



# UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE CHIMIQUE ET DE MÉTALLURGIE - SOFIA

FACULTÉ DE GÉNIE CHIMIQUE ET SYSTÉMATIQUES  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

---

## THÈSE DE DIPLÔME

SUR LE SUJET

### **Activité phénolique et antioxydante des extraits de plantes**

Chef de département:  
/ Assoc. Prof. Ch.Chilev /

Superviseur des travaux:  
/ Assoc. Prof. Ch.Chilev /

Étudiant(e):  
/ A. Balinova /

Sofia, 2024

## **Remerciements**

*Ce travail a été soutenu par le Fonds national bulgare pour la science (contrat KP-06-H37/14).*

## **Contenu**

1. Introduction .....	6
2. Partie théorique.....	7
2.1. Pertinence du problème .....	7
2.1.1. Les phénols .....	8
2.2. Transfert de masse dans le système solide-liquide.....	10
2.3. Diffusion dans les corps solides poreux. Lois générales du transfert de masse dans la phase solide. ....	20
2.3.1. Conditions initiales et conditions limites.....	22
2.4. Solutions analytiques et numériques pour la diffusion irrégulière dans les solides poreux .....	24
2.5 Méthode de la fonction standard pour la description de la cinétique de l'extraction solide-liquide.....	28
2.6. Méthode de la fonction standard pour la détermination du coefficient de diffusion effectif .....	34
2.7. Méthodes analytiques pour la détermination des substances biologiquement actives.....	36
2.7.1 DPPH analyse .....	37
2.7.2 Folin-Ciocalteu .....	38
3. Objectif de la thèse .....	40
4. Partie expérimentale .....	41
4.1. Caractéristiques de la phase solide utilisée .....	41
4.2. Détermination de la teneur en antioxydants .....	54
4.3. Détermination de la teneur phénolique totale.....	56
4.4. Détermination expérimentale de la cinétique .....	58
4.4.1. Description de l'installation expérimentale.....	59
4.4.2 Modélisation du système considéré .....	60
4.4.3. Solutions numériques du modèle.....	65
5. Conclusions .....	69
6. Littérature .....	71

## Symboles et notations utilisés

$A$	-	absorbabilité
$Bi = \frac{K.R}{D_e}$	-	nombre de Bio
$C$	$kg/m^3$	concentration
$D$	$m^2/s$	coefficient de diffusion moléculaire
$D^*$	$m^2/s$	coefficient de diffusion réduit
$d$	$m$	diamètre
$E$	-	degré d'extraction
$F$	$m^2$	section
$Fo = \frac{D_e.\tau}{R^2}$	-	nombre de Fourier
$J$	-	fonction de Bessel
$j$	$kg/(m.s)$	densité de flux de diffusion
$K$	$m/s$	coefficient de transfert de masse partiel
$Kn = \frac{\lambda}{2r}$	-	nombre de Knudsen
$k$	$m^2$	perméabilité
$L$	$m$	longueur
$l$	$m$	taille du corps poreux
$m$	-	nombre de particules
$m$	-	coeff. de distribution du composant extracable
$p$	$Pa$	pression
$Q$	$m^3/s$	écoulement d'un liquide incompressible
$R, r$	$m$	rayon
$S$	$m^2$	surface

$t$	-	paramètre tenant compte du type et de la forme du solide
$V$	$m^3$	volume
$x$	-	coordonnée
$y$	-	coordonnée
$z$	-	coordonnée
$\varepsilon$	$m^3/m^3$	porosité
$\lambda$	$m$	longueur de la course libre
$\mu$	$Pa.s$	viscosité dynamique
$\xi$	$m^3/kg$	hydromodule
$v$	-	simplexe géométrique de la phase solide
$\tau$	$s$	temps
$\varphi$	-	coordonnée relative
$\nabla$	-	opérateur de Laplace

## Index

$\varepsilon_H$  – externe;  $\varepsilon_{mp}$  – interne;  $e$  – effectif;  $\mathfrak{z}$  – fermé;  $\kappa$  – final;  $M$  – moléculaire;  $H$  – initial;  $o$  – global;  $\Pi$  – surface;  $n$  – pores;  $p$  – équilibre;  $m\varepsilon$  – phase solide;  $R$  – régulière;  $O$  – initial;  $1$  – phase liquide;  $2$  – phase solide;  $\bar{\quad}$  – moyen

# 1. Introduction

Depuis de nombreuses années, la santé et un mode de vie sain constituent l'un des thèmes les plus actuels. L'intérêt pour les produits naturels et la médecine populaire à base de plantes est également en hausse, en raison de l'apparition d'un nombre croissant de produits contenant des ingrédients bioactifs. C'est pourquoi l'extraction à partir de matières premières végétales suscite également un grand intérêt et est largement utilisée dans diverses industries telles que l'alimentation, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, etc. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître les propriétés et le contenu de diverses plantes auxquelles on attribue une action curative. Il faut également une excellente connaissance non seulement du processus, mais aussi de son instrumentation. En raison du coût élevé du processus d'extraction au niveau industriel, tout écart par rapport à la conduite optimale du processus entraînerait des pertes considérables.

Le processus d'extraction dans un système solide-liquide est extrêmement difficile à décrire et à modéliser en raison de multiples facteurs. Il s'agit notamment de la structure solide variée et spécifique qui change au cours du processus lui-même, ainsi que des différences dans le contenu du composant extrait, même pour la même matière première. En outre, le stockage de la matière première a également un impact, l'extraction des substances de lest compliquant encore le processus. La structure anisotrope, la polydispersité de la phase solide et sa forme irrégulière, entre autres, sont autant de facteurs qui contribuent à la complexité de ce processus.

Pour les installations d'extraction, il est important de clarifier le taux d'extraction, le type de processus et les facteurs qui l'affectent. Différentes approches peuvent être utilisées pour analyser ces facteurs, comme les solutions numériques obtenues par simplification et la description des données cinétiques obtenues expérimentalement par la méthode de la fonction standard (SFF). Les solutions numériques permettent à la fois de calculer et de contrôler le processus lorsque certains paramètres sont modifiés. L'utilisation de la fonction standard permet de passer d'une courbe cinétique obtenue expérimentalement à une autre lorsque l'on modifie l'hydromodule sans effectuer une autre expérience. Ceci est d'une grande importance pratique lors de la conception d'appareils industriels ou lors de la modification de l'hydromodule d'un processus déjà établi.

## 2. Partie théorique

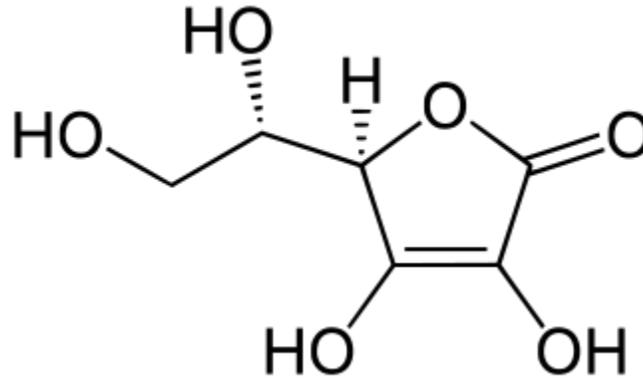
### 2.1. Pertinence du problème

Ces dernières années, l'intérêt du monde scientifique pour l'utilisation des radicaux libres comme les radicaux libres d'oxygène, plus généralement connus sous le nom d'espèces réactives de l'oxygène et d'espèces réactives de l'azote, dans la lutte contre de nombreux types d'agents pathogènes, s'est accru. Leur production dans le corps humain est une réaction du système immunitaire à la présence d'une infection, d'un pathogène ou d'une maladie [1]. Mais on sait depuis longtemps qu'elles jouent un double rôle en tant qu'espèces à la fois nuisibles et bénéfiques. Dans des circonstances normales, ces espèces réactives sont maintenues à de faibles niveaux afin de ne pas nuire aux cellules saines de l'organisme.

Elles peuvent causer des dommages irréversibles à l'ADN en oxydant et en modifiant certains composants cellulaires et en les empêchant de remplir leurs fonctions initiales. Leur action nocive ou protectrice dépend de l'équilibre entre leur production et leur élimination au bon moment et au bon endroit. Leurs niveaux sont contrôlés en grande partie par les antioxydants [2,3,6].

Les antioxydants sont des composés qui inhibent l'oxydation (généralement sous forme d'autoxydation), qui est la réaction chimique à l'origine des radicaux libres. Ils sont considérés comme le premier choix de défense de l'organisme et sont présents dans tout le corps, dans diverses cellules et organites, à des concentrations modérément faibles, avec pour mission de transformer les espèces réactives en molécules plus stables [4]. L'homme a développé des systèmes antioxydants très complexes (enzymatiques et non enzymatiques), qui permettent de maintenir un équilibre redox intracellulaire délicat et de minimiser les dommages cellulaires indésirables. Certains antioxydants sont synthétisés par l'organisme et d'autres sont obtenus par le biais de notre alimentation.

L'antioxydant est le nom collectif d'une large gamme de composés allant de substances de poids moléculaire élevé comme la catalase, l'albumine, le transferrin, la métallothionéine, etc., à des substances de faible poids moléculaire comme l'acide urique, l'acide ascorbique/vitamine C, l'acide lipoïque, le glutathion, l'ubiquinol, le tocophérol/vitamine E, les flavonoïdes, la catéchine, le resvératrol et bien d'autres encore. [5]



*Fig.1. Structure de la vitamine antioxydante acide ascorbique (vitamine C). Elle réagit typiquement avec les oxydants des espèces réactives de l'oxygène, tels que le radical hydroxyle*

Les antioxydants peuvent être classés en deux grandes catégories, selon qu'ils sont solubles dans l'eau (hydrophiles), comme l'acide urique ou le glutathion, ou dans les lipides (lipophiles), comme l'ubiquinol ou les carotènes. En général, les antioxydants hydrosolubles réagissent avec les oxydants présents dans la cellule et le plasma sanguin, tandis que les antioxydants liposolubles protègent les membranes cellulaires de la peroxydation des lipides. Leur action dépend toutefois du type de radical et de la manière dont il est généré, de l'endroit où il se trouve dans l'organisme et du type de cellule qui est la cible visée. [7,8]

### **2.1.1. Les phénols**

En biochimie, les phénols naturels sont des substances naturelles qui comprennent au moins un groupe phénol. Ces composés sont synthétisés par les plantes et les micro-organismes [8]. Les composés phénoliques sont souvent produits par les organismes comme mécanisme de défense contre les défis environnementaux tels que les attaques de pathogènes, l'exposition aux UV ou les dommages physiques [9]. Étant donné leur présence dans l'alimentation humaine et leur utilisation dans les médecines traditionnelles de différentes cultures, leur impact sur la santé humaine et les maladies est un domaine de recherche actif [8,9]. Certains phénols entrent également dans la composition de désinfectants.

Les phénols naturels, présents dans la nature et l'environnement, sont intéressants en raison de leur rôle dans des domaines tels que l'activité antioxydante, l'astringence, l'amertume, les réactions de brunissement, la couleur, les substrats d'oxydation et leur présence dans les protéines. Cette catégorie comprend non seulement les dérivés simples du benzène, mais aussi les hydroxycinnamates, les

tocophérols et les flavonoïdes présents dans les plantes et les aliments, ainsi que la tyrosine et d'autres composés présents dans les produits d'origine animale.

Les phénols contribuent de manière significative à la capacité d'oxygénation des produits d'origine végétale, tels que le vin. À l'exception de composés tels que le carotène, la plupart des antioxydants présents dans les aliments sont des phénols. Les monophénols, qui peuvent prévenir le rancissement oxydatif des graisses, peuvent également jouer le rôle d'antioxydants dans les solutions aqueuses. Il est donc important que les dosages des phénols totaux incluent les monophénols ainsi que les polyphénols plus facilement oxydés.

Compte tenu de l'hétérogénéité des phénols naturels et de la possibilité d'interférence d'autres substances facilement oxydées, il n'est pas surprenant que, parmi les nombreuses méthodes utilisées pour la détermination des phénols totaux, aucune ne soit parfaite. Les analyses effectuées avec les réactifs de Folin et Ciocalteu sont souvent numériquement différentes de celles obtenues avec d'autres méthodes dites de détermination de la teneur en phénols totaux. Cependant, les valeurs relatives sont généralement bien corrélées entre ces méthodes, pour autant que des échantillons de type similaire soient comparés. [33]

Parmi les différentes classes de polyphénols, les flavonoïdes sont parmi les plus étudiés ces dernières années pour leurs propriétés antioxydantes. Les flavonoïdes constituent un groupe vaste et diversifié de dérivés du benzopyrène, comptant plus de 4 000 espèces, que l'on trouve dans les fruits, les légumes, les herbes et la plupart des types de vins rouges [4]. On dit également que les flavonoïdes ont un effet positif sur le cancer, les troubles neurodégénératifs et même les maladies liées à l'âge comme l'arthrite, en raison de leurs propriétés antioxydantes en tant que piègeurs de radicaux libres.

Mais comme nous l'avons déjà mentionné, tous les types de composés phénoliques, y compris les monophénols, ont un degré d'activité antioxydante qui les rend tous importants. Selon de nombreuses sources, la méthode Folin-Ciocalteu est une méthode relativement précise qui peut être utilisée pour déterminer la teneur totale en composés phénoliques d'un échantillon et c'est la méthode choisie pour ce travail.

La réalisation de cette analyse nécessite que le composant cible soit extrait de la matière première végétale à utiliser. À cette fin, la méthode d'extraction est la plus appropriée.

L'extraction est le processus physico-chimique qui consiste à extraire un ou plusieurs composants d'un mélange solide ou liquide par traitement avec un solvant (agent d'extraction). L'extraction permet d'obtenir un raffinat (mélange d'origine dépourvu du composant cible) et un extrait (solvant plus composant cible) à partir du

mélange d'origine et du solvant. Contrairement à d'autres méthodes de séparation, le composant cible obtenu par extraction n'est pas pur, mais mélangé au solvant.

Dans l'extraction de matériaux solides, le transfert de masse fluide-solide est très important car les composants cibles se trouvent à l'intérieur de la structure poreuse du matériau solide dans lequel ils sont dissous ou à l'état solide.

## **2.2. Transfert de masse dans le système solide-liquide**

Le transfert de masse dans le système solide-fluide est le processus de transfert le plus complexe à décrire et à calculer. La raison principale en est la grande influence du type et de la structure de la phase solide sur l'intensité du transfert de masse. Les processus de transfert de masse entre un liquide ou un gaz et une phase solide (par exemple l'adsorption, l'échange d'ions, l'extraction ou le séchage en phase solide), contrairement aux processus de transfert de masse continus, se produisent dans un régime d'état instable. Une caractéristique de ce type de processus est la variation de la concentration de la substance échangée dans le volume solide (d'un point à l'autre) et dans le temps. Dans un échange de masse solide-fluide, la concentration de la couche superficielle du solide change initialement et les concentrations des couches internes changent avec le temps. Au départ, des différences de concentration apparaissent entre les points situés à la surface du solide et en son centre, qui diminuent progressivement jusqu'à ce qu'elles atteignent zéro à un moment où les concentrations en tous les points du solide deviennent égales et égales à la concentration du soluté dans la phase mobile. À ce stade, le transfert de masse cesse.

Lorsqu'une phase solide est impliquée dans le processus de transfert de masse, la majorité de la surface de contact avec laquelle le fluide interagit est constituée par les pores situés à l'intérieur du solide. Cela signifie que pour qu'une substance soit transportée du milieu fluide externe à la surface interne de la phase solide, ou vice versa, elle doit d'abord atteindre sa surface externe, pénétrer à travers les ouvertures du système de pores et seulement ensuite s'y adsorber. Dans ce cas, le franchissement de la limite de phase est l'étape finale du processus global de transfert de masse.

Ce processus dans le système solide-liquide se déroule selon les étapes suivantes :

- Une étape de transfert de masse externe du solvant du volume de base vers la surface du matériau;
- Une étape de pénétration (perméation) de l'extractant dans les pores du solide;

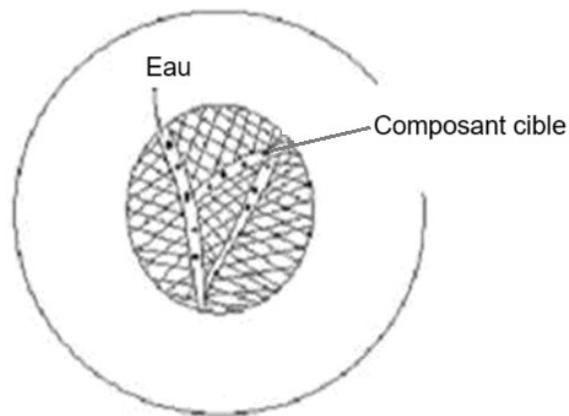
- Dissolution du composant cible dans le pore (une interaction chimique (réaction chimique) entre l'agent d'extraction et le composant est également possible);
- Etape de diffusion interne : transfert de la substance de l'intérieur du pore vers la surface du solide sous l'action du gradient de concentration;
- Étape de transfert de masse externe à travers la couche limite de fluide laminaire autour de la phase solide dans le cœur de l'écoulement du fluide.

La vitesse de l'ensemble du processus d'extraction est déterminée par la vitesse de ses différentes étapes et, comme tout processus à plusieurs étapes, elle sera limitée par l'étape la plus lente. Les cas possibles sont les suivants

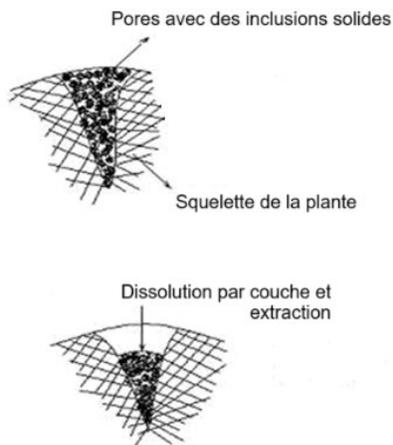
- diffusion interne - limitée par la diffusion dans la phase solide
- diffusion externe - limitée par le processus de diffusion dans la phase fluide
- intrinsèquement cinétique - en présence d'une réaction chimique, le matériau solide est caractérisé par une faible activité chimique
- cinétique externe - la phase solide a une activité chimique élevée, ce qui fait que la réaction a lieu à la surface du matériau solide.

