

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

3/97

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

المركز الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

SUJET

OPTIMISATION DE L'EXTRACTION
PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR
D'EAU DE *Mentha piperita L.*

Proposé et dirigé par:

M^{me} CHARCHARI S.

Etudié par:

BENAZOU S.
MAÏZA H.

Promotion Juillet 1997

Dédicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

À la mémoire de mes grands parents;
À mon père que j'admire;
À ma mère qui a dû supporter mes sauts d'humeur;
À ma sœur et à mon frère;
À mon cousin Mehdi;
À toute ma famille;
À tous ceux qui me sont chers;

Je dédie ce modeste travail, en signe de reconnaissance et de profonde affection.

Hana.

Dédicaces

À mes chers parents, pour leurs sacrifices à mon égard;

À mes soeurs et beaux-frères, pour leurs encouragements;

À mes frères particulièrement Abdelsallam;

À ma tante Safia;

À mes amis Kais, Hana, Meriem, Myriam et Leïla;

À tous ceux qui me sont chers;

*Je dédie ce modeste travail, en signe de
reconnaissance et de profonde affection.*

Schehrazade.

Remerciements

Nous tenons à exprimer tout particulièrement notre vive reconnaissance et nos sincères remerciements à M^{me} *S. CHARCHARI*.

Qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour ces précieux conseils et ses encouragements.

Nos remerciements vont également à M^{me} *R. DERRICHE* chargée de cours à l'E.N.P pour l'honneur qu'elle nous a accordée en acceptant de présider la commission d'examen.

Ainsi qu'à :

M^{cr} *E. H. BENYOUCEF*, chargé de cours

M^{cr} *F. AIOUACHE*, chargé de cours

M^{me} *A. DAHOUN*, maître assistante

à l'E.N.P d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de Police Scientifique, notamment M^{cr} *A. NEKOUD* et M^{cr} *A. FERRAGH* et aussi M^{elle} *F. ABBAS*.

Ainsi que :

M^{me} *N. KIES* chargée de cours, et M^{cr} le professeur *A. BELLOUAD* de l'Institut National Agronomique (I.N.A) pour leur précieuse aide.

Nos remerciements s'adressent aussi à M^{cr} *S. SATOR* maître assistant à l'E.N.P, à M^{cr} *K. A. HADJAMMAR* étudiant en graduation et à M^{cr} *A. CHAHBOUB* étudiant en post-graduation pour leurs soutiens et conseils.

Sans oublier nos familles, qui tout au long de ce travail, nous ont apporté leur soutien moral indispensable.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

« Chercher à bien faire, non à faire beaucoup »

ANTOINE LAURENT de LAVOISIER
(1743 - 1794)

ملخص

استهدف هذا العمل استحسن عملية استخلاص الزيت الأساسي لنبذة النعناع. استعمال الطريقة الكلاسيكية و التخطيط الرياضي للتجارب سمح التقرب من القيم المثالية لعوامل طريقة الإستخلاص المؤثرة على المرود و تركيب الزيت الأساسي.

Résumé

Ce travail a porté sur l'optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de *Mentha piperita L.*. L'utilisation de la méthode classique et par planification des expériences a permis d'approcher les valeurs optimales des paramètres du procédé affectant le rendement et la composition de l'huile essentielle.

Abstract

This work consists of the Pepper Mint essential oil extraction optimization's. The use of the classical method and experiments design permitted the approach of the optimal values of the process parameters. These latter affect the yield and composition of the essential oil.

Sommaire

Introduction.....	1
I. La matière végétale	
I. 1 Classification botanique	2
I. 2 Description botanique	3
I. 3 Utilisation traditionnelle	4
I. 4 Matière végétale utilisée	5
II. L'huile essentielle de Mentha pipérита L.	
II. 1 Généralités sur l'HE de M. pipérита L.	8
II. 2 Utilisation des essences de menthe	8
II. 3 Propriétés physico-chimiques et organoleptiques	10
II. 4 Composition chimique de l'HE de M. pipérита L.	11
II. 4. 1 Travaux antérieurs	11
II. 4. 2 Analyse de l'HE de M.pipérита L. par CPG	12
III. Evolution de l'hydrosolubilité et de la volatilité de l'HE de M. pipérита L. en fonction de la température	
III. 1 Influence de la température sur l'hydrosolubilité de HE de M. pipérита L. et de ses principaux constituants	17
III. 1. 1 Définition	17
III. 1. 2 Détermination expérimentale	18
III. 1. 2. 1 Mode opératoire	18
III. 1. 2. 2 Méthode utilisée	18
III. 1. 2. 3 Résultats et discussion	20
III. 1. 3 Evolution, en fonction de la température, de la teneur en menthone et en menthol de l'huile solubilisée	23
III. 2 Influence de la température sur la volatilité de M. pipérита L. et de ses principaux constituants	25
III. 2. 1 Définition	25
III. 2. 2 Détermination expérimentale	26
III. 2. 2. 1 Mode opératoire	26
IV. L'extraction par entraînement à la vapeur d'eau	
IV. 1 Principe de l'entraînement à la vapeur d'eau	29
IV. 2 Mécanismes de l'entraînement à la vapeur d'eau	29
IV. 3 Mise en oeuvre de l'entraînement à la vapeur d'eau	30
IV. 4 Avantages et inconvénients du procédé	31
IV. 5 Paramètres intervenants dans le procédé	31
IV. 6 Description de l'appareillage	32
IV. 6. 1 Essais à l'échelle laboratoire	32
IV. 6. 2 Description de l'installation semi-pilote de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau	36
IV. 6. 3 Protocole expérimental	37

