disques et à couronnes est une technologie appropriée à l'extraction solide-liquide. Cette technologie présente comme avantage de mettre intimement en contact les deux phases. Les inconvénients sont d'entraîner les fines dans le solvant et de ne tolérer souvent que de faibles débits de solide.

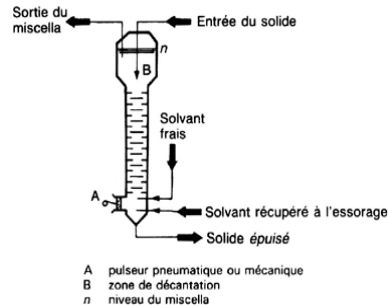


FIG. I.9 – Colonne pulsée CEA (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

Le tableau I.2 reprend les principales caractéristiques des appareils d'extraction à usage industriel pour le traitement de matières végétales [7] [20]. Il apparaît que ces appareils couvrent des gammes assez larges de capacité de traitement (0,2-10000 tonnes/jour), de temps de séjour (18-90 mn), de rapport massique (0,8 à 1,25) ou d'efficacité (92 à 99%).

Autre

L'utilisation des extrudeurs bi-vis (Fig I.10) pour l'extraction de matières végétales se distingue des applications habituellement liées à ce réacteur dans le cadre des industries polymères ou agro-alimentaires par son fonctionnement diphasique. Il est considéré comme un procédé thermo-mécano-chimique. Différents auteurs ont montré la faisabilité de ce procédé d'extraction sur différentes matières végétales, dont N'Diaye [21] et Prat [22], travaux issus d'une collaboration entre notre laboratoire et le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle de Toulouse.

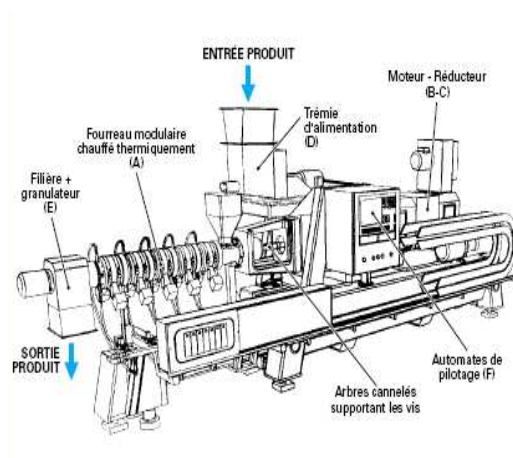


FIG. I.10 – Extrudeur bi-vis (source : Tech. de l'ing., n° J2782)

Nom appareillage	Système de transport de solide	Mode de contact et de fonctionnement	capacité de traitement (t/j)	Temps de séjour (min)	Rapport massique	Efficacité (%)	Utilisation usuelle
ROTOCEL	compartiments mobiles	percolation continue à contre courant	0,2 à 3000 (soja) 1200 (CAS)	18 85	0,8 à 0,85 0,99	97,0 à 98,0 92,0 à 97,0	GOF, GOP, CAS, soja, thé, café tabac, houblon, PP, épices
DE SMET	tapi roulant perforé	percolation continue à contre courant	700 à 7200 (sucre) 10 à 3000 (huile)	40 à 60	0,95 à 1,1	97,0 à 98,0 (CAS)	GOF, GOP, CAS, houblon, sucre, pomme
BOLLMAN	paniers perforés portés par une chaîne sans fin	percolation continue à co et contre courant	180 à 900		0,96	97,3 (soja)	graine de soja
LURGI BERNARDINI	paniers perforés portés par une chaîne sans fin	percolation continue à contre courant	3 à 4000			97,0 à 98,0	GOF, cacao, poisson
OLIER	plateaux criblés portés par une chaîne sans fin	percolation et immersion continues à contre courant	500 à 1450	65 à 70	1,2	99	BAS
CONVOYEUR A VIS	vis sans fin simple	immersion continue à contre courant	600 à 10000	60 à 90	1,1 à 1,2	98,5	BAS
BMA	vis portant des pales	immersion totale	800 à 6000	70 à 90	1,2 à 1,25	98,3	BAS
COLONNE PULSEE	gravitaire	immersion totale					PP, OG, boues d'industrie chimique

BAS : betteraves à sucre ; CAS : cannes à sucre ; GOF : graines oléagineuses floconnées ; GOP : graines oléagineuses prépressées ; PP : plantes pharmaceutiques.

TAB. I.2 – Récapitulatif des caractéristiques des principaux extracteurs (source : Tech. de l'ing., n° J2782)

I.2 La cinétique d'extraction

La modélisation d'un appareil repose sur la prise en compte des mécanismes de transport des phases et des espèces. Le premier est d'ordre hydrodynamique et rend compte de la circulation des différents fluides. Le second nécessite le calcul du transfert de matière. Un modèle mathématique permet une approche rationnelle du problème, donnant l'opportunité de généraliser les résultats d'expériences, et peut-être d'obtenir des informations sur des systèmes différents de celui qui est étudié. Ce paragraphe est consacré à une revue des modèles développés en extraction solide-liquide.

La démarche industrielle est d'employer le modèle qui permet d'atteindre l'objectif recherché et qui est le moins coûteux en temps de travail. Dans un premier temps, différents modèles d'écoulement sont succinctement présentés [23], des plus simples aux plus complexes. Puis dans un second temps, on exposera différents modèles décrivant le transfert interfacial. La majorité de ceux-ci reposent sur l'hypothèse que la libération du soluté n'est pas l'étape qui limite l'acte global. C'est donc le transport dans l'une et l'autre phase qui détermine la vitesse de transfert.

I.2.1 L'hydrodynamique

I.2.1.1 Modèles simples

Les deux modèles de bases sont l'écoulement «piston» et l'écoulement «parfaitement agité» .

Le modèle «piston» présente un écoulement unidirectionnel. Dans un plan perpendiculaire à l'écoulement, tous les filets fluides se déplacent avec une vitesse uniforme, toutes les grandeurs physiques sont identiques. La turbulence homogénéise les propriétés dans une tranche normale à l'écoulement et les différents fluides ont des vitesses moyennes très voisines, sauf dans la couche limite d'épaisseur très faible qui se trouve au voisinage immédiat de la paroi.

L'écoulement «parfaitement agité» représente le cas inverse où les tourbillons l'emportent largement sur la vitesse globale. Dans un réservoir parfaitement agité, toute portion du fluide qui entre est immédiatement mélangée. En conséquence, en tout point du volume, les grandeurs physiques sont les mêmes (homogénéité et isotropie).

I.2.1.2 Modèles complexes

Ce sont les modèles dont le comportement est intermédiaire entre ceux des deux modèles simples précédemment décrits, ces derniers apparaissant donc comme les cas limites des modèles complexes.

Dans le modèle «piston-dispersion», les espèces sont transportées par deux mécanismes : le mouvement d'ensemble du fluide et une dispersion longitudinale, appelée mélange axial, qui traduit l'écart à l'écoulement idéal d'un piston.

Le modèle des mélangeurs en série consiste à partager le volume total de l'appareil en n cellules identiques parfaitement agitées, reliées entre elles par $(n - 1)$ sections en écoulement piston, de volume négligeable. Pour $n = 1$, ce modèle s'identifie à l'écoulement «parfaitement agité» et quand n tend vers l'infini, il se rapproche de l'écoulement «piston».

Ce dernier modèle peut être modifié pour y intégrer un flux en retour échangé entre cellules adjacentes pour rendre compte de l'effet de mélange axial.

Les contributions du mélange axial peuvent être de différentes natures :

- dans une section de l'écoulement, profil non plat des vitesses de déplacement des espèces ;
- hétérogénéités partiels induits par l'agitation turbulente du milieu (fluctuations turbulentes) ;
- en système diphasique, hétérogénéité des tailles des particules qui induit une hétérogénéité des vitesses de déplacement de celles-ci.

Dans ce dernier cas, l'approche «piston-dispersion» peut être complétée par des modèles aptes à prendre en compte la polydispersité, de type bilan de population. Dans notre laboratoire, ce genre d'approche a été abondamment exploitée en extraction liquide-liquide et appliquée à l'extraction solide-liquide [17] [18]. Les modèles gagnent en précision, mais aussi naturellement en complexité.

I.2.2 La cinétique d'extraction

Le transfert de soluté du solide vers le liquide a lieu grâce à la convection, la diffusion moléculaire et la diffusion par mélange. Lors de la percolation, la diffusion moléculaire dans le solide est l'étape limitante. Afin de mieux connaître le procédé d'extraction c'est donc l'étape de diffusion qui est détaillée ici.

Le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) lors de l'extraction solide-liquide est généralement estimé à partir de la cinétique expérimentale. En effet, en extraction à partir de substrats végétaux, on se trouve confronté à une complexité de la matière telle qu'elle n'autorise que difficilement l'exploitation de corrélations ou de modèles établis pour des grains à configurations plus maîtrisées en vue d'application telles que l'adsorption, la chromatographie ou la chimie catalytique.

La méthode est classiquement basée sur la deuxième loi de Fick déjà mentionnée au 1^{er} paragraphe. Afin d'être le plus représentatif des points expérimentaux, certains facteurs sont à prendre en considération tels que l'influence de la forme et de la taille des particules, du gonflement de la matière, de l'évolution de la structure et du couplage diffusion-réaction.

I.2.2.1 Généralité

Dans le cas d'un coefficient de diffusion constant et d'une diffusion monodirectionnelle [5] [8] [24], la loi de Fick (I.1.1) s'écrit :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{x^{\varphi-1}} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^{\varphi-1} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) \quad (I.2.1)$$

où t est le temps, x la distance radiale dans la direction du transfert de matière, φ le facteur de forme ($\varphi = 1, 2, 3$ respectivement pour une forme plane, un cylindre infini et une sphère).

Résolution analytique

Certains auteurs ont proposé une résolution analytique de l'équation de diffusion [24] [25].

La condition initiale supposant une distribution uniforme de la concentration initiale et les conditions limites sont respectivement :

$$C_S(\varphi, t = 0) = C_{S0} \quad (I.2.2)$$

$$\left(\frac{\partial C_S(\varphi, t)}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad (\text{I.2.3})$$

$$-D_{eff} \left(\frac{\partial C_S(\varphi, t)}{\partial x}\right)_{x=R} = k(C_S(\varphi, t)_{x=R} - C_L(t)) \quad (\text{I.2.4})$$

où C_S est la concentration en soluté dans la phase solide, C_{S0} la concentration initiale en soluté dans la phase solide, C_L la concentration en soluté dans la phase liquide, k le coefficient de transfert de matière.

La concentration en soluté dans le solvant, C_L , est déterminée par le bilan matière global :

$$\beta(C_{S0} - \overline{C_S}(t)) = C_L(t) - C_{L0} \quad (\text{I.2.5})$$

le paramètre $\beta = \epsilon V_S/V_L$ représente le ratio du volume de solvant dans la phase solide de porosité ϵ sur le volume de la phase liquide continue. C_{L0} est la concentration initiale du liquide. $\overline{C_S}(t)$ représente la concentration moyenne dans la phase solide :

$$\overline{C_S}(t) = \frac{\varphi}{R^\varphi} \int_0^R C_S(\varphi, t) x^{\varphi-1} dx \quad (\text{I.2.6})$$

où R est le rayon des particules.

Si D_{eff} peut être considéré comme constant dans un volume donné du système, la solution du système d'équations (I.2.1)-(I.2.6), lorsque le transfert de masse interne est l'étape limitante ($Bi = Rk/D_{eff} \gg 40$; Bi : nombre de Biot massique), est donnée dans la littérature sous la forme suivante [25] :

$$\phi^* = \frac{C_{S0} - C_S(t)}{C_{S0} - C_{L0}} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_n \frac{\varphi}{\mu_n^2 + \varphi^2 \beta(1 + \beta)} \exp\left(-\frac{\mu_n^2 D_{eff} t}{R^2}\right) \quad (\text{I.2.7})$$

où μ_n sont les racines d'une équation périodique [26]. Cette solution mathématique donne la quantité de soluté extraite par rapport à la quantité maximale extractible.

Cette équation est particulièrement valable lorsque la matière végétale est caractérisée par une cinétique complexe d'extraction diffusionnelle. Cette fonction tient compte des caractéristiques structurales spécifiques de la phase solide et de la résistance externe. A partir du bilan matière total (I.2.5) on obtient la fonction $C_S(t)$. Ainsi en introduisant son expression dans l'équation (I.2.7), on peut déterminer D_{eff} .

Résolution numérique

Dans le cas général, l'équation de Fick (Equ. I.2.1) peut également être résolue par un traitement numérique. Wongkittipong et al. [5] ont identifié de cette manière le coefficient de diffusion d'un principe actif, l'andrographolide extrait à partir d'un mélange de feuilles et de racines.

Le traitement numérique consiste à discrétiser le diamètre de la particule dans l'espace avec des différences finies de second ordre. Une différence finie de même ordre est utilisée pour les

équations des conditions limites. Elles sont traitées par la méthode de Cranck-Nicholson. Le coefficient de diffusion est alors ajusté au mieux sur les points expérimentaux en utilisant une méthode simple de dichotomie basée sur un critère quadratique.

Ce principe de résolution numérique a été utilisé dans notre étude. C'est pourquoi nous détaillons la méthode dans la suite. Elle a été préférée à la résolution analytique bien que l'on soit dans un cas favorable à l'emploi de cette dernière (transfert unidirectionnel et coefficient de diffusion supposé constant), car elle présente à terme une plus grande maniabilité et une plus grande adaptabilité à d'autres substrats végétaux. Elle est également plus facilement généralisable, pour la prise en considération de réaction ou de limite de solubilité par exemple.

HYPOTHÈSES

Afin de décrire le transfert, les hypothèses émises sont les suivantes :

- les particules sont sous trois formes possibles : plane, cylindrique ou sphérique ;
- la diffusion est unidirectionnelle. Elle a lieu dans la direction transversale de la particule ;
- chaque particule est un milieu pseudo-homogène ;
- l'influence de la taille des particules sur le coefficient de diffusion est négligeable ;
- le coefficient de diffusion est constant au cours de l'expérience. La concentration du soluté dans le solide ne dépend que de la position et du temps ;
- le solvant dans le réacteur batch est suffisamment agité pour que la résistance au transfert à l'interface solide/liquide soit négligeable. La concentration du soluté en phase liquide ne dépend que du temps ;
- il n'y a pas de réaction chimique.

Le choix de la forme des particules peut s'effectuer sous microscope si nécessaire. Des tiges ou racines peuvent garder une forme cylindrique même après broyage si celui-ci n'est pas extrêmement fin. Cela est important car l'axe de diffusion est différent selon la géométrie choisie. La figure I.11 représente les surfaces de diffusion (zones hachurées). Rappelons qu'un facteur de forme φ intervient dans l'équation de diffusion.

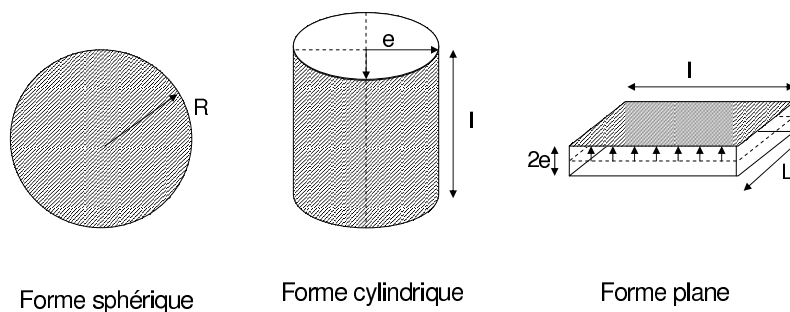


FIG. I.11 – Formes géométriques des particules et surfaces de diffusion

ÉQUATIONS GÉNÉRALES

Le modèle général de diffusion est l'équation I.2.1.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

– t=0, distribution uniforme du soluté dans le solide

pour la phase continue : $C_L = 0$

pour la phase dispersée : $C_S = C_{S0}$

l'indice L fait référence à la concentration dans la phase liquide.

– au centre de la particule,

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \forall t$$

– à l'interface (x = e ou x = r), égalité des flux :

le flux sortant du solide :

$$F = -D_{eff} A \left(\frac{\partial C(t, x)}{\partial x} \right)_{x=e}$$

le flux entrant dans le liquide :

$$F = V_L \frac{dC_L(t)}{dt}$$

où :

V_L – volume de solvant,

A – aire spécifique des particules.

L'égalité des flux s'écrit donc ainsi :

$$\frac{dC_L(t)}{dt} = -D_{eff} \frac{A}{V_L} \left(\frac{\partial C(t, x)}{\partial x} \right)_{x=e}$$

TRAITEMENT NUMÉRIQUE

L'équation de diffusion (I.2.1) est discrétisée dans l'espace avec des différences finies. Elle devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(t, x)}{\partial t} &= D_{eff} \frac{1}{x^{\varphi-1}} x^{\varphi-1} \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} + D_{eff} \frac{1}{x^{\varphi-1}} (\varphi - 1) x^{\varphi-2} \frac{\partial C(t, x)}{\partial x} \\ &= D_{eff} \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} + D_{eff} \frac{(\varphi - 1)}{x} \frac{\partial C(t, x)}{\partial x} \end{aligned} \quad (I.2.8)$$

Pour résoudre cette équation différentielle linéaire, on utilise une méthode numérique de type "Cranck-Nicholson" :

- la demi-épaisseur e ou le rayon r sont découpés en n_x pas Δx ou Δz ;
- l'intervalle de temps est découpé en m pas Δt ;
- i et j sont respectivement les indices de pas de temps t et de la position x .

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{C(i, j) - C(i-1, j)}{\Delta t} \\
 \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{C(i, j) - C(i, j-1)}{\Delta x} \\
 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{C(i-1, j+1) - 2C(i-1, j) + C(i-1, j-1)}{\Delta x^2}
 \end{aligned}
 \tag{I.2.9}$$

En introduisant la discrétisation (I.2.9) dans l'équation (I.2.8), on obtient :

$$\begin{aligned}
 C(i, j) &= C(i-1, j) + D_{eff} (\varphi - 1) \frac{\Delta t}{j \Delta x} [C(i-1, j+1) - C(i-1, j-1)] \\
 &+ D_{eff} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} [C(i-1, j+1) - 2C(i-1, j) + C(i-1, j-1)]
 \end{aligned}
 \tag{I.2.10}$$

Les conditions aux limites deviennent :

$$\begin{aligned}
 i = 0 \quad (t = 0) \quad C(1, j) &= C_0 \quad \forall t \\
 &C_L = 0 \\
 j = 1 \quad (x = 0) \quad \frac{C(i, j+1) - C(i, j)}{\Delta x} &= 0 \quad \forall i \\
 &C(i, 1) = C(i, 2)
 \end{aligned}$$

Le bilan matière est valable quelque soit t :

$$m_S + m_L = m_0 \quad \forall t$$

Avec :

- m_S - la quantité totale de soluté dans le solide,
- m_L - la quantité totale de soluté dans le liquide,
- m_0 - la quantité initiale de soluté.

$$m_0 = C_0 * V_S = C_0 \frac{m_S}{\rho_S}$$

$$m_S(t) = \int C(t, x) dV$$

d'où la concentration en soluté dans le liquide :

$$C_L(t) = \frac{m_0 - m_S(t)}{V_L}$$

à $t = i$

$$m_S = \sum_j \left(\varphi \frac{m_S}{\rho_S d^\varphi} (j\Delta x)^{\varphi-1} \Delta x \right) C(i, j)$$

où : d – représente soit la demi-épaisseur e lorsque $\varphi = 1$, soit le rayon r lorsque $\varphi = 2$

Ainsi,

$$C_L(i) = \frac{1}{V_L} \left[C_0 \frac{m_S}{\rho_S} - \sum_j \left(\varphi \frac{m_S}{\rho_S d^\varphi} (j\Delta x)^{\varphi-1} \Delta x \right) C(i, j) \right] \quad (\text{I.2.11})$$

Le coefficient de diffusion D_{eff} est donc le seul paramètre à identifier en effectuant une simple méthode de dichotomie.

RÉSOLUTION

L'algorithme est programmé sous le logiciel Scilab 4.0. Les données utilisées pour les calculs sont :

- m : la masse de solide (g),
- ρ_S : la masse volumique du solide (g/cm^3),
- V_L : le volume de solvant (mL),
- L : la dimension caractéristique des particules (cm),
- e : la demi-épaisseur des feuilles (cm),
- R : le rayon des cylindres (cm),
- t-final : le temps final des calculs correspondant au temps final de l'expérience (mn),
- Δt : le pas de temps,
- nx : le nombre de couches de découpe dans les particules.

Les calculs ont été réalisés avec $\Delta t = 0,025$ min et $nx = 25$. Les valeurs expérimentales ainsi que la concentration à temps infini ont été normalisées par rapport au potentiel plante du lot considéré.

I.2.2.2 Influence de la taille et de la forme des particules

Dans l'ensemble des équations citées précédemment, le facteur de forme est présent. Il est donc évident que la forme des particules va influencer la cinétique d'extraction. Une analyse microscopique peut aider à mieux étudier la matrice végétale. Seikova et al. [27] ont introduit la notion de polydispersion dans leur modèle mathématique. Celui-ci a été appliqué à l'étude de l'extraction de saponine de la plante *Astragalus glycyphyllos*.

Influence de la distribution de tailles

Une différence de taille des particules lors de l'extraction modifie la vitesse d'extraction. La cinétique d'extraction est plus rapide à son début car le soluté contenu dans les petites particules et les couches superficielles est facilement accessible. L'établissement de l'équilibre entre les deux phases dépend ensuite de la taille des particules. Plus elles sont grosses, plus l'équilibre sera long à établir car l'étape de diffusion à travers la matrice végétale est très lente donc limitante.

La cinétique est améliorée lorsque les particules sont petites mais la diminution de taille par action mécanique, broyage par exemple, peut aussi entraîner une augmentation de D_{eff} . Ceci est vrai si le solide possède un réseau vasculaire qui canalise le soluté et facilite sa diffusion s'il est intact [6].

En pratique, les lots sont rarement mono-dispersés. Pour les calculs, on peut revenir sur un système mono-dispersé en se basant sur le diamètre moyen suivant utilisé en caractérisation granulométrique :

$$d_{v/s} = \frac{\int_{d_{min}}^{d_{max}} d^{\varphi+1} p(d) \partial d}{\int_{d_{min}}^{d_{max}} d^{\varphi} p(d) \partial d} \quad (\text{I.2.12})$$

où $p(d)$ est la fonction de distribution de taille des particules du lot obtenue par la fonction de distribution normale de Gauss ou la fonction de distribution logarithmique de Miggelle-Evans [27].

Influence de la forme

Dans des conditions similaires, le choix de $\varphi = 0, 1$ ou 2 dans les différentes équations influence les courbes d'extraction qui sont alors très différentes les unes des autres. La cinétique la plus lente est celle obtenue avec des particules de forme plane, puis plus rapide avec celles de forme cylindrique et sphérique. En effet, pour un même volume et une longueur caractéristique, la sphère maximise la surface par laquelle passe le flux.

Dans un lot, toutes les particules n'ont pas la même forme. Il faut alors tenir compte des fractions de chaque forme afin d'obtenir la meilleure courbe de tendance des points expérimentaux. Wongkittipong et al. [5] le montrent sur l'extraction d'andrographolide de l'*Andrographis paniculata*.

En tenant compte du facteur de forme et à partir de l'équation I.2.7, Minchev et Minkov [26] ont calculé directement D_{eff} . L'équation I.2.7 peut être écrite sous la forme suivante :

$$\phi^* = \frac{C_{S0} - C_S(t)}{C_{S0} - C_{L0}} = A - B e^{-Ht} \quad (\text{I.2.13})$$

où A, B, et H sont des constantes empiriquement déterminées à partir de la meilleure courbe de tendance.

La forme finale de l'équation de D_{eff} est la suivante :

$$D_{eff} = \frac{HR^2A^2B}{(\varphi + 1)[2A^2 - B(1 - A)(\varphi + 1)]} \quad (\text{I.2.14})$$

Les auteurs recommandent de prendre, lors des calculs, $\varphi = 0$ pour de la matière découpée en morceaux et $\varphi = 2$ pour de la matière broyée. Ils ont utilisé l'équation I.2.14 pour déterminer D_{eff} lors de l'extraction de tanin des racines de *Geranium macrorrhizum* L. Mais aucune comparaison n'a été effectuée avec d'autres valeurs obtenues par d'autres méthodes.

I.2.2.3 Influence du gonflement de la matière

Seikova et Simeonov [28] traitent dans leur article un exemple de l'effet de la déformation du solide par gonflement sur la détermination du coefficient de diffusion. Ils se basent sur le modèle cinétique utilisant la solution mathématique (Equ. I.2.7) de la seconde loi de Fick. Ils extraient des alcaloïdes à partir de la plante *Atropa belladone*.

Comme il y a gonflement de la matière par absorption de solvant, ils considèrent des volumes de solide apparents V_{Sap} et donc des concentrations également apparentes de soluté dans la phase solide, $C_{Sap} = C_S/V_{Sap}$. Ainsi la solution mathématique donnant la fraction de soluté extraite par rapport à la quantité maximale extractible devient :

$$\phi^* = \frac{C_{S0ap} - C_{Sap}(t)}{C_{S0ap} - C_{L0ap}} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2 + 9\tilde{\beta}(1 + \tilde{\beta})} \exp\left(-\frac{\mu_n^2 \tilde{D}_{eff} t}{R^2(t)}\right) \quad (\text{I.2.15})$$

où $\tilde{\beta} = \epsilon_p V_{Sap}/V_L$; R, la dimension caractéristique de la particule, devient dépendante du temps; μ_n est la racine positive de l'équation :

$$\tan \mu_n = \frac{3\mu_n \tilde{\beta}}{3\tilde{\beta} + \mu_n^2} \quad (\text{I.2.16})$$

Expérimentalement, ils observent bien des cinétiques différentes en fonction de la prise en considération ou pas de la variation de volume. Ils obtiennent donc pour les mêmes conditions opératoires des valeurs différentes du coefficient de diffusion en fonction du volume considéré. Les valeurs de D_{eff} sont du même ordre de grandeur sous les hypothèses d'un volume de solide variable ou moyen, par contre pour un volume constant à V_0 , elles sont très inférieures aux deux autres. En comparant les points expérimentaux de la cinétique d'extraction au modèle sous différentes hypothèses (volume constant, variable dans le temps ou moyen), on constate que la courbe la plus représentative est celle qui tient compte de l'effet du gonflement.

I.2.2.4 Influence du changement de structure de la matière

Pendant le traitement de la matière végétale plusieurs phénomènes ont lieu simultanément, comme la migration d'autres solutés, l'adsorption de solvant, l'hydratation ou d'autres réactions. La structure du solide peut alors être affectée et cela se traduit souvent par une augmentation de la porosité. La variation de porosité entraîne donc une augmentation de la diffusivité au cours de l'extraction. Pour tenir compte de ces changements de structure dans le modèle mathématique, il faut inclure la relation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration.

Simeonov et al. [8] ont étudié cela sur deux systèmes d'extraction. La seconde loi de Fick est donc exprimée de la manière suivante :

$$\frac{\partial(\epsilon(t)C)}{\partial t} = \frac{1}{x^\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\varphi D_{eff}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{I.2.17})$$

La fonction $\epsilon(t)$ est obtenue expérimentalement par simple mesure analytique de la porosité. La dépendance du coefficient de diffusion à l'égard de la concentration a été étudiée. Différentes approches pour obtenir $D_{eff}(C)$ sont connues, paramétrique ou non paramétrique [29]. Simeonov et al. (1999) [8] ont proposé la loi suivante :

$$\frac{D_{eff}}{\epsilon_0 D_0} = 1 / \left(1 + \sigma \left(\frac{C_S - C_{Se}}{C_{S0} - C_{Se}} \right) \right) \quad (\text{I.2.18})$$

où ϵ_0 et D_0 sont respectivement la porosité et le coefficient de diffusion lorsque $C_S \rightarrow 0$, σ est une constante trouvée expérimentalement et C_{Se} est la concentration en soluté dans la phase solide à l'équilibre.

Ils ont constaté que les courbes calculées sont très sensibles aux hypothèses considérées (1 - $D = const, \epsilon \neq const$; 2 - $D \neq const, \epsilon = const$; 3 - $D \neq const, \epsilon \neq const$) dans le modèle mathématique. La prise en compte des fonctions $D_{eff}(C)$ et $\epsilon(t)$ est importante dans la première partie de la courbe, là où la cinétique est rapide. La fonction $\epsilon(t)$ a plus d'influence sur les résultats calculés que $D_{eff}(C)$.

I.2.2.5 Extraction avec réaction

L'extraction solide-liquide est souvent couplée avec une réaction chimique ou biochimique. La cinétique est représentée par le bilan matière suivant :

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{x} \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} + r(t) \quad (\text{I.2.19})$$

où $r(t)$ est le terme de cinétique réactionnel, exprimé par :

$$r(t) = -\frac{dC_S(t)}{dt} = k_r [C_S(t)] \quad (\text{I.2.20})$$

Le système en prenant en compte les conditions initiales et limites peut être résolu numériquement [30].

Seikova et Minchev [31] proposent dans leur article un modèle qui décrit le phénomène de diffusion-réaction lorsque la porosité augmente au cours de l'extraction. L'analyse est restreinte à une réaction du premier ordre irréversible, mais s'applique également à de l'extraction directe c'est-à-dire sans réaction chimique. Donc sous la condition d'une porosité variable, après intégration de l'équation de continuité, la diffusion du soluté réactif dans la particule est décrite par la relation suivante :

$$\frac{\partial(\epsilon C)}{\partial t} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} \epsilon x^2 \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \left(\frac{d\epsilon}{dt} \right) \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x^3}{3} C \right) + k C(1 - \epsilon) \quad (\text{I.2.21})$$

Le système, c'est-à-dire l'équation I.2.21, avec l'ensemble des conditions initiales et limites, a été ensuite écrit sous forme adimensionnelle en introduisant le module de Thiele, Th , puis résolu numériquement :

$$Th = R \sqrt{\frac{(1 - \epsilon) K_r}{D_{eff}}} \quad (\text{I.2.22})$$

Expérimentalement, les auteurs ont étudié l'extraction d'alcaloïdes à partir de la plante *Atropia Belladonna* avec des solvants polaires et apolaires, avec ou sans réaction chimique et pour deux parties de la plante donc deux structures différentes. Leurs conclusions sont les suivantes :

- la valeur de la constante de cinétique est indépendante de la structure du solide,
- l'augmentation de la porosité n'est pas la même dans tous les cas, elle est différente selon la partie de la plante (car la structure des pores est différente), selon le type de solvant,
- pour la même partie de la plante, D_{eff} est sensiblement plus faible lorsqu'il y a réaction chimique qu'en extraction directe,
- lorsque le modèle de la porosité variable est utilisé, les valeurs de D_{eff} sont similaires pour les solvants polaires et apolaires,
- la valeur de D_{eff} dépend énormément de la structure initiale du solide.

I.2.2.6 Conclusion

Une étude préliminaire de la matière végétale peut mettre en évidence la nécessité de prendre en compte l'un ou l'autre des facteurs passés en revue dans ce paragraphe. A noter que si le substrat subit un pré-traitement (séchage, broyage, ...), celui-ci peut beaucoup influencer l'extraction. Ainsi le modèle mathématique utilisé sera mieux adapté au comportement du solide et l'erreur engendrée sur la détermination de D_{eff} moindre.

I.3 Catharanthus roseus

Passons maintenant en revue quelques-unes des principales caractéristiques du substrat végétal qui a fait l'objet de notre étude.