Dans l'extraction des matières premières, le processus est dans la plupart des cas diffusif interne. L'étape de perméation du solvant est considérée comme très rapide et est négligée. S'il n'y a pas de réaction chimique ou si elle est très rapide, elle est également ignorée. Dans la plupart des cas, la diffusion interne est l'étape la plus lente et est donc considérée comme limitante. Il est très rare que les taux de diffusion interne et externe soient commensurables. Dans de très rares cas, c'est la diffusion externe qui est limitante. Si elle seule est la phase limitante, il est nécessaire d'intensifier le processus en augmentant la vitesse relative entre les deux phases. À cette fin, une énergie externe est souvent introduite, par exemple par agitation, ce qui permet un meilleur contact entre les deux phases. L'agitation augmente également le coefficient de transfert de masse  $k$  et le taux d'extraction. D'autre part, il empêche la sédimentation et permet de maximiser l'utilisation de la surface interfaciale.

Lors de l'extraction à partir de matériaux solides, les composants cibles sont principalement situés à l'intérieur de la structure poreuse du matériau dans lequel ils sont soit dissous [Fig. 2], soit à l'état solide [Fig. 3]. Si le composant précieux se trouve à l'état solide dans les pores des particules, la dissolution de la surface solide dans le solvant est considérée comme un processus instantané.



*Fig. 2. Système poreux de matière végétale [30]*



*Fig.3 : Extraction des inclusions solides ou des composants dissous [30].*

L'état de la phase du composant cible détermine également le mécanisme du processus d'extraction.

L'extraction est un processus de diffusion qui se poursuit jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. Les conditions dont dépend le processus d'extraction et qui doivent être optimisées pour obtenir des taux d'extraction et une productivité élevés sont [18,24] : la forme et la taille des particules, l'agent d'extraction, la température et la durée du processus, le rapport entre les deux phases et l'état initial de la matière première.

- Forme et taille des particules solides

La surface de contact entre le mélange de traitement et l'agent d'extraction doit être suffisamment grande. Une plus grande surface de contact entre les particules et le solvant entraîne une augmentation de la quantité de substance extraite. Ceci est obtenu en brisant la phase solide et en la mélangeant avec le solvant. Le choix de la taille doit se faire avec précaution, car de très petites particules provoquent une agglutination de la masse, ce qui nuit à la pénétration du solvant dans celle-ci. D'autre part, dans le cas de particules dont la membrane cellulaire n'a pas été endommagée lors du processus de broyage, une traînée supplémentaire se forme. Le prétraitement mécanique et/ou thermique du matériau solide modifie également la cinétique du processus.

- Type d'agent d'extraction

L'efficacité du processus d'extraction dépend également des paramètres physicochimiques de base du solvant, qui doit être sélectionné avec soin. Lors de la sélection d'un solvant (ou d'un mélange de solvants) approprié, plusieurs exigences doivent être prises en compte : il ne doit dissoudre sélectivement que le produit cible ; il doit avoir un point d'ébullition différent de celui de la substance à extraire, afin de pouvoir en être facilement séparé ; il doit avoir une faible capacité thermique, une faible température d'évaporation afin de réduire les coûts de régénération ; il ne doit pas corroder l'équipement de travail, il doit être accessible et peu coûteux ; il ne doit pas être toxique, explosif ou hautement corrosif. Les solvants les plus couramment utilisés sont l'eau, le benzène, l'essence, l'éther, l'acétone, les alcools, etc. Dans un certain nombre de cas, par exemple dans l'extraction d'huiles essentielles de produits naturels, des solvants organiques sont utilisés comme extractants.

- Corrélation entre les deux phases

Le rapport entre la phase solide et la phase liquide dans l'extraction est appelé hydromodulus [ $\text{m}^3$  de solvant/kg de phase solide]. L'hydromodule est lié à l'équilibre du processus qui résulte de la cinétique modifiée et au taux d'extraction. L'augmentation de l'hydromodulus entraîne un taux d'extraction plus élevé ainsi que des concentrations d'équilibre plus faibles, mais dans l'industrie, elle se traduit également par des coûts de régénération du solvant plus élevés, car des extraits plus dilués sont obtenus.

- Température d'extraction

L'augmentation de la température accélère le processus - en réduisant la viscosité du solvant, en améliorant les processus de diffusion et en augmentant généralement le taux d'extraction. Cependant, l'augmentation de la température entraîne parfois des changements indésirables dans les mélanges traités qui nuisent à la diffusion ainsi qu'à la qualité de l'extrait : extraction de substances interférentes, perte d'activité biologique, décomposition thermique dans les composants thermosensibles. Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement la température d'extraction optimale pour le système solide-liquide concerné.

- Humidité initiale de la matière première

Un taux d'humidité élevé rend l'extraction (pénétration du solvant) plus difficile. C'est pourquoi, dans l'extraction des huiles essentielles, par exemple, on utilise des matières végétales sèches.

- Durée du processus

Plus la durée est longue, plus l'extraction est complète. Cependant, le taux d'extraction est inégal : au début, il est plus rapide et vers la fin du processus, il ralentit. En raison du coefficient de diffusion différent des substances extraites dans le solvant respectif, leur teneur dans le produit change au fil du temps, ce qui modifie la qualité de l'extraction. Par conséquent, l'extraction n'est pas menée à son terme ; dans certains cas, une extraction plus courte est nécessaire pour obtenir des extraits de meilleure qualité.

Alors que les solides denses sont caractérisés par leur forme, leur taille et leur composition chimique, les solides poreux sont caractérisés par leur structure interne, c'est-à-dire la taille des pores et les caractéristiques géométriques [11,20]. Les matériaux solides utilisés dans l'extraction peuvent être classés en fonction de la nature du contact avec la phase liquide :

- solides denses (dissolution);
- solides poreux contenant le composant cible sous forme d'inclusions solides (extraction par diffusion);

- des corps poreux dans lesquels la substance à extraire est en solution ou sur les parois des pores (extraction par diffusion, sorption, échange d'ions);
- les solides poreux susceptibles de gonfler.

Pour les solides denses, leur forme, leur taille et leur composition chimique sont importantes, tandis que pour les solides poreux, les caractéristiques de leur structure interne - taille et géométrie des pores - sont également prises en compte [16,20,22].

Les pores formant l'espace poreux peuvent être différents les uns des autres, ce qui influence également fortement la cinétique du processus. Ils peuvent être classés en fonction de leur taille, de leur mode de connexion avec d'autres pores et avec le milieu extérieur, et de leur mode de transport [21].

En fonction de leur taille, les pores sont :

- macropores -  $r \approx 10^{-7}$ , m;
- mésopores (pores de transition) -  $r \approx (15 \div 1000) \cdot 10^{-10}$ , m;
- micropores -  $r \approx 15 \cdot 10^{-10}$ , m;
- supermicropores -  $r \leq (6 \div 7) \cdot 10^{-10}$ , m,

où  $r$  - rayon du pore, m.

Le système poreux est constitué de pores de différentes configurations et de différentes tailles. Pour comparer et classer les pores, on prend leurs diamètres effectifs  $d_p$  (ou rayons  $r_p$ ), c'est-à-dire le diamètre qui correspond à un pore de forme cylindrique.

En ce qui concerne la relation du pore avec d'autres pores dans l'espace poreux et avec le milieu extérieur, on distingue les types suivants : pores ouverts, pores en cul-de-sac, pores isolés (fermés) (Fig. 4).

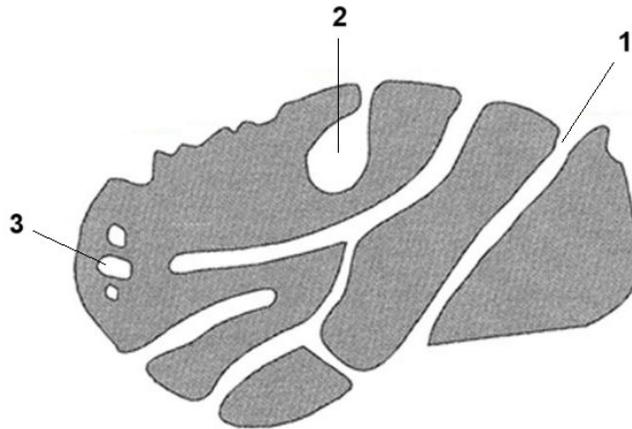


Fig.4. Structure d'un corps poreux comprenant des pores ouverts (1), des pores en cul-de-sac (2) et des pores fermés (3).

Le processus d'extraction des particules brutes n'a lieu que dans les pores ouverts. Dans les pores fermés, le processus est trop lent. Lors du traitement mécanique, en brisant la particule, les pores fermés sont transformés en pores ouverts et deviennent donc accessibles.

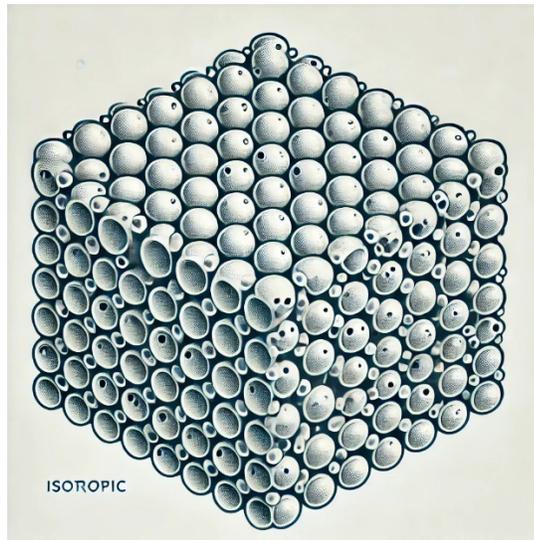
En ce qui concerne le mécanisme de transport des substances dans les pores d'un solide selon le nombre de Knudsen  $Kn = \frac{\lambda}{2r}$ , ( $\lambda$  - longueur du libre parcours des molécules), on distingue les types de diffusion suivants :

- diffusion libre (convective) dans les pores - diffusion de Poiseuille - le taux de transport est contrôlé par les forces visqueuses à  $Kn < 10^{-2}$ ,  $r \approx 10^{-6}$  m;
- diffusion volumétrique (Knudsen) - le nombre de collisions des molécules de substance diffusante avec les parois des pores est supérieur au nombre de collisions mutuelles. Dans ce cas,  $Kn > 1$ ,  $r \approx 10^{-8}$  m;
- diffusion superficielle (Föllmer) -  $Kn > 10$ ,  $r \approx 10^{-9}$  m .

La structure des solides poreux est d'une grande importance pour le transport diffusif des substances lors de l'extraction dans le système solide-liquide. En fonction de la conductivité de diffusion, les matériaux poreux solides sont divisés en deux groupes [10] :

## Solides isotropes

Les solides isotropes sont des matériaux poreux solides ayant une structure uniforme et une conductivité diffuse identique dans toutes les directions. Pour eux, la condition est remplie :  $d \ll l$ , où  $d$  - taille des particules primaires, m;  $l$  - taille déterminante du solide, m. Le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  pour les corps poreux solides à structure isotrope doit être le même dans toutes les directions [10,11].



*Fig. 5. Corps poreux isotrope*

## Corps solides poreux anisotropes

Ces solides sont caractérisés par une structure régulière ou irrégulière. Dans le premier cas, la diffusivité est constante dans une direction donnée mais change lors du passage dans une autre. Les solides poreux anisotropes à structure irrégulière (Fig. 5) sont caractérisés par une dépendance complexe de la diffusivité en fonction des coordonnées.

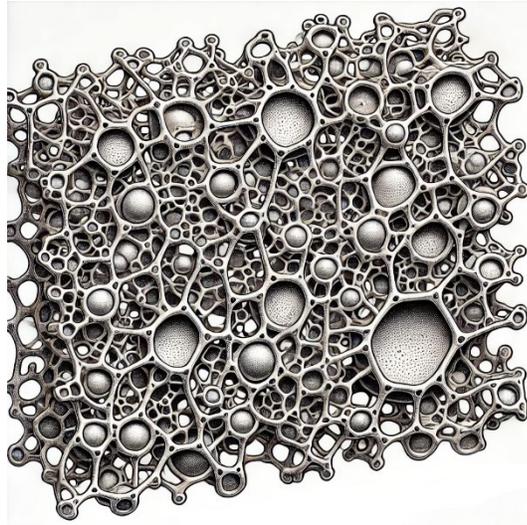


Fig. 6. Structure irrégulière d'un matériau solide anisotrope

Lors de l'extraction de matériaux solides, il est pratique de travailler avec des solides à structure anisotrope. Lorsque la substance extraite se présente sous la forme d'inclusions solides, celles-ci disparaissent progressivement au cours du processus d'extraction, ce qui entraîne une augmentation de la porosité des particules. Étant donné que la porosité est répartie de manière inégale sur l'ensemble du volume des particules ( $h \ll l$  et  $d \ll l$ ), même si le matériau de départ a une structure isotrope, il devient anisotrope au cours du processus. Dans ce cas, il s'agit de la distance  $h$  entre les inclusions solides solubles,  $l$  est la taille du solide déterminant, et  $d$  est la taille des inclusions. La distribution  $d \approx l$  est considérée comme non uniforme.

La structure des matériaux solides poreux est caractérisée par leur perméabilité, leur surface spécifique, la quantité de liquide qui peut entrer dans les pores des particules solides et la porosité.

La perméabilité est un paramètre qui caractérise la capacité des matériaux poreux à laisser passer un fluide à travers leur espace poreux sous l'action d'un gradient de pression. Selon la loi de Darcy, le flux échangé d'un fluide incompressible  $Q$ , longitudinal à l'échantillon de matériau poreux, de section  $F$  et de longueur  $L$ , est proportionnel au gradient de pression [17,21] :

$$Q = (kF / \mu)(\Delta p / L) \quad (1)$$

où :  $\Delta p$  – chute de pression sur les bords de l'échantillon, Pa ;  $\mu$  - viscosité dynamique, Pa.s ;  $k$  – perméabilité, m<sup>2</sup>.

En utilisant la formule de Poiseuille pour un capillaire cylindrique, on peut écrire [15] :

$$k = r^2 / 8, \quad (2)$$

où :  $r$  – rayon capillaire, m. La perméabilité est donc une mesure du diamètre carré moyen du pore.

La surface spécifique  $S$ , qui est interne et externe dans les matériaux poreux, est le rapport entre toutes les surfaces de l'échantillon et le volume qu'il occupe. La surface spécifique interne  $S_{int}$  est formée par les surfaces des pores, des capillaires et des fissures qui pénètrent profondément à l'intérieur de la particule. La surface spécifique externe  $S_{ext}$  est formée par les fissures peu profondes et les irrégularités [10,11]. Dans la pratique  $S_{int} > S_{ext}$ . La valeur de  $S$  peut être utilisée pour dériver l'équation classique de transfert de masse et en particulier pour déterminer les coefficients dans les processus de transfert de masse [10].

La quantité de liquide piégée dans les pores des particules est définie comme la quantité de solvant retenue par les particules individuelles. La concentration du liquide à l'intérieur des particules, et donc le gradient de concentration, dépendent de cette caractéristique. Une tâche fondamentale de la cinétique des processus d'extraction et de dissolution consiste à déterminer le temps de contact entre les phases en interaction nécessaire pour atteindre un taux d'extraction donné de la substance extraite (ou, inversement, à déterminer le taux d'extraction en fonction du temps de contact), sans lequel il est impossible de déterminer les volumes de travail de l'appareil. La description théorique est très compliquée en raison d'un certain nombre de circonstances, notamment la distribution chaotique de la substance extraite dans le squelette insoluble de la particule solide.

La porosité peut être [11,22] :

- totale (absolue) - rapport entre le volume total des pores et le volume total occupé par le corps poreux solide -  $\varepsilon_0$ ;
- efficace - rapport entre le volume des pores connectés et le volume total du solide -  $\varepsilon_e$ ;
- fermé - différence entre le volume absolu et le volume effectif -  $\varepsilon_f$ .

La porosité des solides se caractérise par sa dépendance à la géométrie des pores et des capillaires [11] et à l'inégalité cinétique des pores [12]. Une structure poreuse homogène est généralement représentée par un modèle à un paramètre (Fig.

3), tandis que les structures plus complexes sont caractérisées par deux paramètres (par exemple  $\bar{r}$  - rayon moyen des particules et  $R$  - rayon des particules).

Pour déterminer la porosité du matériau, il est nécessaire de connaître deux des trois paramètres suivants [12] : volume de l'échantillon -  $V_0$ , volume des pores de l'échantillon -  $V_n$ , volume de la phase solide -  $V_{m\phi}$ .

La porosité totale  $\varepsilon_0$  est :

$$\varepsilon_0 = \frac{(V_0 - V_{m\phi})}{V_0} \quad (3)$$

Si le matériau est de forme correcte, le volume  $V_0$  peut être déterminé à partir de ses dimensions. Si la forme est irrégulière, les deux méthodes suivantes sont utilisées : la méthode pycnométrique ou l'enrobage préalable de l'échantillon avec une fine couche de paraffine ou de collodion. Dans les deux cas, l'infiltration de liquide est exclue pendant les mesures.

Le volume des pores peut être déterminé par la quantité de liquide introduite dans ceux-ci. Le mercure, le kérosène, le benzène, l'alcool et l'eau sont utilisés comme liquides de pycnomètre. Une pression externe est utilisée pour remplir l'espace poreux avec du mercure ou de l'eau. Dans d'autres cas, le remplissage se fait sous l'action des forces capillaires.

Les paramètres des pores qui déterminent l'adsorption sont : la taille des pores, ainsi que leur distribution dans le volume total des pores ; la surface spécifique et le volume effectif. Différentes méthodes sont utilisées pour leur détermination expérimentale.