Liste des figures

Figure I. 1	: Mentha pipéríta L.....	6
Figure I. 2	: Coupe transversale d'une feuille de Mentha pipéríta L.....	7
Figure II. 1	: Chromatogramme de l'HE de Mentha pipéríta L. déterpénée et rectifiée.....	14
Figure II. 2	: Chromatogramme de l'HE de Mentha pipéríta L. extraite de la plante de Boufarik.....	15
Figure III. 1	: Détermination du maximum de l'hydrosolubilité de la menthone, dans l'intervalle de température 10-50 °C, par la méthode de Fibonacci.....	21
Figure III. 2	: Evolution de l'hydrosolubilité de l'HE de M. pipéríta L. et de ses constituants majoritaires: menthol et menthone en fonction de la température.....	22
Figure III. 3	: Histogramme représentant la variation des masses de menthone et du menthol solubilisés dans l'eau, en fonction de la température.....	24
Figure III. 4	: Evolution de la volatilité de l'HE de M. pipéríta L. et de ses constituants majoritaires: menthol et menthone en fonction de la température.....	27
Figure IV. 1	: Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire.....	33
Figure IV. 2	: Courbe de distillation.....	35
Figure IV. 3	: Schéma de l'installation semi-pilote de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.....	38
Figure V. 1	: Evolution du rendement en huile R_{HE} en fonction de la température T.....	46
Figure V.2	: Représentation graphique du domaine expérimentale.....	49

Liste des tableaux

Tableau II. 1	: Principaux pays importateurs et exportateurs de menthe et de menthol.....	9
Tableau II. 2	: Caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques de l'HE de <i>Mentha pipérta L.</i>	10
Tableau II. 3	: Composition chimique en constituants majoritaires de l'HE de <i>Mentha pipérta L.</i> de différents pays.....	12
Tableau II. 4	: Teneur relative, en %, des composés identifiés des huiles essentielles de <i>Mentha pipérta L.</i> déterpénée et extraite de la plante de Boufarik.....	16
Tableau III. 1	: Variation de l'hydrosolubilité S de l'HE de <i>Mentha pipérta L.</i> , du menthol et de la menthone en fonction de la température T...20	
Tableau III. 2	: Teneurs relatives, en %, de la menthone et du menthol principaux constituants de l'huile solubilisée.....	23
Tableau III. 3	: Classement des huiles essentielles suivant leurs volatilités à 20 °C.....	25
Tableau III. 4	: Variation de la volatilité V de l'HE de <i>Mentha pipérta L.</i> du menthol et de la menthone, en fonction de la température T.....	26
Tableau IV. 1	: Evolution du rendement R_{HE} en huile essentielle de <i>Mentha pipérta L.</i> en fonction du temps t.....	35
Tableau V. 1	: Influence de la température T du distillat sur le rendement R_{HE} en huile essentielle.....	45
Tableau V. 2	: Evolution de la teneur relative Tr , en %, et de la masse m , en mg des principaux constituants de l'huile en fonction de la température du distillat.....	47
Tableau V. 3	: Niveaux inférieurs, supérieurs et de base des trois paramètres étudiés.....	48
Tableau V. 4	: Conditions opératoires des essais du plan factoriel 2^3	49
Tableau V. 5	: Rendement en huile R_{HE} des essais réalisés suivant le plan factoriel 2^3	51
Tableau V. 6	: Rendements en huile, expérimentaux y_1 et calculés \hat{y} à partir de l'équation du modèle mathématique.....	52
Tableau V. 7	: Rendements en huile, expérimentaux y_1 et calculés \hat{y} à partir de l'équation du modèle mathématique corrigé.....	53

Liste des symboles et des abréviations

*par ordre d'apparition dans le texte.