I.3.1 Généralités

La pervenche tropicale contient plus de deux cents alcaloïdes dont la catharanthine, la vinblastine, la vindoline, la vincristine, la leurosine, la leuisidine et l'ajmalicine. A partir de ceux ci d'autres peuvent être synthétisés tels que la vindésine, la vinorelbine et le vinflumine [32]. Elle entre essentiellement dans la fabrication de deux médicaments, un anticancéreux et un médicament intervenant dans le traitement de la drépanocytose (maladie héréditaire caractérisée par l'altération de l'hémoglobine, protéine assurant le transport de l'oxygène dans le sang). De la famille des Apocynacées, plantes connues pour leurs propriétés toxiques ou pharmaceutiques, et après l'appellation *Vinca rosea*, son nom définitif est *Catharanthus roseus*. Il s'agit d'une plante herbacée de quinze à soixante-quinze centimètres de haut. Ses fleurs, roses et blanches, vont généralement par deux.



FIG. I.12 – Pervenche tropicale

Cependant, si la pervenche tropicale produit de nombreux alcaloïdes, les proportions sont faibles. Plusieurs tonnes de plantes sont nécessaires pour extraire quelques dizaines de grammes d'un composé. C'est pourquoi, bien que la plante soit cultivée dans un but thérapeutique, une forte partie de la production des alcaloïdes provient de cultures cellulaires.

Les études menées sur les composés de type vinblastine, alcaloïde bis-indolique antitumoral isolé de *Catharanthus roseus*, ont débuté dans les années 70. Pierre Potier et ses collègues réussissent à synthétiser l'anhydrovinblastine grâce à la réaction de Polonovski modifiée. L'anhydrovinblastine représente un intermédiaire naturel à la plupart des alcaloïdes de la plante du groupe vinblastine. Sa synthèse fait intervenir le couplage de deux alcaloïdes majoritaires : la

catharanthine et la vindoline [33] (Fig. I.13).

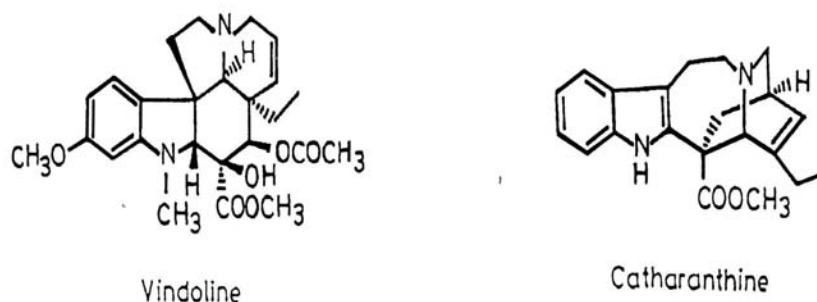


FIG. I.13 – Formules des solutés utilisés dans la réaction de Polonovski-Potier

Les alcaloïdes que l'on cherche à extraire sont dans un premier temps la catharanthine et la vindoline contenues dans les feuilles. Dans un second temps, on cherche à récupérer l'ajmalicine (ou raubasine) et la serpentine localisées dans les racines de la pervenche (Fig. I.14). La serpentine n'a pas d'utilité propre, elle est réduite en ajmalicine [42].

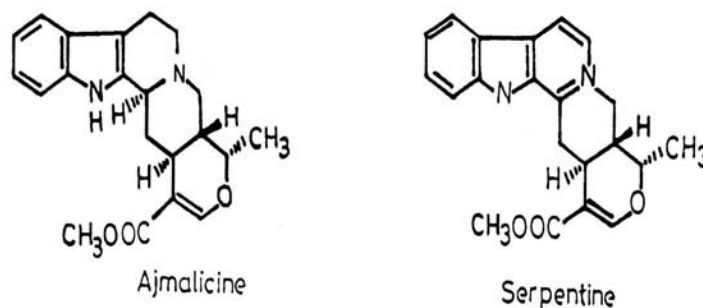


FIG. I.14 – Formules de l'ajmalicine et de la serpentine

I.3.2 Vinca alcaloïdes

Catharanthus roseus produit une classe de métabolite secondaire nommée alcaloïde indolique terpénoïde. Les fonctions possibles de ces composés sont une activité antimicrobienne, une protection contre les ultraviolets ou le transport et le stockage de l'azote. Le métabolite secondaire n'est pas essentiel pour la survie des cellules mais il contribue à la forme physique globale de l'organisme [35]. Vinca alcaloïde est le terme générique utilisé pour désigner ces alcaloïdes de la pervenche et leurs dérivés obtenus par modifications chimiques.

I.3.2.1 Utilisations

Leurs utilisations sont nombreuses et variées. Les plantes de *Catharanthus roseus* sont couramment utilisées en médecine traditionnelle dans de nombreux pays tropicaux et subtropicaux [36]. Les racines et le feuillage sont utilisés comme vermifuge, diurétique et antipaludique. Ils sont prescrits pour traiter le diabète. En usage externe, ils traitent les problèmes cutanés tels que contusions, ecchymoses, plaies, dartres et ulcères. Ils sont également réputés pour stopper les hémorragies et calmer les piqûres d'insectes dont celles de guêpes. Ils améliorent les fonctions cérébrales des sujets âgés, par exemple les troubles de la mémoire ou de l'audition, les suites d'accidents vasculaires cérébraux : ramollissement, hémorragies.

La médecine moderne les incorpore dans la fabrication de médicaments utilisés dans les traitements anticancéreux (cancer des cellules sanguines, du sein et des poumons), pour lutter contre la leucémie aigüe de l'enfant (vinblastine) et traiter la maladie de Hodgkin, proliférations cellulaires malignes du tissu lymphoïde (vincristine). La racine séchée constitue une source d'ajmalicine qui est un spasmolytique alpha bloquant qui s'oppose aux effets de l'adrénaline et augmente le flux sanguin cérébral assurant ainsi une meilleur irrigation du cerveau. Cet alcaloïde présente ainsi une légère activité anxiolytique et anticonvulsive.

I.3.2.2 Localisation

La plante *Catharanthus roseus* possède un système laticifère très développé qui traverse chaque organe : les racines, la tige, les feuilles et les fruits. Ce système laticifère est riche en alcaloïdes [36][37]. Ils ne sont pas répartis de manière équitable entre les différentes parties de la plante. A l'intérieur des cellules, ils sont stockés dans les vacuoles. Le pH y est de ≈ 3 , alors que le cytoplasme a un pH de ≈ 5 . Les alcaloïdes sont donc hypothétiquement retenus sous leur forme déprotonée [38]. Une réduction du pH du milieu devrait donc entraîner un relargage d'alcaloïdes dans celui-ci.

La catharanthine et la vindoline sont essentiellement couplées dans le système laticifère localisé dans les parties vertes de la plante, c'est à dire dans les tiges, les feuilles et les fruits. L'ajmaline et la serpentine sont majoritairement localisées dans les racines de la plante.

I.3.3 Extraction solide-liquide des alcaloïdes

L'extraction du métabolite secondaire végétal peut se réaliser par trois techniques différentes utilisant soit des solvants, soit de la vapeur, soit des fluides supercritiques [39]. Chacune a ses avantages et ses inconvénients. Le coût total est étroitement lié à la technologie nécessaire pour atteindre en toute sécurité la température et la pression exigées par la méthode choisie. C'est pourquoi l'extraction par solvant est souvent préférée par rapport aux autres techniques. Pour

l'extraction des Vinca alcaloïdes, c'est celle-ci qui est utilisée.

I.3.3.1 Solubilisation des alcaloïdes

En fonction du pH du milieu, les alcaloïdes sont sous la forme soit de bases soit de sels [40]. Cette propriété a une influence sur le type de solvant utilisé lors de l'extraction. Les bases sont solubles dans des solvants organiques de faibles polarités (chloroforme, éther). Les sels sont facilement solubles dans de l'eau ou des solutions aqueuses d'alcool (acidifiées avec 1 à 2% d'acide sulfurique, acétique). La méthode est sensible au pH et est basée sur la solubilité des composants dans la couche dissolvante la plus appropriée. Comme la solubilité est fonction de la température, la méthode d'extraction doit y être également sensible. Les résultats de Shukla et col. [41] montrent que l'augmentation de la température et du pH favorise la récupération des solutés.

Les solvants les plus utilisés sont les solutions aqueuses d'alcool [41] [42] [43]. Ce choix peu sélectif entraîne l'extraction de tous les alcaloïdes ainsi que du ballast en forte quantité. Les phases de séparation et de purification ultérieures seront donc très importantes.

La littérature est assez fournie sur les protocoles d'extraction pour les alcaloïdes, mais elle ne traite que de très faibles quantités. Tous les alcaloïdes présents sont extraits puis ce sont les étapes de séparation suivantes qui permettent de récupérer l'un ou l'autre des solutés. Le premier article cité ci-dessous fait référence aux feuilles de Vinca, le second aux racines et à la réduction de la serpentine en ajmalicine.

Shukla et col. [41] ont étudié l'influence de la température et du pH dans la phase d'extraction. La méthode adoptée est la suivante : 5 g de feuilles broyées sont extraites deux fois par 30 mL d'éthanol durant 2 h à 26°C ou à 42°C. Puis ils laissent macérer l'échantillon toute la nuit dans 30 mL d'éthanol. L'extrait éthanolique est filtré et concentré sous vide à 40°C jusqu'à l'obtention d'un volume de 10 mL, puis dilué avec 10 mL d'eau et acidifié avec 10 mL de HCl à 3%. La phase aqueuse acide est traitée avec de l'hexane (3 x 30 mL). La phase d'hexane est jetée et celle aqueuse est basifiée à un pH de 8,5 ou 9 puis est extraite avec du chloroforme (3 x 30 mL). La phase contenant le chloroforme est lavée à l'eau, séchée avec Na_2SO_4 anhydre puis évaporée jusqu'à obtenir l'extrait sec. Les résultats montrent que l'augmentation de la température et du pH favorise la récupération des solutés.

Mandal et col. [42] ont estimé la quantité d'ajmalicine et de serpentine présents dans l'espèce de *Catharanthus roseus* G. Don. Ils extraient les alcaloïdes à partir de 5 g de racines broyées avec du méthanol en Soxhlet pendant 5 h. Le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est extrait par une série de contacts avec de l'acide sulfurique et le pH est ajusté à 7. La solution est lavée plusieurs fois au chloroforme avant d'être évaporée jusqu'à obtention de l'extrait sec. Pour réduire la serpentine, on intervient au niveau de la solution aqueuse à pH = 7. Elle est basifiée au KOH jusqu'à pH = 11,5. Le précipité est extrait au chloroforme puis lavé à l'eau avant d'être évaporé

jusqu'à sec. Le résidu solide est dilué au méthanol. La réduction a enfin lieu avec du borohydrate de sodium ($NaBH_4$) durant 2h à température ambiante.

I.3.3.2 Analyses

Les techniques d'analyses et de quantifications utilisées pour les vincas alcaloïdes sont nombreuses et diverses : chromatographie haute performance sur couche mince, chromatographie gaz, chromatographie en fluide supercritique, chromatographie liquide haute performance (HPLC) et électrophorèse capillaire (CE) [32]. L'HPLC est la méthode la plus couramment utilisée avec une colonne C_{18} à phase inversée. Elle est reconnue pour être rapide, suffisamment sensible et précise.

Uniyal et col. [43] testent plusieurs colonne HPLC : une colonne Symétrie C_{18} (150 x 4 mm d.i. ; 5 μm ; Waters), une colonne $\mu\text{Bondapak } C_{18}$ (300 x 3,9 mm d.i. ; 10 μm ; Waters) et une colonne LiChrosorb®RP-18 (250 x 4 mm d.i. ; 5 μm ; Merck). L'acquisition des chromatogrammes a été réalisée à une longueur d'onde de 220 nm. Le système HPLC utilise deux solvants : le solvant A [méthanol : acétonitrile : 0,025 M acétate d'ammonium : tri éthylamine (13 : 32 : 55 : 0,2 en volume)]; le solvant B [méthanol : acétonitrile : 0,025 M acétate d'ammonium : tri éthylamine (19 : 46 : 35 : 0,2 en volume)].

Weissenberg et col. [44] utilisent également un dosage HPLC pour déterminer la répartition de l'ajmalicine dans les racines de différents plants de *Catharanthus roseus*. Les analyses sont effectuées avec une colonne à phase inversée (Alltech C_{18} , 25 cm x 4,6 mm d.i., 10 μm) et à température ambiante. La longueur d'onde est de 254 nm. La phase mobile est un mélange méthanol-eau (8 : 2) contenant une solution de 0,5 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré par litre. Le débit est de 0,6 mL/min, la pression de 2500 psi.

Données sécurités

Tous les alcaloïdes extraits de la pervenche sont des produits toxiques. Aucune données de sécurité n'existent pour les alcaloïdes contenus dans les jus d'extraction. Ils sont donc toujours traités avec beaucoup de prudence. Une fois purifié, chaque alcaloïde sous forme de poudre cristalline garde toute sa toxicité.

I.4 Synthèse et définition des objectifs de ce travail

Comme nous l'avons vu l'extraction solide-liquide à partir d'une matrice végétale dans un extracteur donné fait intervenir différents phénomènes [22]; qu'il convient d'identifier et dont il faut prédire les interactions :

- les phénomènes de transport caractérisent l'avancée de la matière, solide et liquide, dans l'extracteur des entrées aux sorties respectives. C'est l'hydrodynamique du contacteur. De nombreuses difficultés liées aux comportements des milieux diphasiques peuvent intervenir à ce stade. Du mode de fonctionnement du contacteur dépend aussi la mise en contact (co-courant, courants croisés, contre-courant);
- les phénomènes de transfert de matière interviennent au niveau particulaire et peuvent être étudiés indépendamment de l'extracteur, en réacteur batch. Cela comprend la pénétration du solvant dans la matrice végétale et le transfert du soluté vers la phase continue. La matrice végétale présente une microstructure très complexe et les solvants des propriétés chimiques différents, ce qui rend le contact solide-liquide peu prévisible [9].

Les caractéristiques de l'extracteur et les conditions opératoires agissent directement sur les deux phénomènes. Le résultat de l'extraction sera donc lié au contacteur utilisé. Une généralisation est toujours délicate.

De nombreux couplages interviennent entre les différents phénomènes lors de l'extraction solide-liquide. La figure I.15 illustre ces couplages.

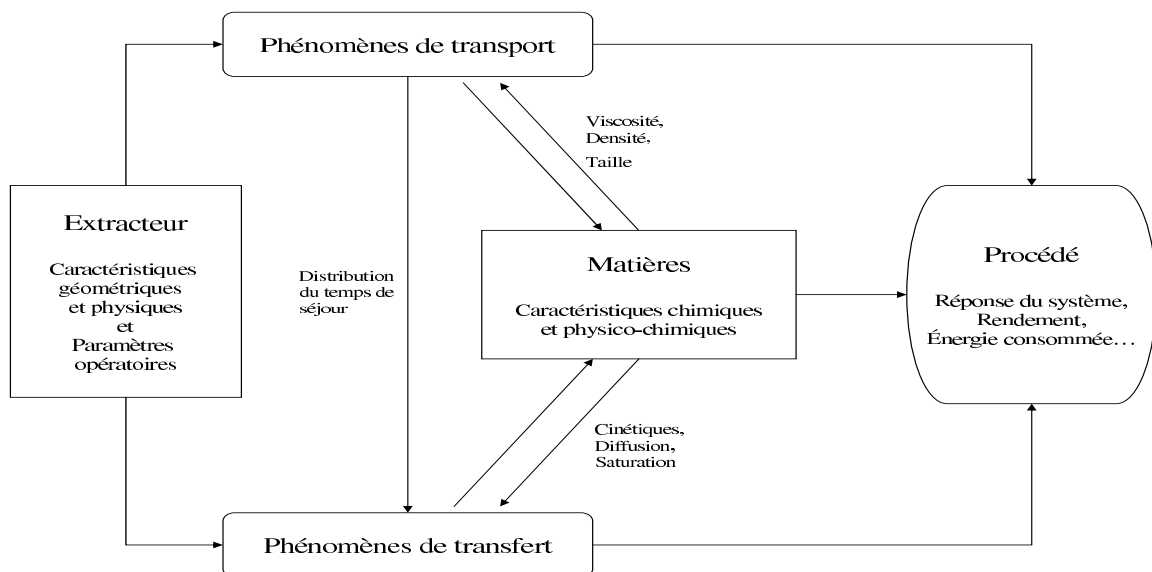


FIG. I.15 – Couplages entre différents phénomènes

Comme cela apparaît sur la figure I.15, il faut s'attendre à ce que la matière végétale agisse sur les deux types de phénomènes à travers des caractéristiques différentes. De plus, l'action du phénomène de transport sur la libération des solutés peut être soit directe à travers le temps de séjour, soit indirecte au travers d'opérations, comme le broyage, qui transforment la structure des particules.

La réponse du procédé en terme de rendement, d'énergie dépend aussi bien du substrat que du contacteur. On ne peut donc pas se passer de l'étude de l'ensemble de ces différents points.

La diversité des technologies disponibles sur le marché traduit bien toute la difficulté qu'il y a à concevoir un procédé suffisamment polyvalent pour être applicable à toutes sortes de substrats végétaux, tant les interactions entre l'appareil et la matière requièrent une attention particulière. Dans tous les cas, la recherche d'un bon rendement dans des conditions économiques acceptables impose une bonne adéquation entre le transfert de matière et l'appareil utilisé.

L'état de l'art sur le transfert de matière montre qu'il dépend grandement du système solvant - substrat végétal. Chaque système a un comportement différent et difficilement prévisible de manière quantitative. Seule une étude peut apporter les informations nécessaires à l'optimisation du processus.

Le passage d'un contacteur discontinu à une opération en continu comporte différentes étapes incontournables. A défaut de pouvoir prétendre aboutir à une technologie unique, comme nous l'avons déjà souligné, le présent travail a néanmoins pour intention d'élaborer une méthodologie suffisamment générale pour qu'elle puisse être transposable à toute sortes de substrats végétaux, de façon à guider de manière optimale le passage des indispensables tests en discontinu au procédé industriel en continu. Ceci correspond bien à une préoccupation de la société Pierre Fabre, Plantes & Industrie à Gaillac. Ainsi, l'objectif est d'arriver à une définition des conditions de fonctionnement du contacteur, c'est à dire :

- le débit de solide,
- les paramètres opératoires du contacteur,
- le débit de liquide et la politique de mise en œuvre.

En nous appuyant sur cette synthèse bibliographique, notre travail de thèse s'est focalisé sur ces trois points. L'étude du transfert de matière nous a permis de faire ressortir les informations essentielles pour définir les systèmes solvant - substrat végétal. Puis, nous avons transposé ces données au sein du contacteur continu préalablement caractérisé. Enfin, cela nous a permis d'établir une démarche simple et rapide pour optimiser le passage du batch au continu.

C'est ce que nous nous proposons d'aborder maintenant.

CHAPITRE II

RELATION MATIERE / SOLVANT

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la relation matière/solvant, qui non seulement peut influencer le choix ultérieur de la technologie, mais surtout qui fournit les informations indispensables quant à la cinétique d'extraction et aux conditions opératoires optimales (température, choix du solvant, ratio liquide/solide, granulométrie, etc.).

Pour cela, nous abordons dans un premier temps la question de l'analyse des alcaloïdes extraits des feuilles de Vinca. Puis nous évoquerons le problème de la détermination de la teneur initiale de la plante et donc du potentiel extractible. Nous finirons par la présentation des essais batch.

II.1 Analytique

Les échantillons liquides sont analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) afin de déterminer les concentrations en vindoline et catharanthine. La quantité totale de produits extraits, appelée extrait sec (ES), est également mesurée. Les méthodes ont été mises au point par Plantes & Industrie.

II.1.1 Appareils et conditions

L'unité HPLC est constituée de différents éléments : pompe, colonne, détecteur. Leurs caractéristiques sont décrites ci-dessous.

Instrumentation :

- système Thermo Finnigan (Paris, France), série AS1000XR,
- pompe série P1000XR,
- détecteur à UV série UV2000.

Colonne :

- colonne : symmetry C_{18} de chez Waters,
- dimensions : $3,9\text{ mm} \times 150\text{ mm}$.

La phase mobile qui transporte l'échantillon à travers l'appareil est composée de deux éluants, notés ci-dessous. Le mélange est réalisé au niveau de la pompe avant la zone d'injection de l'échantillon.

Éluant A : 40% volumique Acétonitrile HPLC,

Éluant B : 60% volumique Tampon pH = 7,2, préparé à partir de 6,8 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) et 1,4 g de pastilles de soude (NaOH) dissous dans 1 L d'eau ultra-pure.

Les analyses sont réalisées dans les conditions suivantes :

- Débit phase mobile : 1,5 mL/min,
- Longueur d'onde : 220 nm,
- Température de la colonne : 30°C,
- Volume injecté : 20 μL ,
- Durée d'élution : 35 min.

La vindoline a un temps de rétention de 8 min et celui de la catharanthine est de 12 min. Ils sont donc facilement dissociables. Les conditions opératoires permettent d'obtenir des pics fins et distincts. Les aires sous les courbes sont donc aisément calculables par le logiciel ChromQuest.

II.1.2 Courbe de calibration

L'objectif est de créer une courbe standard des solutés afin de relier l'aire obtenue sur le chromatographe à la quantité de soluté contenue dans la solution. On procède par dilution d'une solution concentrée réalisée à partir des cristaux standard fournis par Plantes & Industrie. La solution mère contient 25 mg de vindoline base et 12,5 mg de sulfate de catharanthine (en tenant compte de la pureté des témoins) dissous dans 100 mL de méthanol HPLC. Cette solution est celle utilisée comme témoin lors des analyses.

La figure II.1 représente les courbes d'étalonnage pour les deux solutés. Elles sont linéaires, on peut donc analyser sans difficultés des solutions beaucoup plus diluées que celles du témoin. Il y a une bonne reproductibilité des analyses également, d'après les différentes valeurs obtenues pour la solution mère.

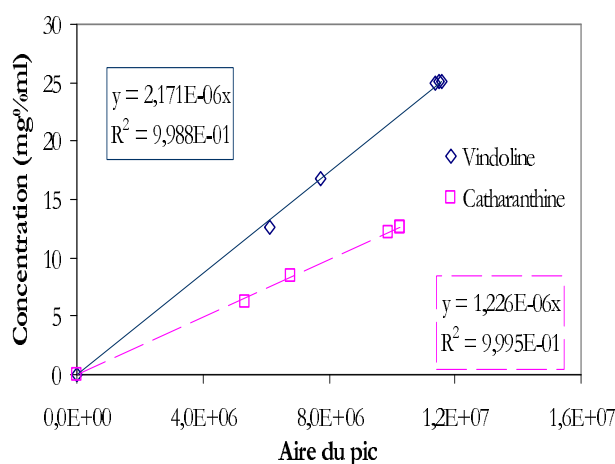


FIG. II.1 – Étalonnage des témoins en dosage HPLC

II.1.3 Protocole d'analyse

La reproductibilité de la méthode et la répétabilité des analyses sont assurées par l'évaluation de la surface des pics des solutions témoins répartis régulièrement entre les échantillons.

Séquence HPLC :

- témoin 1
- témoin 2
- essais (jusqu'à 6 échantillons)
- témoin 1 pour le calcul de la dérive
- essais (jusqu'à 6 échantillons)
- témoin 1 pour le calcul de la dérive
- etc

On utilise les 2 témoins de début de séquence pour calculer les concentrations dans les essais. Les injections régulières du témoin 1 permettent de mesurer la dérive. On détermine la concentration en catharanthine et en vindoline du témoin de dérive à partir des témoins 1 et 2 de début de séquence. Cette dérive est indicative, il n'y a pas de critère d'acceptation. Elle sert à estimer une incertitude sur les résultats rendus.

II.1.4 Extrait sec

La quantité d'extrait sec est mesurée par un dessiccateur infra-rouge. Le solvant est entièrement évaporé, et l'on pèse le poids résiduel. On obtient une masse de produits extraits pour un volume donné.

II.2 Évaluation du potentiel extractible

En extraction solide-liquide, une des principales questions réside dans la détermination de la teneur initiale de la matrice végétale en soluté, aussi appelée le potentiel plante. Cette donnée est essentielle dès lors que l'on veut établir des bilans matières, parler d'efficacité (rendement du procédé) ou comparer des résultats issus d'essais sur différents lots de plante. Car la matière végétale est une matière évolutive dont la teneur en solutés ne peut être garantie à un instant donné que pour un lot déterminé. Le potentiel plante varie selon l'origine de la plante, les conditions de culture, le stockage, etc. . .

Il est communément admis qu'une méthode de référence consiste à mener une extraction dans un Soxhlet [18]. Mais l'utilisation de ce procédé peut générer un problème de dégradation des jus d'extraction lié à la montée en température. Une autre méthode d'épuisement du substrat solide a donc été utilisée en réacteur discontinu.

II.2.1 Soxhlet

L'extracteur Soxhlet est représenté sur la figure II.2. Le solide est placé dans une cartouche poreuse. Le solvant, contenu dans le ballon, est porté à ébullition, ce qui le transfère dans la partie supérieure. Là, il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut de l'installation et s'accumule autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée de l'opération est laissée libre à l'utilisateur. On considère avoir alors atteint l'épuisement total en soluté du substrat solide et avoir concentré l'extrait.

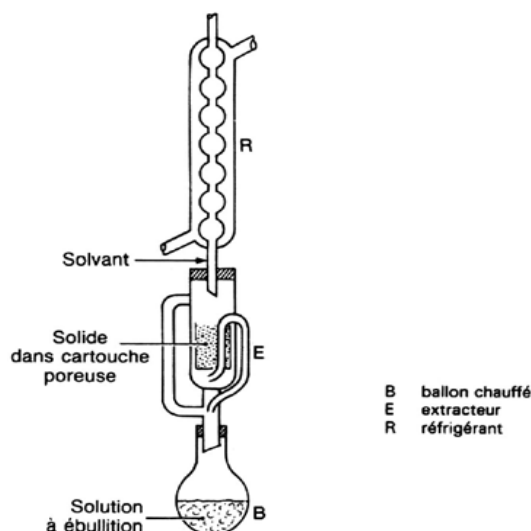


FIG. II.2 – Schéma du Soxhlet (source : Tech. de l'Ing., n° J2782)

Ce protocole maintient les jus d'extraction à température d'ébullition du solvant durant toute l'opération. Dans notre cas particulier, cela a entraîné la formation de «gommages» sur les parois du ballon. Les «gommages» sont des résidus épais de couleur verte et d'aspect résineux. Leur contenu n'a pas été analysé. Mais par souci de préserver la qualité et la composition des jus durant l'extraction un autre protocole d'épuisement a été suivi.

II.2.2 Protocole d'épuisement de la plante

L'ancien procédé d'extraction industriel de la catharanthine et de la vindoline à partir des feuilles de *Vinca* est de type semi-batch. Il est réalisé à température ambiante dans un mélange méthanol/eau à 90/10, volume/volume, à partir de plante broyée. Le choix du solvant a été effectué après une étude réalisée par Plantes & Industrie. Le méthanol solubilise correctement les alcaloïdes et possède une bonne filtrabilité pour les séparateurs. Les 10% d'eau sont relatifs à la qualité du recyclage du méthanol par évaporation, l'eau est issue de l'humidité des plantes. L'ancien procédé d'extraction s'effectue en discontinu à contre-courant sur trois étages dans deux extracteurs rotatifs fonctionnant en parallèle.

Le premier étage correspond à un jus riche qui est traité dans la suite du procédé. Les jus du 2^{ème} et 3^{ème} étages, appelés «extraits pauvres», sont engagés respectivement sur le 1^{er} et 2^{ème} étages de la charge suivante. Sur le 3^{ème} étage, la plante est extraite une dernière fois avec du solvant neuf. Le schéma suivant, figure II.3, présente les flux liquides (V : volume, SN : solvant neuf, EP : extrait pauvre, ER : extrait riche) et solides (ME : marc épuisé) sur les différents étages. Sur le 1^{er} étage, on ajoute deux volumes de solvant supplémentaire afin de compenser le solvant qui est imprégné par la plante.

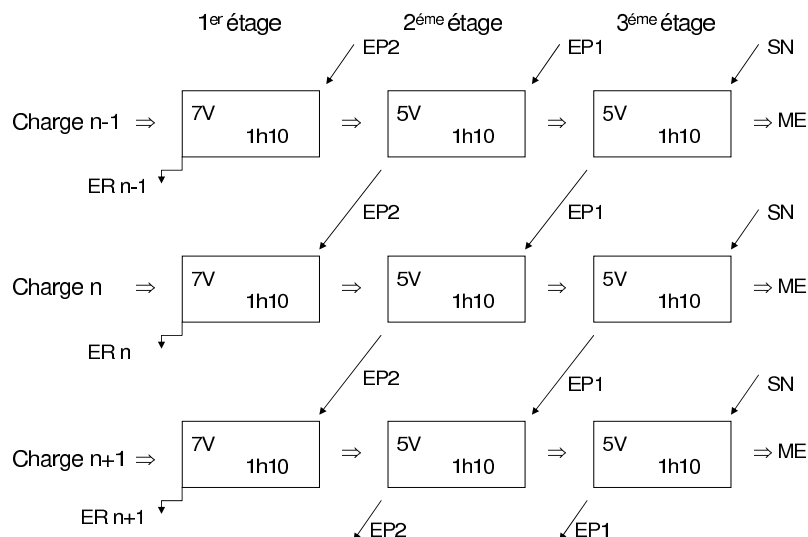


FIG. II.3 – Procédé industriel de type semi-batch

II.2.2.1 Appareil, Protocole

Le protocole d'épuisement repose donc sur ce type d'extraction. Le réacteur est une cuve en verre à double enveloppe de 2 L (Fig. II.4). La double enveloppe, grâce à un système de liquide secondaire également appelé circuit d'utilité, permet de maintenir une température constante, chaude ou froide, tout au long de l'essai. Pour les feuilles de Vinca, elle n'est pas utilisée puisque le procédé s'effectue à température ambiante. L'agitation du milieu est réalisée par un agitateur mécanique à pales qui plonge dans le bas de la cuve.

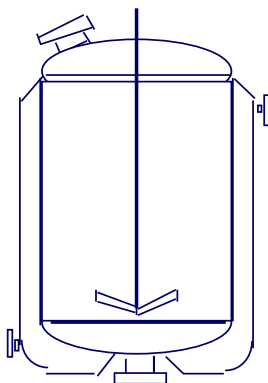


FIG. II.4 – Schéma du réacteur batch

Le protocole d'une expérience d'extraction est défini comme suit :

- une masse M de feuilles de Vinca sèche et broyée est introduite dans le contacteur,
- l'agitateur est installé et le récipient fermé hermétiquement afin d'éviter des pertes en solvant,
- l'agitation est mise en fonctionnement,

- un volume V de solvant, déterminé à partir du ratio liquide/solide (L/S) défini, est introduit par un œil du couvercle,
- au terme de l'expérience de 1 h 10, le mélange est filtré sur büchner, sans utiliser le vide pour ne pas évaporer le solvant,
- le marc est pesé, le jus d'extraction est pesé et volumé dans le but d'effectuer des bilans matière,
- le solide peut repartir pour une autre extraction ou être détruit, un échantillon liquide est prélevé pour être analysé par dosage HPLC, le reste du jus est renvoyé sur une autre extraction ou détruit,
- le résultat de l'extraction est quantifié par la teneur en soluté des jus qui est exprimée en milligramme pour 100 millilitres de solution, notée $\text{mg}\% \text{mL}$ et par la quantité de matière extractible (ES) qui est obtenue par évaporation totale du solvant dans un dessiccateur à infra rouge, exprimée en gramme pour 100 millilitres de solution, $\text{g}\% \text{mL}$.

Pour l'épuisement de la plante, on effectuera deux séries de trois extractions successives sur la même masse de plante, mais avec du solvant neuf à chaque contact. La première série est représentative du procédé industriel. La seconde série permet de définir la quantité perdue dans les marcs afin de récupérer les dernières traces de soluté.