### **2.3. Diffusion dans les corps solides poreux. Lois générales du transfert de masse dans la phase solide.**

Lors de l'extraction de matériaux poreux, le transport de substances dans les pores du corps se fait par diffusion moléculaire. Les mécanismes de transport moléculaire sont résumés par la première loi de Fick pour les processus stationnaires et par la deuxième loi de Fick pour les processus non stationnaires.

$$j = -D \frac{dC}{dx} ; D = const , \quad (4)$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion total et  $dC/dx$  le gradient de concentration.

L'un des facteurs qui influencent de manière significative le taux de transport par diffusion est le squelette du solide. Il s'exprime par une variation numérique du coefficient de diffusion, qui est toujours plus petit que le coefficient de diffusion libre. Les facteurs énumérés ci-dessous expliquent le retard de transfert de masse dans les milieux poreux [22] :

- l'allongement du trajet du flux de diffusion causé par la courbure des canaux;
- les obstructions mécaniques du squelette solide sur le trajet du flux de diffusion;
- l'action retardatrice des parois des pores;
- l'augmentation de la viscosité due à la solubilité partielle de la phase solide;

En l'absence de transport convectif, l'extraction à partir de matériaux solides est décrite par l'équation de la diffusion non stationnaire dans les corps poreux capillaires :

$$\frac{\partial C_2}{\partial x} \neq \text{const} \text{ et } \frac{\partial C_2}{\partial \tau} \neq 0, \text{ c-à-d :}$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = \text{div} \left[ D_e(C_2, x, y, z, \sum \varepsilon) \text{grad} C_2 \right] \quad (5)$$

En l'absence de réaction chimique entre les phases, la vitesse du processus est déterminée par la vitesse de diffusion [14]. La raison principale est l'écart par rapport à l'état d'équilibre du système, qui se traduit par l'absence d'équilibre de la substance extraite dans les phases solide et liquide, ainsi qu'à leur interface.

Le coefficient de diffusion effective dépend de la concentration  $C_2$ , des coordonnées  $x, y, z$  du point considéré et  $\sum \varepsilon$  est influencé par toutes les caractéristiques et propriétés de la phase solide qui changent au cours du processus. La relation entre eux est de nature non linéaire, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de régime régulier [11,12,17].

D'autre part,  $D_e$  dépend également des paramètres thermodynamiques du système  $(T, P)$ , de la présence d'un champ (électrique, magnétique, gravitationnel), de la présence d'autres concomitants [12,13,22].

La solution de la deuxième loi de Fick pour les appareils d'extraction réels est entravée non seulement par la variable  $D_e$ , mais aussi par le non-respect de la condition de limitation du volume de la phase liquide [22].

Les modèles de diffusion les plus courants décrivant le processus d'extraction semblent être ceux avec un coefficient de diffusion constant [17,18,22], mais dans de nombreux cas, ils ne correspondent pas à la réalité. L'une des principales raisons en est l'absence de prise en compte de la dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la concentration  $D_e = f(C_2)$  [22], qui semble être un résultat naturel du changement de concentration  $C_2$ , essentiellement un changement qui a lieu dans le système solide-solide.

Pour les formes régulières (plaque non limitée, cylindre infini et sphère) et en présence d'une conduction de masse instable symétrique, l'équation (6) prend la forme suivante [22] :

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{X'} \frac{\partial}{\partial X} \left[ X' D_e \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial X} \right] \quad (6)$$

Cette équation n'a pas de solution analytique exacte dans le cas général [13]. Si  $D_e = const$ , alors :

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = D_e \nabla^2 C_2, \quad (7)$$

et en présence d'une structure isotrope et d'une thermodiffusion, l'équation est la suivante :

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = D_e \left[ \frac{\partial^2 C_2}{\partial X^2} + \frac{t}{X} \frac{\partial C_2}{\partial X} \right] \quad (8)$$

où :  $X$  - coordonnée généralisée ;  $t$  - paramètre tenant compte de la forme du solide ;  $t = 0$  pour une plaque,  $t = 1$  pour un cylindre,  $t = 2$  pour une sphère.

Les équations considérées sont du second ordre et pour résoudre un problème particulier, il est nécessaire de considérer conjointement les conditions initiales et les conditions aux limites.

### **2.3.1. Conditions initiales et conditions limites**

En plus des équations (6), (7) et (8), les conditions initiales et limites, la forme et la taille de la phase solide doivent être spécifiées. La condition initiale donne la distribution de la concentration à l'intérieur du corps à l'instant initial :

$$C_2|_{\tau=0} = C_2(x, y, z, 0) \quad (9)$$

et cette distribution est généralement supposée uniforme :

$$C_2|_{\tau=0} = C_{20} \quad (10)$$

Les conditions limites suivantes peuvent être définies [11,17,22] :

- condition limite du premier type - donne la concentration à la surface du solide:

$$C_{1n} = f(\tau) \quad (11)$$

- condition limite du second type - détermine le flux de masse à la surface :

$$j_n = -D_e \left. \frac{\partial C_2}{\partial x} \right|_n \quad (12)$$

- condition limite du troisième type - suppose l'égalité du flux de masse du solide vers la surface avec celui qui circule dans la phase fluide :

$$-D_e \left. \frac{\partial C_2}{\partial x} \right|_n = K(C_{2II} - C_1), \quad (13)$$

où  $K, m/s$  - coefficient de transfert de masse partiel dans la phase externe.

- condition limite du quatrième type - exprime l'égalité des flux de masse à la frontière de deux corps ayant une conductivité de masse différente :

$$D_e^I \left. \frac{\partial C_2^I}{\partial x} \right|_n = D_e^{II} \left. \frac{\partial C_2^{II}}{\partial x} \right|_n. \quad (14)$$

Si  $t$  est la taille géométrique déterminante de la particule et une coordonnée relative  $\psi = x/t$ , alors la condition limite (14) prend la forme suivante :

$$-\left. \frac{\partial C_2}{\partial \psi} \right|_{II} = Bi(C_{1II} - C_1), \quad (15)$$

où  $Bi = \frac{K.R}{D_e}$  est le nombre de Bio.

La valeur du coefficient de transfert de masse  $K$  dépend des conditions hydrodynamiques de la circulation des particules poreuses et constitue un indice cinétique fondamental dans le processus d'extraction, qui implique le transfert d'une substance de la surface solide au cœur du flux de fluide en passant par la couche limite. La valeur du nombre de  $Bi$  détermine à son tour le régime d'extraction par diffusion.

Aux taux de dilution élevés  $K \rightarrow \infty$ ,  $Bi \rightarrow \infty$  ( $Bi > 30 \div 50$ ) et à  $C_{1II} \rightarrow C_1$ , le régime est intrinsèquement diffusif et le taux d'extraction est limité par la diffusion à travers la phase solide. Le régime de diffusion intrinsèque est le régime d'extraction le plus intense et est atteint à certaines vitesses de mouvement de la phase liquide autour du solide.

Pour  $K \rightarrow 0$ ,  $C_2 \rightarrow \text{const}$  et  $Bi < 1$ , le régime est externe diffusif et le taux du processus est limité par la diffusion externe - transfert de masse à partir de la surface de la phase solide.

La concentration  $C_1$  du composant extractible dans la phase liquide est introduite dans les conditions limites. Cette concentration est approximativement constante lorsque la quantité d'agent d'extraction est beaucoup plus grande que la quantité de composant extractible. Pour faciliter le traitement des données expérimentales, ce rapport entre les phases est parfois créé artificiellement dans les conditions expérimentales. Dans les appareils industriels, le volume de l'agent d'extraction dépasse légèrement le volume du composant extractible. On obtient ainsi une augmentation de la concentration  $C_1$ , ce qui explique le transfert de masse dans les particules poreuses. À tout moment, la concentration  $C_1$  peut être déterminée à partir de l'équation du bilan de matière.

## 2.4. Solutions analytiques et numériques pour la diffusion irrégulière dans les solides poreux

Les deux cas suivants sont considérés :

1/ Premier cas : ( $C_1 = \text{var}$  et  $D_e = \text{const}$ )

On suppose que la concentration dans la phase liquide évolue avec le temps et que le coefficient de diffusion effectif est constant. Ce cas est possible si la phase solide est en contact avec le liquide, qui modifie sa concentration avec le temps.

Pour les trois façons d'organiser le processus : mélange intermittent-idéal, déplacement à contre-courant-idéal, une solution analytique pour les trois formes de

base (plaque non limitée, cylindre infini et sphère) peut être obtenue sous les hypothèses suivantes [14] :

- isotropie de la structure
- valeur constante des coefficients cinétiques tout au long du processus
- distribution initiale uniforme du composant extractible
- une constante d'équilibre de phase égale à l'unité.

Si ces conditions sont remplies, la distribution de la concentration de la phase solide dépendra des coordonnées spatiales et du temps, c-à-d :

$$C_2 = f(x, \tau). \quad (16)$$

Le processus peut être décrit par l'équation suivante, et un gradient de concentration nul est requis  $x = 0$ , c-à-d :

$$\left. \frac{\partial C_2}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (17)$$

Où :  $\overline{C_2}$  est la concentration moyenne dans les particules,  $kg/m^3$ , et  $C_m$  est une concentration conditionnelle qui dépend du type de processus,  $kg/m^3$ .

Pour les processus périodiques et linéaires  $C_m = C_{1n}$  et  $\beta > 0$ , et pour les processus à contre-courant  $C_m = C_{1k}$  et  $\beta < 0$  ( $\beta$  représente le rapport entre la quantité de soluté dans les pores de la phase solide et la quantité de solvant).

La solution du système d'équations 7 à 17 et 20 sous les hypothèses formulées est dérivée par Axelwood [12] pour les trois formes classiques, les solutions obtenues étant données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \overline{C_2} &= f_1(Fo) \\ C_1 &= f_2(Fo) \end{aligned} \quad (18)$$

$$C_2 = f_3(\psi, Fo),$$

Où :  $Fo = \frac{D_e \tau}{R^2}$  est un nombre de Fourier et  $\psi = \frac{X}{R}$  - une coordonnée relative.

Les équations cinétiques peuvent être représentées comme suit [11,12,14] :

$$\frac{C_0 - \overline{C_2}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (19)$$

ou

$$\frac{C_0 - C_1}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \beta \cdot e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (20)$$

$\beta > 0 \rightarrow C_m = C_{1H}$  - dans le processus périodique et le flux rectiligne ;  $\beta < 0 \rightarrow C_m = C_{1K}$  - dans le contre-courant.

$$A_n = \frac{2(\nu + 1)}{K}, \quad (21)$$

Où :  $\nu = -\frac{1}{2}$  - pour une plaque ;  $\nu = \frac{1}{2}$  - pour une sphère ;  $\nu = 0$  - pour un cylindre.

$$K = f(\nu, \beta, \mu_n, Bi) \quad (22)$$

Pour les trois formes, les équations sont les suivantes [11,12] :

- plaque non limitée,  $\beta > -1$

$$\frac{C_0 - \overline{C_2}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\left(\frac{\mu_n^2}{Bi} - \beta\right) + \mu_n^2 \left(\frac{1}{Bi} + 1\right) + \beta} e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}, \quad (23)$$

où :  $\mu_n$  sont les racines de l'équation caractéristique, et  $R$  est la moitié de l'épaisseur de la plaque,  $m$ .

- cylindre infini,  $\beta > -1$

$$\frac{C_0 - \overline{C_2}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_n^2 + 4\beta \left(2\beta - \frac{\mu_n^2}{Bi}\right)^2} e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}, \quad (24)$$

Où :  $R$  est le rayon du cylindre,  $m$  et  $\frac{J_1(\mu)}{J_0(\mu)} = \frac{1}{\frac{\mu}{Bi} - \frac{2\beta}{\mu}}$ .

- la sphère,  $\beta > -1$

$$\frac{C_0 - \overline{C_2}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\left(\frac{\mu_n^2}{Bi} - \beta\right) + \mu_n^2 \left(\frac{1}{Bi} + 1\right) + \beta} \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}, \quad (25)$$

où :  $R$  - rayon de la sphère,  $m$ .

2/ Deuxième cas : ( $C_1 = const$ , ( $\beta = 0$ ) et  $Bi \rightarrow \infty$ )

La concentration dans la phase liquide est supposée varier de manière insignifiante avec le temps.

Ce processus est pratiquement réalisable pour un hydromodule suffisamment grand et pour un transfert de masse à un seul corps. Pour calculer un appareil fonctionnant en continu avec un tel rapport de phase, on divise mentalement toute sa longueur en sections dans lesquelles la concentration  $C_1$  est supposée constante.

Si les conditions aux limites (9) et (10) sont ajoutées à l'équation (7) la concentration moyenne dans les particules poreuses au cours du temps peut être déterminée. Avec  $D_e = const$ ,  $k = const$  et  $m = const$  dans la forme générale pour les formes classiques, [12] :

$$\frac{\overline{C_2} - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(\nu + 1) \cdot Bi^2}{\mu_n^2 (Bi^2 - 2\nu \cdot Bi + \mu_n^2)} \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}, \quad (26)$$

Où :  $\nu = -\frac{1}{2}$  - pour une plaque ;  $\nu = \frac{1}{2}$  - pour une sphère ;  $\nu = 0$  - pour un cylindre.

Les solutions pour les trois formes classiques sont les suivantes :

- pour la plaque

$$\frac{\overline{C_2}}{C_0} = \sum_1^{\infty} \frac{8}{\pi^2 (2n-1)^2} e^{-\frac{\pi^2}{4} (2n-1)^2 Fo} \quad (27)$$

- pour la sphère

$$\frac{\overline{C_2}}{C_0} = \sum_1^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} e^{-\pi^2 n^2 Fo} \quad (28)$$

- pour le cylindre

$$\frac{\overline{C_2}}{C_0} = \sum_1^{\infty} \frac{4}{\mu_n^2} e^{-\mu_n^2 Fo} , \quad (29)$$

où :  $J_0(\mu) = 0$  est la fonction de Bessel et  $Fo = \frac{D_e \cdot \tau}{R^2}$  .

Si une étude expérimentale de la cinétique d'extraction à partir de solides réels peut être menée, les résultats expérimentaux immédiats seront plus fiables que les résultats obtenus à partir de représentations modélisées du processus.

## 2.5 Méthode de la fonction standard pour la description de la cinétique de l'extraction solide-liquide

La méthode de la fonction standard (MFS) est une façon de décrire la cinétique de l'extraction solide-liquide. La MFS représente la variation de la concentration moyenne du composant échangé dans les pores de la phase solide en fonction du temps, à condition que la concentration  $C_1$  du même composant dans la phase liquide reste constante  $C_1 = const$  [21,22].

Pour obtenir la fonction standard expérimentalement, la condition principale  $C_1 = const$  doit être satisfaite . Pour les procédés discontinus dans des appareils agités, la vitesse, la taille des pales, la distance entre les pales et le fond de l'appareil doivent être choisies de manière à ce que les particules solides soient dans un état fluidisé. Le volume du fluide doit nécessairement dépasser le volume des pores de la particule, de sorte que :

$$\beta \ll 1. \quad (30)$$

Lors de l'extraction, il est nécessaire de contrôler la concentration du composant extrait dans la phase solide ( $C_2$ ) ou dans la phase liquide ( $C_1$ ). Pour de petites valeurs de  $\beta$ , des difficultés peuvent survenir en raison d'un changement léger et lent de la concentration dans la phase liquide. Il est possible d'exécuter l'expérience à un  $\beta$  arbitraire et de recalculer pour  $\beta = 0$ , où la fonction standard est obtenue. Lorsque l'on utilise cette condition, le respect de la dépendance (31) est facultatif. Il est nécessaire d'amener l'expérience à l'équilibre  $C_{1p}$  afin que la concentration d'équilibre puisse être utilisée pour déterminer le paramètre  $\beta$  tel qu'il change avec l'hydromodule :

$$\beta = \frac{C_{2p} - C_{1h}}{C_0 - C_{2p}}, \quad (31)$$

et en condition d'équilibre

$$\beta = \frac{(C_{1p}m - C_{1h})}{(C_0 - C_{1p})}. \quad (32)$$

A condition que  $m=1$  et la concentration initiale  $C_{1h} = 0$

$$\beta = \frac{C_{1p}}{C_0 - C_{1p}}. \quad (33)$$

Une expression théorique de la fonction standard est dérivée pour les trois formes classiques ayant la même taille de définition (matériau monodispersé) et une structure isotrope. En réalité, la phase solide est constituée d'un nombre  $m$  de particules de formes et de tailles différentes. À l'intérieur de la  $i$ -ième particule poreuse, la concentration  $C_i = C_i(x, y, z, \tau)$  est décrite par l'équation de diffusion différentielle. Pour les particules anisotropes à structure irrégulière, chaque particule peut être conventionnellement remplacée par la somme cinétiquement équivalente des pores de la solution.

Chaque particule est décrite par l'équation de diffusion différentielle (7) avec les conditions initiales (10) et limites (14). Pour le champ de tous les  $m$  nombres de particules,  $m$  nombres de systèmes d'équations différentielles doivent être écrits pour décrire le processus en eux.

$$\frac{\partial C_{2i}}{\partial \tau} = D_e \nabla^2 C_{2i}$$

$$C_{2i} = f(x, y, z, \tau), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, m)$$

(34)

$$C_{2\tau=0} = C_{2i}(x, y, z, 0) = C_0$$

$$-D_e \left. \frac{\partial C_{2i}}{\partial n} \right|_{\Pi} = K(C_{2i} - C_1)$$

La solution de ce système en  $C_1 = C_{1H} = \text{const}$  est un ensemble de fonctions

$$\frac{C_0 - C_{2i}}{C_0 - C_H} = \Phi^*(x, y, z, \tau), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, m).$$

(35)

Les équations suivantes sont obtenues après avoir calculé la moyenne de la concentration  $C_{2i}$  sur les limites d'une particule

$$\overline{C_{2i}} = \frac{1}{V_i} \int C_i dV_i,$$

(36)

ainsi que dans les limites de toutes les particules

$$\overline{\overline{C_2}} = \frac{\sum_{i=1}^m \overline{C_{2i}} \cdot V_i}{\sum_{i=1}^m V_i},$$

(37)

où  $V_i, m^3$  est le volume de la particule.