M.pipéríta L.	:	Mentha pipéríta L.;
M.viridis L.	:	Mentha viridis L.;
M.aquatica L.	:	Mentha aquatica L.;
HE	:	Huile essentielle;
CPG	:	Chromatographie en phase gazeuse;
S	:	Hydrosolubilité de l'huile essentielle, en mg/100ml;
F_N	:	Nombre de Fibonacci;
δ	:	Précision;
T	:	Température, en °C;
V	:	Volatilité de l'huile essentielle, en g/hm ² ;
R_{HE}	:	Rendement en huile essentielle, en%.
v	:	Vitesse de distillation, en %;
v	:	Volume du distillat, en l.;
M	:	Masse de la matière végétale;
m_{évaporée}	:	Masse de l'huile évaporée, en g.;
a	:	Capacité de l'alambic, en l.;
t	:	Temps d'extraction en h, s.;
d₂₀²⁰	:	Densité;
η_D²⁰	:	Indice de réfraction;
tr	:	Traces, en %;
Tr	:	Teneur relative, en %;
H	:	Taux d'humidité de la menthe, en %;
I	:	Matrice unité;
N	:	Nombre d'essais répétitifs;
n	:	Nombre total d'essais;
k	:	Nombre de coefficients du modèle;
S_r²	:	Variance résiduelle;
S_y²	:	Variance relative à la moyenne;
X	:	Matrice composée des variables réduites x _i ;
X^t	:	Matrice transposée de X;
Z_i	:	Variable réelle du paramètre i;
Z_{i0}	:	Niveaux de base de la variable i;
Z_{i inf}	:	Niveaux inférieurs de la variable i;
Z_{i sup}	:	Niveaux supérieurs de la variable i;
a_i	:	Coefficient de l'équation exprimant y (x ₁ , x ₂ , x ₃);
A	:	Vecteur composé des coefficients a _i ;
x₁	:	Variable réduite de la masse de la matière végétale;
x₂	:	Variable réduite de la vitesse de distillation;
x₃	:	Variable réduite de la température du distillat;

- y, y' : Rendement en huile essentielle exprimé par les variables x_1, x_2, x_3 , en % ;
- y_i : Valeurs expérimentales de y , en %;
- \bar{y} : Moyenne arithmétique des essais répétitifs;
- \hat{y} : Valeur de y calculée à partir de l'expression du modèle mathématique;
- λ_i : Intervalle de variation du paramètre i ;
- α : Seuil de confiance;
- $\nu_r, \nu_y, \nu_1, \nu_2$: Degrés de liberté;
- D_1 : Les mineurs principaux.

INTRODUCTION

Depuis l'aube des temps, l'homme a utilisé les extraits de plantes pour leurs vertus médicinales, culinaires, esthétiques qui sont utilisés jusqu'à nos jours, dans divers domaines sous diverses formes.

La demande sans cesse croissante, tant en qualité qu'en quantité de ces produits, a poussé les chercheurs à améliorer et à perfectionner les procédés de leur récupération.

Parmi les produits extraits à partir des plantes, les huiles occupent une place à part et le développement de leur production s'est répercuté sur plusieurs secteurs économiques allant de l'agriculture aux industries chimiques et pharmaceutiques.

La menthe est l'une des plantes qui ont actuellement un intérêt économique considérable: l'extraction de son huile essentielle à grande échelle s'est développée dans plusieurs pays, en particulier au Brésil et aux USA. Néanmoins, l'optimisation des paramètres du procédé est toujours d'actualité.

Dans ce cadre, notre travail a porté sur l'étude de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de *Mentha pipérита L.* d'Algérie à l'échelle semi-pilote.

Nous avons, tout d'abord, déterminé expérimentalement l'évolution, en fonction de la température, de l'hydrosolubilité et de la volatilité de l'huile essentielle et de ses principaux constituants: le menthol et la menthone.

Les résultats obtenus nous ont incité à optimiser l'un des paramètres intervenant dans l'entraînement à la vapeur d'eau, à savoir, la température du distillat. A cet effet, nous avons fait appel à la méthode classique d'optimisation.

Par ailleurs, nous avons élaboré un plan factoriel à deux niveaux de trois paramètres expérimentalement accessibles, en l'occurrence, la masse de la matière végétale à traiter, la vitesse de distillation et la température du distillat.

Nous avons adopté cette démarche afin d'optimiser le fonctionnement de l'installation semi-pilote. Le modèle mathématique établi a permis de localiser les conditions optimales de récupération de l'huile à l'intérieur du domaine d'étude.

Enfin, l'étude analytique des échantillons d'huile, menée par CPG, a permis de suivre la teneur de leurs principaux constituants.

Chapitre I

La matière végétale

- | | |
|--|----------|
| I.1. Classification botanique | 2 |
| I.2. Description botanique | 3 |
| I.3. Utilisation traditionnelle | 4 |
| I.4. Matière végétale utilisée | 5 |

Les menthes n'ont reçu que très tardivement leur individualité botanique, mais leur parfum les a désignées très tôt à l'attention des hommes : les Egyptiens en cultivaient déjà au XII^e siècle. Pour les grecs, la menthe était symbole de jouvence, comme le myrte [1].