II.2.2.2 Discussion

En appliquant ce protocole, on constate que la seconde série d'extraction permet de récupérer pour chacun des solutés l'équivalent d'environ 3%. La détermination du potentiel plante peut donc se limiter à trois contacts avec du solvant neuf en appliquant un facteur de 1,03 pour tenir compte des pertes estimées contenues dans le marc. C'est cette méthode qui sera utilisée tout au long de l'étude sur les feuilles de *Vinca*. En moyenne, le potentiel plante est respectivement de 800 mg/kg et 2000 mg/kg de feuille pour la catharanthine et la vindoline.

L'étude du rendement des différents étages lors de la première série montre que les deux solutés sont extraits dans des proportions identiques à chaque contact. Le tableau II.1 donne une moyenne des rendements par rapport au cumul des 3 étages pour les deux principes actifs et l'ES. Environ 95% des solutés sont extraits à l'issue des deux premières extractions de 1 h 10. L'extraction à proprement parler se déroule au premier étage. Le deuxième étage a un rôle à la fois d'épuisement de la plante et de dilution des jus contenus dans le marc. Le dernier étage dilue juste les jus retenus dans le marc, ce qui équivaut à un lavage. Cela fait ressortir l'importance de la séparation solide-liquide, car le marc est imbibé de jus de même teneur que celui récupéré. La proportion de la matière extractible augmente au fur et à mesure des étages. Il est favorable pour l'isolement des solutés d'avoir un rapport de principes actifs sur l'extractible le plus important possible. Cela est assuré par une extraction rapide.

Étage	Catharanthine	Vindoline	ES
1 ^{er}	79 %	80 %	70 %
2 ^{eme}	17 %	17 %	23 %
3 ^{eme}	4 %	3 %	7 %

TAB. II.1 – Tableau du pourcentage de solutés extraits par étage

II.3 Essais de type batch

II.3.1 Étude cinétique

Le transfert de soluté dans le liquide exige un certain temps pour être complet. Il est donc essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène. Au sein d'un substrat végétal, nous avons vu au Chapitre I que cette notion de vitesse de transfert de matière était difficile d'accès car il est impossible de définir exactement les cheminements suivis par la matière. Cependant, il est possible d'obtenir une approximation de la grandeur de la vitesse de transfert grâce à la seconde loi de Fick qui décrit la cinétique d'extraction au moyen d'un coefficient de diffusion effectif. Cette grandeur permettra d'évaluer le temps de contact nécessaire à l'extraction.

Dans un premier temps, on ne cherche pas à optimiser la cinétique, on vise juste à identifier le coefficient de diffusion.

II.3.1.1 Méthode opératoire

Les cinétiques d'extraction sont, dans la plupart des cas, très dépendantes des conditions opératoires. Les essais sont réalisés dans l'installation employée pour la détermination du potentiel plante. Une masse de 100 g de feuilles de *Vinca* est introduite dans le réacteur pour un volume de 1 L de solvant méthanol/eau à 90/10 v/v. Le ratio L/S est supérieur à celui utilisé habituellement afin de s'assurer que l'ensemble des volumes prélevés pour l'analyse soit petit par rapport à celui engagé initialement. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que le volume total prélevé n'influence pas le procédé. Les essais sont réalisés à température ambiante sur une durée de 3 h, qui semble de prime abord suffisante.

Des prélèvements liquides sont effectués régulièrement dans le temps à l'aide d'une pipette. Ils sont immédiatement filtrés sur un filtre-seringue de $13\text{ mm} \times 0,2\text{ }\mu\text{m}$, afin de retirer toutes les fines particules qui sont aspirées avec l'échantillon. Puis, ils sont analysés par dosage HPLC.

II.3.1.2 Résultats

La catharanthine, la vindoline et l'extrait sec ont été suivis dans chaque essai réalisé. Leurs cinétiques d'extraction en réacteur batch (Fig. II.5) normalisées par rapport aux potentiels plantes sont identiques. Dans la suite du chapitre, seuls les résultats relatifs à la vindoline seront présentés par souci de synthèse et de clarté. De plus, les concentrations étant plus grandes, les erreurs d'analyses sont moins importantes. L'analyse par dosage HPLC a été préférée à celle par dessiccateur infra-rouge.

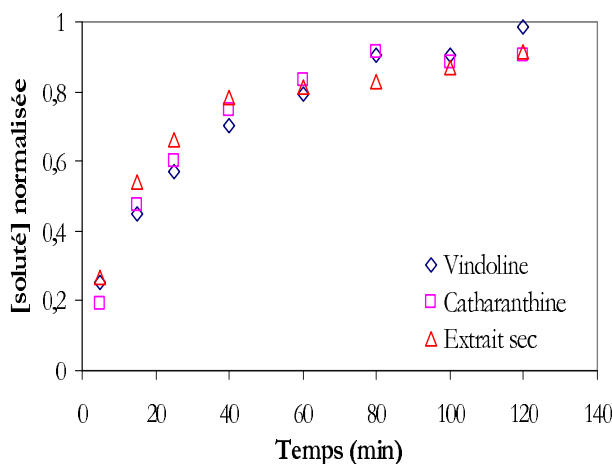


FIG. II.5 – Cinétique batch normalisée pour la vindoline, la catharanthine et l'ES

La cinétique a été relevée pour une masse de feuilles broyées et une masse identique de feuilles non broyées. Sur la figure II.6, elles sont normalisées par rapport au potentiel plante du lot. Avec les feuilles broyées, les concentrations augmentent très rapidement. En 15 min, elles ont déjà atteint leurs valeurs maximales. Avec les feuilles non broyées, les concentrations croissent plus doucement durant environ 1 h 30 puis tendent à se stabiliser vers la valeur du potentiel plante. Après une heure d'extraction, on a extrait plus de 70% des solutés dans les deux situations.

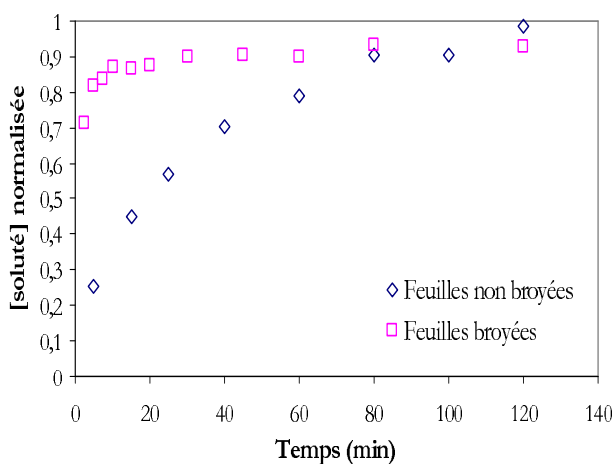


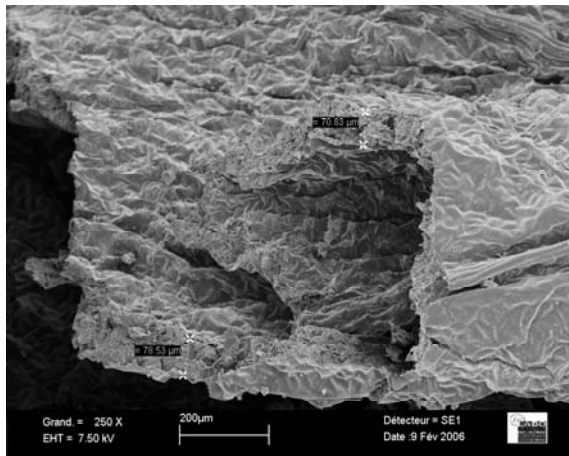
FIG. II.6 – Cinétique batch pour feuilles broyées et non broyées

On constate bien l'influence de la granulométrie. L'extraction est plus rapide dans le cas des feuilles broyées comme on pouvait s'y attendre car la distance de diffusion des solutés est réduite par rapport au cas des feuilles non broyées et l'aire d'échange est plus grande. Par contre, au bout de 1 h 10 les concentrations atteintes sont équivalentes. Étant donné que chaque batch réalisé est d'une durée minimale de 1h, on n'a plus broyé les feuilles par la suite. De plus, dans le procédé continu, les feuilles ne sont pas broyées mais juste décompactées, ce qui facilite la comparaison.

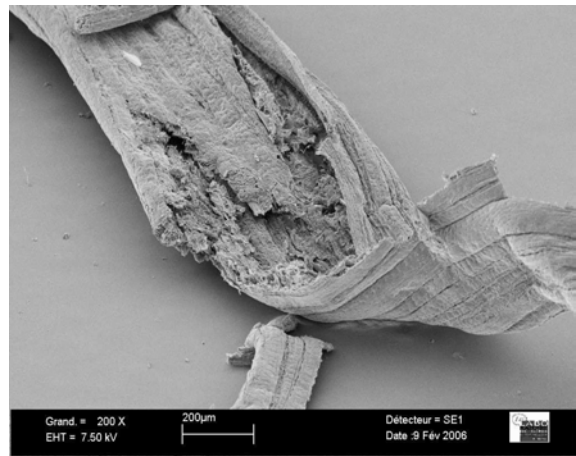
II.3.2 Modèle diffusionnel et cinétique

II.3.2.1 Caractérisation géométrique

On utilise le modèle décrit au Chapitre I. Des caractéristiques géométriques de la plante sont nécessaires. De ce fait, des échantillons de feuilles ont été scannés au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'obtenir des informations visuelles sur la structure, en particulier les formes et les dimensions de la plante. Les feuilles ont une épaisseur d'environ $75 \mu\text{m}$ et les tiges un diamètre de l'ordre de $450 \mu\text{m}$. Les échantillons sont représentés respectivement sur les figures II.7(a) et II.7(b).



(a) feuille



(b) tige

FIG. II.7 – Images au MEB de la matière première

Après observations, on a considéré que les lots de feuilles de Vinca étaient constitués essentiellement de feuilles d'où $\varphi = 1$. L'épaisseur est de $75 \mu\text{m}$ pour une longueur de $0,5 \text{ cm}$ pour une surface de forme carrée.

Le calcul fournit l'évolution de la concentration dans la phase liquide ainsi que dans différentes couches du solide. On identifie le coefficient de diffusion en cherchant à faire coïncider au mieux la courbe représentant C_L avec les points expérimentaux.

II.3.2.2 Résultats

La figure II.8 présente une allure des résultats. Les croix sont les points expérimentaux. La ligne croissante représente la concentration en soluté dans la phase liquide. C'est elle que l'on cherche à faire correspondre au mieux avec les croix pour déterminer D_{eff} . Les lignes descendantes sont les concentrations au sein de la particule solide à différentes épaisseurs. La plus haute correspond au centre de la particule, alors que la plus basse est celle au niveau de l'interface liquide/solide. Les données ont été normalisées par rapport au potentiel plante du lot utilisé.

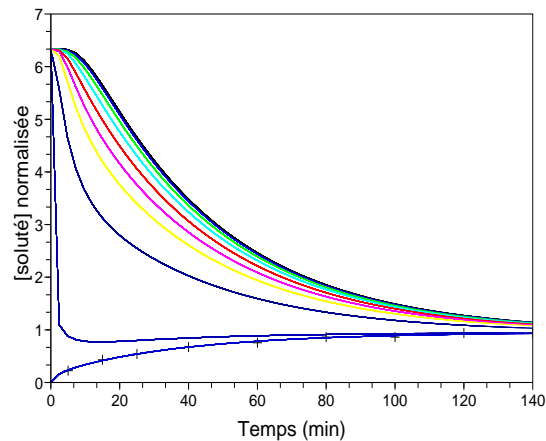


FIG. II.8 – Simulation de la cinétique sur feuilles non broyées

On constate une bonne concordance entre les points expérimentaux et la simulation du début à la fin de la courbe. Le modèle diffusionnel seul décrit donc correctement le phénomène d'extraction. S'il y avait eu de la réaction, un gonflement de la matière ou une modification de la porosité dans le processus d'extraction, alors un écart entre points expérimentaux et courbe calculée aurait été observé. La valeur identifiée pour le coefficient de diffusion effectif est $2,33 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, ce qui nous paraît d'un ordre de grandeur tout à fait acceptable.

La figure II.9 représente la simulation dans le cas de la cinétique obtenue à partir des feuilles broyées. Pour cela, on a utilisé une forme sphérique ($\varphi = 3$) pour décrire les particules. Le diamètre est de $75 \mu\text{m}$. Le coefficient de diffusion a été estimé à $2,67 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valeur proche de la précédente. Dans ces conditions, nous avons estimé que la valeur moyenne du coefficient de diffusion de la vindoline et de la catharanthine dans la matrice végétale était alors de $2,50 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Remarque

Si nous n'avions pas opté pour $\varphi = 3$, traduisant la forme sphérique des feuilles broyées, alors le modèle ne se serait pas ajusté correctement aux points expérimentaux. Cela montre toute

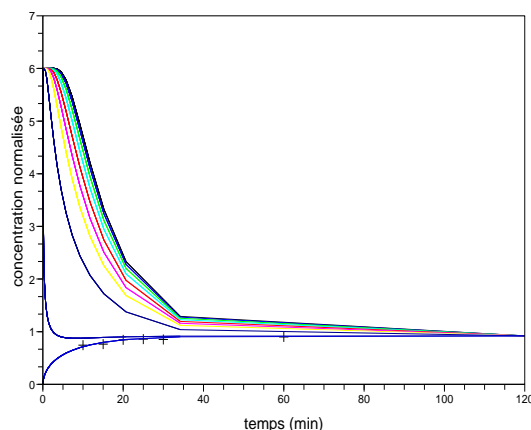


FIG. II.9 – Simulation de la cinétique sur feuilles broyées

l'importance de la définition aussi précise que possible de la géométrie des particules.

Nous avons ensuite mené une étude de sensibilité au paramètre coefficient de diffusion. Lorsqu'on le fait varier, il modifie l'incurvation de la courbe. La figure II.10 représente l'évolution des concentrations au sein du solvant pour les simulations avec un coefficient de diffusion de $1,66 \cdot 10^{-13}$, $2,33 \cdot 10^{-13}$ et $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les feuilles non broyées. Les écarts relatifs entre les différentes courbes pour cette variation de 30% autour du coefficient de diffusion estimé initialement sont inférieurs à 7% en tout point de la courbe.

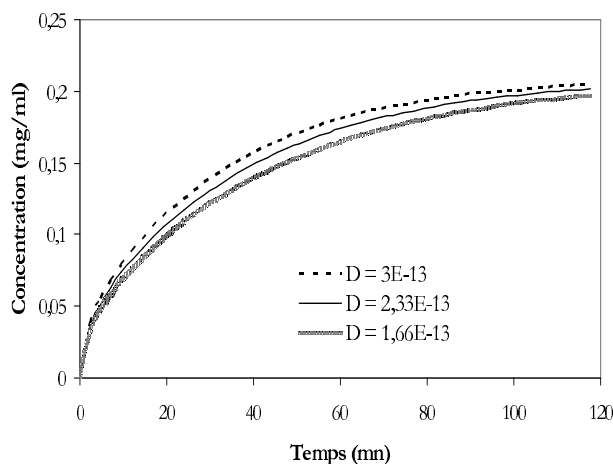


FIG. II.10 – Variation du coefficient de diffusion

On peut donc conclure qu'il n'est pas nécessaire d'exiger une trop grande précision sur la détermination du coefficient de diffusion. En outre, on constate d'après la figure II.10 que, d'un point de vue pratique, deux prélèvements permettent d'obtenir une bonne estimation de la cinétique. Les points essentiels à déterminer sont la concentration aux temps de 30 et 50 min, temps pour lesquels les écarts entre les différentes courbes sont les plus importants.

II.3.3 Essais de concentration

Bien souvent, dans les opérations d'extraction solide-liquide, les ratios L/S sont tels que le solvant n'est jamais saturé en soluté. Si l'on se préoccupe maintenant de développer des procédés plus économes en solvant, il peut s'avérer important de quantifier les limites de solubilité en soluté et donc de déterminer la concentration d'équilibre. Pour cela, nous avons opéré avec du solvant qui se concentre progressivement au fur et à mesure de contacts successifs avec des charges de plante fraîche. Nous avons recherché aussi à simuler ces essais de concentration du solvant.

II.3.3.1 Méthode opératoire

Les extractions ont lieu dans un réacteur batch de 2 L, avec un agitateur mécanique. Les batchs durent 1 h et sont effectués à température ambiante. Le solvant est un mélange méthanol/eau 90/10 v/v. On garde un ratio L/S de 10 afin de conserver une bonne agitation du milieu tout au long de l'essai car la viscosité de la solution augmente avec la charge en ballast. La séparation solide-liquide entre chaque batch se fait sur büchner sans filtre par gravitation. On n'utilise pas le vide afin de ne pas évaporer le méthanol. Après chaque séparation, un échantillon de liquide est prélevé puis analysé par dosage HPLC.

Lors du premier essai, les masses de solide sont préalablement pré-imprégnées par du solvant frais, le volume correspond à 1,5 fois la masse pesée. Au second essai, le solide est introduit sec dans le jus d'extraction, celui-ci diminue donc au cours du temps.

II.3.3.2 Résultats et commentaires

La figure II.11 représente la concentration des jus lors du premier essai. La droite correspond aux évolutions calculées à partir d'un bilan matière. Ce calcul ne tient pas compte de la saturation des jus et suppose que 70 % du soluté est récupéré à chaque batch. A partir d'une certaine concentration, le transfert du soluté est ralenti car le potentiel d'échange entre la particule solide et le solvant est plus faible qu'initialement.

Ces résultats montrent que la pré-imprégnation avec du solvant frais entraîne une stabilisation rapide de la concentration des jus empêchant d'atteindre la saturation de la solution. Le solvant frais ajouté au moment de l'imprégnation dilue la solution des jus. La quantité de soluté extraite permet juste de revenir à la concentration initiale. De plus ce lot de plante présente un potentiel plante anormalement bas. Il est de 850 mg/kg FV pour la vindoline alors que la moyenne est de 2000 mg/kg FV.

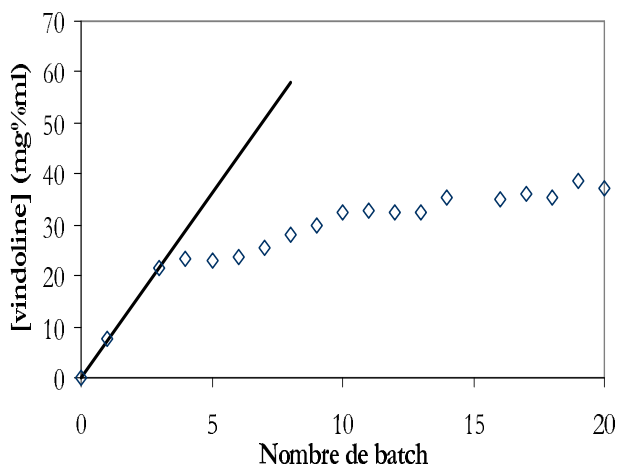


FIG. II.11 – Évolution de la teneur en soluté lors de la concentration avec pré-impregnation

Un second essai a donc été effectué sans ajout de solvant pour l'impregnation de la plante avant l'extraction. Le potentiel plante a été vérifié au préalable pour s'assurer d'être en présence d'un lot représentatif des lots couramment extraits. Il est de 2140 mg/kg FV pour la vindoline et de 810 mg/kg FV pour la catharanthine. Le pourcentage d'extraction au cours du premier batch, obtenu lors de la détermination du potentiel plante, est de 70 %.

L'évolution de la concentration en fonction du nombre de contacts est représentée sur la figure II.12. Les points sont les valeurs expérimentales obtenues par dosage HPLC. La droite représente toujours la concentration calculée à partir du bilan matière.

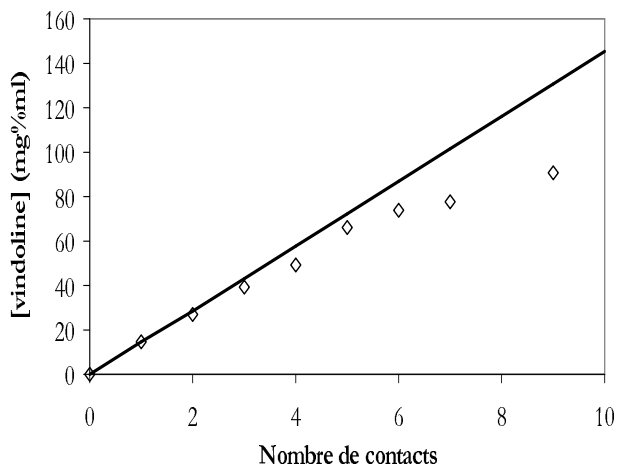


FIG. II.12 – Évolution de la teneur en soluté lors de la concentration sans pré-impregnation

On constate que les concentrations sont beaucoup plus importantes que celles obtenues précédemment. On atteint 90 mg%_{mL}. On constate qu'à partir du 6^{ème} batch les points expérimentaux se décrochent de la droite calculée, l'écart est déjà de 20 %. Les concentrations continuent tout de même à augmenter. On n'observe aucune stabilisation qui pourrait être synonyme de saturation

des jus.

Cette diminution de quantité extraite peut être reliée à la diminution du potentiel d'échange entre le solide et le jus. On calcule (Equ. II.3.1) qu'à l'équilibre entre le solide et le volume d'imprégnation avec du solvant frais, la concentration théorique maximale est de 143 mg%_{mL} pour la vindoline. A cette teneur le potentiel d'échange est nul entre le jus et de la plante fraîche. Au niveau du 5^{ème} batch, la concentration est de 66,5 mg%_{mL} pour la vindoline, soit pratiquement la moitié de la concentration théorique maximale.

$$C_{théo\ max} = \frac{PP}{V_{imp}} \quad (II.3.1)$$

Où :

$C_{théo\ max}$ – concentration théorique maximale (mg/L),

PP – potentiel plante (mg/kg),

V_{imp} – volume d'imprégnation (L/kg).

La figure II.13 représente l'évolution des pourcentages d'extraction en fonction de la concentration du jus normalisée par la concentration théorique maximale. Les pourcentages sont quasiment constants jusqu'à un point puis ils diminuent jusqu'à la concentration théorique maximale. Ils diminuent lorsque la concentration des jus atteint 40 à 50% de cette dernière. Cette chute d'extraction est donc bien liée à la concentration des jus et à la baisse du potentiel d'échange qui régit le transfert.

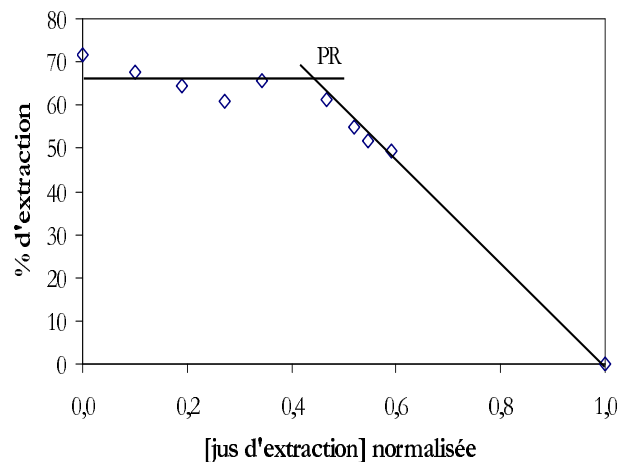


FIG. II.13 – Évolution du pourcentage d'extraction en fonction de la concentration des jus

Nous avons appelé cette cassure dans l'évolution du pourcentage : le point de rupture (PR). Il représente la concentration en soluté dans les jus à partir de laquelle l'extraction est ralentie.

II.3.3.3 Simulation

Pour modéliser la concentration des jus, on s'est appuyé sur le programme utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion. On l'a modifié de sorte à tenir compte de la considération suivante : le solvant pénètre dans la matrice végétale à la concentration du jus. De ce fait, le soluté passe en phase liquide seulement si la concentration est inférieure à une concentration d'équilibre. Pour celle-ci, on a choisi de tester la valeur de la concentration théorique maximale, soit 143 mg%_{mL}.

La seule variable entre deux simulations est la concentration initiale du solvant. On relève à 60 min la valeur de la concentration des jus et on l'introduit comme concentration initiale de la simulation suivante.

Les figures II.14(a) et II.14(b) comparent les points expérimentaux au modèle ainsi établi pour les deux essais. Le modèle décrit correctement la concentration successive des jus qu'il y ait ajout ou non de solvant frais à chaque batch. La concentration d'équilibre, à partir de laquelle l'extraction est ralentie, est la concentration théorique maximale. Cela signifie qu'il n'y a pas de problème de «saturation» au sens strict du terme.

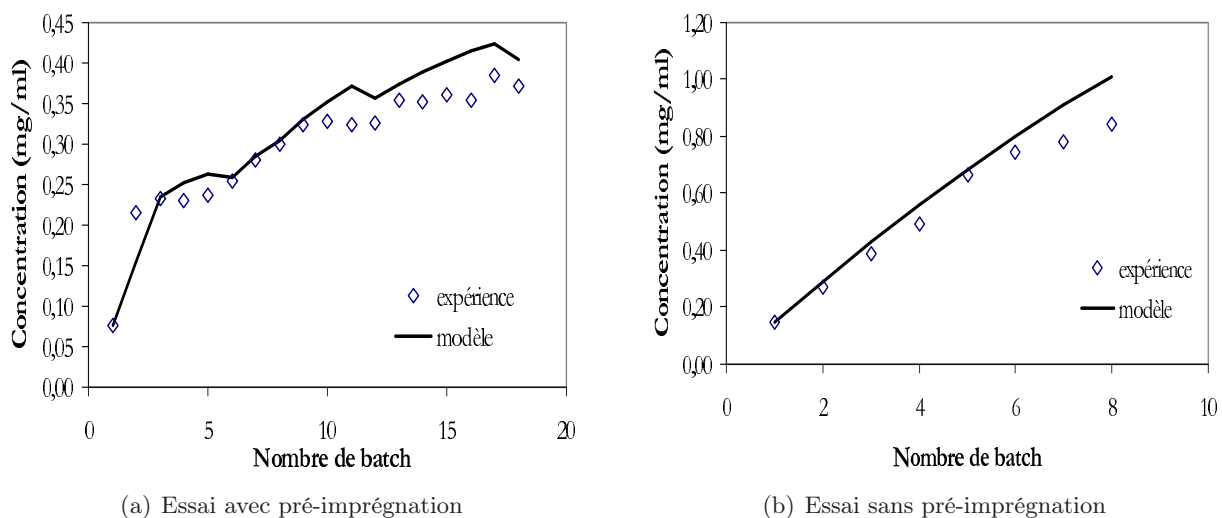


FIG. II.14 – Simulation des essais de concentration

Afin de mieux observer l'influence de la concentration sur l'extraction, on regarde l'évolution du pourcentage d'extraction (Fig. II.15). Les concentrations des jus ont été normalisées par rapport à la concentration limite. Le modèle corrobore correctement les points expérimentaux. On observe bien une diminution constante du pourcentage d'extraction. Mais elle ne devient significative qu'à partir de 45 % de la concentration limite.

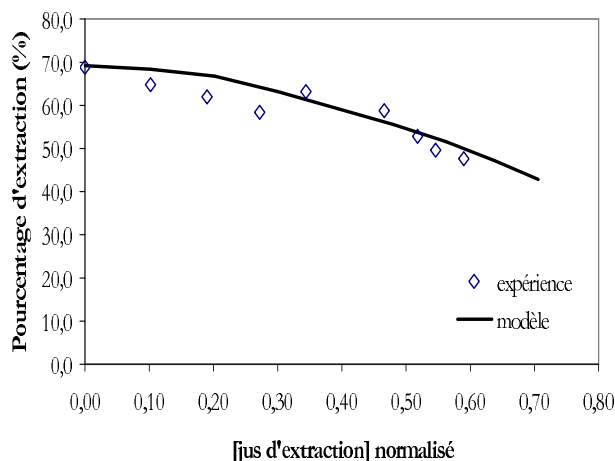


FIG. II.15 – Simulation du pourcentage d'extraction

Remarque

Le modèle est aussi efficace pour représenter le cas de la catharanthine. On observe le même comportement pour les deux solutés sur la figure II.16. La concentration de saturation utilisée pour la catharanthine est aussi sa concentration théorique maximale qui a été estimée à 54 mg%_{mL} (Equ. II.3.1).

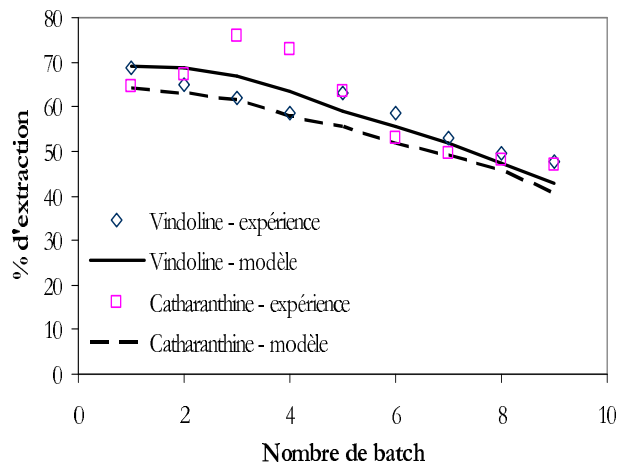


FIG. II.16 – Simulation du pourcentage d'extraction pour la catharanthine et la vindoline

On peut donc en conclure que l'extraction est ralentie à partir d'une concentration de 65 mg%_{mL} en vindoline et de 25 mg%_{mL} en catharanthine.

II.4 Synthèse

L'étude des relations solvant/substrat végétal a dégagé deux grandeurs utiles au dimensionnement du contacteur et à l'optimisation des conditions opératoires.

La cinétique d'extraction renseigne sur le temps de contact nécessaire à l'épuisement de la plante. Ainsi une fois celle-ci établie et compte tenu du pourcentage d'extraction recherché, on est à même de fixer le temps de séjour de la plante au sein de l'appareil.

L'étude de la concentration des jus met en évidence que le jus d'extraction est tout aussi efficace que du solvant frais jusqu'à des concentrations de 65 mg/mL en vindoline et 25 mg/mL en catharanthine. Il n'est donc pas nécessaire de mettre en place un contre-courant liquide en dessous de ces valeurs. Le débit liquide peut donc être réglé en tenant compte de cette donnée.

Un modèle mathématique basé sur la diffusion a été établi pour déterminer le coefficient de diffusion des solutés pour les feuilles de *Vinca*. Il permet également d'aller plus loin en prévoyant l'évolution des concentrations au cours de l'extraction. Il a mis en évidence le fait qu'il n'y a pas de «saturation» au sens strict du terme. La concentration limite à partir de laquelle le soluté ne passe plus en phase liquide n'est autre que celle correspondant à un potentiel d'échange nul.

Nous avons proposé d'estimer la concentration théorique maximale des jus à partir de simples données telles que le potentiel plante et le volume d'imprégnation, qui sont les caractéristiques propres au couple plante/solvant.

L'étape suivante est de vérifier la transposition de ces données au sein du contacteur continu. Pour cela, il faut d'abord étudier les relations matière - appareil pour déterminer les caractéristiques et les limites de celui-ci.

CHAPITRE III

RELATION MATIERE / APPAREIL

Une étude méthodologique sur les phénomènes de transfert globaux commence par la caractérisation globale des écoulements. Ils dépendent de la géométrie du contacteur, des caractéristiques chimiques et physico-chimiques des phases solide et liquide et des paramètres opératoires. Ils influencent le transfert à travers les notions de mélange, de temps de contact et/ou de séjour.

Le mode de transport par vis sans fin, que l'on va présenter ci-dessous, n'entraîne aucune action mécanique sur le solide. Il n'y a ni broyage ni compression de la plante le long de l'extracteur. Les propriétés du solide ne sont donc pas modifiées par le transport.

La littérature fait état de différents extracteurs de type convoyeur à vis [11] [45] [46], également à travers différents brevets [47] [48]. Tous, pratiquement, présentent un contact solide-liquide par immersion.

Dans ce troisième chapitre, l'extracteur continu [49] qui fait l'objet de notre étude est décrit dans un premier temps. Dans un second temps, son comportement hydrodynamique est analysé à travers une étude de distribution de temps de séjour et des essais de montée en charge. Ces derniers ont fait ressortir le besoin d'obtenir des temps caractéristiques de la percolation qui sera étudiée en fin de chapitre. Pour terminer, on a comparé les données relevées en réacteur batch à celles obtenues en contacteur continu.