Cela donne

$$\frac{C_0 - \overline{\overline{C_2}}}{C_0 - C_H} = \overline{\overline{\Phi^*}}(\tau).$$

(38)

L'équation (38) représente la fonction standard qui est la solution du système (35) dans les conditions susmentionnées. Sa détermination théorique par la résolution du système est impossible, mais l'établissement d'une relation entre la fonction standard et ce système peut être utilisé en pratique.

Les transformées de Laplace de (35) et (40) sont utilisées [18], et une relation entre la solution  $\overline{\overline{M}}$  dans le domaine de Laplace à  $C_1 = \text{var}$  et la transformée de Laplace de la fonction standard  $\overline{\overline{M^*}}$  est recherchée. Il est nécessaire d'amener le processus à l'équilibre et  $Bi \rightarrow \infty$ .

Après transformée de Laplace du système, la fonction

$$L[\Phi_i^*(x, y, z, \tau)] = M_i^*(x, y, z, p) \quad (39)$$

$$L[\overline{\overline{\Phi^*}}(\tau)] = \overline{\overline{M^*}}(p)$$

(38) est transformé en

$$pM_i^* = D_e \nabla^2 M_i^* \quad (40)$$

$$-D_e \left. \frac{\partial M_i^*}{\partial n} \right|_{\Pi} = K \left( M_{III}^* - \frac{1}{p} \right), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, m)$$

Le processus d'extraction proprement dit s'accompagne toujours d'une modification de la concentration de l'agent d'extraction au fil du temps, de sorte que

$$C_1 = C_1(\tau) \quad (41)$$

$$C_1(0) = C_H$$

des fonctions sans dimension pour obtenir la fonction standard

$$\frac{C_0 - C_{2i}}{C_0 - C_H} = \Phi(x, y, z, \tau) \quad (42)$$

$$\frac{C_0 - C_1}{C_0 - C_{1H}} = G(\tau)$$

et leurs représentations

$$M_i(x, y, z, p) = L[\Phi(x, y, z, \tau)] \quad (43)$$

$$N(p) = L[G(\tau)]$$

En introduisant les concentrations sans dimension (41) et la transformée de Laplace dans le système (34), on obtient

$$pM_i = D\nabla^2 M_i \quad (44)$$

$$-D_e \left( \frac{\partial M_i}{\partial n} \right)_H = K(M_{III} - N), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, m)$$

En comparant les systèmes (40) et (45), on constate qu'ils décrivent la cinétique du même mélange de particules poreuses, pour les mêmes valeurs du coefficient de transfert de masse  $K$ . Si l'on suppose l'existence de différences conditionnées uniquement par le comportement de la concentration  $C_l$  dans la phase liquide, on peut montrer, à l'aide d'un simple énoncé dans le système (45), que si  $M_i^*(x, y, z, p)$  est la solution du système (43) donc :

$$M_i(x, y, z, p) = M_i^*(x, y, z, p)pN \quad (45)$$

est la solution de (48). Ceci découle immédiatement du fait que  $N$  apparaît comme une fonction des coordonnées. Après un double calcul de moyenne, on obtient

$$\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{M^*}} pN \quad (46)$$

Pour la solution finale du problème de cinétique d'extraction dans des conditions de concentration variable dans la phase liquide (42), nous devons revenir à l'original en utilisant l'une des méthodes de transformée de Laplace inverse.

Dans les conditions réelles du procédé, les particules poreuses interagissent avec un volume fini de liquide. L'augmentation de la concentration dans la phase liquide est associée à l'extraction de substances des particules poreuses. Par conséquent, il existe une relation d'équilibre entre la concentration dans la phase liquide et le contenu massique des particules à un moment donné. Dans un processus périodique, cette relation a la forme suivante [12] :

$$C_1 - C_n = \beta(C_2 - \overline{C_2}) \quad (47)$$

ou par concentrations relatives

$$G + \beta\overline{\Phi} = 1. \quad (48)$$

Passez ensuite à l'image

$$N + \beta\overline{M} = \frac{1}{p} \quad (49)$$

à partir de (50) et (52), N est déterminé

$$N = \frac{1}{p(1 + \beta.p\overline{M}^*)}, \quad (50)$$

où il est possible de déterminer la fonction standard à partir des données expérimentales  $C_1 = f(\tau)$  en termes de processus périodique de paramètre  $\beta$ .

$$\overline{M}^* = \frac{1}{\beta.p} \left( \frac{1}{pN} - 1 \right) \quad (51)$$

Après une transformée de Laplace inverse, la fonction standard est obtenue

$$\overline{\Phi}^* = L^{-1} \left[ \overline{M}^*(p) \right] \quad (52)$$

L'avantage de l'utilisation de la fonction standard réside dans le fait que, lors du changement d'hydromodule, il est possible de passer d'une courbe cinétique obtenue expérimentalement  $C_1 = f(\tau)$  à une autre  $C'_1 = f(\tau)$  sans qu'il soit nécessaire de réaliser une seconde expérience, ce qui revêt une grande importance pratique, tant pour la conception d'appareils industriels que pour le contrôle des processus lors du changement d'hydromodule. La représentation de la cinétique par la fonction standard est également utilisée dans le guidage des processus continus.

Trois cas sont possibles [16] :

1. Deux dépendances peuvent décrire le même type de procédé (écoulement rectiligne, à contre-courant et intermittent) mais différent par le paramètre  $\beta$  (hydromodule  $\xi$ );
2. Les deux dépendances peuvent décrire différents types de processus à différents  $\beta$ ;
3. Les deux dépendances peuvent décrire différents types de processus au même  $\beta$ .

La recherche théorique de la fonction standard n'est possible que pour des solides de forme régulière et un certain nombre de simplifications. Pour concevoir des installations d'extraction à l'aide de la fonction standard, il est nécessaire d'utiliser un coefficient de diffusion spécifique trouvé expérimentalement.

L'inconvénient de cette méthode est l'hypothèse d'un coefficient de diffusion effectif constant, ce qui n'est pas le cas en réalité. Il est influencé par de nombreux facteurs, dont le plus important est la concentration.

## **2.6. Méthode de la fonction standard pour la détermination du coefficient de diffusion effectif**

Afin de pouvoir utiliser les solutions numériques et analytiques obtenues lors de la dérivation du système d'équations différentielles, il est nécessaire de déterminer les coefficients cinétiques - le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  et le coefficient de transfert de masse  $K$ .

Une façon de calculer le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  consiste à comparer la solution analytique de l'équation de transfert de masse (10) couplée à la fonction standard (42) dans le régime de diffusion interne.

Une expérience est réalisée dans des conditions spécifiques, en surveillant la variation de la concentration du composant extractible dans la phase liquide en fonction du temps  $C_1 = f(\tau)$ . La cinétique à paramètres constants (température, hydromodulus, concentration initiale du solvant, humidité initiale de la matière première) peut être décrite à l'aide de l'équation suivante

$$C_1 = A - B.e^{(-H.\tau)}, \quad (53)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $H$  sont des constantes obtenues par détermination numérique sur la base de données expérimentales.

La solution analytique pour les trois formes classiques - plaque infinie, cylindre infini et sphère à  $Bi \rightarrow \infty$ , en ne considérant que la première racine de l'équation caractéristique, a la forme suivante

$$\frac{C_0 - \overline{C_2}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \frac{4(\nu + 1)}{\mu_1^2 + 4(\nu + 1)^2 \cdot \beta(1 + \beta)} \cdot e^{-\mu_1^2 Fo}. \quad (54)$$

Si l'on compare cette solution avec la fonction standard, à savoir

$$\overline{\Phi^*}(\tau) = \frac{C_0 - \overline{C_2}}{C_0 - C_m} = A - B.e^{(-H\tau)}, \quad (55)$$

on constate que les coefficients  $A$ ,  $B$  et l'indice de degré  $H$  sont égaux à :

$$A = \frac{1}{1 + \beta} \quad (56)$$

$$B = \frac{4(\nu + 1)}{\mu_1^2 + 4(\nu + 1)^2 \cdot \beta(1 + \beta)} \quad (57)$$

$$H = \frac{\mu_1^2 D_e}{R^2}. \quad (58)$$

A partir de ces équations, on peut calculer  $\mu$ ,  $\beta$  et  $D_e$ .

Sous sa forme finale, la formule de calcul de  $D_e$  est la suivante

$$D_e = \frac{H.R^2 A^2 B}{(t+1)[2A^2 - B(t+1)(1-A)]}, \quad (59)$$

où  $t=0$  pour une plaque,  $t=1$  pour un cylindre,  $t=2$  pour une sphère, et  $\nu = \frac{1}{2}(t-1)$ .

Théoriquement,  $A \sim 1$  ( $\beta = 0$ ). Les données expérimentales donnent un certain écart par rapport à cette valeur, mais si on le néglige, on obtient une formule très simplifiée :

$$D_e = \frac{HR^2 B}{2(t+1)} \quad (60)$$

Pour pouvoir utiliser (63), il est nécessaire que toutes les conditions d'obtention de la fonction standard, discutées en détail plus haut dans ce document, soient satisfaites au moment de l'expérience.

## 2.7. Méthodes analytiques pour la détermination des substances biologiquement actives

Les méthodes analytiques pour la détermination des substances biologiquement actives, en particulier les composés antioxydants et polyphénoliques, ont été affinées au fil des ans afin d'obtenir des résultats plus précis.

La spectroscopie d'absorption est la méthode la plus couramment utilisée pour identifier les substances antioxydantes dans un mélange. Mais le chevauchement de leurs bandes d'absorption complique la détermination de leurs concentrations individuelles.

Les méthodes spectrophotométriques de détermination des composés polyphénoliques exploitent leur propriété d'absorber intensément la lumière monochromatique dans les parties ultraviolette et visible du spectre. Caractérisation spectrophotométrique UV-VIS des composés polyphénoliques, tels que les phénols courants.

### 2.7.1 DPPH analyse

DPPH est une abréviation courante du composé chimique organique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>, M=394,33). Il s'agit d'une poudre cristalline de couleur foncée composée de molécules de radicaux libres stables. Le DPPH a deux applications principales, toutes deux dans la recherche en laboratoire : l'une est un moniteur de réactions chimiques impliquant des radicaux, et plus particulièrement un test antioxydant courant [26]

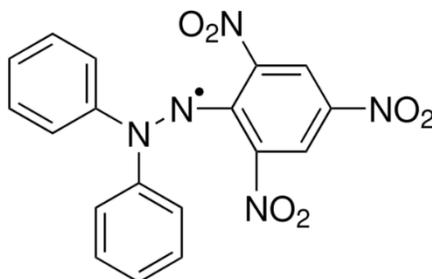


Fig.7. Formule de DPPH

Le DPPH est un radical libre stable bien connu et un piègeur d'autres radicaux. Par conséquent, la réduction de la vitesse d'une réaction chimique après ajout de DPPH est utilisée comme indicateur de la nature radicale de cette réaction. Grâce à la délocalisation de l'électron de réserve sur l'ensemble de la molécule (figure 7), les molécules ne se dimérisent pas, comme la plupart des autres radicaux libres.

En raison de la forte absorption à environ 517 nm, le radical DPPH a une couleur violette profonde dans une solution, et lorsqu'il est mélangé à une substance qui peut donner un atome d'hydrogène, il devient jaune pâle. Lorsqu'un antioxydant (comme la vitamine C, les polyphénols ou d'autres piègeurs) est introduit, il donne un électron (ou un atome d'hydrogène) pour neutraliser le radical DPPH. L'antioxydant « étouffe » effectivement le radical, le neutralisant en convertissant le radical DPPH en une forme stable et non radicalaire, DPPH-H. Lorsque le radical DPPH est réduit en DPPH-H, la couleur passe du violet au jaune pâle, ce qui correspond à une diminution de l'absorbance à 517 nm. Le degré de changement de couleur (ou de réduction de l'absorbance) est directement proportionnel à la quantité de radicaux libres piégés par l'antioxydant. La réaction est la suivante :



Où : DPPH• - la forme radicale libre de couleur violette de DPPH ; AH - l'antioxydant donnant l'électron ou l'hydrogène ; DPPH-H - la forme réduite, jaune pâle de DPPH; A• - le radical antioxydant résultant après avoir donné son électron (en fonction de la nature de l'antioxydant).

Cette méthode a été mise au point par Blois (1958) dans le but de déterminer l'activité antioxydante de la même manière en utilisant le radical DPPH. Le dosage est basé sur la mesure de la capacité de piégeage des antioxydants vis-à-vis du radical DPPH. L'électron azoté impair du DPPH est réduit en recevant un atome d'hydrogène des antioxydants pour former l'hydrazine correspondante [27].

Il s'agit d'une méthode rapide, simple, peu coûteuse et largement utilisée pour évaluer l'activité antioxydante. Elle peut être utilisée pour analyser des échantillons liquides et solides et peut être appliquée pour mesurer la capacité antioxydante globale [28] et l'activité de piégeage des radicaux libres des jus de fruits et de légumes [29]. Ce test a été utilisé avec succès pour étudier les propriétés antioxydantes des grains et du son de blé, des légumes, des acides linoléiques conjugués, des herbes, des huiles de graines comestibles et des farines dans plusieurs systèmes de solvants différents, notamment l'éthanol, l'acétone aqueuse, le méthanol, l'alcool aqueux et le benzène. Il a été utilisé avec succès pour le dosage antioxydant de la cystéine, du glutathion, de l'acide ascorbique, du tocophérol et des composés aromatiques polyhydroxylés. Il a également été utilisé dans l'industrie alimentaire pour l'analyse des fruits, des jus, des vins et même de l'huile d'olive [30,31].

Le dosage est comparable à la plupart des autres méthodes importantes car la réaction de l'échantillon est réalisée à l'aide d'une solution de DPPH dans de l'éthanol ou du méthanol pur ou dans une solution eau/alcool. Ce simple fait facilite l'extraction des composés antioxydants de l'échantillon, car il permet l'utilisation d'alcools comme agent d'extraction et permet un processus plus facile pour un grand nombre d'échantillons et ne limite pas la méthode à des échantillons sélectionnés solubles dans certains composés.

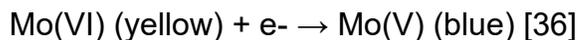
Un autre avantage de cette méthode réside dans le fait que le DPPH peut réagir, bien que lentement, même avec des antioxydants faibles [28].

### **2.7.2 Folin-Ciocalteu**

Le test de Folin-Ciocalteu a été mis au point en 1927 pour le dosage de la tyrosine [32]. Le réactif utilisé, appelé réactif de Folin-Ciocalteu ou réactif phénolique de Folin, est un mélange de phosphomolybdate et de phosphotungstate utilisé pour le

dosage colorimétrique in vitro des antioxydants phénoliques et polyphénoliques, également appelé méthode d'équivalence de l'acide gallique [33]. Il doit son nom à Otto Folin, Vintilă Ciocâlțeu et Willey Glover Denis. Le réactif de Folin-Denis est préparé en mélangeant du tungstate de sodium et de l'acide phosphomolybdique dans de l'acide phosphorique. Le réactif de Folin-Ciocalțeu n'est qu'une modification du réactif de Folin-Denis. La modification consiste à ajouter du sulfate de lithium et du brome au réactif phosphotungstique-phosphomolybdique[34].

En réaction avec des phénols, il produit une couleur bleue qui absorbe à 765 nm. On pense que la couleur bleue est due à une espèce de Mo(V) complexée [35]



Singleton et Rossi [35] ont amélioré la méthode originale en utilisant un réactif hétéropolyanion molybdotungstophosphorique qui réduit spécifiquement les phénols à 765 nm. Ils ont également imposé des étapes et des conditions obligatoires afin d'obtenir des résultats et des données cohérents. Certaines de ces modifications comprennent le temps nécessaire pour que la réaction se produise, le rapport de volume entre le réactif de Folin-Ciocalțeu et l'échantillon et l'utilisation de l'acide gallique comme étalon de référence pour la concentration phénolique. Selon les auteurs, ces modifications ont donné « des résultats prévisibles sur une large gamme de composés phénoliques » et certaines d'entre elles sont encore utilisées aujourd'hui.

Un inconvénient de la méthode constaté lors de la mise au point du test [32] était la réactivité d'un composé non phénolique vis-à-vis du réactif, ce qui a contribué par la suite à la mise au point d'un test modifié appelé test de Folin-Lowry, utilisé pour la quantification des protéines [37]. Des études ont également montré que le réactif F-C est réactif vis-à-vis de composés contenant de l'azote [38], dont certains sont des représentants de classes chimiques présentes dans les plantes. Des études analogues ont montré la réactivité de certains composés non phénoliques et non azotés avec le réactif F-C [39].

Malgré cela, les résultats du test F-C sont en très bonne corrélation avec ceux obtenus avec d'autres tests antioxydants utilisés dans l'analyse des aliments, tels que l'ORAC, l'ABTS et le DPPH. La méthode F-C fournit la capacité de réduction d'un échantillon, qui est normalement exprimée en termes de contenu phénolique [36]. La surface totale du pic HPLC-UV ou la quantification par HPLC-MS/MS sont très bien corrélées avec les phénols totaux, mais les valeurs F-C peuvent parfois être plus élevées que celles obtenues par d'autres méthodes [40,41].

Cette méthode est également la méthode testée et normalisée pour la détermination des polyphénols totaux dans les vins.

### 3. Objectif de la thèse

Dans cette thèse, nous nous fixons les objectifs suivants :

1. Présenter et développer un modèle pour l'extraction de substances biologiquement actives à partir de matières premières végétales en se basant sur une revue de la littérature;
2. Réaliser une revue de la littérature pour déterminer les coefficients de diffusion effectifs par différentes méthodes;
3. Détermination de l'activité antioxydante totale des matières premières végétales sélectionnées par la méthode DPPH;
4. Détermination de la concentration phénolique totale des matières premières végétales sélectionnées par la méthode Folin-Ciocalteu;
5. Détermination expérimentale de la cinétique dans des conditions discontinues dans un récipient agité à deux températures d'extraction différentes,  $t = 30^{\circ}\text{C}$  et  $t = 40^{\circ}\text{C}$ ;
6. Détermination de l'influence du pourcentage d'alcool éthylique et d'eau sur le taux d'extraction;
7. Présentation de la cinétique du système étudié et détermination du coefficient de diffusion effectif par la méthode de la fonction standard;
8. Présentation de la cinétique du système étudié et détermination du coefficient de diffusion effective par la méthode du mode régulier;
9. Solution numérique du modèle de diffusion non-stationnaire dans les pores de la phase solide.