Plusieurs espèces de menthe, dont l'origine botanique semble ne plus pouvoir être établie, étaient déjà connues dans l'antiquité et employées comme condiment ou remède [2].

I.1. Classification botanique

La classification botanique établie par Perrot [3], place *Mentha pipérита* L. dans :

Règne	: Végétal
Sous-règne	: Métaphytes
Embranchement	: Cormophytes
Sous-embranchement	: Angiospermes
Classe	: Dycotylédones
Sous-classe	: Métachlamides
Série	: Gamopétales
Ordre	: Tubiflorales
Sous-ordre	: Solonales
Subdivision	: Scrofulariacées ornementales
Famille	: Labiacées (Labiées)
Genre	: Menthe
Espèce	: Variété (hybride): Mentha Viridis L.x Mentha aquatica L. = Mentha pipérита L.

I.2. Description botanique

Les menthes ont connues toutes les indications des Labiées aromatiques [4]. L'hybridation facile a fait créer de nombreux types, parmi lesquels la notion exacte des espèces originelles est presque impossible à établir.

Elles sont odorantes dans toutes leurs parties aériennes, surtout au niveau des feuilles et des inflorescences grâce à la présence de nombreux poils capités sécréteurs. Ces derniers fournissent des essences assez différentes selon les variétés et les races, la nature du sol, l'exposition, la latitude et l'altitude [5].

Les menthes cultivées sont plus riches en essence que les espèces sauvages [1].

Les différentes espèces et variétés de menthe poussent dans toutes les situations : plaines, vallées, montagnes, lieux secs ou humides, climats chauds ou froids [4].

Aux principales espèces s'ajoutent de nombreuses sous-espèces ou hybrides qui se subdivisent en variétés innombrables ayant reçu des dénominations reconnues, telle la menthe poivrée ou *Mentha. Viridis L. x Mentha aquatica L.* dite *Mentha pipérita L.* objet de notre étude.

Mentha pipérita L., présentée à la figure I.1 est une plante vivace à stolons traçants, aériens ou souterrains. Les premiers produisent aux noeuds, un paquet de radicelles qui les fixent au sol et à la partie supérieure, un petit rameau feuillé dressé. Chaque fragment peut devenir une plante.

La tige rameuse porte des feuilles toujours pétiolées, de couleur verte ou passant au brun-rouge dans la partie inférieure, ovales, plus ou moins lancéolées, aiguës, dentées en scie, peu velues, sauf le long des nervures à la face inférieure. Les poils tecteurs sont courts, coniques souvent bicellulaires.

Les feuilles mesurent 4 à 7 centimètres sur 2 ou 3 centimètres : elles sont odorantes surtout en les froissant légèrement et, mâchées, donnent une sensation agréable de fraîcheur à la bouche. La tige est robuste, à quatre faces, de couleur rouge violacé ou pourpré; à chaque noeud prennent naissance deux feuilles opposées et disposées par étage alternativement dans un plan diamétralement opposé.

Les verticilles floraux sont disposés sur la tige en épi conique plus ou moins dense à la partie terminale, avec les fleurs de couleur rougeâtre ou pourpre violacé. Les fleurs sont presque régulières, ont un calice tubuleux à cinq dents inégales velues aux sommets, une corolle en entonnoir de couleur rose vif à l'intérieur de laquelle sont insérées quatre étamines inégales accusant la zygomorphie caractéristique de la Famille. L'ovaire a deux carpelles avec deux fausses cloisons. Les quatre ovules arrivent rarement tous à maturité.

La menthe poivrée est inféconde et donne très exceptionnellement des grains, mais toujours infertiles. Elle est inconnue à l'état sauvage et se multiplie par ses stolons, dont un fragment isolé peut reproduire la plante, d'où sa multiplication aisée.

On reconnaît à la menthe poivrée deux formes assez distinctes :

- Menthe poivrée noire (Black-Mint des Anglais.) : La plus cultivée, la plus rustique et la plus productive.
- Menthe poivrée blanche (White Mint.) : Son essence est plus fine, plus riche en éthers mais pauvre en menthol [4].

Comme tous les représentants de la famille des Labiées, les menthes possèdent une structure sécrétrice d'huile essentielle à caractère exogène très active.

Tout l'appareil aérien, tiges, feuilles et fleurs, ainsi que le système souterrain, rhizomes, présente des formations glandulaires très développées. Cependant, la plus grande densité du système glandulaire est relevée sur les limbes foliaires.

Trois types d'appareils sécréteurs sont insérés dans l'épiderme, comme illustré sur la figure I.2: des glandes à tête unicellulaire ovoïdes, des glandes à tête sphérique unicellulaires et enfin, des glandes à tête pluricellulaires, dont la dernière est la responsable de l'activité de synthèse et de stockage des essences [6,7].