III.1 Description de l'extracteur continu

L'unité d'extraction en continu est installée au sein de l'usine Plantes & Industrie de Pierre Fabre, à Gaillac. L'appareillage est communément appelé Vatron Mau, du nom du fabricant. Cette société construit divers types d'extracteurs et est surtout présente sur le marché de l'extraction à partir de fruits tels que la pomme et le raisin. Pour exemple, le brevet FR 2213342 [50] concerne le procédé de jus sucrés.

Il existe trois chaînes d'extraction Vatron Mau de différentes tailles sur le site de Gaillac. Le descriptif qui suit correspond à la chaîne utilisée pour nos essais, qui est la plus petite des trois. Le tableau III.1 résume les dimensions caractéristiques des trois chaînes d'extraction. L'EC801 est la chaîne industrielle (Fig. III.1), l'EC301 est également utilisée pour de petites campagnes. Tous les essais de ce chapitre en continu ont été réalisés sur l'EC302.



FIG. III.1 – Photographie du Vatron Mau - EC801

Le Vatron Mau est un contacteur qui fonctionne à contre-courant. Le contact solide-liquide est réalisé par percolation. La figure III.2 est un schéma du Vatron Mau (EC302). Les principaux organes de la chaîne sont :

- une vis sans fin,
- une auge perforée (média filtrant),
- des bacs de rétention avec pompe centrifuge,
- des buses de dispersion.

La vis sans fin (5) tourne dans un seul sens et permet de transporter le solide tout le long de l'appareil (de 1 à 4). Elle est inclinée de 3° par rapport à l'horizontale et mesure 8 m de long. Elle repose sur une auge, en forme de U, perforée de fentes de 10 mm sur 3 mm, qui laisse passer le solvant. La vis a un diamètre de 30 cm et un pas de vis de 20 cm. Elle est mise en mouvement par un moteur (6) externe qui contrôle sa vitesse de rotation entre 0,1 et 1 tour/min. Le temps de séjour du solide au sein de l'appareil est compris entre 40 min et 6 h 20 min selon la vitesse de rotation.

	EC801	EC302	EC301
Auge			
Diamètre (mm)	1200	300	400
Longueur (mm)	14000	8000	12000
Nombre d'étages	14	8	12
Descriptif du média-filtrant	profil triangulaire 3mm * 1mm // à l'axe	profil triangulaire 3mm * 1mm // à l'axe	fentes 1mm * 40mm // à l'axe
Vis			
Longueur (mm)	15000	9000	-
Diamètre axe (mm)	328.85	-	120
Diamètre externe (mm)	1200	298	380
Pas de vis (mm)	500	200	200
Vitesse de rotation à vide (tr/min)	0,1 - 1	0,1 - 1	-
Temps de séjour	5h40 - 0h33	6h20 - 0h40	-
Vitesse de rota. en charge (tr/min)	0,1 - 0,5	-	0,3 - 0,9
Temps de séjour	5h40 - 1h19	-	6h00 - 2h00
Bacs			
Nombre de bacs	14	9	13
Capacité des bacs (L)	≈ 116 (0) 200 - 220 (1-13) 335 (14)	≈ 33 (0) ≈ 67 (1 - 8)	≈ 45 (0) ≈ 92 (1 - 12)
Volume mort (L)	≈ 3300	≈ 500	≈ 1100
Pompes			
Type de pompe	centrifuge	centrifuge	centrifuge
Débit alimentation max. (m^3h^{-1})	15	23.2	≈ 15
Débit recirculation max. (m^3h^{-1})	17	10	≈ 15
Nature des variateurs de débit	potentiomètre	potentiomètre	vanne manuelle
Échangeurs			
Localisation des échangeurs	arrivée solvant étages 1, 3, 6, 10	arrivée solvant étages 1, 2 et 6	arrivée solvant
Alimentation échangeur	monofluide	monofluide	vapeur
Inertage			
	pression de N_2	non	balayage de N_2

TAB. III.1 – Spécificités et capacités des chaînes d'extraction

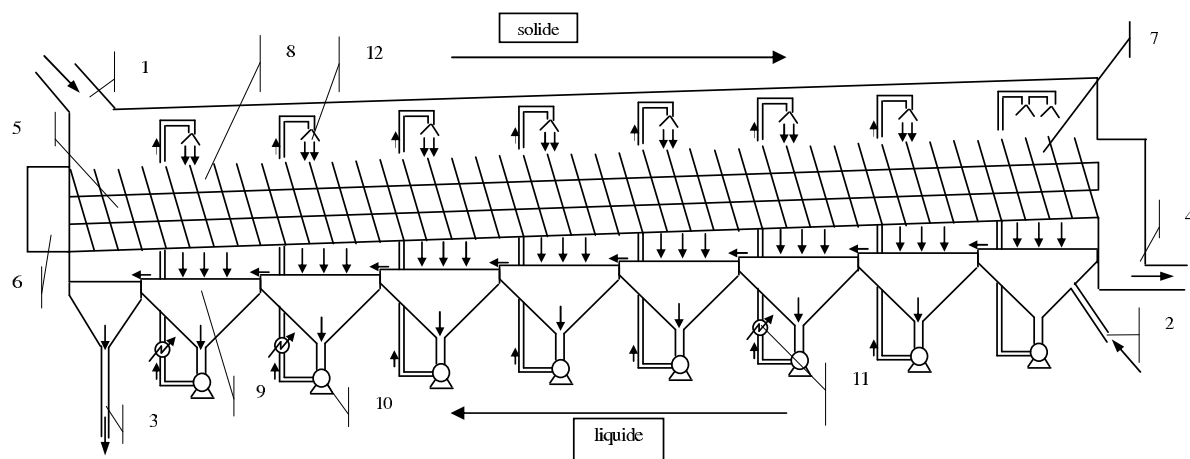


FIG. III.2 – Schéma du Vatron Mau (EC302) : (1) entrée plante, (2) entrée solvant, (3) sortie du soluté, (4) sortie des marcs, (5) vis, (6) moteur, (7) zone d'égouttage, (8) zone de percolation, (9) bac, (10) pompe, (11) échangeur de chaleur, (12) distributeur de solvant

Les plantes entrent par la section 1 en tête de vis. Sur l'EC302, l'alimentation en plante se fait manuellement, par contre sur les autres chaînes les ballots de plantes sont décompactés dans une trémie qui distribue la plante à l'entrée de la vis grâce à une succession de vis sans fin. Les marcs sortent en fin de chaîne (4) et sont dirigés vers des sècheurs qui permettent de récupérer une partie du solvant absorbé par la plante.

La chaîne est composée de plusieurs compartiments. Un compartiment correspond à un bac de rétention, une pompe centrifuge et à une buse de dispersion. Ils sont communément appelés «étages» mais ils ne correspondent pas aux étages réels d'extraction. Le bac de rétention (9), de 1 m de longueur et d'un volume moyen de 67 L, est disposé sous la vis pour récolter le solvant. Chacun est équipé d'une pompe centrifuge (10) de $10 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ maximum, qui assure la recirculation du solvant (8) en le renvoyant par dessus la plante à la verticale du bac en question à travers des buses de dispersion (12). Au fond de chaque bac, une vanne permet de prélever du jus pour analyse.

Le solvant pénètre directement en bout de chaîne dans le dernier bac (2). Il passe d'un bac à l'autre par surverse. La dernière section (7) est une zone d'égouttage, la pompe ne fonctionne pas afin de récupérer le maximum de solvant. Des capteurs de température et des échangeurs de chaleur à plaques (11) sont installés le long de l'extracteur, sur les étages numéros 1, 2 et 6. Le solvant sort en tête de chaîne (3) vers un réservoir de récupération. En production, après décantation, le fond du réservoir, riche en fines particules, est renvoyé sur le dernier étage. Le lit de marc joue le rôle de filtrat, ce qui permet d'éclaircir les jus avant qu'ils soient envoyés dans la suite du procédé.

Le Vatron Mau est une unité fermée. Il est possible de rendre inerte l'atmosphère avec de l'azote lorsqu'on utilise des solvants dont les vapeurs peuvent être explosives en présence d'oxygène. Des trappes vitrées sont disposées sur le dessus et les côtés permettant d'observer le procédé

et facilitent l'accès à la plante sur toute la longueur de l'extracteur permettant de prélever du marc.

III.2 Étude matière / appareil

Il ressort du Chapitre I que les types d'extracteurs sont très variés selon leur mode de fonctionnement (continu, discontinu), leur mode de mise en contact solide-liquide (immersion, percolation), leur mode de transport du solide (tapis roulant, vis, ...). Une étude générale de l'hydrodynamique des extracteurs n'est donc pas réalisable et se fait souvent au cas par cas.

Le fonctionnement même du Vatron Mau montre que le transport du solvant n'est pas limitant pour l'extraction. Pour la chaîne EC302, les pompes centrifuges assurent un débit maximal de $10 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ pour un bac de rétention de 67 L. Même en travaillant à 70% de la possibilité des pompes (réglage couramment utilisé en production), le temps de séjour du solvant dans les bacs est de 35 s. Sur l'EC801, il est de 1 min. Les débits de recirculation sont importants par rapport au temps de séjour de la plante sur l'étage. De plus, l'auge est perforée sur toute sa surface, ainsi si le lit de solide est compact le solvant peut toujours s'écouler par débordement du lit. Par contre, l'acheminement du solide a une part importante dans le bon déroulement du procédé. Les paragraphes suivants vont donc essentiellement traiter du phénomène de convoyage de la plante dans le contacteur.

III.2.1 Distribution des temps de séjour

La distribution des temps de séjour a été déterminée en utilisant des traceurs de plastique coloré. Ils n'altèrent ni le solvant ni la plante et n'ont aucune conséquence sur le cycle de traitement des déchets liquide et solide. La matière, le matériel et la méthode opératoire sont décrits dans une première partie. Les résultats sont analysés dans la seconde partie.

III.2.1.1 Matière, matériel et méthode opératoire

L'extraction est réalisée à partir de feuilles de *Catharanthus roseus*, lot MP0000. Elles sont issues de ballots de plantes décompactées à la main par un opérateur. La densité du lit de la plante décompactée est de $0,20 \text{ kg L}^{-1}$. Le substrat absorbe 1,5 fois son poids en volume de solvant. Le solvant est composé de 90% volumique de méthanol recyclé et de 10% volumique d'eau.

L'essai est réalisé sur la chaîne EC302. Les bacs de rétention sont remplis à ras bord avant le démarrage de l'installation. Le mode de fonctionnement est différent de celui habituellement utilisé en production. En effet l'alimentation en solvant s'effectue seulement sur le premier étage

afin de compenser l'adsorption de la plante. Il n'y a donc aucune sortie de solvant durant l'expérience. Les concentrations des bacs sont indépendantes les unes des autres car il n'y a pas de surverse. Le débit de plante est de 15 kg h^{-1} afin d'avoir le même taux de remplissage que dans la chaîne EC801 lors de la production. Le temps de séjour est de 2 h 30. La vitesse de rotation est de $0,23 \text{ tr min}^{-1}$. Les pompes de recirculation sont mises en fonctionnement lorsque la plante arrive sur l'étage correspondant. Les débits de recirculation sont de $7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Ils sont réglés de manière à ce que le solvant s'écoule dans son bac d'origine et non sur le précédent.

Pour des raisons pratiques, on n'a pu tester qu'une seule vitesse de rotation, qui est la valeur nominale. Elle correspond à la vitesse imposée sur la chaîne EC801 lors des campagnes de production.

Les traceurs sont introduits lors de la phase de démarrage au moment où la plante pénètre sur le deuxième étage. La progression des traceurs est suivie visuellement au cours du temps, ainsi que celle du front de plante. La distance couverte par l'avancée de la plante (d_{av}) est calculée en multipliant le temps (t) par le pas de vis (p) et la vitesse de rotation de la vis (N).

$$d_{av} = t \times p \times N \quad (\text{III.2.1})$$

III.2.1.2 Résultat

La figure III.3 illustre l'avancée du front de plante ainsi que celui des traceurs. La droite représente la distance calculée à partir de l'équation III.2.1.

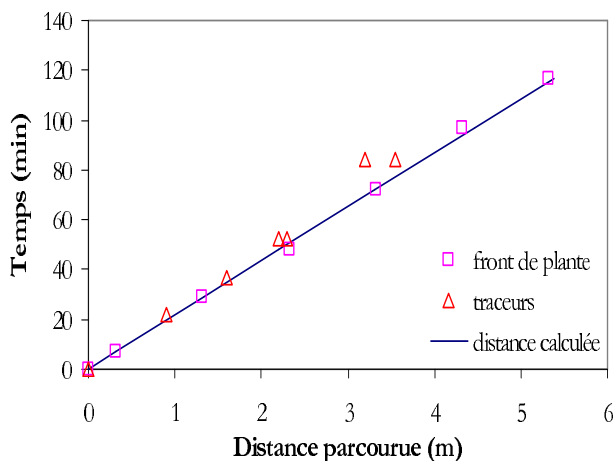


FIG. III.3 – Avancée de la plante et des traceurs

L'évolution du front de plante est parfaitement linéaire se calquant à celle calculée. Les traceurs introduits dans le solide suivent également cette évolution. D'après ces résultats, on peut considérer dans un premier temps que l'écoulement solide peut être assimilé à un écoulement piston. Il n'y a pas de mélange axial entre deux pas de vis successifs. Toutes les particules se déplacent à la même vitesse, imposée par la rotation de la vis. L'écoulement est unidirectionnel.

De ce fait, le temps passé dans le contacteur est lié à la distance parcourue dans celui-ci.

III.2.2 Limites de fonctionnement du Vatron Mau

Afin de tester les limites de fonctionnement du contacteur, des essais de montée en charge ont été réalisés. Le comportement de la plante le long de l'extracteur a été suivi visuellement et des prélèvements ont été effectués pour caractériser l'influence du chargement sur le processus d'extraction.

III.2.2.1 Matière, matériel et méthode opératoire

Les matières premières et le matériel sont identiques à ceux utilisés pour la distribution des temps de séjour. Le protocole opératoire reste inchangé. Deux essais à 15 kg h^{-1} ont été réalisés avec pour seule différence le débit de recirculation. Le troisième essai s'est effectué à 30 kg h^{-1} . Le débit de solvant a donc été modifié afin de compenser l'absorption de la plante. Les différentes conditions opératoires des essais réalisés sont décrites ci-dessous. Les densités indiquées sont celles des lits de particules non tassés.

Essai n° 1

- lot de plante MP0000, densité $0,20 \text{ kg L}^{-1}$;
- débit solide : 15 kg h^{-1} ;
- temps de séjour : 2 h 30 ;
- vitesse de rotation : $0,23 \text{ tr min}^{-1}$;
- débit de recirculation : $7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$.

Essai n° 2

- lot de plante MP3076, densité $0,17 \text{ kg L}^{-1}$;
- débit solide : 15 kg h^{-1} ;
- temps de séjour : 2 h 30 ;
- vitesse de rotation : $0,23 \text{ tr min}^{-1}$;
- débit de recirculation : $5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$.

Essai n° 3

- lot de plante MP3076, densité $0,17 \text{ kg L}^{-1}$;
- débit solide : 30 kg h^{-1} ;
- temps de séjour : 2 h 30 ;
- vitesse de rotation : $0,23 \text{ tr min}^{-1}$;
- débit de recirculation : $7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$.

Des prélèvements solide et liquide sont effectués au cours du temps. Ils permettent de suivre l'épuisement de la plante le long du contacteur et la saturation des jus au cours du temps. Les

échantillons liquides sont donc analysés par dosage HPLC et séchés par dessiccateur infra-rouge pour connaître les concentrations en vindoline, catharanthine et ES.

Les échantillons solides sont réextraits par trois batchs successifs de 1 h avec solvant frais, à température ambiante. Le protocole expérimental de réextraction des marcs est décrit en annexe III. L'ensemble des jus récoltés est par la suite analysé par dosage HPLC. On obtient ainsi la quantité résiduelle de soluté contenue dans la plante.

III.2.2.2 Observations visuelles de la montée en charge

L'essai n° 1 a été réalisé avec un lot plus dense que celui des essais n° 2 et n° 3. Le taux de remplissage sera donc différent même de celui obtenu à l'essai n° 2 bien qu'il ait le même débit solide. Les essais à 15 et 30 $kg h^{-1}$ ont été réalisés avec le même lot de plante. Les différences observées sont donc liées aux caractéristiques de l'appareil.

A 15 $kg h^{-1}$ lors de l'essai n° 1, l'auge est remplie au tiers. Un mouvement de mélange dans chaque pas de vis est induit par la poussée de celle-ci. Un petit monticule se forme d'un côté de la vis. De temps en temps, la plante passe au dessus de l'axe de la vis. Au passage sous une buse d'arrosage, la plante se trouve entraînée vers le fond de l'auge.

A 15 $kg h^{-1}$ lors de l'essai n° 2, la plante remplit à moitié l'auge. La plante moins dense forme de plus importants monticules, une partie du solide bascule par dessus l'axe plus régulièrement. La figure III.4 schématise le mouvement de la plante entre deux buses. Cela se déroule sur environ deux pas de vis, soit ≈ 400 mm ce qui correspond à ≈ 8 min.

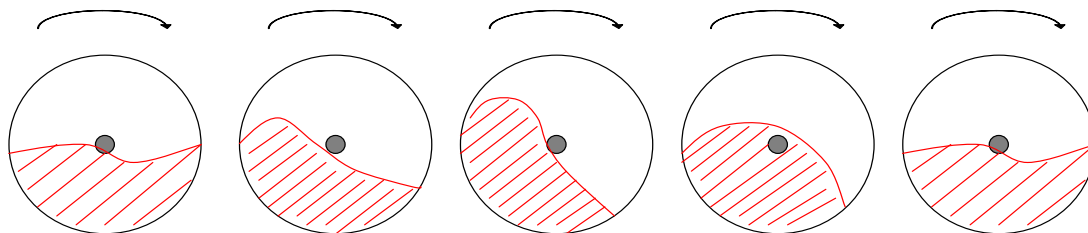


FIG. III.4 – Évolution de la plante en coupe transversale de la vis

A 30 $kg h^{-1}$, l'auge est entièrement remplie. L'ensemble de la plante avance comme un seul bloc d'un mouvement piston. Un lent mouvement de rotation de la plante persiste autour de l'axe de la vis. Par contre, au passage d'une buse, le faisceau liquide formé par le fort débit bloque l'avancée de la plante formant ainsi des bouchons. Ces accumulations de plantes grossissent avec le temps et se propagent suivant l'axe de la vis. On atteint la limite d'engorgement de la chaîne.

La zone d'imprégnation de la plante est également modifiée par le chargement de la chaîne. A 15 $kg h^{-1}$, la plante s'imprègne lors de son passage sous la première buse. Aucune baisse du

niveau du second bac de rétention n'est observée. Par contre à 30 kg h^{-1} , la chaîne est tellement remplie, que toute la plante n'a pas le temps de s'imbiber de solvant au premier contact. L'imprégnation se poursuit donc sur le deuxième étage. Le niveau du bac de rétention diminue et un réajustement en solvant est nécessaire au cours de la manipulation.

Ceci a une influence sur l'extraction du soluté. Comme toute la plante, dans un même pas de vis, n'est pas mise en contact en même temps avec le solvant, la cinétique d'extraction se trouve ralentie. Car les particules solides ne libèrent pas le soluté à partir du même temps t_0 .

Le chargement de la chaîne entraîne aussi une légère diminution de la vitesse de rotation de la vis (Fig. III.5). La vitesse de la vis est réglée à partir de l'intensité que l'opérateur impose au moteur. Le poids de la plante dans la chaîne entraîne une force sur le couple moteur qui induit une diminution de la vitesse. Ce ralentissement intervient après environ 2 h de fonctionnement. Il augmente donc le temps de séjour et peut donc aggraver le phénomène de formation de bouchons.

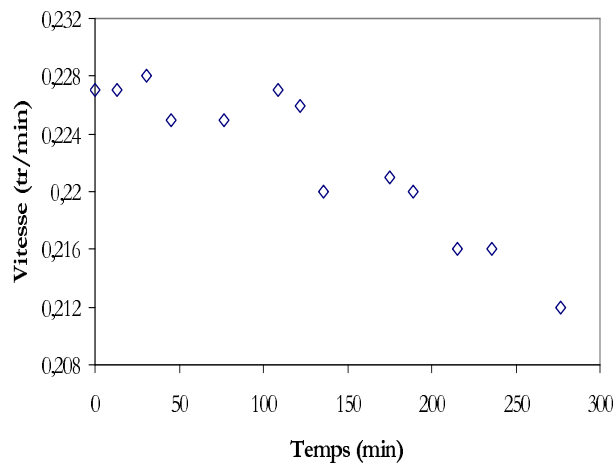


FIG. III.5 – Évolution de la vitesse de la vis - essai à 30 kg h^{-1}

III.2.2.3 Reproductibilité des essais

Les essais n° 1 et n° 2 ont été effectués avec le même débit de plante. On constate que le convoyage de la plante se passe pratiquement de la même manière. Mais la différence de densité des deux lots montre une fois de plus l'hétérogénéité du substrat végétal. Le volume exact de remplissage est donc différent d'un lot à l'autre, même dans des conditions d'extraction identiques.

Par contre, la réduction du débit de recirculation a entraîné une différence au niveau de l'extraction. Au bout de 2 h 30 d'extraction, sur l'étage 5 de l'EC302, les concentrations résiduelles dans les marcs sont plus basses dans l'essai n° 1 que dans le n° 2. Le tableau III.2 présente les pourcentages de soluté restant dans les marcs par rapport au potentiel plante des lots respectifs. Le débit de recirculation joue donc un rôle dans l'efficacité de l'extraction le long de l'extracteur.

Mais en fin de chaîne, la différences entre les concentrations résiduelles se réduisent.

Essai	Vindoline (%)	Catharanthine (%)
$n^{\circ}1$ - étage 5	8	11
$n^{\circ}2$ - étage 5	17	19
$n^{\circ}1$ - étage 7	5	7
$n^{\circ}2$ - étage 7	9	11

TAB. III.2 – Pourcentage de solutés restant dans le marc

III.2.2.4 Effets de la montée en charge

Nos commentaires se basent essentiellement sur les essais $n^{\circ}2$ et $n^{\circ}3$, puisqu'ils sont réalisés à partir du même lot de plante.

Concentration des jus

L'analyse des jus des différents bacs de rétention permet de suivre l'évolution des concentrations au cours du temps. Les figures III.6(a) et III.6(b) représentent respectivement celles obtenues lors des essais à 15 et 30 kg h^{-1} . On constate que les bacs se concentrent proportionnellement au temps d'extraction. L'évolution de la concentration du bac 1 est moins importante car il y a une alimentation régulière en solvant frais. Aucun effet de saturation des jus n'est observé. Même lors de l'essai à 30 kg h^{-1} où les plus fortes concentrations sont obtenues. La saturation entraînerait un ralentissement de l'augmentation des concentrations qui tendraient alors vers une valeur donnée, ce qui n'est pas le cas ici.

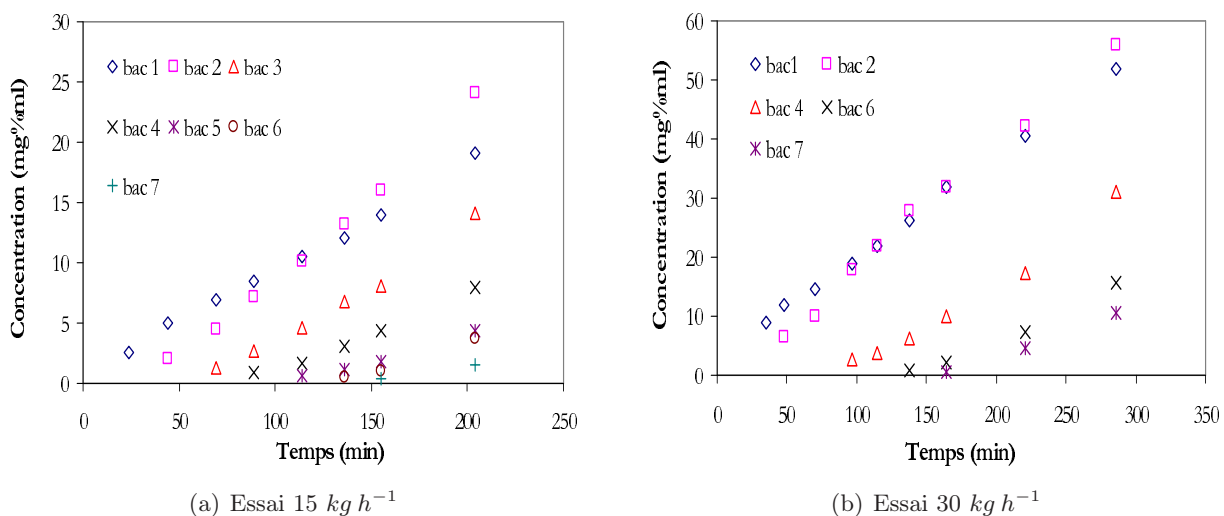


FIG. III.6 – Évolution des concentrations en soluté en fonction du temps d'extraction

Les courbes sont très légèrement incurvées comme si on extrayait de plus en plus de soluté alors que le concentration du jus augmente. Cela s'explique par la présence de pellets de plante dans l'alimentation. La plante arrive à l'usine sous forme de ballots de plantes très compactées pour minimiser le volume. Avant d'être envoyés dans les unités, ces ballots sont décompactés. Celui utilisé a été décompacté manuellement pas deux opérateurs différents et mis à disposition sous forme de sacs de 10 kg. Les derniers sacs de plantes engagés dans ces essais comprenaient des pellets, c'est à dire des paquets de plantes encore bien compactés. Leur présence a donc modifié le débit solide car la plante a été introduite par bécnet de 2,5 L toutes les 2 min pour l'essai à 15 kg h^{-1} et toute les minutes pour l'essai à 30 kg h^{-1} . On en conclut que le décompactage de la plante a une importance réelle au niveau de l'extraction.

Épuisement de la plante

Bien que les concentrations des jus augmentent, l'épuisement de la plante n'est pas modifié au cours du temps. Les figures III.7(a) et III.7(b) représentent les concentrations résiduelles des marcs le long de la chaîne à différents temps d'extraction pour les deux essais. Elles décroissent le long du Vatron Mau. Là non plus, aucun effet de saturation n'est clairement visible, puisque l'épuisement de la plante est similaire après 150 et 210 min d'extraction. De plus bien que la chaîne soit remplie lors du second essai, on constate qu'en fin d'extraction, la concentration résiduelle des marcs est équivalente à celle du premier essai.

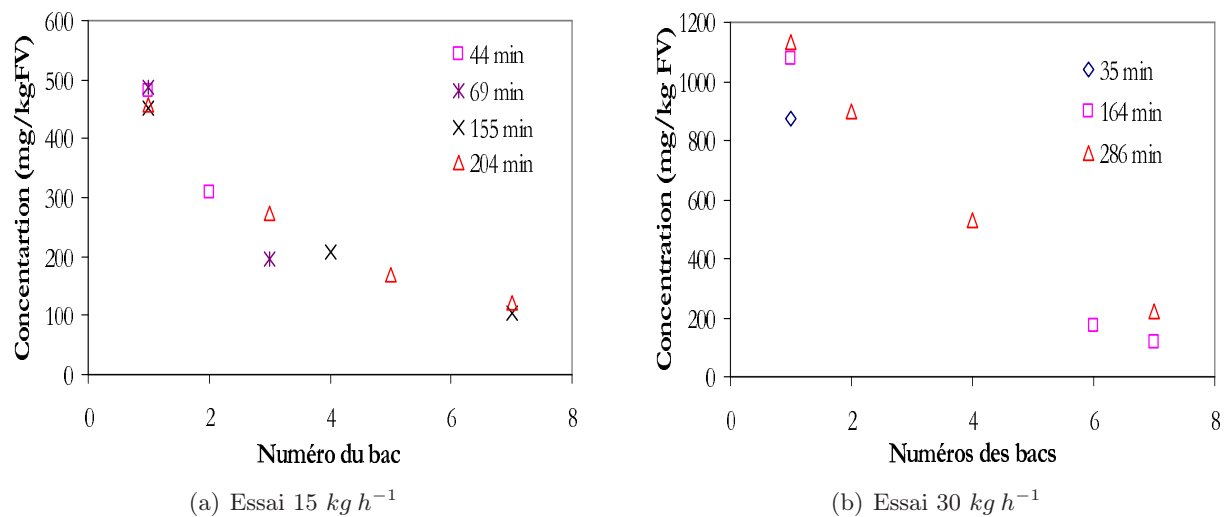


FIG. III.7 – Évolution des concentrations en soluté dans les marcs

Flux d'extraction

Le flux d'extraction cumulé est calculé sur les jus d'extraction. C'est le rapport de la différence de concentrations sur le temps en se référant au premier point obtenu ($\Delta \text{mg} / \Delta \text{min}$). Les figures III.8(a) et III.8(b) montrent ces flux pour les deux essais. Les flux augmentent pendant une

heure puis tendent à se stabiliser, et ceci dans chaque bac. L'établissement de l'état permanent est bien visible sur ces courbes. La mise en régime sur chaque bac dure 1 h avant d'obtenir un flux constant. Les flux sont deux fois plus grands dans le second essai car il y a deux fois plus de plante.

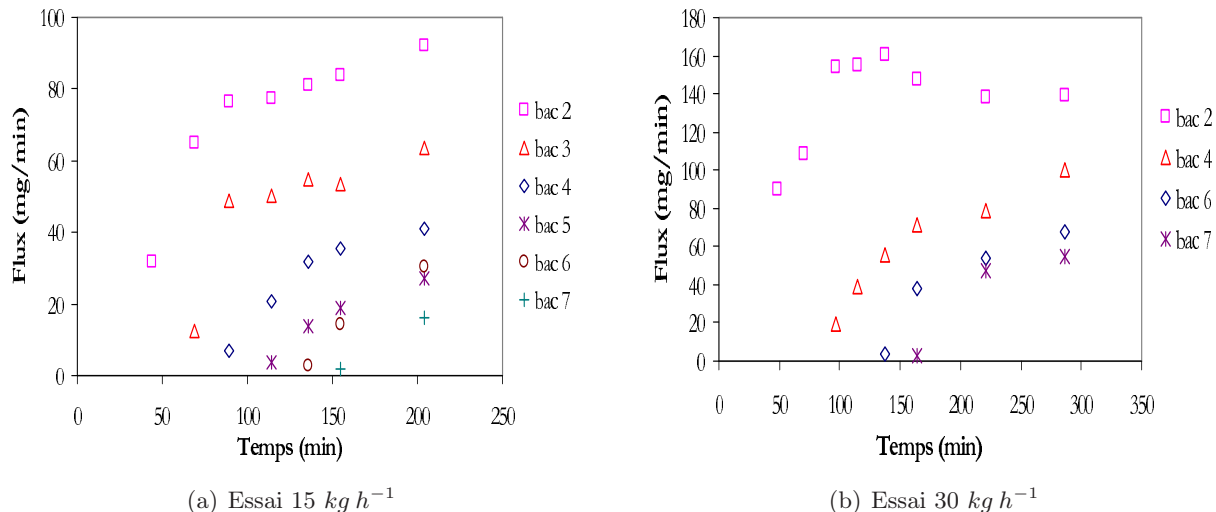


FIG. III.8 – Évolution des flux d'extraction en phase liquide

Dans le cas de l'extraction continue classique, on s'attendait plutôt à observer une diminution du flux lorsque la concentration des jus augmentent. C'est pourquoi, une étude sur la percolation a été menée au paragraphe III.2.3, afin de mieux appréhender cette «mise en régime».

Qualité d'extraction

La quantité d'extrait sec témoigne de la qualité d'extraction. Il est favorable pour l'isolement du soluté que le rapport soluté sur extractible soit le plus grand possible. Cela signifie que le soluté est extrait en grande quantité pour une quantité minimale de ballast.