## 4. Partie expérimentale

### 4.1. Caractéristiques de la phase solide utilisée

#### Mélisse (*Melissa officinalis*)



Fig.8. Photo de la mélisse

#### Description et identification

Le nom générique « melissa » signifie « herbe aux abeilles », car la mélisse est une plante mellifère. Il s'agit d'une plante herbacée vivace pouvant atteindre 1,5 m de haut. Les feuilles sont ovoïdes. La corolle des fleurs est blanchâtre, recourbée au milieu [42]. La plante dégage une agréable odeur citronnée caractéristique.

En Bulgarie, l'espèce est divisée en deux sous-espèces : *Melissa officinalis* ssp. *officinalis* - avec une agréable odeur de citron - distribuée dans tout le pays et *Melissa officinalis* ssp. *altissima* - avec une odeur désagréable, distribuée de manière limitée [42].

#### Répartition

On la trouve dans toutes les régions floristiques, entre 0 et 1200 m d'altitude. Elle habite les endroits pierreux, les bords de route, les cours, etc [42].

### Utilisations médicinales (herbe)

Parties aériennes ou feuilles uniquement de la mélisse *Herba Melissa* et *Folia Melissa* [43].

### Action médicinale et application

La mélisse est une plante mellifère, médicinale et alimentaire[42]. Elle est utilisée pour renforcer le système nerveux et a des effets sédatifs et antispasmodiques. Elle est prescrite en cas de névrose cardiaque, de migraine, d'insomnie, de surexcitation nerveuse et sexuelle, de neurasthénie et de maladie cardiaque.

La mélisse contient de l'huile essentielle (0,05-0,33%), 4-5% de tanins, des substances amères et mucilagineuses et autres [43].

## **Menthe (*Mentha longifolia*)**



*Fig.9. Photo d'une menthe à longues feuilles*

### Description et identification

La menthe à longues feuilles est une plante herbacée vivace, de 40 à 120 cm de haut. Les feuilles sont sans pétiole (sessiles), oblongues-elliptiques ou oblongues-lancéolées, de 4 à 9 cm de long, densément poilues. Les fleurs sont regroupées en vertèbres fortement convergentes formant des inflorescences apicales clavées. La floraison a lieu de juin à octobre [42].

### Distribution en Bulgarie

L'espèce est présente dans tout le pays. On la trouve dans les endroits humides [42].

### Importance

La menthe à feuilles longues est une huile essentielle, une teinture, une plante médicinale et mellifère et une épice [42].

## **La camomille (*Chamomilla recutita*)**



*Fig.10. Photo de camomille*



*Fig.11. Photo de la cour de fleurs creuses de la camomille*

### Description et identification

Plante herbacée annuelle. La hauteur de la plante est de 5 à 45 cm. La tige est ramifiée. Les feuilles sont doubles ou triples pennées, filiformes. Les corbeilles de fleurs sont situées à l'extrémité des tiges, elles sont composées de fleurs blanches en forme de langue à la périphérie et de fleurs jaunes tubulaires dans la partie centrale, le parterre est convexe et son intérieur est creux. Par cette caractéristique, le lit de fleurs creux, la camomille diffère d'autres espèces étroitement apparentées dans lesquelles le lit de fleurs est solide [44]. Floraison d'avril à août.

### Répartition

La camomille est répandue dans tout le pays, de 0 à 1000 m d'altitude. On la trouve partout, y compris au bord des routes et dans les lieux orageux.

### Importance

C'est une plante médicinale très utilisée pour soigner diverses affections. La partie utilisable de la plante est la fleur de camomille - Flores Chamomille.

### Composition de la plante

La fleur de camomille contient une huile essentielle de couleur verte à bleue, en fonction de la quantité d'azulènes. L'huile contient une grande quantité de paraffine et de sesquiterpènes de type candinène. Ses principaux constituants sont le bisabolol et ses dérivés oxygénés, le farnésène et l'hamazulène, dont la teneur varie de 1 à 15 %. Le médicament contient également des coumarines, des glycosides de flavones (apiine et patulitrine), des substances mucilagineuses, de l'acide nicotinique, de l'acide salicylique, des glycérides des acides oléique, palmitique, stéarique et linoléique, du carotène, de la vitamine C, des substances mucilagineuses et amères[43].

### Action médicinale et application

L'huile essentielle de camomille a une action anti-inflammatoire et émolliente dans les maladies de l'appareil digestif - coliques gastriques et intestinales, gastrites, colites et flatulences, stomatites, gingivites, et dans les processus inflammatoires de l'appareil respiratoire - amygdalites, pharyngites, laryngites (inhalation des vapeurs de l'huile). En usage externe, l'huile est utilisée en cas d'inflammation de la muqueuse oculaire, de l'utérus et de l'anus en cas d'hémorroïdes. Elle a également un effet bénéfique sur les processus inflammatoires et les calculs dans les reins et la vessie [43].

## Aubépine (*Crataegus monogyna*)



*Fig.12. Photo d'une fleur d'aubépine*



*Fig.13. Photo d'un fruit d'aubépine*

### Description et reconnaissance

L'aubépine est un arbuste ou un arbre épineux à feuilles caduques pouvant atteindre 8 mètres de haut. Les feuilles sont alternes, longues de 6 à 7 cm, arrondies à largement rhombiques, en forme de coin à la base, plus rarement arrondies, pennées avec 3 à 7 lobes asymétriques, à limbe entier ou irrégulièrement denté de façon aiguë ; vert foncé brillant sur le dessus, vert clair en dessous. Les fleurs sont regroupées en inflorescences multicolores en forme de bouclier. Les fleurs mesurent 8 à 15 mm de diamètre, avec 5 pétales blancs. Les étamines sont au nombre de 20. Les fruits sont rouges, de 6 à 8 mm de diamètre, largement ovales ou presque sphériques avec un seul noyau [44]. La floraison a lieu en avril et mai.

### Répartition en Bulgarie

On la trouve dans tout le pays entre 0 et 1500 m d'altitude. On la trouve dans les forêts, les broussailles et même au bord des routes [42].

### Parties utilisables à des fins médicinales (herbes)

Fleur d'aubépine - Flos Crataegi

Feuille d'aubépine - Folium Crataegi

Fruit de l'aubépine - Fructus Crataegi

### Contenu des herbes

La fleur et la feuille d'aubépine contiennent plus de 15 composés flavonoïdes appartenant aux groupes des flavonols, des dérivés de la quercétine et des C-glycosides de flavonoïdes, etc.

Le fruit de l'aubépine contient des proanthocyanidines oligomériques, des leucoanthocyanidines, etc.

### Action médicinale et application

La fleur et la feuille d'aubépine ont des effets cardiotoniques, vasodilatateurs, abaisseurs de la pression artérielle et sédatifs (calmants). Elles sont utilisées en cas d'insuffisance cardiaque chronique, d'hypertension, d'angine de poitrine, d'asthme bronchique et cardiaque, d'athérosclérose, de névrose cardiaque, de varices, de cirrhose du foie, de névrose de peur, de neurasthénie, etc.

Le fruit de l'aubépine a des effets cardiotoniques, vitaminiques, antitumoraux et astringents [44].

## Lavande (Lavandula)



Fig.14. Image de la lavande

### Description et reconnaissance

La lavande est un arbuste pouvant atteindre 100 cm. Les tiges sont nombreuses, en touffes compactes, ascendantes ou dressées. Les feuilles sont sessiles, lancéolées, oblongues ou linéaires entières, les jeunes blanchâtres, les plus vieilles vertes, glanduleuses et glabres. Les fleurs sont réparties en inflorescences clavées apicales multicolores de 2 à 8 cm de long. La corolle est bleu-violet (rarement blanche) à deux lèvres. Le fruit est sec et se divise en 4 noix. [42]

### Distribution

Elle est cultivée comme plante à huile essentielle principalement dans les régions sub-balkaniques, au nord-est et à l'est de la Bulgarie et par endroits à l'ouest de la Bulgarie. Présente dans la région méditerranéenne. Largement cultivée dans le sud de l'Europe [43]. Floraison en juillet-août.

### Médicaments et parties utilisables de la lavande

La fleur de lavande (Flores Lavandulae) est utilisable, tout comme l'huile de lavande (Oleum lavandulae).

Les fleurs fraîches contiennent 0,5-1% d'huile essentielle et les fleurs fraîchement séchées jusqu'à 3% [45].

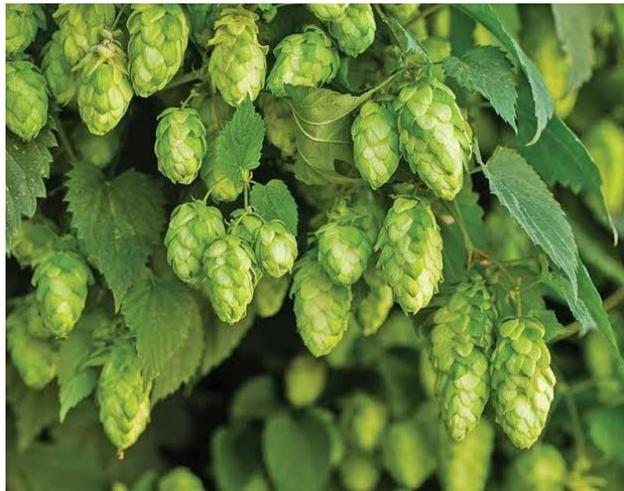
La qualité de l'huile essentielle est déterminée par la teneur en ester d'acétate de linalyle [46], qui varie fortement (30-60%) en fonction du sol, du climat, de la méthode, des conditions de récolte et de distillation, etc.

L'huile de lavande française, obtenue à partir de champs de lavande alpins, est de la plus haute qualité. L'huile de lavande bulgare se caractérise par un arôme fin et durable, bien que la teneur en acétate de linalyle soit faible (38-42 %) [47].

#### Principale action de la lavande

Sédatif, antispasmodique, stimulant circulatoire, gazeux, tonique du système nerveux, facilite l'écoulement de la bile, relaxant.

### **Le houblon (Humulus)**



*Fig. 15 Photo de houblon*

#### Description et reconnaissance

Le houblon est une plante herbacée vivace dotée d'un long rhizome rampant. La tige est striée et peut atteindre 6 mètres de long. Les feuilles sont opposées, sur des pétioles, profondément cordées à la base et insulaires. Les fleurs sont dioïques unisexuées ; les mâles en inflorescences verticales à l'aisselle des feuilles; les femelles avec de grandes bractées écailleuses (avec de petites glandes oléo-résineuses sur la face interne) formant une inflorescence conique de 1,5-2,0 cm de long, qui atteint 5 cm à maturité. Le fruit est une noix aplatie en forme d'œuf. [43]

### Répartition du houblon

Le houblon pousse dans les forêts de feuillus humides et les broussailles, le long des rivières et des ruisseaux. Il est répandu dans tout le pays, de 0 m à 1000 m d'altitude. On le trouve dans toute l'Europe [42].

### Partie utilisable

La lupuline est utilisée - glandes de houblon (Lupulinum ; Glandulae lupuli) - une poudre grossière résineuse jaune-vert à l'odeur de valériane, constituée de glandes de graisse d'éther recouvrant les inflorescences femelles (cônes), cueillies en août avant la floraison (Strobuli Lupuli). On l'obtient en frottant les inflorescences sur un tamis.

### Action médicinale et application

La plante a un effet calmant (sédatif).

Les glandes à huile essentielle, représentant la lupuline, contiennent 0,2 à 3 % d'huile essentielle, des substances amères, dont 15 à 22 % sont constituées d'humulon et de lupulon. Ces deux derniers acides amers ont une action antibactérienne, ce qui explique également l'activité antimicrobienne du médicament. L'infusion de légumes est prescrite en cas de dermatite, de névrose, d'insomnie, de gastrite, de maladies de la vessie et de la vésicule biliaire. Les préparations à base de houblon ont un effet anti-inflammatoire, analgésique, diurétique, tonique et améliorent l'appétit [44].

Le houblon est utilisé en brasserie pour la fermentation de la bière et en boulangerie pour le levain.

### Contre-indications du houblon

Le houblon est contre-indiqué pendant la grossesse. Des nausées, des vomissements, des maux de tête, une sensation de fatigue générale et de faiblesse sont possibles en cas de surdosage des préparations à base de houblon.

## Valériane (*Valeriana officinalis*)



*Fig.16. Photo de la valériane et de ses racines.*

### Description et identification

Plante herbacée vivace avec un rhizome vertical court et des racines épaisses et touffues. Tige dressée, cannelée, creuse, jusqu'à 2 m de haut. Feuilles composées, pennées avec 3 à 25 paires de folioles linéaires-lancéolées. Les feuilles inférieures sont longuement pétiolées, les feuilles intermédiaires sont courtes et les feuilles supérieures sont sessiles sur la tige. Les fleurs sont regroupées en une grande inflorescence ombellée en forme de bouclier. La corolle est blanche, rarement rose, en forme d'entonnoir tubulaire, à 5 lobes étalés. Les étamines sont au nombre de 3. Elle fleurit de mai à août [43].

### Répartition en Bulgarie

On la trouve dans tout le pays. On la trouve dans les endroits humides et ombragés [42].

### Partie utilisable

Racines et rhizomes de l'armoise - Radix et Rhizoma Valerianae.

### Contenu de l'herbe

Les extraits d'aneth contiennent de l'huile essentielle (0,1 à 2 %), qui confère l'odeur spécifique des racines, ainsi que des valépotriates (valtrate et didraltrate), qui sont instables et se décomposent en cas d'ébullition prolongée, et d'autres substances [44].

### Action médicinale et application

Les racines d'aneth sont sédatives pour l'insomnie, l'agitation nerveuse, le surmenage nerveux et mental, les névroses, la neurasthénie, les palpitations nerveuses. Elle est utilisée dans les spasmes intestinaux et biliaires [43].

## **Ashwagandha (*Withania somnifera*)**



*Fig.17. Photo de l'ashwagandha*

### Description et distribution

L'ashwagandha est un arbuste vivace qui atteint une hauteur de 30 à 150 cm. Ses feuilles sont ovales et vertes foncées et ses fleurs sont petites et jaune verdâtre. Les fruits de l'ashwagandha sont rougeâtres ou orange et ressemblent à de petites cerises. On la trouve en Afrique, dans le bassin méditerranéen et en Inde [48].

### Partie utilisable

La plante entière est utilisée, le plus souvent la racine. Diverses décoctions sont préparées à partir de cette plante pour améliorer le système immunitaire, l'insomnie et l'énergie. En effet, cette plante est un adaptogène, une substance qui augmente la tolérance de l'organisme aux facteurs de stress, accroît l'attention et la résistance mentale et physique.

### Contenu de la plante

Les propriétés utiles de la plante sont dues à la forte concentration des composés vitaphérine A et vitanolide A, qui portent son nom. Ils ont des effets bénéfiques sur le métabolisme, l'équilibre hormonal et les niveaux de neurotransmetteurs dans l'organisme [49].

### Action médicinale et application

L'ashwagandha est un puissant immunostimulant qui protège l'organisme des influences néfastes. Elle aide à lutter contre les états dépressifs et la fatigue physique et mentale excessive. Cette plante possède de puissantes propriétés régénératrices. Dans la médecine ayurvédique, l'ashwagandha est pris pour renforcer les enfants faibles, comme tonique contre la fièvre et les douleurs rhumatismales, les gonflements douloureux et l'inflammation des articulations, les furoncles, les ulcères et bien d'autres choses encore. Il a des effets bénéfiques sur les systèmes cardiovasculaire, respiratoire et lymphatique.

### Contre-indications et effets secondaires

L'ashwagandha est sans danger pour la plupart des gens, mais peut provoquer des effets secondaires tels que des troubles gastro-intestinaux, de la somnolence et des réactions allergiques. Les femmes enceintes et allaitantes, ainsi que les personnes souffrant de maladies auto-immunes, devraient éviter d'utiliser la plante en raison d'un manque de recherches suffisantes [50].

## Passiflore (Passiflora)



Fig.18. Photo de Passiflora

### Description

La passiflore (également appelée "fleur de la passion", "fleur de la passion") est un genre de plantes rampantes qui aiment la chaleur et qui fleurissent en jaune, bleu, rouge et bien d'autres couleurs.

### Distribution

Originaire d'Amérique du Nord, d'Amérique du Sud et d'Australie, l'Argentine, le Brésil et le Pérou ayant les plus fortes densités de lianes sauvages de ce genre. Plus de 500 espèces sont connues.

### Action médicinale et application

La passiflore est utile en cas d'insomnie, d'épilepsie, de nervosité, d'anxiété, d'attaques de panique, de douleurs gastriques ou menstruelles, de symptômes de la ménopause, de maux de tête et d'hystérie. Elle est aussi parfois utilisée pour traiter les douleurs dentaires légères. La teinture est utilisée comme sédatif pour calmer un esprit trop actif. Les comprimés sont un remède couramment suggéré contre l'insomnie et le stress [51].

Ses effets calmants aident à réduire l'anxiété et sont bénéfiques dans des conditions telles que l'asthme, les palpitations, l'hypertension artérielle, les crampes musculaires où l'anxiété est l'une des principales causes. L'espèce apparentée, *P. quadrangularis*, contient de la sérotonine. Elle est comparable à certains égards à la valériane [52].

### Contre-indications

La plante est contre-indiquée en cas d'inflammation des reins et de la vessie [52].

## 4.2. Détermination de la teneur en antioxydants

La teneur totale en antioxydants des matières premières sélectionnées a été déterminée par la méthode DPPH.