Les manifestations de l'accumulation des essences sont repérables soit par l'apparition d'un territoire sous-cuticulaire, soit par la disparition des contours cellulaires de la tête sécrétrice. Les essences vont séjourner sous la cuticule des glandes pendant la longue période allant de l'épanouissement des feuilles jusqu'au stade feuilles adultes.

La cuticule représente donc l'unique barrière entre le milieu extérieur et les produits synthétisés dont elle assure la production [6,7].

Entre la cuticule soulevée et la paroi interne des cellules sécrétrices du poil, il n'est pas rare de distinguer des cristaux en aiguilles de menthol au milieu d'une fine gouttelette d'huile essentielle [5].

I.3. Utilisation traditionnelle

Les menthes sont à la fois stimulantes, sédatives et antispasmodiques. Elles activent les fonctions intestinales, les sécrétions et contractions, accroissent la sécrétion biliaire [8].

A l'usage externe, la menthe est employée en compresses contre les migraines et la névralgie faciale; en gargarisme, contre la gingivite, la stomatite ou tout simplement la mauvaise haleine.

La menthe est utilisée en décoction ou pour parfumer le thé. On la mélange à d'autres plantes parfumées : Romarin, Thym, Sauge, ... etc, dans des bains fortifiants, aromatiques ou anti-rhumatismaux [9].

I.4. Matière végétale utilisée

Nos travaux ont été effectués sur des lots de *Mentha pipérta L.* cueillis en Mai 1997 aux environs de Boufarik (W. Blida) situé à 30 kilomètres au sud d'Alger. A cette période, la plante n'était pas encore fleurie, par contre, ses feuilles étaient bien épanouies.

L'espèce a été identifiée au département botanique de l'Institut National Agronomique d'Alger.

Par ailleurs, une partie de notre étude s'est portée sur l'essence de *Mentha pipérta L.* déterpénée et rectifiée. L'échantillon a été importé par l'Entreprise Nationale de Distribution des Produits Chimiques DIPROCHIM.