Les figures III.9(a) et III.9(b) montrent l'évolution de ce rapport le long de la chaîne à différents temps d'extraction. Dans un même bac, le rapport est quasi-constant au cours du temps. Par contre, sur la longueur de la chaîne, on observe une première partie constante puis une chute du rapport. Cette cassure intervient plus tard dans le cas de l'essai en charge, cela est dû à un retard d'extraction engendré par un contact solide-liquide moins efficace et la présence de paquets de plante. La chute du rapport correspond à l'extraction des derniers milligrammes de soluté qui est plus lente. On peut donc soulever le problème de l'optimisation du temps de séjour. On peut se demander s'il est plus avantageux de récupérer les derniers milligrammes de soluté ou d'arrêter l'extraction avant afin de favoriser la séparation soluté / ballast.

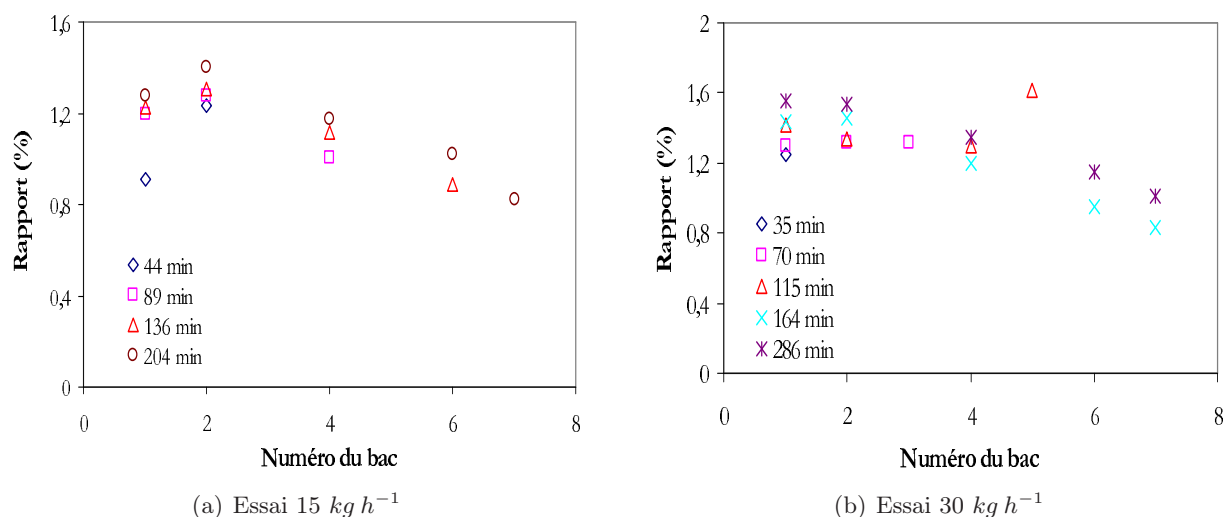


FIG. III.9 – Rapport soluté sur extractible

III.2.3 Essai de percolation sous pression

Lors des essais en charge, on a constaté que la présence de paquets de feuilles modifie l'extraction. L'objectif des essais de percolation est de déterminer des temps caractéristiques pour cette opération. Pour cela, on a compressé différentes quantités de plante afin d'obtenir un panel de densités de lit.

III.2.3.1 Matière, matériel et méthode opératoire

Les essais sont réalisés avec des feuilles de Vinca décompactées du lot MP7266. Le solvant est un mélange méthanol/eau (90/10 v/v).

Nous avons conçu un dispositif expérimental qui est constitué d'un bac de solvant, d'une pompe à membrane, d'une cellule de compression et d'un bac de récupération installé sur une balance. Il est représenté sur la figure III.10.



FIG. III.10 – Photographie du dispositif expérimental pour les essais de percolation

La cellule de compression (Fig. III.11) est un piston de 85 mm de diamètre interne, situé dans un long cylindre de 505 mm. La plante est introduite par le haut de la cellule. Une pression peut être appliquée à l'aide du piston et ainsi obtenir différentes densités. Sur le côté du cylindre cinq entrées de solvant sont possibles, espacées de 30 mm. La dernière entrée est située à 55 mm du fond de la cellule. Ainsi, l'alimentation en solvant est réglable selon la position du piston dans le cylindre. La sortie du solvant est sous la cellule. Le débit de solvant est réglé grâce à une pompe à diaphragme Dosapo Milton Roy (65 L h^{-1} maximum). Pendant l'expérience, la pression au niveau du solvant est relevée grâce à un manomètre (1-10 bar) placé en sortie de pompe. Le débit de solvant sortant est calculé par pesage (0-500 kg).

Le protocole est le suivant pour une masse donnée de plante :

- insertion de la plante dans la cellule ;
- mise en place du piston dans le cylindre ;
- installation de la cellule sous la presse ;
- mise en pression ;
- branchement du circuit de solvant ;
- mise en route du débit de solvant et début des relevés de pression et de débit sortant.

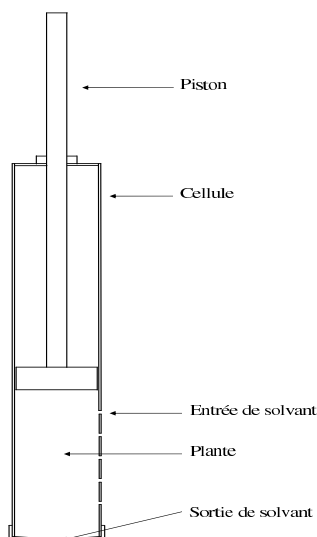


FIG. III.11 – Schéma de la cellule de compression

III.2.3.2 Résultats

La figure III.12 représente les résultats pour une masse de 400 g de feuilles de Vinca. Les densités de lit ont été choisies entre $0,371$ et $0,542 \text{ g cm}^{-3}$, sachant qu'un ballot de feuilles de Vinca a une densité de $0,3$ à $0,6 \text{ g cm}^{-3}$. Ainsi on se met dans les conditions où l'on avait des paquets de plante dans l'alimentation solide. La densité et l'état initial, plante sèche ou mouillée, varient.

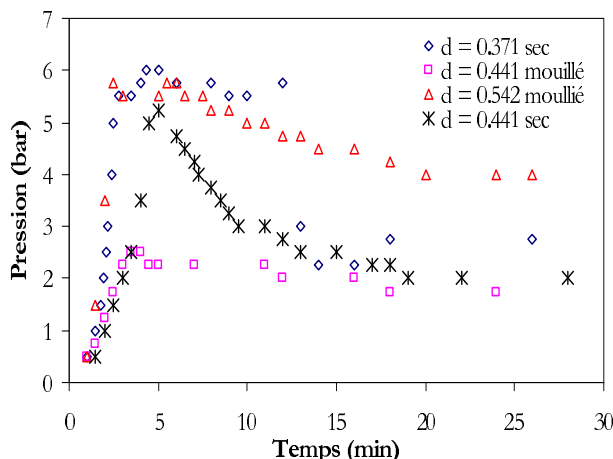


FIG. III.12 – Évolution de la pression à différentes densités

Dans chaque cas, la pression augmente jusqu'à ce que le solvant sorte de la cellule de compression. Le temps moyen de sortie est de 4 min. Lorsque la plante est sèche, la pression monte jusqu'à 6 bar, puis diminue pour tendre vers 2 bar. Cela est dû à l'absorption du solvant par la plante qui génère une résistance à l'écoulement. Pour l'essai à $d = 0,441 \text{ g cm}^{-3}$ avec la plante mouillée, cette montée en pression n'a pas lieu. L'essai à $d = 0,542 \text{ g cm}^{-3}$ avec la plante mouillée montre que la compression du lit ajoute une résistance à la percolation supplémentaire. La pression diminue plus lentement que dans les autres cas. Le régime permanent est atteint après 15 à 20 min dans tous les cas.

Les «mises en régime» observées peuvent être expliquées par cette résistance à la percolation. Celles-ci peuvent être dues à :

- un mauvais décompactage de la plante, les paquets ne s'imprègnent pas à la même vitesse que la plante délayée ;
- un tassage de la plante au passage sous la buse d'arrosage qui applique une pression sur le lit de solide.

Ces mises en régime seront seulement observées sur la chaîne EC302 car l'EC801 dispose d'un décompacteur intégré. De plus, le cheminement de la matière entre celui-ci et l'entrée de la vis permet de casser les derniers paquets de plante. De ce fait, le passage du réacteur batch à la chaîne EC801 sera donc beaucoup facile à réaliser que celui du batch à l'EC302.

III.3 Essais en continu

A partir des essais réalisés précédemment dans l'EC302, on a déterminé la cinétique d'extraction et suivi l'évolution de la concentration des jus. Des prélèvements ont également été effectués sur la chaîne EC801 afin de comparer son comportement à celui de l'EC302.

III.3.1 Étude cinétique sur l'EC302

III.3.1.1 Méthode

Le potentiel plante du lot utilisé a été évalué par six contacts d'un même échantillon de plante à chaque fois par du solvant frais. L'extraction dure 1 h et est réalisée à température ambiante. Le potentiel plante est de 1900 mg/kg de feuilles pour la vindoline. Dans l'extracteur continu, une fois que le solide commence à sortir de la chaîne, des prélèvements de marc sont effectués sur chaque étage à un temps donné. Ces échantillons sont séchés puis réextraits en réacteur batch afin d'obtenir la concentration résiduelle en vindoline. Par différence entre le potentiel plante et la concentration résiduelle, on obtient la quantité de soluté qui a été extraite à chaque étage. Comme l'écoulement est piston, on acquiert ainsi la cinétique d'extraction en fonction du temps.

III.3.1.2 Résultats et commentaires

Les cinétiques ont été déterminées pour les trois essais réalisés dans l'EC302, à 15 kg h^{-1} avec un débit de recirculation de $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (essai n° 1) et à 15 et 30 kg h^{-1} avec un débit de recirculation de $7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (essai n° 2 et n° 3 respectivement). La figure III.13 illustre celles-ci avec celle obtenue en réacteur batch. Elles ont été normalisées par le potentiel plante de leur lot respectif afin de faciliter leur comparaison.

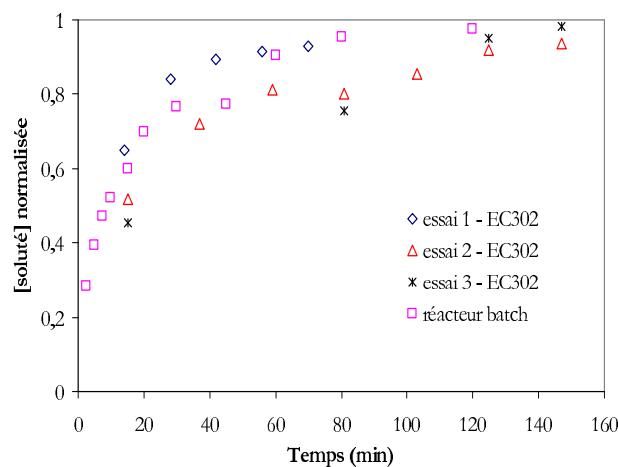


FIG. III.13 – Comparaison des cinétiques en extracteurs continu et discontinu

On constate que l'essai n° 1 a une cinétique similaire à celle acquise en réacteur batch. Pour les deux autres essais, on constate que leurs cinétiques sont en dessous des deux autres. Cela peut s'expliquer par une mauvaise extraction due à une baisse du débit de recirculation à 15 kg h^{-1} et une surcharge de plante à 30 kg h^{-1} . Mais en fin d'extracteur, la quantité de soluté extraite est sensiblement la même.

Même avec des conditions d'extraction relativement différentes, la cinétique batch représente correctement le transfert qui a lieu dans le Vatron Mau, ce résultat validant implicitement le

comportement piston de l'appareil.

III.3.2 Concentration des jus sur l'EC302

L'étude de la concentration des jus a montré qu'à partir de 65 mg%_{mL} de vindoline, l'extraction était ralentie de manière significative. Cette concentration n'a pas été atteinte lors de l'extraction avec 30 kg h⁻¹ même au bout de 4 h 45 d'extraction avec le même jus (Fig. III.6(b)). Au bout de ce temps, la concentration la plus importante se situe au niveau du deuxième bac et vaut 56 mg%_{mL}.

La figure III.14 représente différentes cinétiques relevées sur l'extracteur EC302 lors des essais n° 2 et n° 3 (soit à 15 et 30 kg h⁻¹) à différents temps de manipulation. Les formes pleines correspondent à l'essai à 15 kg h⁻¹, alors que les croix sont représentatives de l'essai à 30 kg h⁻¹. Les valeurs sont normées par rapport au potentiel plante. Le tableau III.3 rappelle les concentrations du deuxième bac du Vatron Mau pour chaque situation évoquée.

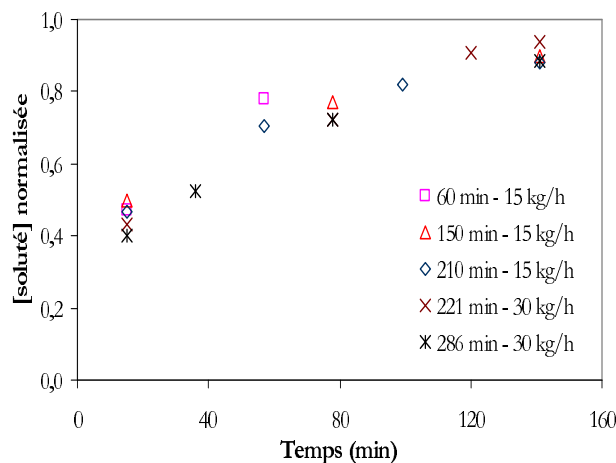


FIG. III.14 – Comparaison des cinétiques sur l'EC302 à différents temps d'extraction

Essai	Temps de manipulation	Concentration du 2 ^{ème} bac
15 kg h ⁻¹	60 min	5 mg% _{mL}
15 kg h ⁻¹	150 min	16 mg% _{mL}
15 kg h ⁻¹	210 min	24 mg% _{mL}
30 kg h ⁻¹	221 min	42 mg% _{mL}
30 kg h ⁻¹	286 min	56 mg% _{mL}

TAB. III.3 – Rappel des concentrations les plus grandes des différents essais

On constate que les cinétiques ne sont que très légèrement modifiées par l'augmentation de la concentration des bacs de solvant. Le point de rupture n'est donc toujours pas atteint après

4 h 45 d'extraction, même avec un volume de remplissage de l'auge maximal.

Dans ces conditions, on a estimé que la concentration du point de rupture serait atteinte dans le second bac au bout de 9 h 30 pour l'essai n° 2 à 15 kg h^{-1} et au bout de 5 h 30 pour l'essai n° 3 à 30 kg h^{-1} . On peut donc soulever la question du débit de solvant. Car pour ces essais, et contrairement à la pratique industrielle, nous rappelons que seul le premier bac est alimenté en solvant frais afin de compenser l'imprégnation de la plante. Une optimisation de la politique de gestion de solvant est donc envisageable.

III.3.3 Cinétique sur l'EC801

III.3.3.1 Méthode

Le protocole opératoire suivi pour déterminer le potentiel plante du lot utilisé est identique à celui appliqué au chapitre III.3.1.1. Le potentiel plante est de 1876 mg/kg de feuilles pour la vindoline.

Les prises d'échantillons ont été réalisées sur les étages 3 - 6 - 9 - 11 - 13 de la chaîne EC801 lors d'une campagne de production. La plante entre sur l'étage 1 et sort de l'extracteur à la fin de l'étage 14. Les conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- débit solide : 450 kg h^{-1} ,
- débit liquide : 2700 L h^{-1} ,
- temps de séjour : 2h30,
- enchaînement de charge de 20 T sans vider les bacs de rétention.

Les prélèvements liquide et solide sont effectués simultanément à la fin d'une charge de 20 T. Les marcs sont réextraits selon le protocole décrit en Annexe III. Les échantillons liquides sont analysés par dosage HPLC.

III.3.3.2 Résultats et commentaires

On connaît donc la teneur initiale du lot et la quantité résiduelle en vindoline sur chaque étage. Par soustraction entre ces deux valeurs, on calcule la quantité de soluté extraite tout le long de l'extracteur, ce qui est une cinétique d'extraction. La figure III.15 représente cette cinétique parmi celles obtenues sur l'EC302 et en batch déjà présentées à la figure III.14.

On constate que la cinétique relevée dans l'EC801 a le même profil que celles obtenues dans l'EC302 lors de l'essai n° 1 (15 kg h^{-1} ; débit de recirculation : $7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). L'extraction est relativement rapide puisqu'à partir de 70 min, soit l'étage 6 de l'EC801 dans les conditions d'utilisation, le soluté est pratiquement totalement extrait.

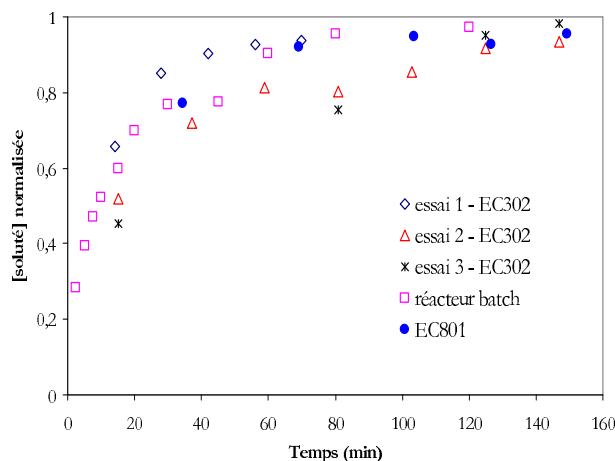


FIG. III.15 – Comparaison des cinétiques batch, EC302 et EC801

La figure III.16 représente les valeurs des concentrations des jus prélevés. Une charge de 20 T au moins a été extrait avant que les prélèvements soient effectués, ce qui représente une durée d'extraction de 4h30. On constate que les concentrations sont très faibles, seulement 27 mg⁰/ml dans le bac du 3^{ème} étage. Le point de rupture se situe encore très loin. Une modification du ratio L/S est donc envisageable.

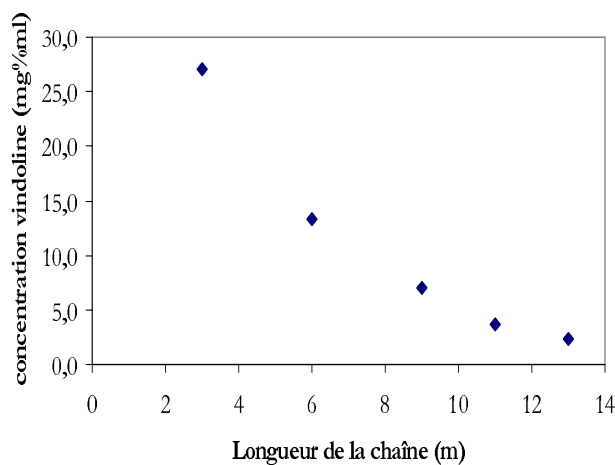


FIG. III.16 – Concentration des jus le long de l'EC801 à la fin d'une charge de 20 T

Les essais réalisés dans l'EC302 ont montré l'importance de l'étape de décompactage pouvant entraîner un phénomène limitant de pénétration dans les blocs de matière. Dans le cas d'un bon décompactage, les essais préliminaires pour l'extracteur EC801 peuvent donc être effectués de manière simple et rapide dans un réacteur batch.

III.4 Synthèse

L'étude de la distribution de séjour ainsi que les essais réalisés font ressortir que le transport à travers le Vatron Mau est de type piston. Cela veut dire qu'il y a une relation directe entre la longueur de la chaîne et le temps passé à l'intérieur de celle-ci.

Avant d'envisager une extraction dans le Vatron Mau, il faut se soucier de la compatibilité de la plante avec celui-ci :

- La taille des particules doit être suffisamment grande afin de limiter la quantité de fines qui passent à travers le média filtrant. Si une grosse quantité de fines passe, elles seront entraînées en grand nombre dans le bac de récupération du solvant en sortie du Vatron Mau. Elles peuvent également encrasser et éroder prématurément les pompes centrifuges.
- La plante doit pouvoir passer sous la buse d'imprégnation sans s'envoler ou former des blocs.
- La plante humide ne doit pas se coller à la vis de transport ou au média filtrant afin de conserver un transport de type piston.

Le contact solide-liquide se faisant par percolation, le problème du décompactage de la plante se pose alors. L'extraction se fait par contacts successifs tout au long de la chaîne à chaque passage sous une buse. Comme ceux-ci sont limités, il faut donc chercher à les optimiser. Cela peut passer par un système de décompactage plus sophistiqué que celui réalisé manuellement. Ce problème n'intervient pas sur la chaîne industrielle, EC801, puisque les ballots sont déchargés dans une trémie qui délivre la plante au Vatron Mau à travers une succession de vis sans fin qui terminent de délayer les mottes.

Les essais en charge ont mis à jour une limitation volumique. Lorsque l'auge est remplie, des bouchons se créent au niveau des buses. De plus, l'extraction de la plante est ralentie car le premier contact ne suffit pas à imprégner l'intégralité du solide. Ceci peut être amélioré par une modification des buses d'arrosage. Une rampe couvrant la largeur de l'auge assurerait une meilleure dispersion que le pommeau d'arrosage pour l'imprégnation par exemple. Une sortie par deux pommeaux au lieu d'un diminuerait la pression du faisceau liquide sur l'écoulement du solide.

La comparaison des données obtenues en réacteur batch à celles en contacteur continu (EC302 et EC801) montre que l'on peut s'appuyer sur des essais en réacteur batch pour l'industrialisation.

CHAPITRE IV

METHODOLOGIE ET VALIDATION

L'élaboration d'un cadre méthodologique sur le passage du discontinu au continu vise à donner des outils de mise en œuvre et d'optimisation du procédé d'extraction. Il regroupe un ensemble de gestes élémentaires à réaliser lors de l'arrivée d'un lot de plante, qu'elle soit connue ou non. Ces essais préliminaires sont essentiels car chaque couple solvant - plante est différent et nécessite des données spécifiques à l'extracteur utilisé.

L'étude des phénomènes de transport et de transfert de matière intervenant dans l'extraction permet de répondre à un ensemble d'interrogations très spécifiques à notre cas en utilisant le Vatron Mau, telles que :

- le taux de remplissage de l'auge ?
- le temps de séjour du solide ?
- la politique de gestion de solvant ?

La réponse à ces trois questions permet de fixer un rendement et une productivité.

Dans le Chapitre II, on a mis en évidence une chute d'extraction à partir d'une certaine concentration en soluté des jus, appelée point de rupture (PR). Cette donnée est importante pour l'élaboration des conditions opératoires. En effet, l'extraction solide - liquide est une opération où cinétique et équilibre ont la même importance lors de l'étape de conception. Il convient donc de trouver le chemin optimal entre des contraintes de productivité, d'épuisement de la plante et de concentration liquide.

Dans ce chapitre les différents paramètres influençant le PR sont étudiés. Dans un second temps, une méthodologie est établie à partir de l'exemple de l'extraction des feuilles de Vinca. Puis, cette méthodologie est appliquée à un autre cas : les racines de Vinca.

IV.1 Positionnement du problème

L'efficacité de l'extraction solide - liquide dépend du gradient de concentration entre la phase solide et le solvant mais également du temps de contact. Ces deux notions influencent la concentration finale du jus d'extraction et le flux. L'objectif est donc de trouver soit la concentration, soit le temps à partir duquel il faut renouveler ou diluer le solvant pour relancer l'extraction.

Pour cela, on travaille sur le flux et son évolution en fonction du temps et de la concentration des jus. En effet, le flux est caractéristique de la vitesse d'extraction et du potentiel d'échange entre les phases solide et liquide. On recherche donc tout ce qui va influencer son évolution, et particulièrement celle du PR, qui caractérise un net ralentissement de l'extraction. Cette étude a été menée en réacteur batch avec un ratio L/S = 10 vol. Mais les conditions sont différentes dans le Vatron Mau. Une étude plus approfondie de cette notion est donc nécessaire afin de mieux caractériser le processus d'extraction qui a lieu dans la chaîne.

Les paramètres intrinsèques de la plante pouvant influencer le flux sont :

- le potentiel plante ;
- le coefficient de diffusion ;
- le volume d'imprégnation.

Des conditions opératoires peuvent aussi entrer en compte, telles que :

- le ratio L/S ;
- le temps de contact.

IV.1.1 Potentiel plante

Le potentiel plante intervient dans la détermination de la cinétique d'extraction. Il en découle directement la détermination de la concentration théorique maximale, qui est également utilisée dans la simulation de la cinétique. On a vu au Chapitre II que la concentration limite de relargage du soluté correspond à cette concentration théorique maximale. Rappelons que c'est le rapport du potentiel plante sur le volume d'imprégnation (Equ. IV.1.1). Elle correspond à un potentiel d'échange nul entre du solide frais et son volume d'imprégnation.

$$C_{théo\ max} = \frac{PP}{V_{imp}} \quad (IV.1.1)$$

Où :

$C_{théo\ max}$ - concentration théorique maximale (mg/L),

PP - potentiel plante (mg/kg),

V_{imp} - volume d'imprégnation (L/kg).

Pour déterminer l'influence du potentiel plante sur le flux d'extraction, on a utilisé le modèle présenté au Chapitre I. Les conditions de simulation sont les suivantes :

- coefficient de diffusion : $2,50 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$;
- volume d'imprégnation : 1,5 vol. ;
- ratio L/S = 10 vol.

Seules la valeur du potentiel plante et donc de la limite de concentration changent.

Les trois potentiels plantes testés sont : 0,1 g/kg, 6 g/kg et 50 g/kg. Les trois courbes cinétiques respectives sont présentées sur la figure IV.1(a). La figure IV.1(b) représente les cinétiques normalisées par rapport à leur concentration à temps infini respective. On observe trois courbes totalement similaires. Cela est attendu car si l'on normalise les données de simulation par rapport au potentiel plante, on obtient les mêmes conditions pour chaque cas d'autant que le coefficient de diffusion est le même dans les 3 cas. Il n'y a donc pas d'influence sur la cinétique et par conséquent sur la valeur de PR.

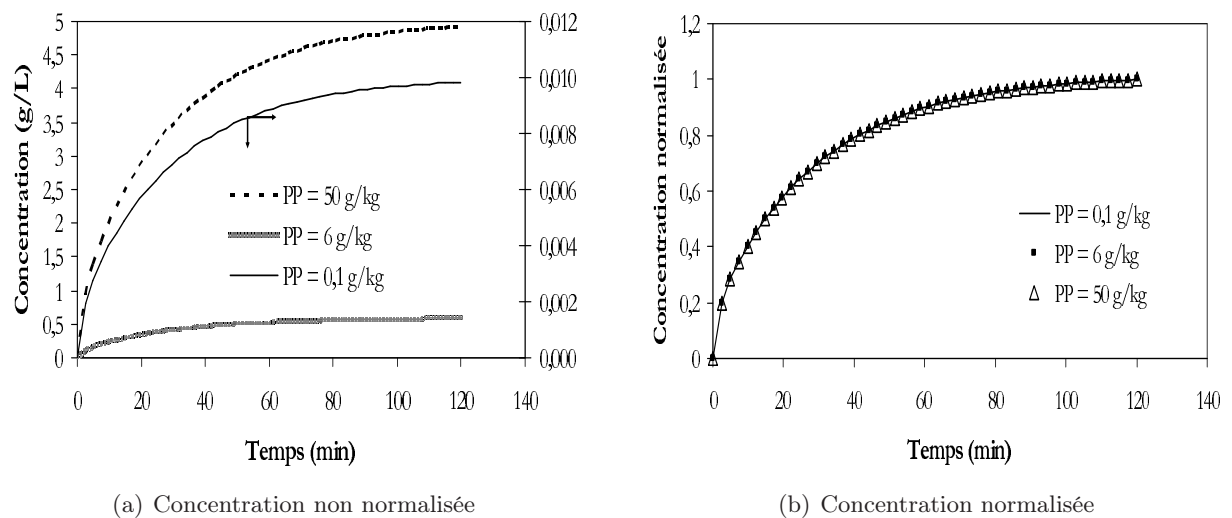


FIG. IV.1 – Cinétiques d'extraction pour différents potentiels plantes

La variation du potentiel plante selon les lots, pour une même plante, n'a alors aucune répercussion sur l'extraction proprement dite. On peut donc s'appuyer sur une valeur moyenne du potentiel plante dans la suite de la méthodologie.

IV.1.2 Coefficient de diffusion

La valeur du coefficient de diffusion a évidemment une influence sur l'allure de la courbe cinétique. Ceci est clairement démontré sur la figure IV.2, établie avec des conditions identiques :

- PP = 1 g/kg,
- ratio L/S = 10 vol.,
- $V_{imp} = 1,5$ vol.

seul D_{eff} varie pour ce test de simulation. Plus il est grand, plus la cinétique est naturellement rapide.

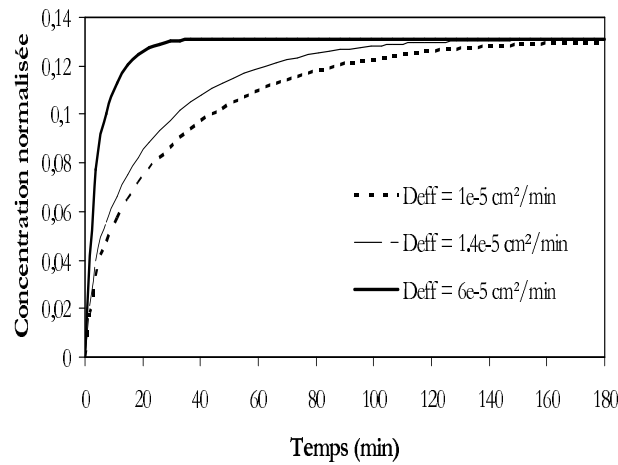


FIG. IV.2 – Cinétiques d'extraction pour différents coefficients de diffusion

Le point de rupture a été déterminé pour trois coefficients de diffusion différents : $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ et $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$; toutes les autres données étaient identiques. Les relevés de concentration sont effectués à 60 min.

La figure IV.3 représente l'évolution du pourcentage d'extraction, normalisé par rapport à la valeur initiale, en fonction de la teneur des jus normalisée par la concentration limite. On constate un léger décalage du point de rupture vers de plus hautes concentrations, avec l'augmentation de D_{eff} .

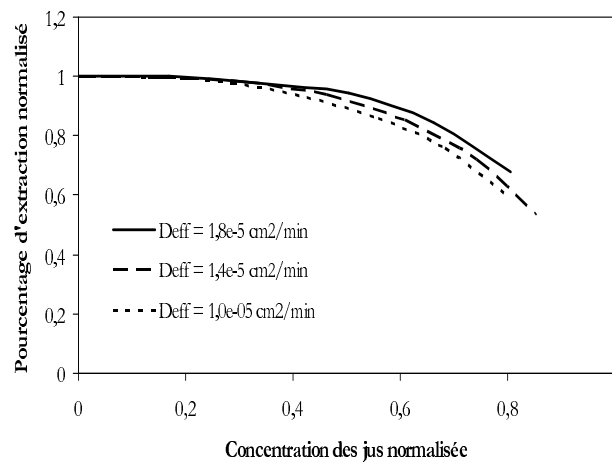


FIG. IV.3 – Évolution de la concentration des jus pour différents D_{eff}

En effet, l'augmentation du coefficient de diffusion a une influence sur la teneur en soluté de la couche externe du solide. A la limite, lorsque D_{eff} est infini, le solide est homogène en concentration (pas d'évolution de la concentration en fonction de x). Un D_{eff} plus faible signifie donc forcément que le gradient externe est plus faible. Donc plus D_{eff} sera élevé, plus le gradient de concentration entre la couche externe du solide et le liquide sera important et donc le PR apparaîtra à de plus hautes concentrations.