Les extraits des matières premières ont été préalablement préparés dans une solution d'éthanol à 40 % sous agitation continue. L'extraction a été réalisée en trois heures à température ambiante.

Les radicaux libres DPPH ont été achetés sous forme de cristaux solides à Sigma-Aldrich (D9132).

Pour la présente étude, l'inhibition des radicaux DPPH par les substances antioxydantes contenues dans les échantillons testés a été contrôlée, ce qui a permis d'évaluer leur pouvoir antioxydant. L'essai a été réalisé comme suit : une solution mère de DPPH a été préparée, composée de 0,0196 g de radicaux DPPH dissous dans 250 ml de stanol absolu (99 %). La solution a ensuite été diluée avec de l'éthanol à 99 % pour atteindre une absorbance de 0,888, qui a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre.

Une cuvette contenant 1,55 ml d'éthanol à 99 % a été utilisée comme blanc. Chaque échantillon contient 1,5 ml de solution de DPPH et 0,05 ml de solution d'échantillon test. Deux contrôles contenant 1,5 ml de solution de DPPH et 0,05 ml de solution d'éthanol à 40 % ont été préparés pour chaque série.

Chaque échantillon a été analysé toutes les 15 minutes pendant 1 heure. L'absorbance des échantillons a été mesurée à l'aide d'un spectromètre UV/Vis 170 (PG Instruments Ltd) à une longueur d'onde de 517 nm.

La capacité des échantillons à neutraliser les radicaux DPPH a été calculée à l'aide des formules présentées ci-dessous, exprimée en % :

$$\% \text{ DPPH } \bullet \text{ neutralisé} = \frac{A_c - A_s}{A_c} * 100$$

$$\% \text{ DPPH } \bullet \text{ restant} = 100 - \% \text{ DPPH } \bullet \text{ neutralisé}$$

Où :  $A_c$  - absorbance du contrôle,  $A_s$  - absorbance de l'échantillon

Pour chaque matière première, des échantillons ont été préparés avec différentes concentrations d'extraits en fonction de leur absorbance et après des calculs basés sur les équations ci-dessus, des graphiques ont été construits pour chaque extrait.

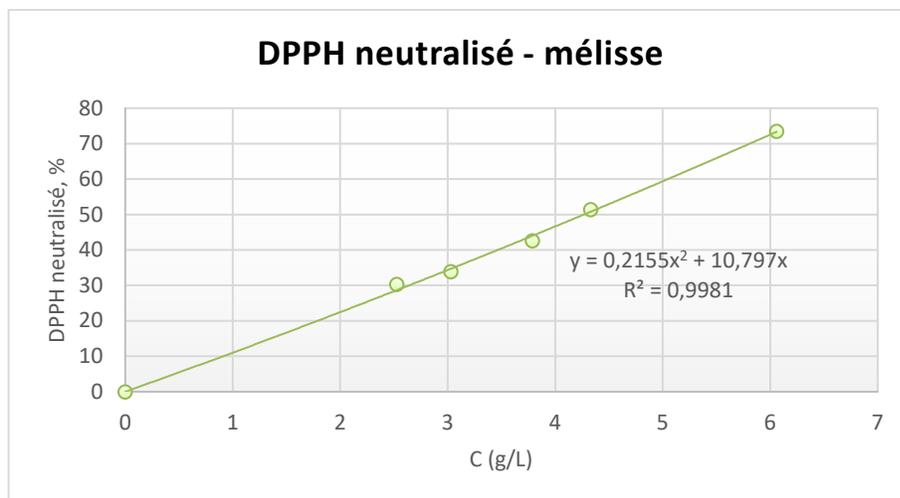


Fig.19. Graphique montrant le DPPH neutralisé en fonction de la concentration de l'extrait

Sur la base des équations obtenues pour chaque extrait, on calcule la valeur IC50 (Inhibitory Concentration 50), c'est-à-dire la concentration d'antioxydant nécessaire pour inhiber ou éliminer 50 % des radicaux libres DPPH dans un essai donné. Elle est utilisée pour mesurer la capacité antioxydante de la substance testée - des valeurs IC50 plus faibles indiquent une activité antioxydante plus élevée, car il faut moins de substance pour atteindre une inhibition de 50 %. L'IC50 permet de comparer différentes substances pour déterminer laquelle a la plus grande capacité antioxydante, et fournit une mesure standardisée de la puissance antioxydante qui peut être comparée entre différents essais et différents composés.

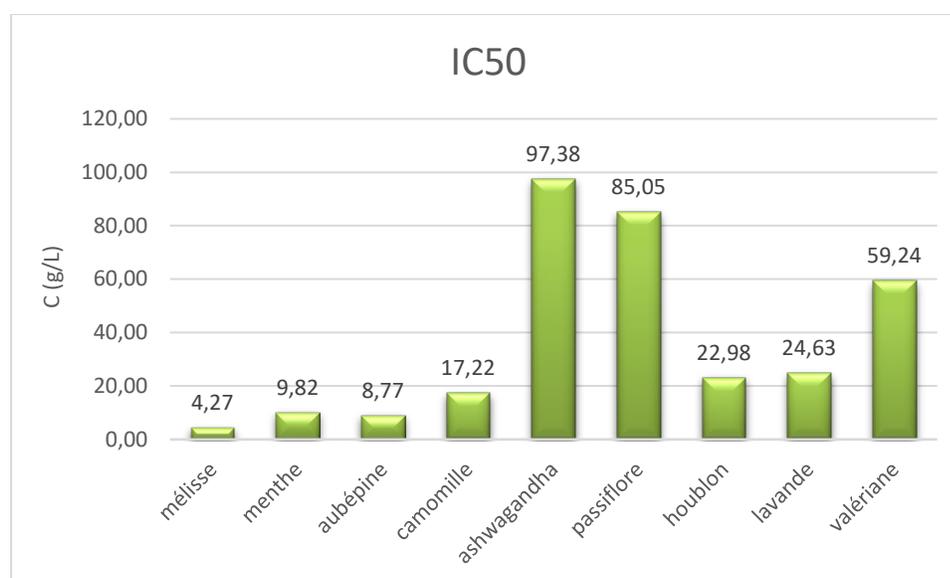


Fig.20. Graphique des valeurs IC50 trouvées

Les données obtenues montrent que la mélisse est la plante ayant la capacité antioxydante la plus élevée, suivie de l'aubépine et de la menthe. Il est important de noter que les données présentées pour les matières premières que sont l'ashwagandha, la passiflore et le valériane sont extrapolées et ne sont données qu'à titre de comparaison.

### **4.3. Détermination de la teneur phénolique totale**

Le contenu phénolique total des matières premières sélectionnées a été déterminé par la méthode Folin-Ciocalteu.

Les extraits des matières premières ont été préparés dans une solution d'éthanol à 40 % en agitant continuellement au préalable. L'extraction a été réalisée dans un délai de trois heures à température ambiante.

Le réactif de Folin-Ciocalteu a été acheté comme réactif 2M Sigma-Aldrich (F9252).

Une ligne d'étalonnage avec l'étalon d'acide gallique a été utilisée pour déterminer la concentration en polyphénols. Pour préparer la solution d'acide gallique, dissoudre 0,500 g d'acide gallique sec dans 10 ml d'éthanol à 99 % dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau désionisée. La solution doit être conservée au réfrigérateur et peut être utilisée quotidiennement.

Une solution de carbonate de sodium est également utilisée pour effectuer la réaction, qui fournit l'environnement alcalin nécessaire en augmentant le pH, généralement autour de pH=10, qui est requis par le réactif pour une oxydation efficace des composés phénoliques. Pour sa préparation, 200 g de carbonate de sodium anhydre sont dissous dans 800 ml d'eau désionisée et la solution est chauffée jusqu'à ébullition. Après 24 heures, filtrer et ajouter de l'eau jusqu'à 1 L. La solution est stable indéfiniment.

Pour construire le graphique d'étalonnage, ajouter 0, 1, 2, 3, 5 et 10 ml de la solution d'acide gallique dans des fioles jaugées de 100 ml et compléter avec de l'eau déminéralisée. Ces solutions ont des concentrations de 0, 50, 100, 150, 250 et 500 mg/L d'acide gallique, respectivement.

Pour préparer un échantillon à partir de chaque solution d'étalonnage, échantillon ou blanc, pipeter 20 µl dans des tubes et ajouter 1,58 ml d'eau désionisée dans chacun d'eux, puis ajouter 100 µl de réactif de Folin-Ciocalteu et mélanger. Attendre entre 30

secondes et 5 minutes et ajouter 300 µl de solution de carbonate de sodium et mélanger à nouveau. Les solutions sont laissées à 20 degrés pendant 2 heures. L'absorbance est déterminée à λ=765 nm par rapport au blanc.

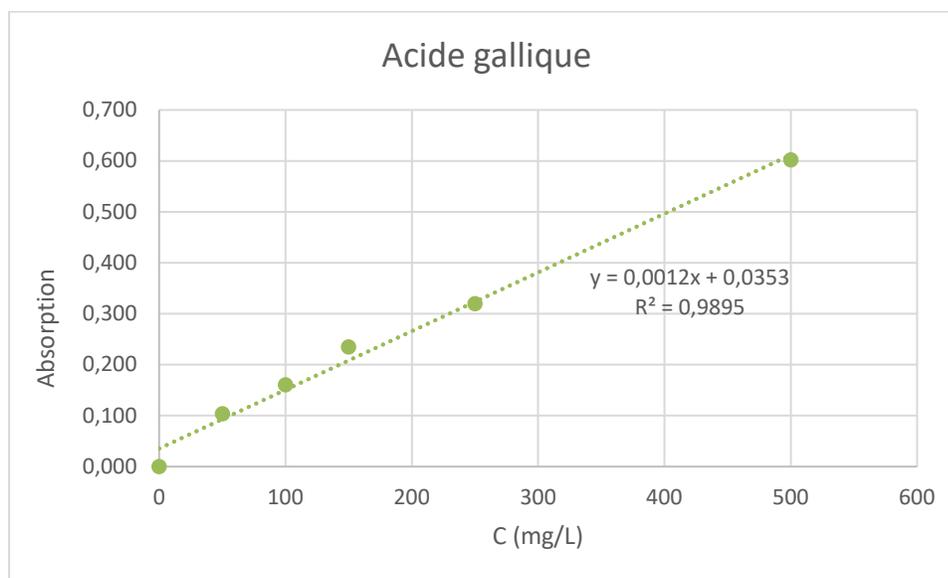


Fig.21. Graphique d'étalonnage de l'acide gallique

En fonction de l'équation de la ligne d'étalonnage construite, la concentration de polyphénols dans l'extrait liquide C (mg/L) a été calculée pour chaque matière première en utilisant l'absorbance mesurée des extraits préparés.

Matière première	C (mg/L)
mélisse	566,4
menthe	347,3
aubépine	331,4
camomille	194,8
ashwagandha	22,3
passiflore	80,6
houblon	163,9
lavande	149,8
valériane	54,8

Tableau 1 de la concentration de polyphénols dans les extraits liquides C (mg/L)

La quantité totale de polyphénols  $C_{pph}$ , % dans le matériel végétal de départ, respectivement l'extrait obtenu à partir de celui-ci, est déterminée par la formule :

$$C_{pph} = \frac{C (g/L) * V_e}{m} * 100, \%$$

Où :  $V_e$  - volume de l'agent d'extraction utilisé pour l'extraction de l'échantillon solide, L ;  $m$  - masse de l'échantillon solide, g.

Cette formule permet d'obtenir les résultats suivants :

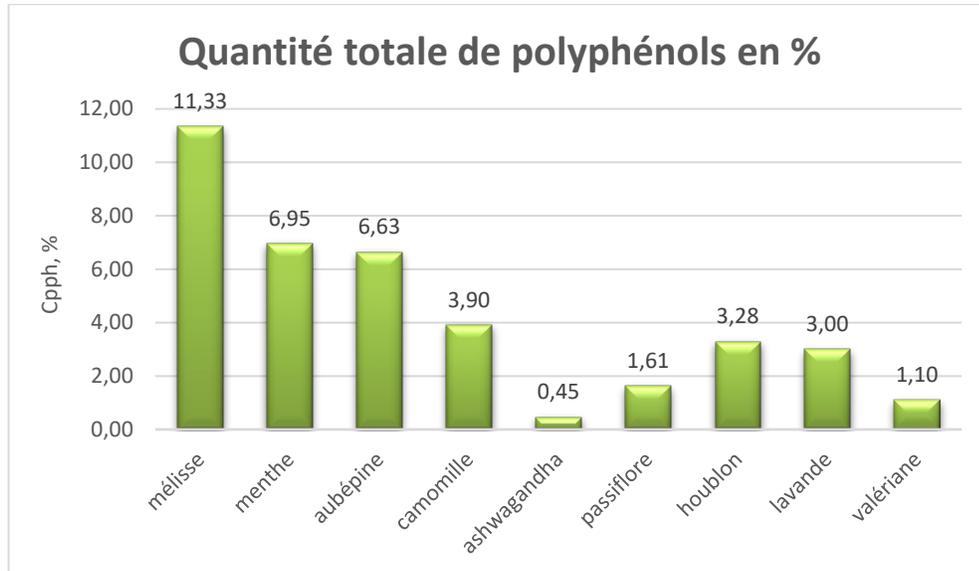


Fig. 22. Graphique de la quantité totale de polyphénols  $C_{pph}$ , % dans les matières premières végétales

Les valeurs montrent que la concentration la plus élevée de polyphénols se trouve dans la mélisse et les concentrations les plus faibles dans l'ashwagandha, la passiflore et le valériane. Ce résultat est similaire à celui obtenu par l'analyse DPPH.

Sur la base de ces données, la mélisse a montré l'activité antioxydante et polyphénolique la plus élevée. Par conséquent, cette matière première a été choisie comme modèle dans les études menées sur la cinétique du processus et l'influence de divers facteurs sur celui-ci.

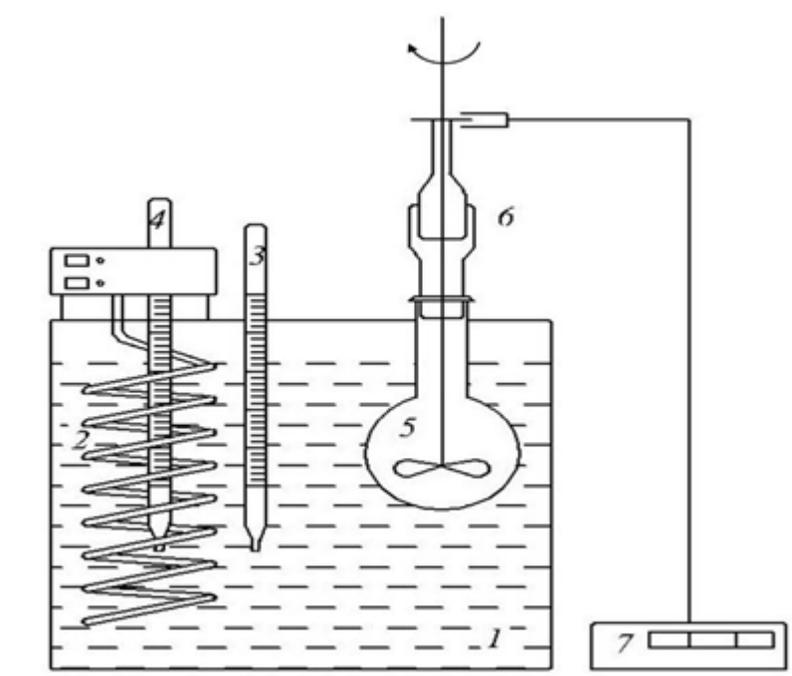
#### 4.4. Détermination expérimentale de la cinétique

La cinétique de l'extraction par lots de *Melissa officinalis* dans un récipient agité a été déterminée expérimentalement. Des solutions d'eau déionisée, d'alcool éthylique à 70 % et à 40 % ont été utilisées comme solvants. Les résultats expérimentaux ont été obtenus dans les conditions de fonctionnement suivantes : hydromodulus -  $\xi = 0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ , températures d'extraction -  $t = 30^\circ\text{C}$  et  $t = 40^\circ\text{C}$ . Les résultats expérimentaux ont été obtenus à une vitesse d'agitation  $n = 5 \text{ s}^{-1}$ , à laquelle le processus s'est avéré être

limité par la diffusion interne (la résistance à la diffusion externe a été éliminée). L'analyse spectrophotométrique a été utilisée pour déterminer la teneur en antioxydants totaux et en composés phénoliques totaux à l'aide d'un spectrophotomètre BOECO - Germany S-22 UV/Vis.

#### **4.4.1. Description de l'installation expérimentale**

Le montage utilisé pour l'extraction des échantillons de matières premières végétales préparées est illustré à la figure 23.



*Fig.23. Installation expérimentale : 1 thermostat ; 2 serpentin ; 3 thermomètre de précision ; 4 thermomètre à contact ; 5 chapeau ; 6 obturateur hydraulique ; 7 oboromètre.*

La matière première broyée est placée dans le récipient d'agitation en verre (5) et versée dans une solution (d'eau désionisée, d'alcool éthylique à 40 % ou d'alcool éthylique à 70 %, respectivement) en la chauffant dans un bain d'eau dans le thermostat

(1) avec une agitation constante à l'aide d'un agitateur (6). La vitesse de l'agitateur est mesurée à l'aide d'un compte-tours (7) pour assurer la diffusion interne. La température de l'expérience dans le thermostat (1) est contrôlée à l'aide d'un thermomètre de contact (4) et d'un cycle d'eau de refroidissement externe dans un serpentin (2) et surveillée par un thermomètre de précision (3). Après le temps d'extraction fixé, l'échantillon est filtré et préparé pour l'analyse ultérieure.

#### **4.4.2 Modélisation du système considéré**

Les expériences ont été réalisées dans le cadre d'une extraction de la mélisse avec trois solvants différents, l'eau déionisée, l'alcool éthylique à 40% et l'alcool éthylique à 70%, à hydromodulus constant  $\xi = 0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Des échantillons ont été prélevés après 600s, 1200s, 1800s, 3600s, 7200s et 10 800s, puis filtrés et analysés pour les phénols totaux par la méthode Folin-Ciocalteu.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.