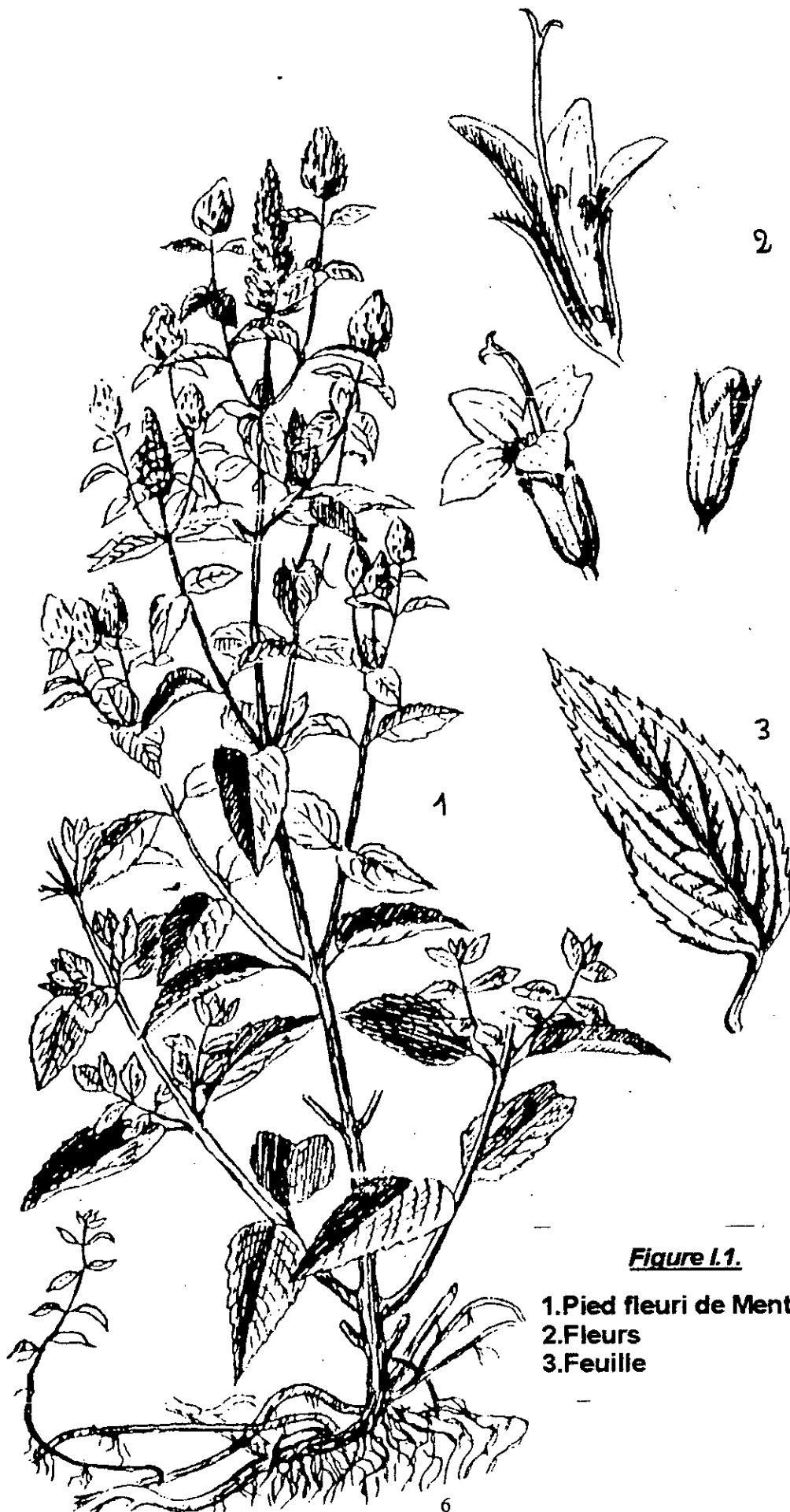
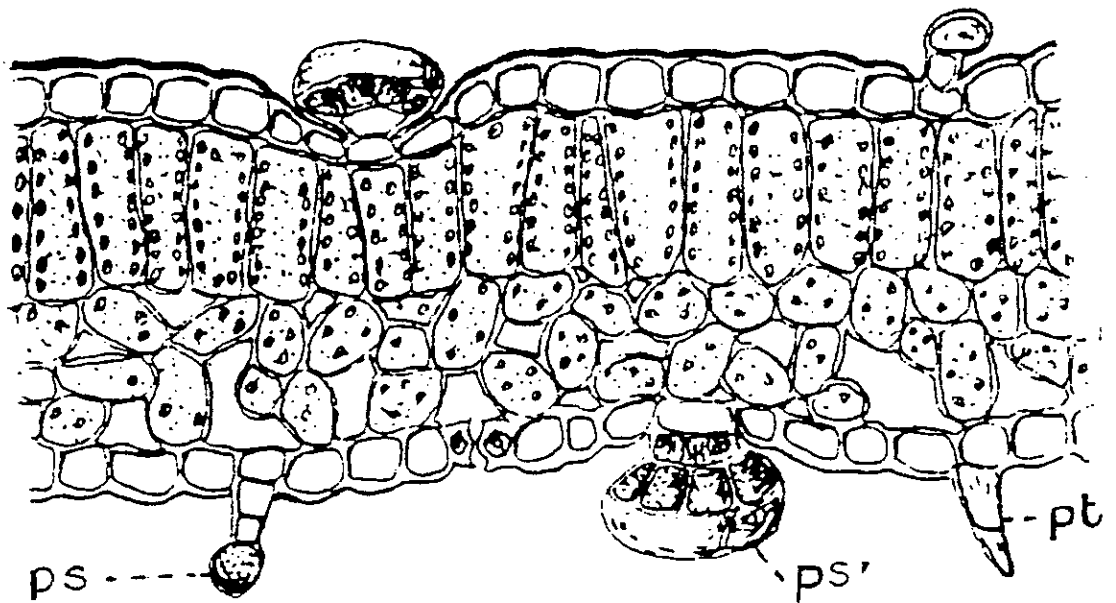


Figure I.1.

- 1. Pied fleuri de *Mentha pipérита* L.
- 2. Fleurs
- 3. Feuille



1



2

Figure 1.2

1. Epiderme avec stomate

2. Coupe du limbe foliaire

ps .poil capité sécréteur à pied unisérié à tête monocellulaire

ps' .poil capité octocellulaire

pt .poil tecteur

Chapitre II

L'huile essentielle de Mentha pipérita L.

- | | |
|--|-----------|
| II.1. Généralités sur l'HE de M. pipérita L. | 8 |
| II.2. Utilisation des essences de menthe | 8 |
| II.3. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques | 10 |
| II.4. Composition chimique de l'HE de M. pipérita L. | 11 |

Depuis l'antiquité, les parfums et les arômes furent les premiers signes de reconnaissance qui marquèrent la vie des hommes. Les parfums qu'exaltent certaines plantes sont dus à la présence, dans leurs cellules, de substances volatiles appelées *huiles essentielles*.

Ce terme désigne des produits huileux, volatiles et odorants que l'on extrait des végétaux par un processus physique. Ce sont des mélanges de nombreux constituants: on y trouve des terpènes et leurs dérivées oxygénées, des alcools, des aldéhydes, des esters, des cétones et des acides. Les séries aliphatiques et aromatiques sont aussi représentées.

II.1. Généralités sur l'huile essentielle de *Mentha pipéríta L.*

Les essences de menthe sont caractérisées par la présence d'un corps particulier : le menthol, on y rencontre aussi une cétone : la menthone, des hydrocarbures : menthène, pinène, phéllandène et des acides [10].