IV.1.3 Volume d'imprégnation

Pour tester l'influence du volume d'imprégnation, on a effectué différentes simulations avec :

- le même potentiel plante : 1 g/kg,
- le même coefficient de diffusion : $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$,
- le même ratio L/S : 10 vol.,
- trois volumes d'imprégnation différents : 0,5 , 1,5 et 5 L/kg,
- la concentration théorique maximale correspondante à V_{imp} selon l'équation IV.1.1.

La figure IV.4 montre l'évolution du pourcentage d'extraction, normalisé par rapport au premier point, en fonction de la concentration des jus normalisée par rapport à la concentration limite. Les trois courbes sont identiques. Le volume d'imprégnation n'a donc pas d'impact sur la valeur de PR.

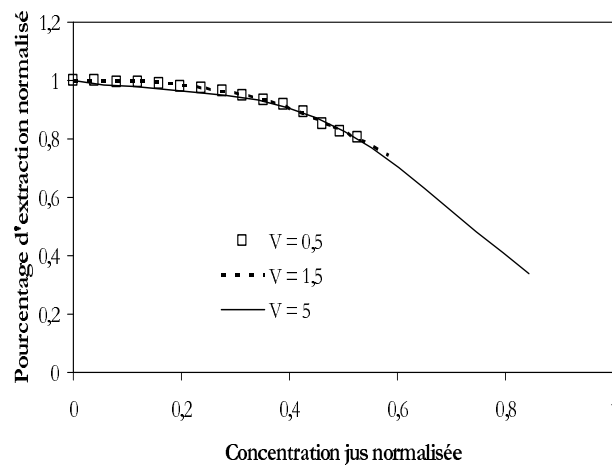


FIG. IV.4 – Évolution du pourcentage d'extraction pour différents volumes d'imprégnation

Comme la concentration théorique maximale est modifiée par le volume d'imprégnation, dans chaque cas la concentration limite de relargage du soluté correspond bien à un potentiel d'échange nul entre le liquide absorbé et la matrice solide. En conséquence, le fait que la plante s'imbibe peu ou beaucoup en solvant n'a pas d'influence sur le flux d'extraction.

IV.1.4 Ratio L/S

L'évolution du pourcentage d'extraction pour différents ratios L/S a été relevée pour les conditions suivantes :

- coefficient de diffusion : $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$,
- potentiel plante : 1 g/kg,
- volume d'imprégnation : 1,5 vol.,
- temps de contact : 60 min.

La figure IV.5 représente l'évolution du pourcentage d'extraction, normalisé par rapport au premier point, en fonction de la concentration initiale des jus. Les différents ratios L/S étudiés sont 3, 7, 10 et 13 vol.

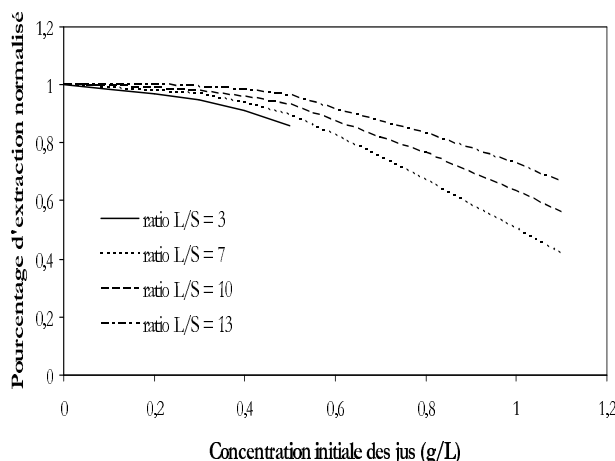


FIG. IV.5 – Évolution du pourcentage d'extraction pour différents ratios L/S

On constate que plus le ratio L/S augmente, plus la valeur de PR est importante. Cela est dû à l'effet de dilution qui a lieu pour les grands ratios L/S. Pour la même quantité extraite du solide, la concentration du jus sera beaucoup moins grande avec un ratio de 13 vol. que de 3 vol. Et donc le gradient de concentration entre la couche externe du solide et le liquide chute beaucoup moins rapidement.

IV.1.5 Temps de contact

Le temps de contact va aussi avoir un impact puisque le flux moyen n'est pas identique au début et à la fin de la cinétique. La figure IV.6 illustre son effet pour un ratio L/S = 10 vol., pour des temps allant de 6 min à 180 min.

On constate que pour des temps de 30 à 180 min, une rupture nette du pourcentage d'extraction est visible. Par contre, en dessous de 30 min, le flux diminue dès que les jus commencent à se concentrer. La valeur de PR augmente avec le temps de contact.

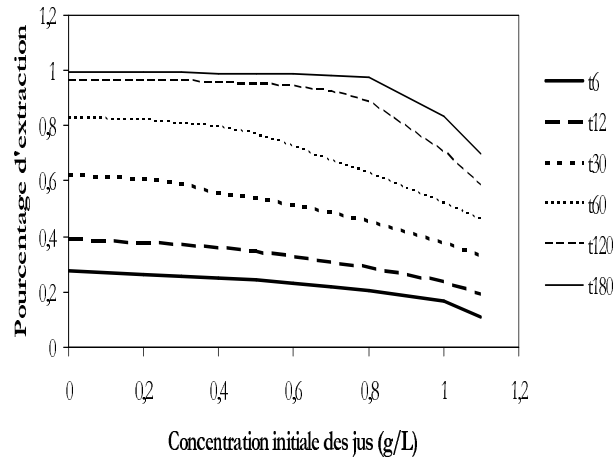


FIG. IV.6 – Évolution du pourcentage d'extraction pour un ratio $L/S = 10$ vol.

Cette tendance est identique pour les autres ratios L/S , mais la valeur de PR tend à diminuer avec celle du ratio. La figure IV.7 représente le pourcentage d'extraction à différents temps pour un ratio de 3 vol. Même avec des temps de contact assez longs, il n'y a pas de point de rupture bien marqué. Dès que la concentration augmente, on perd en extraction.

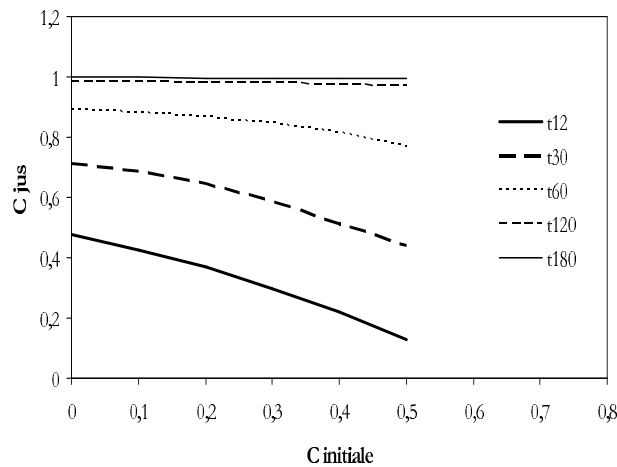


FIG. IV.7 – Évolution du pourcentage d'extraction pour un ratio $L/S = 3$ vol.

A faible temps de contact, le flux dépend principalement du temps et cela de manière pratiquement linéaire. Ainsi pour repousser la perte d'extraction, il faut travailler soit avec de forts ratios L/S soit avec des temps de contact suffisamment longs. Ces deux dernières notions, le ratio L/S et le temps de contact, sont importantes pour l'optimisation du Vatron Mau. Car contrairement au batch, le ratio se situe entre 3 et 5 vol. et le temps de séjour sur un étage est de l'ordre de quelques minutes.

IV.1.6 Conclusion

Le tableau IV.1 récapitule les différentes influences sur la valeur du point de rupture.

Paramètres	Valeur de PR
PP ↗	=
D_{eff} ↗	↗
V_{imp} ↗	=
ratio L/S ↗	↗
temps de contact ↗	↗

TAB. IV.1 – Récapitulatif des influences sur la valeur de PR

En pratique, pour une plante donnée les conditions opératoires restent inchangées quels que soient les lots qui passent sur la chaîne. Le coefficient de diffusion qui dépend de la structure de la matière et le volume d'imprégnation ne varient a priori pas d'un lot à l'autre et le potentiel plante n'a pas d'influence sur la valeur du point de rupture.

Par contre, quelque soit le contacteur utilisé, le ratio L/S et le temps de contact ont une incidence sur le PR. La figure IV.8 représente les PR selon le ratio L/S et le temps de contact. En abscisse, la valeur de 1 est obtenue pour un temps de contact, avec du solide frais, correspondant à 100% de l'épuisement de la plante en batch ; à 0,5, c'est le temps nécessaire pour extraire seulement la moitié de la quantité totale de soluté. Les courbes symbolisent les tendances d'évolution des PR selon le ratio L/S. Le PR augmente bien avec le temps de contact et le ratio L/S.

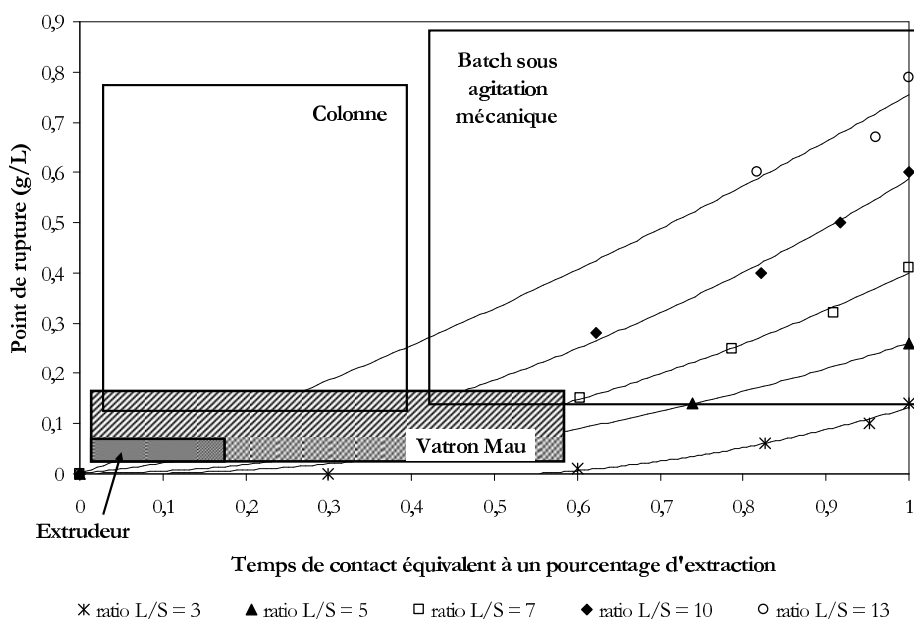


FIG. IV.8 – Évolution du PR selon le ratio L/S et le temps de contact

Les domaines d'exploitation du Vatron Mau comme de l'extrudeur se situent plutôt dans la première partie du graphique. Le ratio L/S entre le solide sur un étage et le volume du bac de rétention est compris entre 3 et 5 vol. et le temps de contact est de 5 à 10 min selon le temps de séjour du solide. Par contre, le réacteur batch comme les colonnes d'extraction se situent ailleurs sur ce graphique, dans des domaines où les ratios L/S et le temps de contact sont plus importants.

La figure IV.8 peut donc être une aide au choix de la technologie à mettre en œuvre suivant le système plante/solvant auquel on a à faire.

IV.2 Méthodologie

La méthodologie se base essentiellement sur les observations effectuées sur le Vatron Mau pour les phénomènes de transport et sur les essais réalisés en batch pour les phénomènes de transfert de matière. La figure IV.2 illustre le cheminement de celle-ci suivant les différents cas rencontrés : nouvelle plante ou nouveau lot.

IV.2.1 Paramètres opératoires

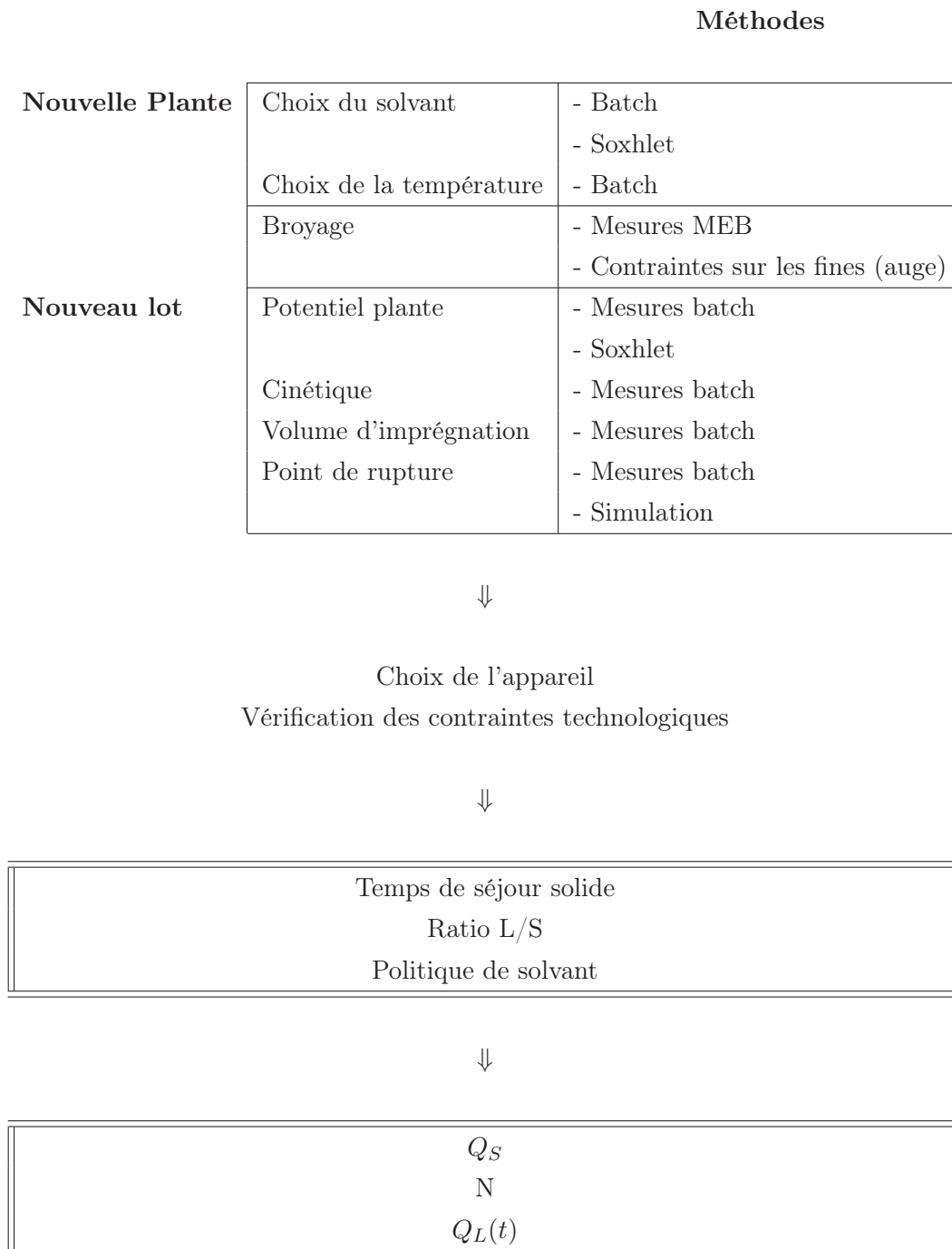
Avant d'extraire les solutés sur la chaîne continue, une série de tests doit être réalisée en réacteur batch. Pour cette première phase, on a besoin de connaître :

- la composition du solvant,
- la température d'extraction,
- le ratio L/S.

Dans le cas d'une plante non connue, cette phase permet également d'ajuster la composition du solvant et la température opératoire afin d'obtenir le meilleur rendement possible. Ces deux données seront par la suite conservées telles quelles. Le ratio L/S utilisé en réacteur batch doit essentiellement permettre d'obtenir une bonne agitation au sein du réacteur une fois la plante imprégnée. Celui-ci sera réévalué dans la suite du procédé.

Dans la seconde phase, le procédé d'extraction au sein du Vatron Mau nécessite la détermination d'autres paramètres opératoires, tels que :

- le temps de séjour du solide, c'est à dire la vitesse de rotation de la vis,
- le débit solide,
- le débit liquide, c'est à dire le ratio L/S,
- le débit de recirculation au niveau des bacs.



TAB. IV.2 – Schéma descriptif de la méthodologie

IV.2.2 Protocole opératoire

Une fois que la composition du solvant et que la température sont fixées, on peut effectuer les tests préliminaires.

IV.2.2.1 Tailles des particules

Si la plante à extraire a une structure facilement friable ou souple comme des feuilles, elle peut être envoyée dans l'extracteur sans être broyée. Par contre pour des structures plus dures comme les racines, les écorces, un broyage grossier peut s'avérer nécessaire afin d'obtenir une granulométrie moyenne d'environ 3 mm. C'est la largeur des fentes de l'auge. Ainsi la plante peut être transportée sans difficulté jusqu'à l'entrée de la vis et sans détérioration des différentes vanes à traverser. Puis à l'intérieur du Vatron Mau, la quantité de fines entraînée par le solvant sera minimale.

APPLICATION AUX FEUILLES DE VINCA

Les feuilles de Vinca n'ont pas besoin d'être broyées. Cela implique un gain de temps, de main d'œuvre et des économies d'énergie. Par contre, il faut bien les décompacter.

IV.2.2.2 Volume d'imprégnation

Le volume d'imprégnation de la plante est important car il intervient dans plusieurs calculs tout au long de la méthodologie. Il représente la quantité de solvant (L) qu'absorbe une masse donnée de plante (kg). Il est donc exprimé en litre de solvant par kilogramme de plante.

Il peut être obtenu par différents essais de mise en contact d'une masse donnée de plante avec le solvant d'extraction. Après séparation par gravitation, le volume de liquide ainsi récupéré est mesuré. Par comparaison avec le volume initial, le volume d'imprégnation est déterminé.

Ces essais peuvent mettre en évidence un effet de gonflement de la plante. Cette donnée intervient alors dans la considération du taux de remplissage de la chaîne.

Le volume d'imprégnation permet de déterminer également la concentration théorique maximale. Celle-ci étant obtenue à l'équilibre entre du solide frais et la seule quantité de solvant qui a pénétré dans la matrice. Cette concentration est nécessaire au modèle établi pour l'estimation de la saturation des jus.

APPLICATION AUX FEUILLES DE VINCA

Le calcul du volume d'imprégnation a été effectué sur des essais réalisés en réacteur batch. Le volume initial de solvant est de 350 mL pour l'extraction de 50 g de feuilles de Vinca. Après un contact de 1 h en réacteur batch agité, le volume de jus récupéré est de : 276 mL, 285 mL et 268 mL pour trois essais pris au hasard. On obtient 1,5 litres de solvant absorbés par kilogramme de plante.

IV.2.2.3 Potentiel plante

Le potentiel plante peut être obtenu par extraction soit en Soxhlet soit grâce à une succession de contacts en réacteur batch. Il donne la quantité en soluté extractible comprise dans le solide. Il varie d'un lot à l'autre pour une même plante. Il faut donc déterminer un potentiel plante moyen pour une espèce donnée.

APPLICATION AUX FEUILLES DE VINCA

Le potentiel plante de la vindoline est de 2100 mg/kg. La concentration théorique maximale est alors de 140 mg/mL.

IV.2.2.4 Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction est réalisable en réacteur batch dans les conditions précédemment déterminées du point de vue solvant et température opératoire. Des prélèvements sont à effectuer au cours du temps, sur une durée d'environ 3 h. Les prises d'échantillons peuvent être espacées, soit un prélèvement environ toutes les 20 min.

La cinétique ainsi obtenue est représentative de l'extraction qui a lieu dans le Vatron Mau. On peut donc arrêter le temps de séjour de la plante dans le contacteur continu à partir de celle-ci. Ce temps de séjour, combiné au taux de remplissage, va impliquer le débit solide.

La cinétique est également utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion du soluté à partir du modèle mathématique, que nous avons présenté.

APPLICATION AUX FEUILLES DE VINCA

La figure IV.9 représente la cinétique réalisée en réacteur batch. Au terme de 2 h d'extraction, on a extrait plus de 90% de soluté. Comme on vise un épuisement de la plante en sortie du Vatron Mau, le temps de séjour du solide peut être de 2 h 30 comme dans le procédé existant.

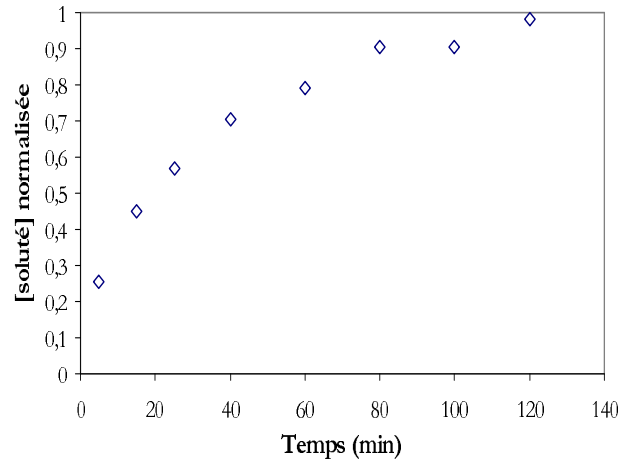


FIG. IV.9 – Cinétique en réacteur batch des feuilles de Vinca

On garde un taux de remplissage similaire à celui actuellement utilisé en production, équivalent à 1/3 du volume de la vis. Le débit solide est de 450 kg/h.

A l'aide du modèle cinétique on estime le coefficient de diffusion à $2,50 \cdot 10^{-13} m^2 s^{-1}$.

IV.2.2.5 Concentration

Les essais de concentration sont effectués dans un réacteur batch. On concentre un volume donné de solvant en gardant un ratio L/S constant à chaque contact. La quantité de soluté à chaque extraction est déterminée par analyse HPLC. A partir de celles-ci, on peut représenter l'évolution du pourcentage d'extraction en fonction de la concentration des jus et ainsi obtenir celle du point de rupture correspondant aux conditions réelles d'extraction. Ce travail peut être également réalisé par simulation, si l'on connaît les caractéristiques géométriques des particules, le potentiel plante, le volume d'imprégnation et que l'on dispose de quelques points de cinétique d'extraction.

Connaissant l'évolution du pourcentage d'extraction, une politique de gestion du débit liquide peut être envisagée. La plus économe en solvant serait, dans un premier temps, d'approvisionner la chaîne par un débit correspondant au volume de solvant qui imprègne la plante puis dans un second temps, d'ajuster le débit afin de conserver la concentration dans les bacs de rétention aussi près que possible de celle du point de rupture correspondant aux conditions.

Mais le Vatron Mau est une longue chaîne d'extraction. Différents choix de politiques de solvant sont envisageables selon les objectifs recherchés. On va rester dans l'optique d'épuiser au maximum la plante. On veut aussi réduire au maximum la quantité de solvant utilisée. Ainsi, la plante sera épuisée seulement une fois arrivée en fin de chaîne.

APPLICATION AUX FEUILLES DE VINCA

D'après le débit solide et le temps de séjour précédemment établis, dans le Vatron Mau, le ratio L/S est de 3 vol. sur le premier étage et de 4,5 vol. sur les suivants en tenant compte des 1,5 vol. de solvant qui sont imbibés dans la matrice végétale. A ces valeurs de ratio, le pourcentage d'extraction décroît dès que la concentration augmente dans le jus comme le montre la figure IV.7.

Un bilan matière peut nous permettre de déterminer le moment à partir duquel le débit liquide doit être augmenté pour garder une bonne extraction et la valeur de celui-ci pour extraire la totalité du soluté sur la longueur de la chaîne. Il est effectué par tableur Excel. Sur un étage donné, on prend en compte (voir la figure IV.10) :

- le pourcentage d'extraction selon la concentration des jus, déterminé par la simulation en tenant compte du débit solide et du volume du bac de rétention ;
- le soluté apporté dans le volume d'imprégnation de la plante qui entre sur l'étage, considéré à la même concentration que le jus de l'étage précédent,
- le jus qui entre sur l'étage par débordement du bac suivant suite au débit liquide imposé.

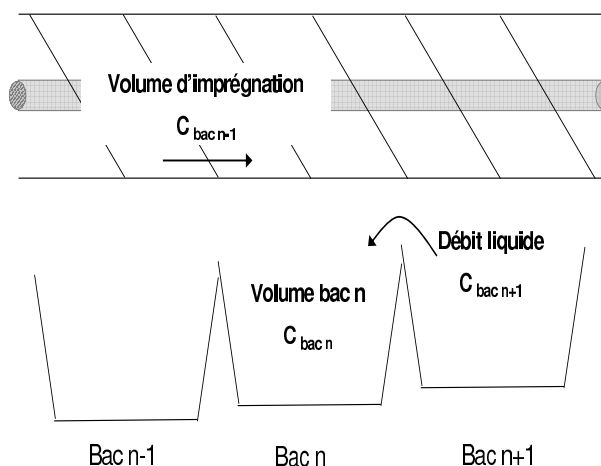


FIG. IV.10 – Schéma du bilan effectué sur l'étage n

Toutefois, le bilan n'est pas totalement représentatif de l'évolution réelle des concentrations sur l'ensemble de la chaîne. Il est construit sur une succession de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC). Chaque étage est considéré comme un semi-batch indépendant des autres avec ses entrées et sorties précédemment décrites. Le temps est discrétisé selon le temps de séjour sur un étage, qui est ici de 10,7 min. Alors qu'en réalité, les flux de matières sont continus au cours du temps. Cela implique une légère incertitude sur l'évolution réelle des concentrations lors de la mise en régime, mais cela ne modifie pas le régime permanent.

En effectuant ce bilan avec un débit liquide correspondant au volume d'imprégnation, on constate que la perte d'extraction sur le premier bac est très rapide (Fig. IV.11). Sur la

durée d'un seul temps de séjour (10,7 min), le pourcentage d'extraction a déjà chuté de moitié en passant de 30% à 17%. Après 60 min de fonctionnement et en considérant toujours que le débit liquide compense juste le volume d'imprégnation, le pourcentage d'extraction est inférieur à 15% de l'extraction maximale que l'on obtient avec du solvant frais. A ce moment, la plante a rempli les 7 premiers étages. A partir de ces observations, il faut déterminer le temps le plus judicieux pour le déclenchement du second débit liquide.

FEUILLE		potentiel plante		2,1 g/kg		ratio 1		1,5			
temps de séjour 2h30 entrée-sortie						ratio 2		1,5			
450kg/h								Pourcentage d'extraction max			
								0,3			
bac 1											
t	V _L	C _L	M _s rajoutée	V _L rajouté	CL rajouté	M _{vin} initiale	V impré	C impré	M _{vin} extraite	Somme M _{vin}	% extraction
min	L	g/L	kg	L	g/L	g	L	g/L	g	g	
0	93,4	0,00	80,4	120,6	0,00	0,00			51,07	51,07	0,30
10,7	93,4	0,24	80,4	120,6	0,00	22,29			28,95	51,24	0,17
21,4	93,4	0,24	80,4	120,6	0,16	41,27			28,88	70,15	0,17
32,1	93,4	0,33	80,4	120,6	0,24	59,62			20,69	80,31	0,12
42,8	93,4	0,38	80,4	120,6	0,32	73,66			16,29	89,95	0,10
53,5	93,4	0,42	80,4	120,6	0,38	85,34			12,11	97,46	0,07
64,2	93,4	0,46	80,4	120,6	0,43	94,90			8,96	103,77	0,05
74,9	93,4	0,48	80,4	120,6	0,48	102,88			6,13	109,01	0,04
85,6	93,4	0,51	80,4	120,6	0,51	109,57			3,86	113,43	0,02
96,3	93,4	0,53	80,4	120,6	0,55	115,25			1,94	117,19	0,01
107	93,4	0,55	80,4	120,6	0,57	120,10			0,31	120,41	0,00
117,7	93,4	0,55	80,4	120,6	0,50	114,77			0,00	114,77	0,00

FIG. IV.11 – Bilan pour un ratio équivalent au volume d'imprégnation

Deux cas ont été simulés par le bilan. Dans le premier cas (Fig. IV.12(a)) le débit liquide a été augmenté à 4 vol. après 60 min de fonctionnement, lorsque le premier bac n'extrait plus. Dans le second cas (Fig. IV.12(b)), le débit liquide est réglé à 4 vol. après 30 min, le pourcentage d'extraction ayant alors chuté de moitié. Les deux figures illustrent l'évolution des concentrations des différents bacs le long de l'extracteur en fonction du temps de fonctionnement.

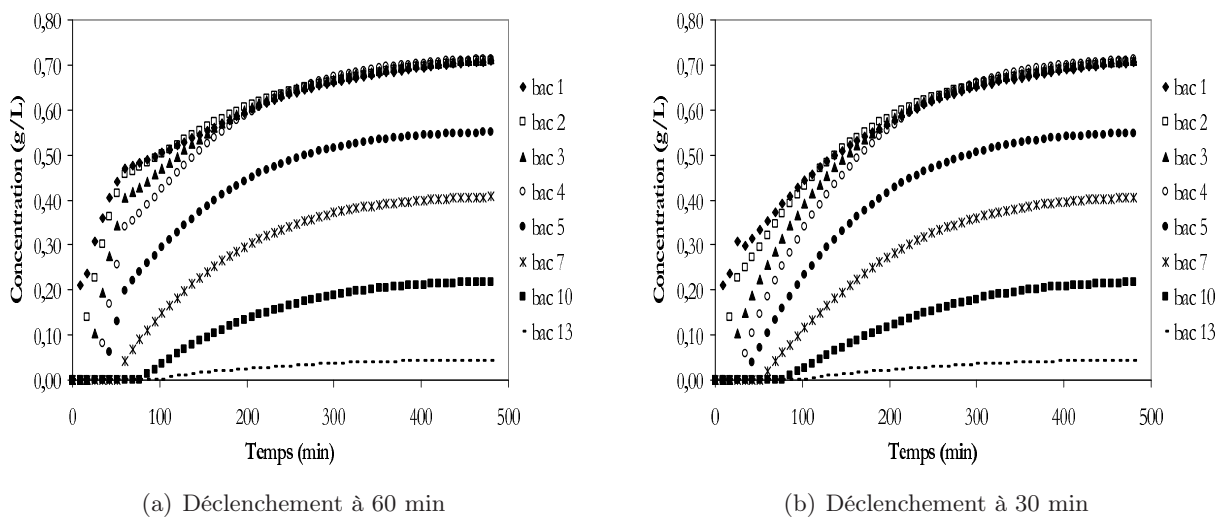


FIG. IV.12 – Évolution des concentrations des bacs

On constate que les concentrations des bacs sont similaires dans les deux cas après 3 h de fonctionnement. Le déclenchement du second débit liquide modifie donc l'évolution des concentrations sur les premières heures d'extraction, ensuite il n'a plus d'influence. Si l'on veut diminuer au maximum la quantité de solvant utilisée, il vaut mieux augmenter le débit liquide le plus tard possible. On peut donc envisager de basculer sur celui-ci lorsqu'on atteint la concentration de stabilisation dans le bac. Pour le débit liquide correspondant à 4 vol., la concentration de stabilisation est de 70 mg%_{mL} et le changement peut s'effectuer au bout de 2 h.

Comme l'extracteur est long, la perte d'extraction engendrée peut être facilement récupérée sur les étages suivants. La figure IV.13 représente les concentrations des différents bacs, pour quatre ratios L/S avec un déclenchement du second débit liquide après 60 min de fonctionnement. La durée de 8 h correspond à l'extraction de 2 T de feuilles.