*Tableau 2. Résultats expérimentaux pour la concentration phénolique C [kg/m<sup>3</sup>]*

Temps	H <sub>2</sub> O , 30°C	40% EtOH, 30°C	70% EtOH, 30°C	H <sub>2</sub> O , 40°C	40% EtOH, 40°C	70% EtOH, 40°C
600 s	0,2732	0,1830	0,0545	0,3188	0,2911	0,0756
1200 s	0,3228	0,2586	0,0854	0,4123	0,3675	0,1382
1800 s	0,3521	0,3049	0,1081	0,4765	0,4049	0,1659
3600 s	0,3911	0,4139	0,1683	0,5107	0,5472	0,2659
7200 s	0,4350	0,4936	0,2480	0,5350	0,5846	0,3505
10 800 s	0,4822	0,5611	0,3269	0,5603	0,6172	0,4001

La modélisation des résultats expérimentaux a été réalisée à l'aide de l'environnement de programmation MatLab 7.0. Des fonctions appropriées y ont été développées pour résoudre le modèle par les équations (53), (56), (57), (58). Le modèle mathématique a été résolu pour un coefficient de diffusion effectif constant et variable dans la phase solide. Le coefficient de diffusion effectif a été déterminé par les deux méthodes (fonction standard et mode régulier) décrites dans les sections 2,5 et 2,6 de la partie théorique.

#### **Détermination des valeurs de $De_{eff}$ par la méthode de la fonction standard**

Cette méthode suppose un coefficient de diffusion effectif constant. Elle est basée sur une comparaison entre la solution analytique et la fonction standard. L'équation (53) a été utilisée à cet effet :

$$C_1 = A - B.e^{(-H.\tau)},$$

Les valeurs de A, B et H sont obtenues par régression non linéaire des données expérimentales sur les concentrations de la phase liquide. Les résultats de la régression non linéaire sont présentés dans les figures 24 et 25.

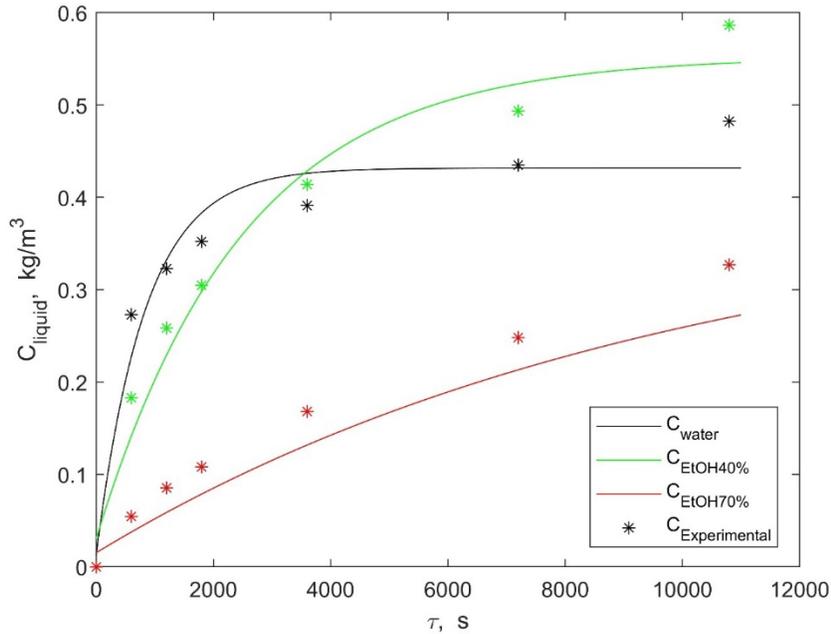


Fig. 24. Modélisation du  $D_{\text{eff}}$  par la méthode de la fonction standard à 30 °C

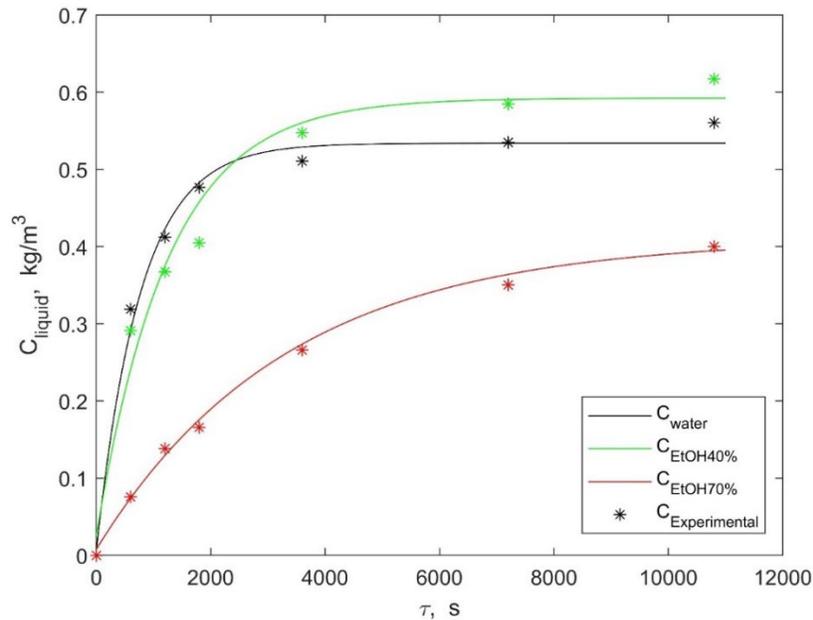


Fig. 25. Modélisation du  $D_{\text{eff}}$  par la méthode de la fonction standard à 40 °C

Les valeurs obtenues pour les coefficients A, B et H décrivant les figures ci-dessus sont présentées dans le Tableau 3 :

*Tableau 3. Valeurs pour A, B et H.*

	A	B	H	R <sup>2</sup>
30°C, H <sub>2</sub> O	0.4316	0.4190	0.0012	0.9530
30°C, 40% EtOH	0.5522	0.5219	0.0004	0.9748
30°C, 70% EtOH	0.4011	0.3859	0.0001	0.9909
40°C, H <sub>2</sub> O	0.5338	0.5282	0.0013	0.9917
40°C, 40% EtOH	0.5922	0.5673	0.0008	0.9761
40°C, 70% EtOH	0.4104	0.4026	0.0003	0.9968

Sur la base des valeurs obtenues pour les coefficients du modèle présentés dans le Tableau 3, les valeurs de  $D_{eff}$  dans les différentes conditions de fonctionnement, présentées dans le Tableau 4, ont été calculées.

*Tableau 4. Valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par la méthode de la fonction standard.*

$D_{eff} [kg/m^3] \times 10^{11}$ 30°C, H <sub>2</sub> O	1.3100
$D_{eff} [kg/m^3] \times 10^{12}$ 30°C, 40% EtOH	4.2506
$D_{eff} [kg/m^3] \times 10^{12}$ 30°C, 70% EtOH	1.0819
$D_{eff} [kg/m^3] \times 10^{11}$ 40°C, H <sub>2</sub> O	1.4463
$D_{eff} [kg/m^3] \times 10^{12}$ 40°C, 40% EtOH	8.6161
$D_{eff} [kg/m^3] \times 10^{12}$ 40°C, 70% EtOH	3.3093

### **Détermination des valeurs de $D_{eff}$ par la méthode du mode régulier**

La méthode du mode régulier permet d'obtenir les valeurs des variables  $D_{eff}$  au cours du temps. Étant donné que la structure de la phase solide et donc le coefficient de diffusion effectif changent au cours de l'extraction, la modélisation du système de travail de cette manière serait plus précise.

La méthode des modes réguliers est basée sur une comparaison entre les données obtenues expérimentalement par transfert de masse non constant de la phase solide à la phase liquide et les solutions analytiques obtenues dans les mêmes conditions de transfert de masse ; elle est décrite en détail à la section 2.6. Le Tableau 5 présente les valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par la méthode du mode régulier.

Tableau 5. Valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par la méthode du mode régulier.

$\tau$ [s]	$D_{eff}, [kg/m^3] \times 10^{10}$ 30°C, H <sub>2</sub> O	$D_{eff}, [kg/m^3] \times 10^{10}$ 30°C, 40% EtOH	$D_{eff}, [kg/m^3] \times 10^{10}$ 30°C, 70% EtOH	$D_{eff}, [kg/m^3] \times 10^{10}$ 40°C, H <sub>2</sub> O	$D_{eff}, [kg/m^3] \times 10^{10}$ 40°C, 40% EtOH	$D_{eff}, [kg/m^3] \times 10^{10}$ 40°C, 70% EtOH
600	0.1485	0.1464	0.1434	0.1496	0.1490	0.1439
1200	0.0749	0.0741	0.0721	0.0760	0.0754	0.0727
1800	0.0501	0.0498	0.0482	0.0512	0.0506	0.0487
3600	0.0252	0.0253	0.0243	0.0257	0.0259	0.0247
7200	0.0127	0.0128	0.0123	0.0129	0.0130	0.0125
10800	0.0085	0.0087	0.0083	0.0086	0.0087	0.0084

Étant donné que la solution numérique du modèle exige que les valeurs variables de  $D_{eff}$  soient spécifiées non pas de manière discrète (comme dans le Tableau 5), mais sous la forme d'une fonction continue permettant de calculer  $D_{eff}$  à n'importe quel point du schéma numérique. À cette fin, les valeurs de  $D_{eff}$  dans le Tableau 5 sont approximées par une équation exponentielle de la forme :

$$D = a * e^{b*t} + c * e^{d*t}$$

Les coefficients obtenus sont présentés dans le Tableau 6:

Tableau 6 : Valeur des coefficients obtenus

	a	b	c	d	R <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O, 30°C	3.749e-12	-0.000193	2.377e-11	-0.00126	0.9751
EtOH 40%, 30°C	3.783e-12	-0.000193	2.326e-11	-0.00126	0.9848
EtOH 70%, 30°C	3.599e-12	-0.000193	2.297e-11	-0.00126	0.9903
H <sub>2</sub> O, 40°C	3.873e-12	-0.000193	2.378e-11	-0.00126	0.9879
EtOH 40%, 40°C	3.85e-12	-0.000193	2.366e-11	-0.00126	0.9714
EtOH 70%, 40°C	3.677e-12	-0.000193	2.293e-11	-0.00126	0.9932

Sur la base des résultats du Tableau 6, les Figures 26 et 27 visualisent les courbes approximatives obtenues. Dans ces figures, les résultats obtenus par la méthode de la fonction standard sont également représentés à des fins de comparaison (sous forme de points).

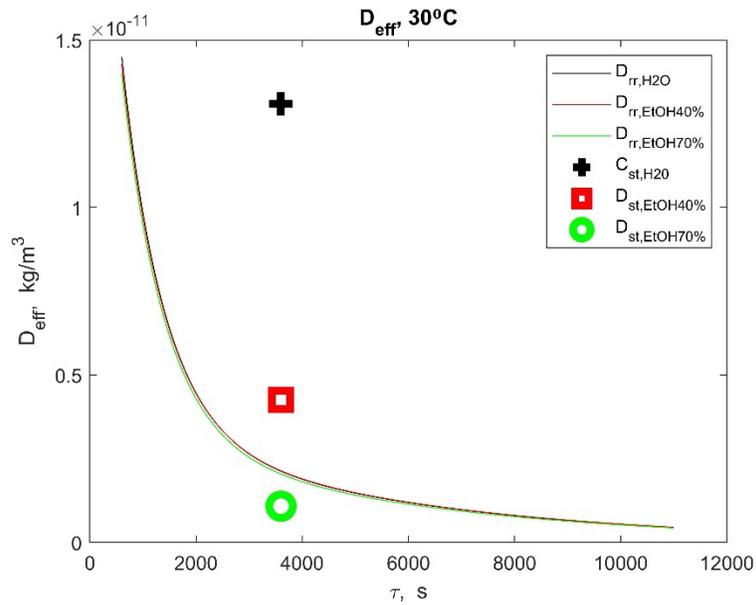


Fig. 26. Valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par les méthodes du mode régulier et de la fonction standard pour 30°C.

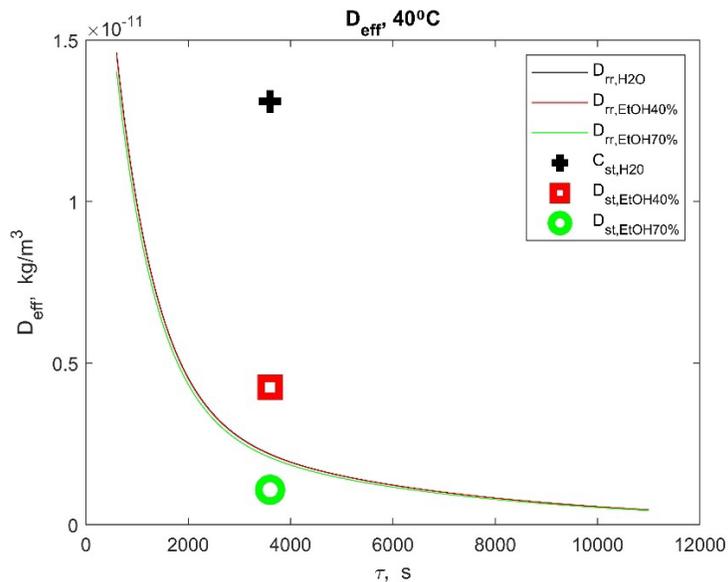


Fig. 27. Valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par les méthodes du mode régulier et de la fonction standard pour 40°C.

Les résultats montrent que les différences entre les coefficients de diffusion effectifs pour les trois solvants utilisés sont négligeables (les courbes se confondent). Ceci est observé aux deux températures utilisées.

La figure montre que les valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur. En outre, le  $D_{eff}$  obtenu par la méthode de la fonction standard peut être considéré comme une moyenne des valeurs obtenues par la méthode du mode régulier. Cela indique que les résultats obtenus sont corrects.

#### **4.4.3. Solutions numériques du modèle**

Au point initial, la concentration du composant extractible est supposée être uniformément distribuée dans le volume de la phase solide. À travers la couche limite autour de la phase solide, le composant extractible est transporté par diffusion moléculaire, ce qui est pris en compte par le coefficient de diffusion pour cette couche (15). Dans le modèle mathématique utilisé, ce phénomène est pris en compte par la condition limite du troisième ordre reliant le flux du composant extractible de la phase solide et le flux à travers la couche limite vers la phase fluide.

L'environnement de programmation MatLab 7.0 a été utilisé pour obtenir la solution numérique du modèle mathématique. Des fonctions prêtes à l'emploi (pdepe) sont utilisées pour la résolution numérique d'équations aux dérivées partielles non linéaires du second type par la méthode des éléments finis. La région d'intégration est divisée en éléments finis par triangulation, et il est possible d'ajuster la densité de la grille de points résultante. Les solutions sont obtenues pour différents pas d'intégration spatio-temporelle, et l'on constate que l'ampleur des pas n'affecte pas la stabilité et le résultat final de la solution.

##### *Influence du solvant*

Les figures suivantes présentent les solutions numériques et les points expérimentaux pour l'extraction des phénols de la mélisse à différents solvants et températures.

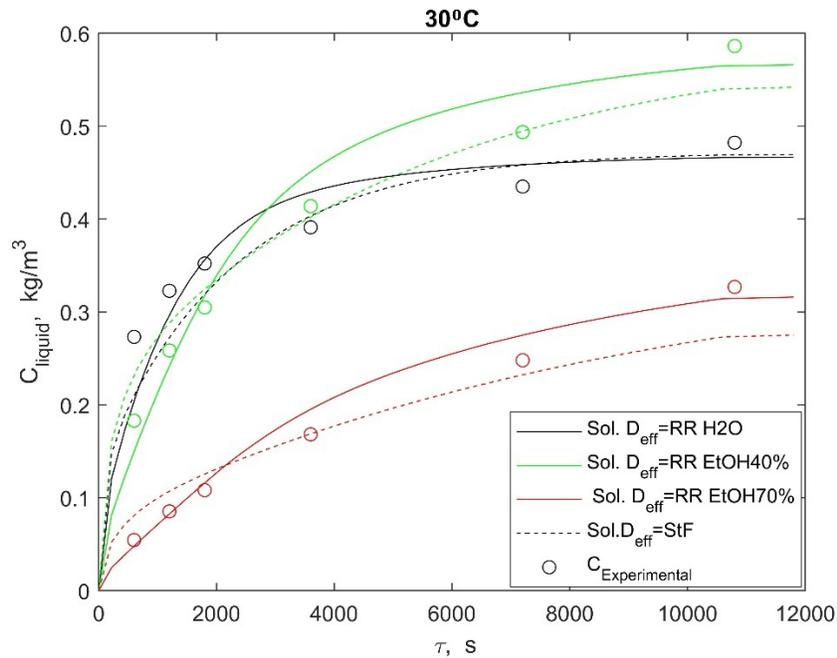


Fig. 28. Résultats expérimentaux et modélisés pour un coefficient de diffusion effectif constant et variable à 30°C.

La Fig. 28 montre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle à 30°C. Les résultats obtenus montrent que l'extraction avec 40% d'alcool entraîne l'extraction la plus élevée des composants extractibles, tandis qu'à 70% l'extraction est la plus faible. L'eau pure a également montré un bon taux d'extraction. Ceci est un critère pour la solubilité de certains composés phénoliques dans l'eau. Dans le cas de l'eau déionisée et de la solution d'éthanol à 40%, une extraction rapide a été observée au cours de la première heure, puis une saturation progressive de la solution a été atteinte. Avec la solution d'éthanol à 70%, une extraction progressive a été observée qui n'a pas atteint le point de saturation au cours de l'expérience menée, donc cet extractant dans ces conditions a besoin de plus de temps pour atteindre l'extraction complète.