L'essence de *Mentha pipéríta L.* (de 1 à 2.3 % du poids sec) renferme entre 44 et 83 % de menthol, alcool secondaire cristallisant en aiguilles incolores appelées encore « camphre de menthe », entre 4 et 10 % de menthone, des terpènes, des acides...

Son odeur est puissante, très fine et très aromatique. Sa saveur est camphrée, chaude, piquante et âcre, laissant dans la bouche une impression de fraîcheur agréable [8].

II.2. Utilisation des essences de menthe

Les huiles essentielles de menthe et le menthol, principal isolat de la plupart de celles-ci, sont les plus importantes matières premières aromatiques naturelles, tant par leur tonnage que par leurs chiffre d'affaires [6].

Les besoins mondiaux en produits menthés sont multiples, soit en industrie alimentaire, en parfumerie, cosmétiques, pharmacie, ou encore en synthèse organique.

Les utilisateurs sélectionnent une saveur menthée souvent spécifique et distincte. Certains recherchent un goût menthé médium, d'autres de longue durée, ou aigu, clair, rafraîchissant, ou encore un arôme particulier pour masquer un ingrédient à goût déplaisant. Ceci donne une grande diversité quant à leur utilisation.

Les essences de menthe et les isolats rentrent dans la composition de divers produits tels que :

- Les pâtes dentifrices, les chewing-gums
- Les confiseries, les chocolats et les boissons
- Les tabacs où on utilise des quantités croissantes de produits menthés, menthol en particulier.

Ceci représente environ neuf milles tonnes d'arômes menthés répartis comme suit:

- 57 % pour les préparations des soins buccaux
- 35 % pour les chewing-gums
- 8 % pour les sucreries.

En pharmacie, les huiles essentielles des menthes sont utilisées pour leurs propriétés stimulantes générales: toniques et excitantes, sédatives, antispasmodiques, antiseptiques et anesthésiques [11].

En parfumerie, c'est l'effet rafraîchissant qui est recherché dans les lotions after-shave, les crèmes à raser, ...etc.

Les Etats Unis d'Amérique dominent le marché des huiles essentielles de menthe avec une exportation de près de 60 % d'essence de *Mentha pipéríta L.* vers plus de cinquante pays [6]. Le Brésil, le Japon et la France sont considérés eux aussi d'importants exportateurs d'HE de menthe et de menthol.

Le tableau II.1. regroupe les principaux pays importateurs et exportateurs de l'essence de *M. pipéríta L.*, ainsi que son isolat le menthol.

Tableau II.1: Principaux pays importateurs et exportateurs des essences de menthe et de menthol

	Mentha pipéríta L.(tonnes)		Menthol (tonnes)
	Exportations	Importations	Exportations
U.S.A	628 à 1152	-----	-----
FRANCE	215 à 549	403 à 940	82 à 133
R.F.A	20 à 68.5	152 à 407	31 à 378
CHINE	77 à 226	-----	65.7 à 261.5
MAROC	0.1 à 8.4	-----	-----
ITALIE	7 à 31.3	96 à 191	-----
ANGLETERRE	14 à 47	119 à 288	34 à 138
ESPAGNE	1 à 15	50 à 223	30 à 90
HONG KONG	-----	90 à 606	2.6 à 110
JAPON	-----	-----	28.6 à 338.7
BRESIL	-----	-----	724 à 2938

* Les données sont déchiffrées entre les années 1964 et 1985.

II.3. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques

La qualité d'une essence et sa valeur commerciale sont définies par des normes fixant ses indices physico-chimiques .

Ces normes ont été établies par plusieurs organisations connues à l'échelle mondiale (AFNOR, ISO,...) en précisant les conditions opératoires des analyses et en mettant au point des monographies pour la caractérisation des huiles essentielles les plus courantes.

Les principales caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques, fixées par les normes AFNOR[12], ainsi que celles relatives aux huiles essentielles de *Mentha pipérta L.* rectifiée [13] et extraite de la plante de Boufarik, sont regroupées dans le tableau II.2 .

Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques de l'huile essentielle de *Mentha pipérta L.*

Propriétés		HE de M.pipérta déterpenée et rectifiée	HE de M.pipérta de Boufarik	HE de M.pipérta (AFNOR)
Organoleptiques	Aspect	Liquide mobile, limpide	Liquide mobile, limpide	Liquide mobile, limpide
	Odeur	Forte et aromatique	Forte et rafraîchissante	Caractéristique de l'origine considérée
	Couleur	Incolore	Jaune verdâtre pâle	presque incolore à jaune verdâtre pâle
Physiques	Densité d_{20}^{20}	0.9072	0.9389	0.92 - 0.937
	Indice de réfraction n_D^{20}	1.4610	1.4780	1.4850 - 1.4910
	Pouvoir rotatoire α_D^{20}	- 22
Chimiques	Indice d'acide	2.13	1
	Indice d'ester	21.66	30

Nous avons constaté, que du point de vue organoleptique, les échantillons d'huiles analysés restituent l'odeur caractéristique de *Mentha pipéríta L.* Par contre, les valeurs des indices de réfraction et d'ester sont inférieures à celles fixées par la norme. La densité de la menthe de Boufarik est supérieure à la valeur normalisée, alors que celle de la menthe déterpénée est inférieure.