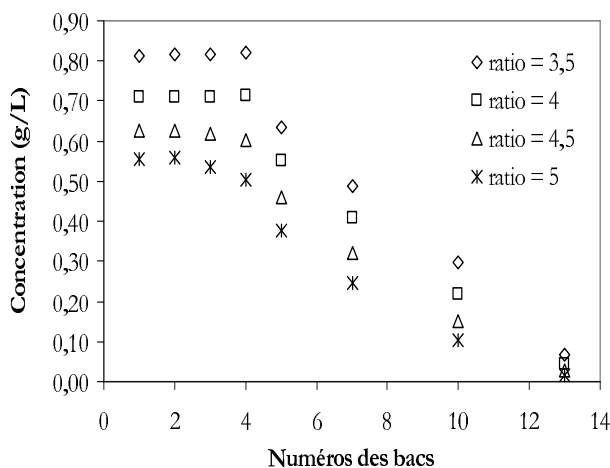


FIG. IV.13 – Évolution des concentrations dans les bacs pour différents ratios

Pour le ratio L/S de 3,5 vol., la stabilisation des concentrations dans les 4 premiers bacs n'est pas vraiment marquée après ces 8 h d'extraction. Plus le ratio L/S est grand, moins les concentrations sont importantes dans les premiers bacs. Le dernier bac ne contient qu'une faible quantité de soluté allant de 7 mg%_{mL} pour un ratio L/S de 3,5 vol. à 2 mg%_{mL} pour un ratio L/S de 5 vol. On peut en conclure que l'extraction est totale en sortie de chaîne.

Le choix du ratio se fait donc à partir du bilan suivant l'évolution de l'épuisement de la plante le long de l'extracteur. Si l'on cherche à minimiser au maximum le ratio, celui de 4 vol. paraît approprié. Le second débit peut être déclenché à 2 h de fonctionnement (Fig. IV.14). Les concentrations se stabilisent à 71 mg%_{mL} dans les 4 premiers bacs très rapidement après cela.

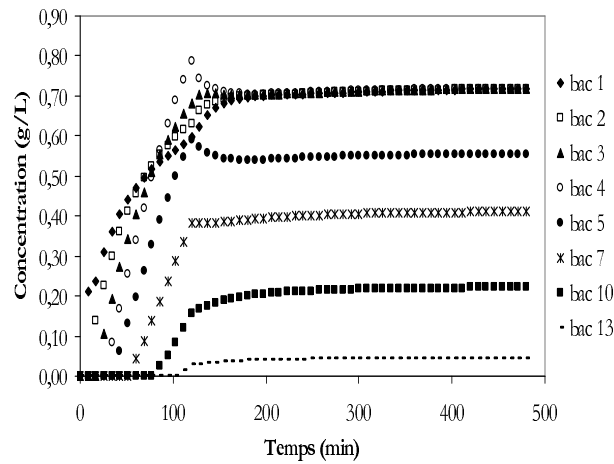


FIG. IV.14 – Évolution des concentrations dans les bacs pour un ratio L/S = 4 vol.

La politique de débit solvant que nous préconisons ici est très différente de celle utilisée actuellement en production. Le débit solvant (ratio L/S = 6 vol.) est mis en route lorsque la plante pénètre sur le 7^{ème} étage afin de pas avoir des jus très dilués en sortie. Ce démarrage vide entièrement les deux premiers bacs et partiellement le troisième qui se remplissent en 15 min par la suite. Comme le ratio L/S est important les concentrations dans les bacs sont faibles.

Le tableau IV.3 regroupe les résultats des différents cas de politique de solvant notés ci-dessous après 8 h de fonctionnement :

Cas 1 : débit liquide de 1,5 vol. au démarrage, puis débit liquide de 4 vol. après 1 h de fonctionnement ;

Cas 2 : débit liquide de 1,5 vol. au démarrage, puis débit liquide de 4 vol. après 2 h de fonctionnement ;

Cas 3 : débit liquide de 1,5 vol. au démarrage, puis débit liquide de 3,5 vol. après 2 h de fonctionnement ;

Existant : pas de débit liquide pendant 50 min, puis débit liquide de 6 vol.

	Temps démarrage	solvant consommé	[C] liquide bac 1	masse soluté récupérée	teneur soluté restante ¹	Économie de solvant
Cas 1	1 h	14750 L	0,73 g/L	6680 g	7 %	22 %
Cas 2	2 h	13500 L	0,74 g/L	5230 g	7 %	28 %
Cas 3	2 h	12000 L	0,86 g/L	5800 g	11 %	36 %
Existant	≈ 1 h	18900 L	0,45 g/L	≈ 6000 g	7 %	référence

¹ en pourcentage par rapport au potentiel plante du lot

TAB. IV.3 – Résultats d'extraction pour différentes politiques solvant

Les résultats pour le cas industriel ont été obtenus expérimentalement, avec un débit de plante de 450 kg/h. La masse soluté récupérée a été estimée en fonction du débit liquide et de la concentration des jus.

Le choix de la gestion de la politique solvant peut donc se faire selon des critères soit d'épuisement de la plante, soit d'économie de solvant et donc de concentration en soluté en sortie de chaîne.

RÉCAPITULATIF DES CONDITIONS D'EXTRACTION DES FEUILLES DE VINCA

D'après la méthodologie, les conditions optimales pour l'extraction des feuilles de Vinca sont les suivantes :

- feuilles non broyées ;
- solvant : méthanol/eau 90/10 v/v ;
- température : $30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (pour être toujours à la même température quelle que soit la saison) ;
- débit solide : 450 kg/h ;
- temps de séjour : 2 h 30 ;
- politique solvant : ratio L/S = 1,5 vol. pendant 2 h, puis ratio L/S = 4 vol. ;
- débit de recirculation : selon la percolation du lit.

IV.3 Validation sur les racines

La validation de la méthodologie est effectuée sur l'extraction de l'ajmalicine, aussi appelée raubasine, et de la serpentine depuis les racines de Vinca. Cette plante a été choisie car elle présente des différences de morphologie et de géométrie par rapport aux feuilles de Vinca, et les solutés sont analysables après la phase d'extraction sans grande difficulté.

IV.3.1 Taille des particules

Les racines de Vinca reçues sont de diamètres variables entre 0,5 et 1 cm et d'une longueur de 10 à 15 cm (Fig. IV.15). Le broyage est donc nécessaire.

En extraction continue, la racine broyée est directement envoyée dans le système d'alimentation. Par contre en extraction discontinue, chaque échantillon est issu du tamisage afin d'avoir une même répartition granulométrique. Celle-ci correspond à celle relevée en production. Ainsi cela évite d'avoir un échantillonnage influencé par les phénomènes de ségrégation des lots lors de leur transport.



FIG. IV.15 – Photographie de racines de Vinca

Les racines sont tamisées pendant 1 h sur les tamis : 5/3,15/1,25/0,56/0,224 mm. On calcule le pourcentage recueilli sur chaque fraction. L'échantillon est constitué à partir de ces fractions massiques, par exemple : pour un échantillon de 10 g on pèse 1/10 ème du pourcentage de chaque fraction.

IV.3.2 Volume d'imprégnation

Une première idée du volume d'imprégnation a été donnée par le protocole d'extraction en réacteur batch suivi chez Plantes & Industrie, Pierre Fabre. Lors du premier contact, le ratio L/S est de 7 vol. puis descend à 5,5 vol. Il est donc estimé à 1,5 L/kg de racine.

Lors des extractions en réacteur batch réalisées ultérieurement pour la détermination du potentiel plante, le volume d'imprégnation a été recalculé. Il est bien de 1,5 L/kg de racine.

IV.3.3 Potentiel plante

Le potentiel plante moyen en raubasine varie selon l'origine de la racine. En moyenne, selon des relevés effectués chez Plantes & Industrie sur de nombreux lots, ils valent en moyenne :

- 6,47 kg/tonne pour celles en provenance de Madagascar,
- 3,97 kg/tonne pour celles en provenance d'Inde.

Afin de déterminer le potentiel plante du lot MP 9446, des extractions en Soxhlet et en réacteur batch ont été effectuées. L'extraction industrielle en mode discontinu des racines de Vinca s'effectue sur le même principe que celui des feuilles, présenté au Chapitre III. L'épuisement par trois batches successifs est donc naturellement envisageable.

Cette fois-ci, aucune dégradation thermique n'est observée lors de la réalisation des extractions en Soxhlet.

En réacteur batch, la méthode consiste à réaliser trois extractions de 1 h 30 avec solvant frais à chaque fois. Le solvant utilisé est du méthanol recyclé. La température opératoire est de $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. A cette température, il est important de travailler sur une unité fermée car la température d'ébullition du méthanol pur est de $64,5^{\circ}\text{C}$. Le ratio L/S est de 7 vol. pour le premier contact. Comme 1,5 vol. sert à l'imprégnation de la plante, par la suite il est de 5,5 vol.

Pour les extractions réalisées en réacteur batch, on travaille avec un circuit utilité dont la régulation thermique est assurée par un bain thermostatique. Afin de limiter les pertes en solvant par évaporation, un condenseur est installé sur le couvercle du réacteur (Fig. IV.16). Le protocole d'extraction est décrit en annexe IV.A.

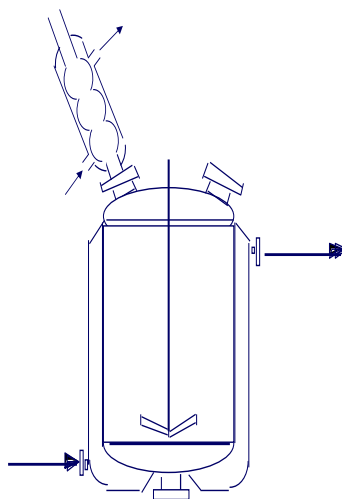


FIG. IV.16 – Schéma du réacteur batch avec utilités

Les valeurs des potentiels plantes obtenues sont regroupées dans le tableau IV.4.

Extraction	Raubasine (g/kg)
Soxhlet 1	8,62
Soxhlet 2	8,70
Batch 1	8,80
Batch 2	8,67

TAB. IV.4 – Potentiel plante du lot MP9446

Le lot MP9446 est d'origine de Madagascar. Son potentiel plante moyen est de 8,70 g/kg, ce qui est supérieur à la moyenne de son groupe. On constate que la méthode d'épuisement par batch est équivalente à celle en Soxhlet. On retient également une bonne reproductibilité des

essais. Les résultats permettent de valider le bon fonctionnement du nouveau montage sur le réacteur ainsi que la méthode d'épuisement par trois extractions batchs successives.

Remarque : Analyse

Les alcaloïdes extraits sont l'ajmalicine et la serpentine. Mais seul l'ajmalicine est utilisée pour la fabrication de produits pharmaceutiques. La serpentine est alors réduite en ajmalicine par du borohydrate de sodium ($NaBH_4$).

La solution ainsi réduite est par la suite analysée par dosage HPLC. Les procédures de préparation des échantillons et d'analyse sont décrites en annexe IV.B.

IV.3.4 Cinétique d'extraction

Les essais sont réalisés au sein du même réacteur batch que celui utilisé pour le potentiel plante. Il en sera de même pour les essais de concentration des jus. L'avantage de ce montage est sa simplicité d'installation et de fonctionnement. Il pose toutefois un léger inconvénient au moment de son déchargement. L'évacuation de son contenu ne peut se faire par le bas du réacteur car le solide l'obstrue très rapidement. Chaque vidange demande donc la manipulation du réacteur afin de pouvoir verser par le haut son contenu sur un filtre pour la séparation solide-liquide.

IV.3.4.1 Méthode opératoire

La cinétique en batch a été réalisée sur le lot MP 9446 de Madagascar et le lot MP 9273 des Indes. Le potentiel plante du lot MP 9273 a été déterminé par trois batchs successifs, il est de 3,74 g/kg. Pour chacun des lots le protocole de l'étude cinétique a été identique.

Un échantillon de 200 g a été tamisé pendant 1 h. Une masse de 100 g a été composée à partir des différentes fractions massiques obtenues. Cette masse de racine est introduite dans le réacteur préalablement thermostaté à 50°C. Le réacteur est fermé hermétiquement. Le condenseur est installé et sa circulation d'eau froide allumée. Le ratio L/S a été modifié par rapport au ratio habituellement utilisé (5,5 vol. pour l'extraction, 1,5 vol. pour l'adsorption). On a choisi un ratio de 10 afin de garantir une bonne agitation tout au long de la manipulation et afin que le volume final soit très important devant le volume prélevé. Une fois le solvant versé, l'agitateur est mis en route.

Des prélèvements liquides sont effectués régulièrement dans le temps à l'aide d'une pipette. Ils sont immédiatement filtrés sur un filtre nylon de 13 mm × 0,2 μm fixé à une seringue, afin de retirer toutes les fines particules qui sont aspirées avec l'échantillon. Les jus ont été hydrogénés durant une nuit entière avant le dosage HPLC.

L'extraction continue s'effectue aussi sur le Vatron Mau et plus particulièrement sur l'EC801. Les conditions opératoires sont identiques, méthanol recyclé en tant que solvant, température de $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Le ratio L/S est de 6 vol. et le temps de séjour de la plante est de 1 h 45.

Pour la cinétique, du marc et des jus ont été prélevés sur les étages 3, 6, 9, 11 et 13 de la chaîne EC801. Le lot de plante utilisé est le lot MP 9273 (Inde). Les marcs ont été réextraits par trois batchs successifs, et les jus hydrogénés pour dosage HPLC.

IV.3.4.2 Résultats

Les trois cinétiques ainsi mesurées sont représentées sur la figure IV.17. On constate que les cinétiques sur le lot MP 9273 sont similaires, quelles soient réalisées sur l'EC801 ou en batch. On a bien une bonne concordance entre ces deux types d'extracteurs. La cinétique batch peut donc permettre de déterminer le temps de séjour nécessaire dans le Vatron Mau. Celui-ci est de 1 h 45, ce qui est approprié d'après les résultats si l'on vise, par exemple, un objectif d'appauvrissement de la plante.

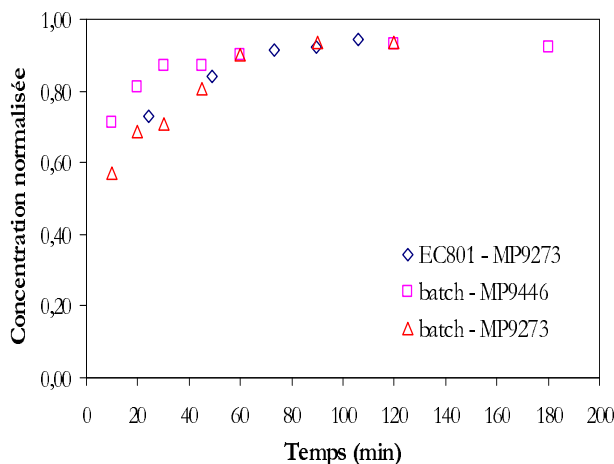


FIG. IV.17 – Cinétiques en réacteur batch et en contacteur continu

La cinétique réalisée sur le lot MP 9446 est plus rapide que celle de l'autre lot. Mais après 1 h de contact, les quantités extraites sont identiques. Le temps de séjour dans le Vatron Mau étant de 1 h 45, cela ne pose aucun problème.

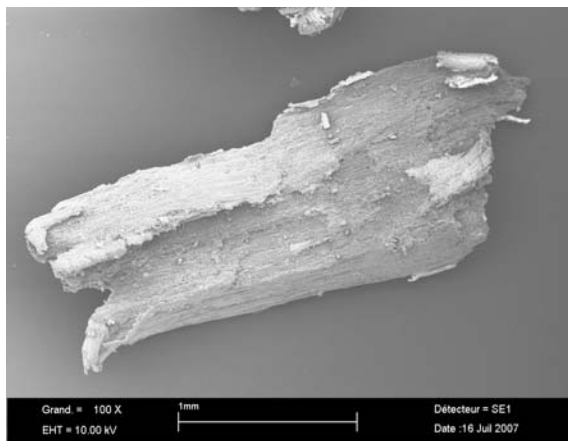
On détermine le débit massique en fonction du taux de remplissage et du temps de séjour. Afin de s'assurer que l'environnement sera adapté, comme le temps de séjour est conservé à 1 h 45, le débit solide retenu est celui employé en production soit 450 kg/h.

IV.3.4.3 Simulation

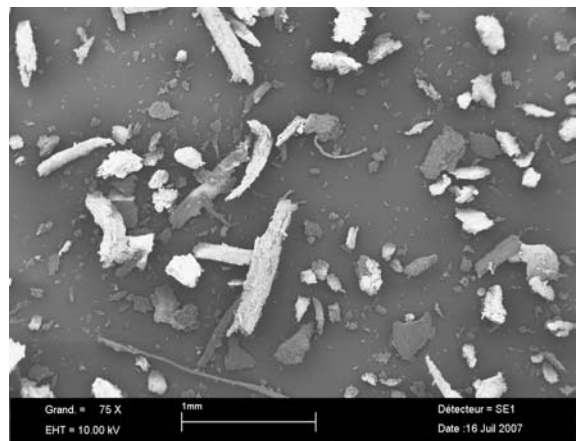
Modèle

Afin de simuler les résultats, le modèle cinétique préalablement établi sur les feuilles a été utilisé. Il a été simplement ajusté au cas présent dans le but de prendre en compte le changement de géométrie des particules.

Après observation au microscope électronique à balayage (MEB), les racines broyées sont assimilables à des cylindres (Fig. IV.18(a) et Fig. IV.18(b)) quelle que soit la fraction de tamisage choisie. Dans la fraction des particules inférieures à 0,2 mm, les particules ont tendance à s'agglomérer entre elles (Fig. IV.19). Mais cette portion est faible par rapport à l'ensemble de l'échantillon car cette fraction ne représente en moyenne que 5% massique de l'ensemble. La structure observée (Fig. IV.20(a) et Fig. IV.20(b)) est bien celle d'un substrat ligneux. Il est constitué de micros canaux.



(a) fraction de racine 0,5-1,2mm



(b) fraction de racine inférieure à 0,2mm

FIG. IV.18 – Images au MEB des racines de Vinca broyées

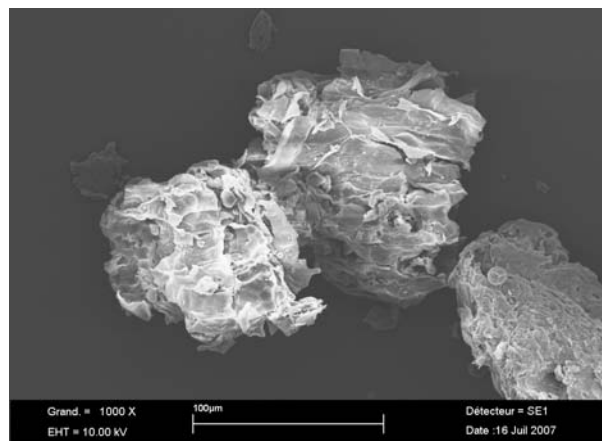
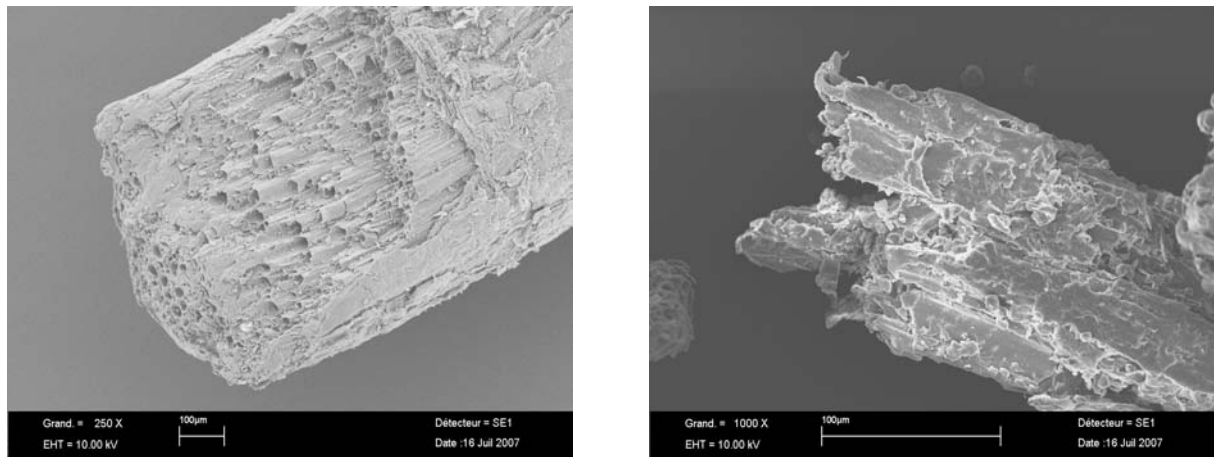


FIG. IV.19 – Agglomérats dans la fraction inférieure à 0,2 mm



(a) fraction de racine 0,5-1,2mm

(b) fraction de racine inférieur à 0,2mm

FIG. IV.20 – Images au MEB de la structure des racines de Vinca broyées

Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion a été déterminé à partir de la cinétique réalisée en réacteur batch sur le lot MP 9273, celui d'origine d'Inde (Fig. IV.21). Il est estimé à $2,17 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

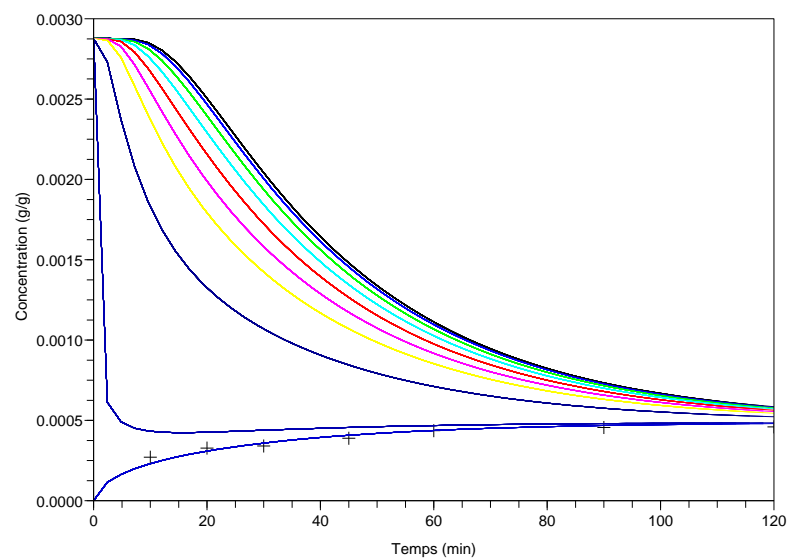


FIG. IV.21 – Détermination du coefficient de diffusion

IV.3.5 Concentration

On réalise ces essais afin de tester la validité du modèle pour la concentration des jus d'extraction de racines. Il sera utilisé pour évaluer la variation du pourcentage d'extraction selon la concentration des jus dans le bilan matière.

IV.3.5.1 Méthode opératoire

Cette série d'essais a été effectuée avec le lot MP 9446. Pour les essais de concentration, le protocole est le suivant :

- volume initial de solvant : 2 L ;
- la composition de l'échantillon de racine est obtenue en fonction du tamisage ;
- ratio L/S = 10 vol. ;
- température opératoire : 50°C ;
- durée 1h, d'après la cinétique on a extrait 90% du soluté ;
- séparation solide-liquide sur büchner ;
- le marc est pesé puis détruit, le liquide est pesé et volumé ;
- prélèvements d'environ 20 mL pour analyses ;
- préparation de l'échantillon suivant selon le volume de jus réengagé.

IV.3.5.2 Résultats

La figure IV.22 donne l'évolution de la concentration des jus en fonction du nombre de contacts. La droite correspond aux concentrations calculées si l'on avait toujours la même quantité de soluté extraite, soit 90% de la teneur initiale. On constate qu'à partir du 5^{ème} batch, les concentrations s'écartent de la droite théorique.

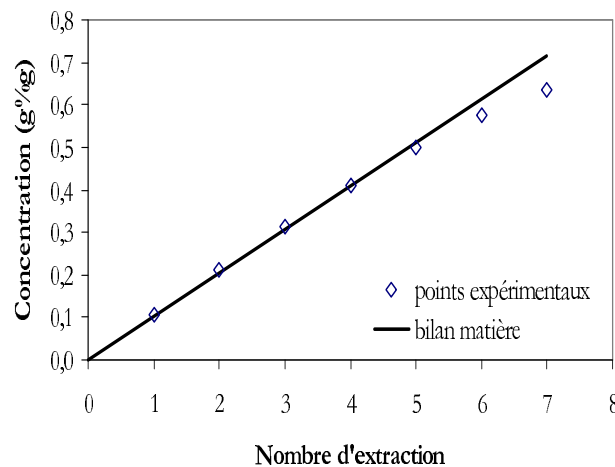


FIG. IV.22 – Évolution des concentrations en fonction du nombre de batch

La figure IV.23 représente l'évolution du pourcentage d'extraction selon la teneur en soluté de la solution. On y observe plus facilement l'influence de la concentration des jus d'extraction. La chute de pourcentage d'extraction est assez brutale au-delà de 0,4 g%g. Jusqu'à 0,3 g%g, le pourcentage d'extraction est au-dessus de 90%, c'est le point de rupture (PR).

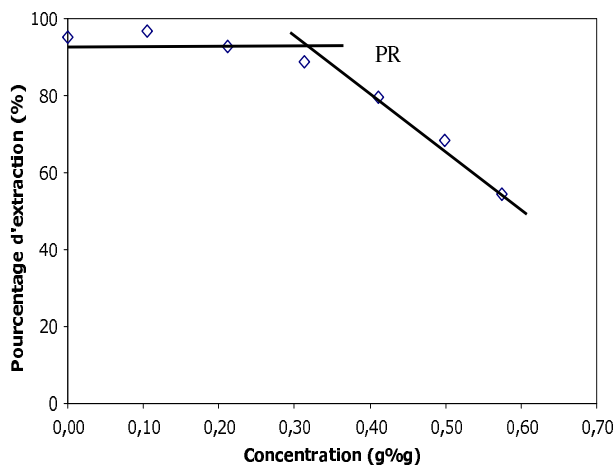


FIG. IV.23 – Détermination du point de rupture d'extraction

IV.3.5.3 Simulation

Dans la simulation de la concentration des jus entre en compte la concentration limite. On rappelle qu'à partir de celle-ci, le soluté en phase solide ne passe plus en phase liquide. Dans une première approche, on va la remplacer par la concentration théorique maximale. Cette dernière est calculée à partir du potentiel plante du lot MP 9446 utilisé pour les expériences. Elle vaut 0,67 g%g. C'est la teneur en soluté du volume d'imprégnation de sorte à ce que le potentiel d'échange soit nul avec de la plante fraîche. Si la simulation ne corrobore pas les points expérimentaux, c'est que la concentration limite intégrée dans le programme n'est pas correcte.

Le coefficient de diffusion et la concentration limite sont des données fixes du programme. Par contre, la concentration initiale des jus évolue d'une simulation à l'autre. Pour la première simulation, la concentration initiale est nulle. On effectue la simulation et on relève la concentration correspondante à une durée d'extraction de 1 h. Cette dernière est ensuite envoyée dans la simulation suivante en tant que concentration initiale des jus, et ainsi de suite.

La figure IV.24 représente le pourcentage d'extraction en fonction de la concentration des jus. Les points sont les valeurs expérimentales et la courbe le modèle.

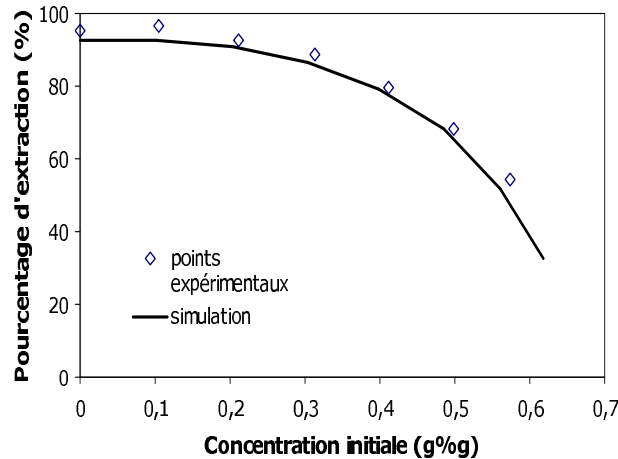


FIG. IV.24 – Cinétiques batch et continue pour les racines de Vinca

Le modèle décrit parfaitement les points expérimentaux. La concentration limite est donc bien aussi la concentration théorique maximale comme pour les feuilles de Vinca. On n'a donc pas de «saturation» au sens strict du terme pour les racines non plus. Cela apporte une validation supplémentaire au modèle qui s'avère adaptable à différentes géométries. C'est a priori un bon moyen de prédiction.

IV.3.5.4 Politique solvant

La recherche de la politique de gestion du solvant est similaire à celle effectuée pour les feuilles de Vinca. Dans un premier temps, on travaille avec un débit liquide équivalent au volume d'imprégnation sur une durée qui sera déterminée par le bilan matière. Puis dans un second temps, à l'aide de ce dernier, on estime le débit adéquat permettant de conserver une extraction totale de la plante sur la chaîne.

Les calculs sont effectués pour le lot MP 9446 dont le potentiel plante est de 8,7 g/kg de racine. La simulation permet de déduire la perte d'extraction selon la concentration des jus en tenant compte du débit solide et du volume du bac de rétention. Puis, cette donnée est introduite dans le bilan effectué avec le tableur Excel.

Le débit liquide permettant d'obtenir une stabilisation des concentrations en régime permanent correspond à 3,4 vol. La figure IV.25 représente l'évolution des concentrations dans différents bacs pour celui-ci. Le déclenchement du second débit a lieu après 100 min de fonctionnement lorsque le bac n° 1 atteint sa valeur de stabilisation. Les concentrations sont stables dans les différents bacs au bout de 3 h. Celle du bac n° 13 est relativement basse : 0,3 g%g.

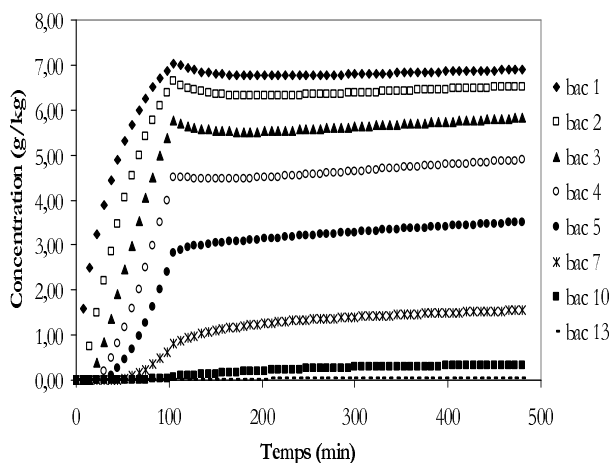


FIG. IV.25 – Évolution des concentrations dans les bacs pour un débit liquide de 3,4 vol.

Si l'on diminue le débit liquide, le régime transitoire dure beaucoup plus longtemps. A un débit liquide correspondant à 3 vol., les concentrations sont encore en train d'augmenter dans tous les bacs au bout de 8 h d'extraction (Fig. IV.26).

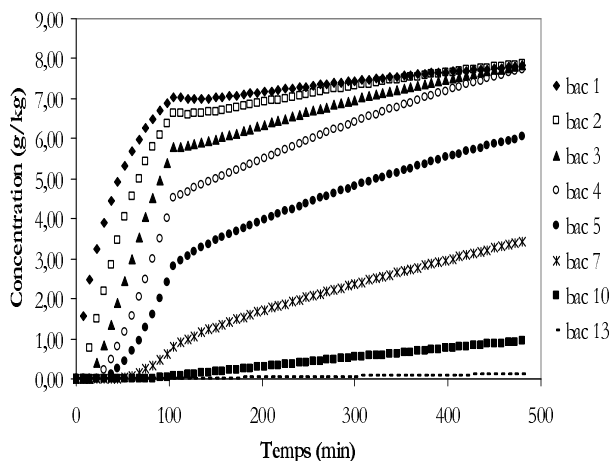


FIG. IV.26 – Évolution des concentrations dans les bacs pour un débit liquide de 3 vol.

Comme pour les feuilles, l'augmentation du ratio L/S dilue les bacs (Fig. IV.27). Mais les concentrations des derniers bacs sont toujours très faibles. La longueur de l'appareil permet de travailler avec de faibles débits liquides.