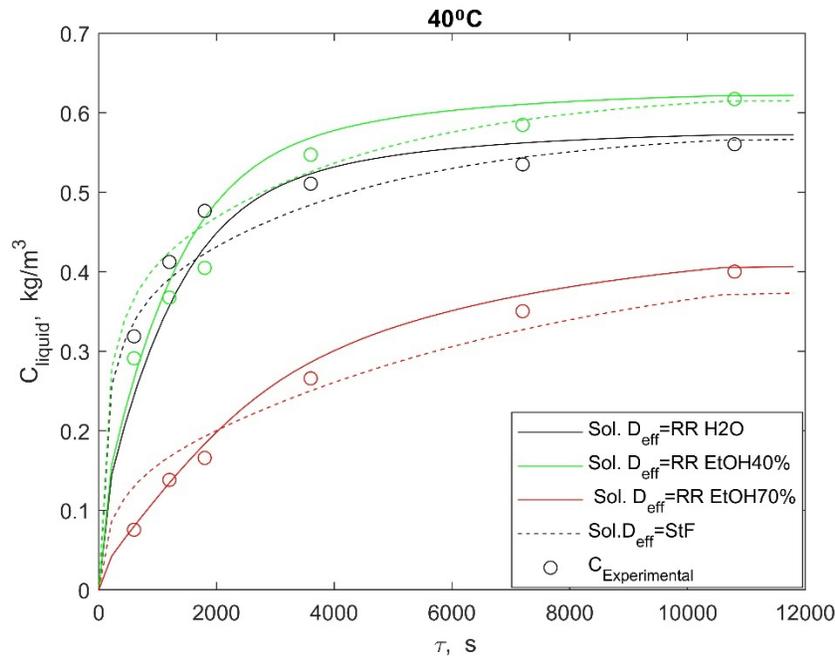


Fig. 29. Résultats expérimentaux et modélisés pour un coefficient de diffusion effectif constant et variable à  $40^\circ\text{C}$ .

La même tendance est observée à la température la plus élevée. Dans ce cas, la différence de taux d'extraction entre l'alcool éthylique à 40% et l'eau pure diminue par rapport à la température plus basse de  $30^\circ\text{C}$ .

Les Fig. 28 et 29 montrent que la modélisation utilisant un coefficient de diffusion effectif variable décrit plus précisément les résultats expérimentaux. Cela est vrai pour les trois types de solvants aux deux températures utilisées. Ce résultat est attendu car, dans la pratique, lors de l'extraction à partir de matières premières végétales, le coefficient de diffusion effectif change avec le temps. Ce changement peut, dans certains cas, être négligeable et  $D_{\text{eff}}$  supposé constant. Dans ce cas particulier, les résultats expérimentaux sont modélisés de manière plus précise en utilisant un coefficient de diffusion effectif variable. Pour cette raison, seuls les résultats modélisés par la méthode des modes réguliers sont donnés dans la suite de la présentation des résultats.

#### *Influence de la température*

Comme l'éthanol à 40% présente la meilleure capacité d'extraction, les données expérimentales et modélisées à  $30^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$  avec cet extractant sont présentées dans la Fig. 30.

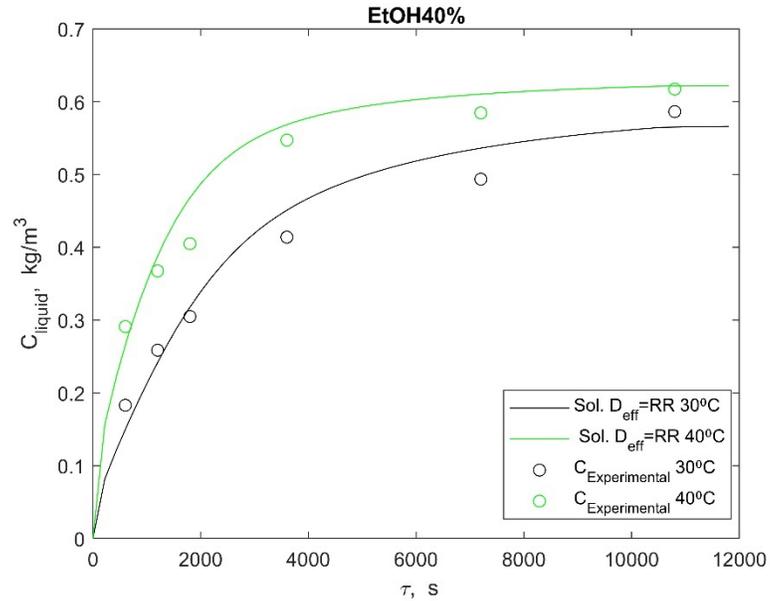


Fig. 30. Résultats expérimentaux et résultats du modèle pour un coefficient de diffusion effectif variable pour 40% d'éthanol

Le graphique de la Fig.30 montre que la concentration de phénols est plus faible à des températures plus basses et qu'elle augmente en conséquence avec la température.

Il est également évident qu'à la température la plus basse pour certains des solvants utilisés (éthanol à 70%), l'équilibre n'est pas atteint dans la fourchette de temps utilisée (la courbe n'atteint pas un plateau). À 40°C, l'équilibre est atteint plus rapidement et un plateau dans les courbes du modèle ainsi qu'une extraction plus complète sont observés dans la plage de temps utilisée. Les taux d'extraction entre l'éthanol à 40% et l'eau pure ont diminué à 40°C par rapport à la température inférieure de 30°C.

De ce qui précède, on peut conclure que les conditions optimales pour réaliser le processus d'extraction sont une température de 40°C et l'utilisation de 40% d'éthanol comme agent d'extraction.

## 5. Conclusions

1. Une revue de la littérature est effectuée et un modèle d'extraction de substances biologiquement actives à partir de matières premières végétales est présenté et développé.

2. Les principales méthodes de détermination des coefficients de diffusion effectifs sont caractérisées.

3. L'activité antioxydante totale des neuf matières premières végétales sélectionnées a été déterminée par la méthode DPPH et la valeur la plus élevée a été trouvée pour la mélisse. Une activité antioxydante pratiquement nulle a été observée pour trois des matières premières végétales (ashwagandha, passiflore et le valerian).

4. La concentration phénolique totale des neuf matières premières végétales sélectionnées a été déterminée par la méthode Folin-Ciocalteu, et la même tendance que pour l'activité antioxydante a été observée. La mélisse a montré la concentration phénolique la plus élevée, tandis que la présence de phénols totaux n'a pratiquement pas été observée dans l'ashwagandha, la passiflore et le valerian.

5. A partir des résultats de l'activité antioxydante et de l'activité phénolique totale, la mélisse a été choisie comme matière première modèle pour caractériser la cinétique du processus.

6. Les coefficients de diffusion effectifs ont été calculés à l'aide de la méthode de la fonction standard et de la méthode du mode régulier.

- Les résultats obtenus montrent que les différences entre les coefficients de diffusion effective pour les trois solvants utilisés sont négligeables. Ceci a été observé aux deux températures utilisées.

- La figure montre que les valeurs de  $D_{eff}$  obtenues par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur.

7. La cinétique a été étudiée expérimentalement en conditions discontinues dans un récipient agité à deux températures d'extraction différentes,  $t = 30^{\circ}\text{C}$  et  $t = 40^{\circ}\text{C}$  et trois solvants différents, l'eau, l'éthanol à 40% et l'éthanol à 70%.

8. Le modèle mathématique d'extraction de substances biologiquement actives à partir de matières premières végétales présenté dans la thèse a été résolu numériquement à l'aide de l'environnement de programmation MATLAB. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales.

9. La modélisation à l'aide d'un coefficient de diffusion effectif variable déterminé par la méthode des modes réguliers décrit les résultats expérimentaux avec plus de précision. Ceci est vrai pour la modélisation de l'extraction dans toutes les conditions de fonctionnement. Pour cette raison, la modélisation à l'aide d'un coefficient de diffusion effectif variable a été jugée plus appropriée.

10. Les résultats montrent que l'extraction avec 40% d'alcool conduit à l'extraction la plus élevée des composants extractibles, tandis qu'à 70% l'extraction est la plus faible.

11. La concentration de phénols est plus faible à des températures plus basses et augmente en conséquence avec l'augmentation de la température. Il est également évident qu'à la température la plus basse pour certains des solvants utilisés (l'éthanol à 70%), l'équilibre n'est pas atteint dans la plage de temps utilisée (la courbe n'atteint pas un plateau). A 40°C, l'équilibre est atteint plus rapidement et un plateau dans les courbes du modèle ainsi qu'une extraction plus complète sont observés dans la plage de temps utilisée.

12. Tous les résultats obtenus permettent de conclure que les conditions optimales pour réaliser le processus d'extraction sont une température de 40°C et l'utilisation d'éthanol à 40% comme agent d'extraction.

## 6. Littérature

- [1] Li X, Gao J, Wu C, Wang C, Zhang R, He J, Xia ZJ, Joshi N, Karp JM, Kuai R. Precise modulation and use of reactive oxygen species for immunotherapy. *Sci Adv.* 2024 May 17;10(20):eadl0479. doi: 10.1126/sciadv.adl0479. Epub 2024 May 15. PMID: 38748805; PMCID: PMC11095489.
- [2] Rahal, A., Kumar, A., Singh, V., Yadav, B., Tiwari, R., Chakraborty, S., & Dhama, K. (2014). Oxidative Stress, Prooxidants, and Antioxidants: The Interplay. *BioMed Research International*, 2014, 1–19. doi:10.1155/2014/761264
- [3] Kurutas, E. B. (2015). The importance of antioxidants which play the role in cellular response against oxidative/nitrosative stress: current state. *Nutrition Journal*, 15(1). doi:10.1186/s12937-016-0186-5
- [4] Valko, M., Rhodes, C. J., Moncol, J., Izakovic, M., & Mazur, M. (2006). Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions*, 160(1), 1–40. doi:10.1016/j.cbi.2005.12.009
- [5] Ramerth A, Chapple B, Winter J, Moore W. The Other Side of the Perfect Cup: Coffee-Derived Non-Polyphenols and Their Roles in Mitigating Factors Affecting the Pathogenesis of Type 2 Diabetes. *International Journal of Molecular Sciences*. 2024; 25(16):8966. <https://doi.org/10.3390/ijms25168966>
- [6] Halliwell, B. (1995). Antioxidant characterization. *Biochemical Pharmacology*, 49(10), 1341–1348. doi:10.1016/0006-2952(95)00088-h
- [7] Sies, H. (1997). Oxidative stress: oxidants and antioxidants. *Experimental Physiology*, 82(2), 291–295. doi:10.1113/expphysiol.1997.sp004024
- [8] Hättenschwiler, Stephan; Vitousek, Peter M. (2000). "The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling". *Trends in Ecology & Evolution*. 15 (6): 238–243. doi:10.1016/S0169-5347(00)01861-9. PMID 10802549.
- [9] Klepacka, J; et al. (2011). "Phenolic Compounds as Cultivar- and Variety-distinguishing Factors in Some Plant Products". *Plant Foods Hum Nutr.* 66 (1): 64–69. doi:10.1007/s11130-010-0205-1. PMC 3079089. PMID 21243436.
- [10] Dutta, B. K. (2010). *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd. ISBN-978-203-2990-4.
- [11] Аксельруд Г. А., Льянский В. М., Экстрагирование система твердое тело – жидкость, Л., Химия, 1974, с. 40, 103, 115, 195.

- [12] Аксельруд Г. Н., Массообмен в системе твердое тело – жидкость, Львов, 1970, с. 19, 23, 37-40, 115.
- [13] Аксельруд Г. А., Б. М. Семенишин, Цветных металлы, № 3, 1967, с. 54, 57.
- [14] Аксельруд Г. А., ЖПХ, 33, №10, 1959, с. 2316 2323.
- [15] Аксельруд Г. А., И. И. Файгинберг, ИФЖ, 35, № 1, 1978.
- [16] Аксельруд Г. А., ЖПХ, 34, № 2, 1960, с. 278 285
- [17] Давид И. З., Гропшняну, М. Neary, ЖПХ, 59, № 9, 1986, с. 2258 2261
- [18] Еленков Д. Г., Процеси и апарати в химическата промишленост, 1969, с. 457-488
- [19] Плановский А. Н., С. П. Родобашта, Теоретическии основы химической технологии., № 3, 1972, с. 459 470.
- [20] Ненько М. В. и кол., ЖПХ, 54, № 12, 1981, с. 2704 2707.
- [21] Романков П. Г., М. И. Экстрагирование из твердых материалов, Л., Химия, 1983, с. 57, 76, 93, 185.
- [22] Романков П. Г., Н. Б. Рашковская, В. Ф. Фролов, Массообменные процессы химической технологии, Л. Химия, 1975, с. 39, 112, 132.
- [23] Marinova D., Ribarova F., Atanassova M., Total phenolics and total flavonoids in Bulgarian fruits and vegetables, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40, 3, 2005, p. 255÷260.
- [24] Seikova I., Simeonov E., Ivanova E., Journal of Food Engineering, 61, 2004, p. 165÷171
- [25] N. Anantharaman, K. M. Meera Sheriffa Begum. Mass Transfer Theory and Practice (2011, Prentice Hall). ISBN-978-81-203-4169-2.
- [26] Sharma, Om P.; Bhat, Tej K. (15 April 2009). "DPPH antioxidant assay revisited". Journal of Food Chemistry. 113 (4): 1202–1205. doi:10.1016/j.foodchem.2008.08.008.
- [27] Contreras-Guzman ES, Strong FC (1982) Determination of tocopherols (Vitamin E) by reduction of cupric ion. JAOAC 65:1215–1222
- [28] Prakash A (2001) Antioxidant activity. Med Lab Anal Prog 19(2):1–6

- [29] Sendra JM, Sentandreu E, Navarro JL (2006) Reduction kinetics of the free stable radical 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH•) for determination of the antiradical activity of citrus juices. *Eur Food Res Technol* 223:615–624
- [30] Parry J, Su L, Luther M, Zhou KQ, Yurawecz MP, Whittaker P, Yu LL (2005) Fatty acid composition and antioxidant properties of cold pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. *J Agric Food Chem* 53:566–573
- [31] Sanchez-Moreno C, Larrauri JA, Saura-Calixto F (1999a) Free radical scavenging capacity and inhibition of wines, grape juices and related polyphenolic constituents. *Food Res Int* 32:407–412
- [32] Folin, O. Tyrosine and tryptophan determination in proteins. *J. Biol. Chem.* 1927, 73, 649–673.
- [33] Singleton, Vernon L.; Orthofer, Rudolf; Lamuela-Raventós, Rosa M. (1999). [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin–ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*. Vol. 299. pp. 152–178. doi:10.1016/S0076-6879(99)99017-1. ISBN 9780121822002. S2CID 83124453.
- [34] Bärlocher, Felix; Graça, Manuel A. S. (2020), Bärlocher, Felix; Gessner, Mark O.; Graça, Manuel A.S. (eds.), "Total Phenolics", *Methods to Study Litter Decomposition*, Cham: Springer International Publishing, pp. 157–161, doi:10.1007/978-3-030-30515-4\_18, ISBN 978-3-030-30514-7, S2CID 241534328, retrieved 2022-09-29
- [35] Singleton, V.; Rossi, J. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 1965, 16, 144–158.
- [36] Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10), 4290–4302. doi:10.1021/jf0502698
- [37] Lowry, O.; Rosebrough, J.; Farr, A.; Randall, R. Protein measurement with the Folin-phenol reagents. *J. Biol. Chem.* 1951, 193, 265–275.
- [38] Ikawa M, Schaper TD, Dollard CA, Sasner JJ (2003). "Utilization of Folin–Ciocalteu phenol reagent for the detection of certain nitrogen compounds". *J. Agric. Food Chem.* 51 (7): 1811–5. doi:10.1021/jf021099r. PMID 12643635.
- [39] Everette, Jace D.; Bryant, Quinton M.; Green, Ashlee M.; Abbey, Yvonne A.; Wangila, Grant W.; Walker, Richard B. (2010). "Thorough Study of Reactivity of Various Compound Classes toward the Folin–Ciocalteu Reagent". *J. Agric. Food Chem.* 58 (14): 8139–44. doi:10.1021/jf1005935. PMC 4075968. PMID 20583841.

- [40] Vallverdú-Queralt, A., Medina-Remón, A., Martínez-Huelamo, M. et al. (2011) Phenolic profile and hydrophilic antioxidant capacity as chemotaxonomic markers of tomato varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3994–4001.
- [41] Vallverdú-Queralt, A., Regueiro, J, Martínez-Huelamo, M. et al. (2014) A comprehensive study on the phenolic profile of widely used culinary herbs and spices: rosemary, thyme, oregano, cinnamon, cumin and bay. *Food Chemistry*, 154, 299–307.
- [42] Делипавлов, Д., И. Чешмеджиев, М. Попова, Д. Терзийски, И. Ковачев. 2003. Определител на растенията в България. Аграрен университет. Пловдив.
- [43] Памуков, Д & Х. Ахтарджиев. 1989. Природна аптека. София.
- [44] Асенов, Ив., Ч. Гусев, Г. Китанов, Ст. Николов, Т. Петков. 1998. Билкосъбиране. Билер, София.
- [45] Стоянов, Н. Нашите лекарствени растения, ч.2. С., Наука и изкуство, 1973.
- [46] Bournot, K. *Pharmazie*, 7, 1952, 9, 567-580.
- [47] Стайков, В. и др. Наръчник по основните етеромаслени и лекарствени култури, С., Земиздат, 1974
- [48] Gupta, Girdhari и др. *Withania somnifera (Ashwagandha): A Review // Pharmacognosy Reviews* 1 (1). 2017.
- [49] Лебедева, Юлия. Что такое ашваганда и может ли она быть полезна // Лайфхакер.
- [50] Is It Safe to Take Ashwagandha During Pregnancy? // Healthline.
- [51] Dhawan, K., Dhawan, S., & Sharma, A. (2004). *Passiflora: a review update. Journal of Ethnopharmacology*, 94(1), 1–23. doi:10.1016/j.jep.2004.02.023
- [52] Patel, Sita Sharan, et al. "Recent updates on the genus *Passiflora*: A review." *International Journal of Research in Phytochemistry and Pharmacology* 1.1 (2011): 1-16.