Un débit liquide de 3,4 vol. après 100 min de fonctionnement apparaît donc comme un bon compromis entre l'extraction totale de la plante, la concentration des bacs et l'établissement du régime permanent.

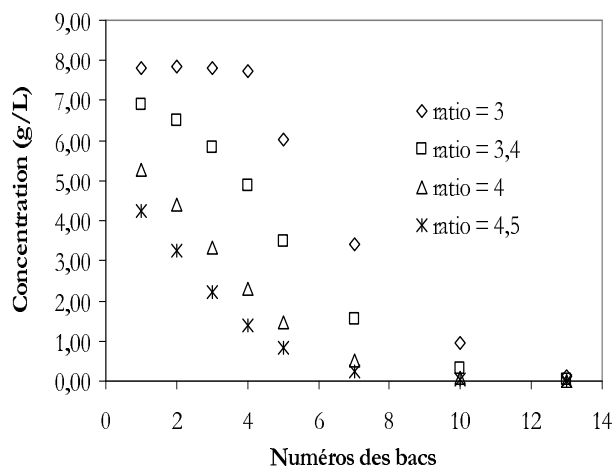


FIG. IV.27 – Concentrations des bacs pour différents ratio L/S

RÉCAPITULATIF DES CONDITIONS D'EXTRACTION DES RACINES DE VINCA

D'après la méthodologie, les conditions optimales pour l'extraction des racines de Vinca sont les suivantes :

- racines broyées ;
- solvant : méthanol/eau 97% \pm 3% ;
- température : 50°C \pm 5°C ;
- débit solide : 450 kg/h ;
- temps de séjour : 1 h 45 ;
- politique solvant : ratio L/S = 1,5 pendant 100 min, puis ratio L/S = 3,4 vol. ;
- débit de recirculation : selon la percolation du lit.

IV.4 Synthèse

L'étude des relations solvant - matière au Chapitre II a mis en évidence le rôle joué par la cinétique et le flux d'extraction dans la méthodologie. Mais celles-ci sont dépendantes de l'appareillage et conditionnent le ratio L/S et le temps de contact. Pour s'assurer que les essais réalisés en batch sont représentatifs du phénomène d'extraction dans les conditions opératoires de l'appareil continu, il faut donc le vérifier au préalable. Pour des ratios L/S faibles et temps très courts, le réacteur batch sous agitation n'est pas adapté, le modèle numérique permet alors d'étudier ces situations extrêmes.

La méthodologie mise au point est une succession d'observations et de tests simples et rapides à réaliser. Les essais au laboratoire permettent d'obtenir les données nécessaires au modèle et au bilan matière.

Les différentes étapes sont les suivantes :

- choix de la taille des particules ;
- détermination du volume d'imprégnation ;
- détermination du potentiel plante ;
- réalisation de la cinétique d'extraction ;
- simulation du pourcentage d'extraction selon les conditions réelles ;
- bilan matière pour optimiser la politique de solvant.

Le temps de séjour solide est choisi en fonction de la cinétique d'extraction et le taux d'épuisement désiré de la plante en fin de chaîne.

Le débit solide est défini selon le taux de remplissage de la chaîne et du temps de séjour.

La politique solvant est en premier lieu réglée selon le volume d'imprégnation de la plante. Puis, le bilan matière détermine le second débit liquide et le moment opportun pour le déclencher. Il nécessite de connaître l'évolution du pourcentage d'extraction qui dépend bien sûr du débit solide et du temps de séjour.

Le Vatron Mau un gros appareillage qui permet de subir les fluctuations de potentiel plante selon les lots grâce à son inertie sans conséquence sur l'extraction. Les conditions opératoires peuvent donc être établies à partir de valeurs caractéristiques moyennes d'une plante.

CONCLUSION

Notre société contemporaine s'intéresse de plus en plus aux produits à base d'extraits végétaux pour son bien-être et sa santé. C'est pourquoi, l'extraction solide-liquide est une opération couramment employée de nos jours dans l'industrie de la pharmacie, nutraceutique, cosmétique et agro-alimentaire. Mais l'obtention d'un bon extrait demande de prendre en considération de nombreux paramètres, tels que : la matière première, le solvant, l'équipement et le procédé.

Le substrat végétal est une matière «vivante», donc évolutive. La qualité des plantes varie selon les origines géographiques, les saisons, le conditionnement et le stockage. Le choix du solvant est primordial pour obtenir une bonne extraction des molécules visées tout en respectant des contraintes de sécurité et de coût économique. Le choix de l'équipement va conditionner le procédé mis en œuvre (fonctionnement continu ou discontinu, taille des lots, mode de contact solide-liquide, etc.), et la nature des opérations connexes (filtration, etc.), ...A partir de ces trois données, le procédé doit être déterminé : durée d'extraction, température, ratio liquide/solide, nombre de cycles, d'étages, etc. La multiplicité et la diversité des paramètres à intégrer en extraction végétale font qu'elle est encore aujourd'hui très difficile à modéliser.

Ce travail de doctorat porte sur l'élaboration d'une méthodologie visant à optimiser le passage du mode batch au continu pour des plantes présentant des différences structurales et géométriques. Les contraintes industrielles exigent que le passage de l'étude paillasse à l'étape d'industrialisation repose sur des essais simples et rapides afin de faciliter la mise en œuvre dans les procédures de production au sein de Plantes & Industrie.

Dans un premier temps, un état de l'art a été réalisé sur les phénomènes de transfert de matière, sur les contacteurs et sur la matière première utilisée au cours de l'étude. Il a mis en évidence l'importance de la recherche d'informations sur les couples solide/solvant car leur comportement est propre à chacun d'eux. La grande diversité des extracteurs montre la complexité des systèmes exploités et la difficulté à généraliser à un seul procédé type. La littérature étant

quasi-vierge au sujet de la technologie utilisée, le Vatron Mau, sa caractérisation semble indispensable. De plus, cette recherche bibliographique a permis de mettre en évidence les divers liens entre ces différentes notions. Une étude étroite entre le solide, le solvant et l'extracteur est donc inévitable, ce qui justifie la conception de la méthodologie qui permettra d'obtenir les paramètres essentiels au procédé :

- le débit solide,
- la vitesse de transport du solide,
- la politique de gestion de solvant.

L'étude du système feuilles de Vinca - méthanol/eau a été effectuée en réacteur batch sous agitation mécanique. Ce procédé discontinu à fort ratio L/S se prête bien par sa simplicité de réalisation à la caractérisation du transfert de matière. Il en ressort tout d'abord que ce procédé permet de spécifier toutes les données relatives à la plante, telles que le potentiel plante et son volume d'imprégnation. Puis, le transfert est décrit en terme de cinétique, de coefficient de diffusion et de flux d'extraction. L'étude de la concentration des jus a montré qu'il n'y a pas de saturation du solvant au sens strict du terme. Le phénomène de transfert de matière est donc régi par la seule différence de potentiel d'échange entre la couche externe du solide et le jus. Toutes ses données sont nécessaires à l'optimisation des conditions opératoires. Un modèle de transfert de matière basé sur la diffusion a été mis au point. Il simule l'évolution de la concentration des jus selon les configurations d'extractions rencontrées.

La méconnaissance du Vatron Mau a imposé d'effectuer sa caractérisation hydrodynamique ainsi que l'étude de ses limites à la montée en charge. Le transport du solide s'est avéré être de type piston tout le long de la chaîne, ce qui simplifie sa compréhension. Le temps de séjour au sein du VM est directement relié à la position de la plante dans l'extracteur. Au delà de la considération de compatibilité entre la plante et l'appareil, qui se résume essentiellement en la détermination de la granulométrie des particules solide limitant la quantité de fines, l'étude révèle une limitation volumique au sein du contacteur et toute l'importance d'une bonne imprégnation en début de chaîne. Une surcharge entraîne la formation de bouchons de plante au niveau des jets de solvant et perturbe ainsi l'écoulement du solide. Un mauvais décompactage ou une zone d'imprégnation mal réglée amène à un retard d'extraction le long de la chaîne.

Une bonne correspondance entre les données obtenues en réacteur batch et dans le Vatron Mau montre que l'on peut s'appuyer sur des essais batch pour l'industrialisation. Toutefois, l'étude du flux d'extraction a montré que le ratio L/S et que le temps de contact influencent beaucoup l'évolution du pourcentage d'extraction et donc la valeur du point de rupture correspondant à une chute marquée d'extraction. Cela est à prendre en compte dans la méthodologie et peut même à certaine occasion montrer que l'extracteur envisagé n'est pas adéquate pour le système étudié.

La méthodologie a été développée autour de l'extraction des feuilles de Vinca. Elle a ensuite été validée sur celle des racines de Vinca. Ce nouveau substrat présente par rapport au précédent des différences structurales puisqu'il est ligneux et des différences géométriques, les particules étant de forme cylindrique contrairement aux feuilles qui sont planes. La méthodologie s'articule autour d'essais batch, de simulations et d'un bilan matière :

- Les essais de paillasse sont à réaliser dans un réacteur batch sous agitation mécanique. Une fois la composition du solvant et la température opératoire choisie, le nombre d'essais peut être limité à trois batchs successifs avec du solvant frais. Au cours du premier batch les mesures cinétiques peuvent être effectuées et le volume d'imprégnation calculé. Les deux batchs suivants épuisent totalement la plante pour aboutir à l'estimation du potentiel plante extractible.
 - ⇒ La cinétique d'extraction permet de définir le temps de séjour du solide en fonction d'un épuisement de la plante recherché. Cela implique une vitesse de transport du solide.
 - ⇒ Tenant compte du taux de remplissage de la chaîne et du temps de séjour, le débit solide peut être déterminé.
 - Ensuite le modèle prend la relève. En premier lieu, à partir de la cinétique établie, il détermine le coefficient de diffusion. Suite à cela, les concentrations des jus peuvent être obtenue et donc le flux calculé lors de la concentration des jus. Le pourcentage d'extraction peut alors être suivi selon les conditions opératoires envisagés.
 - Un bilan matière représentant le VM comme une succession de bacs parfaitement agités permet d'établir la dernière condition opératoire nécessaire au procédé : la politique de gestion de solvant. Le bilan englobe toutes les données recueillies : le potentiel plante, le volume d'imprégnation, le temps de séjour, le débit solide, l'évolution du pourcentage d'extraction. Il donne l'évolution des concentrations dans les différents bacs de rétention au cours du temps selon les ratio L/S envisagés.
 - ⇒ La politique de gestion de solvant représente le ratio L/S en fonction du temps. Dans l'optique d'économie de solvant, le ratio L/S peut compenser le volume d'imprégnation de la plante, puis il est augmenté afin de maintenir une concentration stable dans les différents bacs au régime permanent tout en assurant l'épuisement du substrat en fin de chaîne.
- ↔ Il a été calculé que ce changement de politique de solvant engendre une économie d'environ 30% de solvant sur 8 h de fonctionnement pour la même quantité de soluté récupéré en sortie. Ceci entraîne une réduction de la quantité de solvant non négligeable et un gain énergétique conséquent puisque dans les étapes suivantes les jus sont concentrés par évaporation et que le solvant est par la suite recyclé.

Finalement, les perspectives de ce travail tendent vers une généralisation de cette méthodologie à tout type d'extracteur. Ce travail pourrait donc s'inscrire dans une démarche de choix, de dimensionnement et d'optimisation du contacteur.

Avant tout, il faudra valider l'optimisation de l'extraction des feuilles et des racines sur le Vatron Mau en suivant cette étape d'extraction solide/liquide, mais également en vérifiant que les étapes suivantes peuvent absorber l'arrivée d'un jus beaucoup plus concentré en soluté mais également en ballast. Les essais n'ont pu être réalisés au cours de la thèse par manque de disponibilité de la chaîne.

NOMENCLATURE

Lettres romaines

a_m	Surface de la membrane (m^2)
A	Aire spécifique des particules (m^2)
C	Concentration en soluté (g/L)
C_T	Concentration du témoin de raubasine (mg%ml)
$C_{théo\ max}$	Concentration théorique maximale (mg/L)
d	Densité de lit de plante (g/cm^3)
$d_{v/s}$	Diamètre des particules (m)
d_{av}	Distance couverte par l'avancement de la plante (m)
D_x	Coefficient de diffusion moléculaire du soluté (m^2/s)
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif (m^2/s)
e	Demie-épaisseur (m)
f	Facteur de friction
F	Flux de soluté (m/s)
k	Coefficient de transfert de matière (m/s)
k_r	Coefficient de transfert de matière réactionnel (m/s)
K_0	Coefficient global de transfert de matière (m/s)
K_B	Constante de Boltzmann ($kg\ m^2\ s^{-2}\ K^{-1}$)
l	Largeur (m)
L	Longueur (m)
m	Masse de solide (kg)
m_S	Quantité totale de soluté en phase solide (g)
m_L	Quantité totale de soluté en phase liquide (g)
m_0	Quantité totale de soluté (g)
M	Masse molaire (g/mol)

N	Vitesse de rotation de la vis (tr/min)
N_A	Nombre d'Avogadro
p	Pas de vis (m)
Pe	Prise d'essai de la substance à examiner (g)
PP	Potentiel plante (g/kg)
Q_s	Débit massique de soluté (kg/h)
Q_S	Débit massique de plante (kg/h)
Q_L	Débit volumique de liquide (m^3/h)
r_a	Rayon moléculaire (m)
R	Rayon de la particule (m)
R_E	Rapport de la surface du pic de raubasine sur celle de l'étalon interne dans la solution à examiner
R_T	Rapport de la surface du pic de raubasine sur celle de l'étalon interne dans la solution témoin
t	Temps (s)
T	Température (°C)
Th	Module de Thiele
V	Volume molaire à la température normale d'ébullition (m^3/mol)
V_{imp}	Volume d'imprégnation (L/kg)
V_L	Volume de solvant (L)
x	Distance radiale dans la direction du transfert de matière (m)
x	Concentration locale de part et d'autre de la membrane (kg/m^3)
X	Fraction de soluté dans le solide

Lettres grecques

β	Ratio du volume de solvant dans la phase solide sur le volume de la phase liquide continue
ϵ	Porosité
ϕ	Facteur d'association
φ	Facteur de forme
η	Viscosité (kg/m/s)
μ	Racine d'une équation périodique
ρ_S	Masse volumique du solide (g/cm^3)
σ	Constante
τ	Tortuosité

Indice

ap	Apparent
L	Phase liquide
L0	Phase liquide au temps initial
S	Phase solide
S0	Phase solide au temps initial
A	Soluté
B	Solvant
i	Indice de pas de temps
j	Indice de pas de la position

Annexe III - Réextraction des marcs de feuilles de Vinca

Appareillage : Réacteur batch de 2 L avec agitation mécanique

Conditions opératoires :

- solvant : *MeOH/H₂O* 90/10 (vol./vol.),
- température opératoire : T ambiante,
- durée d'extraction : 1 h 10,
- ratio liquide/solide : 7 volumes pour le premier contact, puis 5 vol.

Protocole

- L'échantillon de marc est séché,
- 100 g de marc sec est introduit dans le réacteur batch,
- 1^{er} contact avec 700 mL de solvant pendant 1 h 10,
- séparation sur büchner sans le vide,
- prélèvement d'un échantillon de jus (B1) en fin d'extraction pour dosage HPLC, le reste est gardé (b1),
- 2^{ème} contact avec avec 500 mL de solvant pour 1 h 10,
- séparation sur büchner sans le vide,
- prélèvement d'un échantillon de jus (B2) en fin d'extraction pour dosage HPLC, le reste est ajouté à b1 (b1+b2),
- 3^{ème} contact avec 500 mL de solvant pour 1 h 10,
- séparation sur büchner sans le vide,

- prélèvement d'un échantillon de jus (B3) en fin d'extraction pour dosage HPLC, le reste est ajouté à b1+b2 (b1+b2+b3),
- dosage HPLC de B1, B2, B3 et b1+b2+b3.

Annexe IV.A- Extraction des racines de Vinca

Granulométrie

Tamiser pendant 1 h le broyat sur tamis : 5/2,24/1/0,5/0,224 mm.

Récupérer les 6 fractions :

- > 5 mm
- 5 - 2,24 mm
- 2,24 - 1 mm
- 1 - 0,5 mm
- 0,5 - 0,224 mm
- < 0,224 mm

Calculer le pourcentage massique des 6 fractions.

Potentiel plante

- Afin de se mettre dans les conditions de production, peser 1/10 ème du pourcentage de chaque fraction. Vérifier la pesée finale : 10 g, soit Pe. L'introduire dans une cartouche de Soxhlet.

- Dans un ballon de 500 mL, introduire :
 - 300 mL de MeOH,
 - des pierres ponce.

- Extraire pendant 3 h.

- Laisser refroidir et transvaser en rinçant le ballon dans un ballon de 1 L, puis évaporer jusqu'à obtention d'un volume d'environ 50 mL.

- Ajouter 2 g de $NaBH_4$ et laisser hydrogéner toute une nuit (8h).

- Transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter au MeOH.

- Diluer 25 mL (pipette jaugée) + 5 mL d'étalon interne dans 50 mL de MeOH.

- Injecter cette solution en HPLC.

Batch

Afin de se mettre dans les conditions de production, peser un multiple de 1/10 ème du pourcentage de chaque fraction. Vérifier la pesée, soit Pe.

Conditions opératoires :

Poids de plante : 50 g ;

Volume solvant : 350 mL, ratio liquide/solide = 5,5 vol., imprégnation = 1,5 vol. ;

Température : $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$;

Durée : 1 h 30.

Pour le premier batch, on travaille avec un ratio de 7 vol. Pour les batchs suivants avec un ratio de 5,5 vol..

Protocole

- Mettre en route le fluide utilité avec 50°C comme consigne.
- Introduire la racine dans le réacteur, puis le fermer.
- Ajuster le réfrigérant sur le couvercle du réacteur, allumer la circulation d'eau froide.
- Mettre en route l'agitateur.
- Introduire le solvant.
- En fin d'extraction, vider le contenu sur un buchner muni d'un filtre papier.
- Le solide est pesé, le jus est volumé et pesé pour effectuer des bilans.
- Le solide peut être réintroduit dans le réacteur pour une nouvelle extraction ou jeté. Le jus peut être réservé pour dosage HPLC ou réutilisé pour une autre extraction.

Annexe IV.B- Dosage de la raubasine

Appareillage : Chromatographe liquide haute performance (HPLC)

Conditions chromatographiques :

Instrumentation :

- système Thermo Finnigan (Paris, France), série AS1000XR,
- pompe série P1000XR,
- détecteur à UV série UV2000.

Colonne :

- colonne : Hypersil ODS 5 μm 120 Å,
- dimensions : 4,6 mm \times 150 mm.

Phase mobile :

- 50% Acétonitrile HPLC,
- 50% Tampon pH = 7,2, préparé à partir de 6,8 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) et 1,4 g de pastilles de soude (NaOH) dissous dans 1 L d'eau ultra-pure,
- débit = 1 mL/min,

Volume injecté : 20 μL ,

Longueur d'onde : 254 nm,

Durée d'élution : 25 min.

Préparation des différentes solutions

L'étalon interne

Dans une fiole jaugée de 1 L, introduire une prise d'essai voisine de 0,3 g d'anthracène. Compléter à 1 L avec du méthanol (à réaliser sous agitation magnétique pendant plusieurs heures).

La solution témoin

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire une prise d'essai exactement de pesée pt voisine de 200 mg de raubasine. Compléter à 100 mL avec du méthanol. Soit la solution M. A stocker en chambre froide à + 4°C.

Au moment de l'utilisation, dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire 5 mL de la solution M et 5 mL d'étalon interne. Compléter à 50 mL avec du méthanol soit la solution témoin.

La concentration de la solution témoin en mg%_{mL} : ≈ 20 mg%_{mL}.

$$C_T = pt \times \frac{5}{50} \times \frac{\text{pureté}}{100}$$

avec pt : prise d'essai du témoin en mg.

Les solutions à analyser

Prendre 4 erlens (ou autres récipients) de 250 mL.

Dans 2 des erlens, introduire une prise d'essai Pe exactement pesée voisine de 3 g et dans les 2 autres introduire une prise d'essai Pe exactement pesée voisine de 5 g de substance à examiner.

Ajouter 50 mL de méthanol (éprouvette) ainsi qu'environ 2 g de $NaBH_4$ dans chaque erlen (manipulation à réaliser sous hotte).

Laisser hydrogéner pendant 8 heures. Transvaser chacune des solutions hydrogénées dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec du méthanol. Soit la solution A.

Dans une fiole jaugée de 50 mL introduire 25 mL (pipette jaugée) de solution A et 5 mL d'étalon interne (distributeur prévu à cet effet). Compléter à 50 mL avec du méthanol.

Méthodologie

- Injecter 3 fois la solution témoin.
- Injecter 1 fois chacune des solutions essai.

Calcul

La teneur en raubasine de la substance à examiner exprimée en g%_g est :

$$\frac{R_E}{R_T} \times C_T \times \frac{100}{Pe} \times \frac{50}{25} \times 10^{-3}$$

Avec :

$$R_E = \frac{\text{sur face du pic de raubasine dans la solution à examiner}}{\text{sur face du pic d'étalon interne dans la solution à examiner}}$$

$$R_T = \frac{\text{sur face du pic de raubasine dans la solution témoin}}{\text{sur face du pic d'étalon interne dans la solution témoin}}$$

$$C_T = \text{Concentration du témoin de raubasine en mg\%mL}$$

$$Pe = \text{Prise d'essai de la substance à examiner en g}$$

Bibliographie

- [1] **LEYBROS J., FREMEAUX P.** Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur* (traité Génie des procédés), J 2780.
- [2] **LUQUE de CASTRO M.D., JIMENEZ-CARMONA M.M., FERNANDEZ-PEREZ V.** Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. *Trends in Analytical Chemistry*, 18 (11), pp 708-716, 1999.
- [3] **DA COSTA C., MARGOLIS S., BENNER B., HORTON D.** Comparison of methods for extraction of flavanones and xanthones from the root bark of the osage orange tree using liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 831, pp 167-178, 1999.
- [4] **MOULIN J., PAREAU D., RAKIB M., STAMBOULI M.** Cinétique du transfert de matière entre deux phases. *Techniques de l'Ingénieur* (traité Génie des procédés), J 1075.
- [5] **WONGKITIPONG R., PRAT L., DAMRONGLERD S., GOURDON C.** Solid-liquid extraction of andrographolide from plants experimental study, kinetic reaction and model. *Separation and Purification Technology*, 4, pp 147-154, 2004.
- [6] **SCHWARTZBERG H.G., CHAO R.Y.** Solute diffusivities in leaching processes. *Food Technology*, 36 (2), pp 73-86, 1982.
- [7] **LALOU A.** Mise au point d'un procédé d'extraction des hémicelluloses à partir d'un substrat végétal lingo-cellulosique : application au cas des coques de tournesol. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1995.
- [8] **SIMEONOV E., TSIBRANSKA I., MINCHEV A.** Solid-liquid extraction from plants experimental kinetics and modelling. *Chemical Engineering Journal*, 73, pp 255-259, 1999.
- [9] **AGUILERA J.M.** Solid-liquid extraction. *Food Sciences and Technology*, 128, pp 35-55, 2003.

- [10] **CHAMBERS C., EXAUDI-LARSEN K., PRICE W.** Aqueous extraction of solutes from oranges : a kinetic study. *Food Chemistry*, 57 (4), pp 483-486, 1996.
- [11] **WIESENBORN D.P., WANG J., CHANG K.C., SCHWARZ J.G.** Comparison of continuous and batch processes for pectin extraction from sunflower heads. *Industrial Crops and Products*, 19, pp 171-181, 1999.
- [12] **MAJUMDAR G.C., SAMATA A.N., SENGUPTA S.P.** Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed. *J. Am. Oil Chemists' Soc*, 72 (9), pp 971-979, 1995.
- [13] **THOMAS G.C., KRIOUKOV V.G., VIELMO H.A.** Simulation of vegetable oil extraction in counter-current crossed flows using the artificial neural network. *Chemical Engineering and Processing*, 44, pp 581-592, 2005.
- [14] **VELOSO G.O., KRIOUKOV V.G., VIELMO H.A.** Mathematical modelling of vegetable oil extraction in a counter-current crossed flow horizontal extractor. *Journal of Food Engineering*, 66, pp 477-486, 2005.
- [15] **MILLIGAN E.D.** Survey of current solvent extraction equipment. *J. Am. Oil chemists' Soc*, 53, pp 286-290, 1976.
- [16] **SUKMANEE S.** Échange d'ion en colonne pulsée à disques et couronnes - hydrodynamique et échange d'ion. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1984.
- [17] **SRISUWAN G.** Extraction solide-liquide en colonne pulsée à disques et couronnes : modélisation et application au tanin. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1988.
- [18] **HAUNOLD C.** Extraction de *Pyrethrines* - Analyse du procédé discontinu et de l'influence des ultrasons - Modélisation et mise en oeuvre d'un procédé continu. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1991.
- [19] **NGAMPRASERTSITH S.** Extraction par solvant à partir de matières végétales en colonne pulsée à disques et couronnes. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1993.
- [20] **LEYBROS J., FREMEAUX P.** Extraction solide - liquide - Techniques et appareillage. *Techniques de l'Ingénieur* (traité Génie des procédés), J 2782.
- [21] **N'DIAYE S.** Fractionnement de la matière végétale : mise au point d'un procédé thermo-mécano-chimique et modélisation du réacteur bi-vis. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1996.
- [22] **PRAT L.** Modélisation d'un réacteur thermo-mécano-chimique bi-vis utilisé en fractionnement de la matière végétale. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, 1998.
- [23] **MOULIN J., PAREAU D., RAKIB M., STAMBOULI M.** Transfert de matière - Méthodologie. *Techniques de l'Ingénieur* (traité Génie des procédés), J 1070.

-
- [24] **SEIKOVA I., SIMEONOV E., IVANOVA E.** Protein leaching from tomato seed - experimental kinetics and prediction of effective diffusivity. *Journal of Food Engineering*, 61, pp 165-171, 2004.
- [25] **SIMEONOV E., SEIKOVA I., PENTCHEV I., MINTCHEV A.** Modelling of screw solid-liquid extractor through concentration evolution experiments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, pp 1433-1438, 2003.
- [26] **MINTCHEV A., MINKOV S.** Method for determination of the coefficient of effective diffusion with the aid of a standard function. *Journal of Applied Chemistry*, 57 (3), pp 717-720, 1984.
- [27] **SEIKOVA I., GUIRAUD P., MINTCHEV A., NIKOLOV S.** Influence of the shape and size polydispersion of the solid phase upon the kinetics of extraction from vegetable materials. *In Proceedings of the second European Congress of Chemical Engineering (ECCE2)*, MONTPELLIER France, 5/7 octobre 1999.
- [28] **SEIKOVA I., SIMEONOV E.** Determination of solid deformation effect on the effective diffusivity during extraction from plants. *Separation science and technology*, 38 (15), pp 3713-3729, 2003.
- [29] **BRUNOVSKA A., BRUNOVSKI P., ILAVSKY J.** Estimation of the diffusion coefficient from sorption measurements. *Chemical Engineering Science*, 32 (3), pp 717-722, 1977.
- [30] **PRAT L., GUIRAUD P., RIGAL L., GOURDON C.** Solid-liquid reactive extraction with raw plant substrate. *In Proceedings of the second European Congress of Chemical Engineering (ECCE2)*, MONTPELLIER France, 5/7 octobre 1999.
- [31] **SEIKOVA I., MINTCHEV A.** Varying porosity kinetic model for direct and reactive solid-liquid extraction. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 30, pp 95-101, 2002.
- [32] **BARTHE L., RIBET J-P., PELISSOU M., DEGUDE M-J., FAHY J., DUFLOS A.** Optimisation of Vinca alkaloids by nonaqueous capillary electrophoresis *Journal of Chromatography A*, 968, pp 241-250, 2002.
- [33] **GUENARD D., GUERITTE F., POTIER P.** Produits naturels anticancéreux : Navéline et Taxotère. *L'actualité chimique*, 4-5, pp 89-92, 2003.
- [34] **MANDAL S., SRIVASTAVA V. K., MAHESHWARI M. L.** Estimation of ajmalicine and serpentine in *Catharanthus Roseus* G. Don. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 45 (1), pp 23-26, 1983.
- [35] **PASQUALI G., GODDIJN O., DE WAAL A., VERPOORTE R., SCHILPE-ROORT R., HOGE J. H., MEMELINK J.** Coordinated regulation of two indole alkaloid biosynthetic genes from *Catharanthus roseus* by auxin and elicitors. *Plant Molecular Biology*, 18, pp 1121-1131, 1992.
-

- [36] **MISHRA P., KUMAR S.** Emergence of periwinkle *Catharanthus roseus* as a model system for molecular biology of alkaloids : Phytochemistry, pharmacology, plant biology and in vivo and in vitro cultivation. *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences*, 22, pp 306-337, 2000.
- [37] **MERSEY B., CUTLER A.** Differential distribution of specific indole alkaloids in leaves of *Catharanthus roseus*. *Can. J. Bot.*, 64, pp 1039-1045, 1986.
- [38] **GANAPATHI B., KARGI F.** Recent advances in Indole alkaloid production by *Catharanthus roseus*. *Journal of Experimental Botany*, 41 (224), pp 259-267, 1990.
- [39] **STARMANS D.A.J., NIJHUIS H.H.** Extraction of secondary metabolites from plant material : A review. *Trends in Food Sciences & Technology*, 7, pp 191-196, 1996.
- [40] **SEIKOVA I., MINTCHEV A.** Modélisation mathématique de l'extraction par solvant du soluté localisé dans des couches superficielles. *Colloque Extraction par solvant pour la valorisation des matières premières végétales*, TOULOUSE (France), 27/28 avril 2000.
- [41] **SHUKLA Y., RANI A., KUMAR S.** Effect of temperature and pH on the extraction of total alkaloids from *Catharanthus roseus* leaves. *Journal of medicinal and aromatic plant sciences*, 19, pp 430-430, 1997.
- [42] **MANDAL S., SRIVASTAVA V.K., MAHESHWARI M.L.** Estimation of ajmalicine and serpentine in *Catharanthus roseus* G. Don. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, pp 23-26, Jan.-Fév. 1983.
- [43] **UNIYAL G.C., BALA S., MATHUR A.K., KULKARNI R.N.** Symmetry C18 column : a better choice for the analysis of indole alkaloids of *Catharanthus roseus*. *Phytochemical analysis*, 12, pp 206-201, 2001.
- [44] **WEISSENBERG M., LEVY A., SCHAEFFLER I., LEVY E.** High-performance liquid chromatographic analysis of the ajmalicine distribution in roots of *Catharanthus Roseus* lines with different flower colours. *Journal of Chromatography*, 452, pp 485-490, 1988.
- [45] **GUNASEKARAN S., FISHER R.J., CASIMIR D.J.** Predicting soluble solids extraction from fruits in a reversing, single screw counter current diffusion extractor. *Journal of Food Sciences*, 54 (5), pp 1261-1265, 1989.
- [46] **YU Y., ARNOLD P.C.** Theoretical modelling of torque requirements for single screw feeders. *Powder Technology*, 93, pp 151-162, 1997.
- [47] **BLUM S., HORLACHER P., TRIUS A., WAGEMANS P., WEITKEMPER N., ALBIEZ W.** Method for obtaining natural substances by means of extraction and method for the production of chitin and chitosan. *Patent WO 00/24490*, 2000.
- [48] **LANG T.R., CASIMIR D.J.** Extraction à contre-courant et procédé d'extraction de matériaux solubles ou dispersibles. *Patent FR 242485942*, 1982.

- [49] **POIROT R., PRAT L., GOURDON C., DIARD C., AUTRET J.M.** Fast batch to continuous solid-liquid extraction from plants in continuous industrial extractor. *Chemical Engineering and Technology*, 29 (1), pp 46-51, 2007.
- [50] **ETABLISSEMENT VATRON MAU & CIE** Procédé et installation pour l'extraction des sucres de l'alcool, des tartrates, et des marcs de raisins. *Patent FR 2213342*, 1974.