II.4. Composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha pipéríta L.*

II.4.1 Travaux antérieurs :

Une huile essentielle est très fluctuante dans sa composition, sur laquelle intervient un grand nombre de paramètres, qu'ils soient d'ordre naturel, d'origine génétique, climatique ou d'ordre purement technologique, c'est-à-dire liés aux conditions d'extraction [14,15].

Au sein d'une HE de menthe, on trouve des composés appartenants aux divers classes chimiques, de sorte qu'il est difficile d'établir une classification basée sur une fonction chimique bien plus que ces essences renferment un grand nombre en proportion variable. A titre d'exemple, nous rapportons les résultats d'une étude très récente [16] menée sur l'essence de *Mentha pipéríta* de La Chiffa (Blida).

Les constituants de cette huile se répartissent entre les classes organiques suivantes :

- **Les alcools:** Les alcools sont les produits caractéristiques de l'essence de *Mentha pipéríta L.* avec une teneur égale à 47.8 % . Le menthol ainsi que ses isomères : l'isomenthol, le néomenthol et le néoisomenthol représentent 96 % des alcools identifiés.
- **Les cétones:** Cette famille occupe la deuxième place après les alcools dans l'essence de *Mentha pipéríta L.* et représente 15 % des composés identifiés; la menthone et son isomère l'isomenthone sont les plus abondantes.
- **Les esters :** Leur teneur est évaluée à 15.1% dans l'essence de *Mentha pipéríta L.* Deux esters dérivant du menthol, les acétates de menthyle 8.71 % et d'isomenthyle 0.4 % sont les majoritaires.
- **Les hydrocarbures :** Ils représentent 13.57 % de l'HE de *Mentha pipéríta L.* Les principaux monoterpènes identifiés sont : le limonène, l' α - pinène, le β -pinène, le sabinène; parmi les sesquiterpènes : le β -caryophyllène, le β -bourbonène et le germacrène D sont les plus représentatifs. La proportion d'hydrocarbures monoterpéniques par rapport aux hydrocarbures totaux est de 76.57 % .

- **Oxydes et autres** : Ils occupent une place importante dans l'essence de *Mentha pipérита L.* avec une teneur de 10.77 %. Le 1,8-cinéole est le composé le plus abondant dans cette famille, il représente 6.31 % de la totalité des oxydes identifiés, tandis que les autres oxydes tels que les oxydes de β -caryophyllène, de dipentène et de périllène se trouvent à l'état de traces.

Le tableau II.3 [1, 13] indique la composition chimique en constituants majoritaires d'HE de *Mentha pipérита L.* de certains pays.

Tableau II.3 : Composition chimique en constituants majoritaires de l'HE de *Mentha pipérита L.* de différents pays .

Constituants majoritaires	HE de <i>Mentha pipérита L.</i>				
	Française	Italienne	Américaine	Anglaise	*
Teneur totale en menthol	45 à 70 %	43 à 67 %	48 à 65 %	48 à 68 %	54.035 %
Teneur en menthol estérifié	4 à 21 %	2.9 à 10.4 %	3.7 à 11 %	3 à 21 %	2.67 %
Teneur en menthone	17.4 %	8 à 29.4 %	9 à 25 %	9 à 12 %	15.988 %

* L'huile essentielle de *Mentha pipérита* rectifiée et déterpénée importée par DIPROCHIM.

II.4.2 Analyse de l'huile essentielle de *Mentha pipérита L.* par CPG

La chromatographie en phase gazeuse est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, aussi bien au laboratoire que dans l'industrie, pour l'analyse qualitative, ainsi que pour l'isolement et l'identification de constituants des mélanges gazeux ou liquides susceptibles d'être vaporisés [17, 18, 19].

Nous avons procédé à l'analyse par CPG des échantillons d'HE de *Mentha pipérита L.* déterpénée et rectifiée, importée par DIPROCHIM et de celle extraite de la plante de Boufarik.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe du type PYE UNICAM série PU 4550 PHILLIPS équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), et d'un enregistreur intégrateur du type computing integrator série PU 4811 PHILLIPS.

Les conditions opératoires d'analyse ont été définies comme suit :

Colonne : Colonne capillaire en silice fondue, de 25 m de longueur et de 0.25 mm de diamètre intérieur.

Phase stationnaire : FFAP (Free Fatty Acid Phase).
L'épaisseur du film est de 0.3 μm .

Gaz vecteur : Azote (N_2)
Pression d'entrée : 2 bars (2 psi)
Débit : 2 ml / mn.

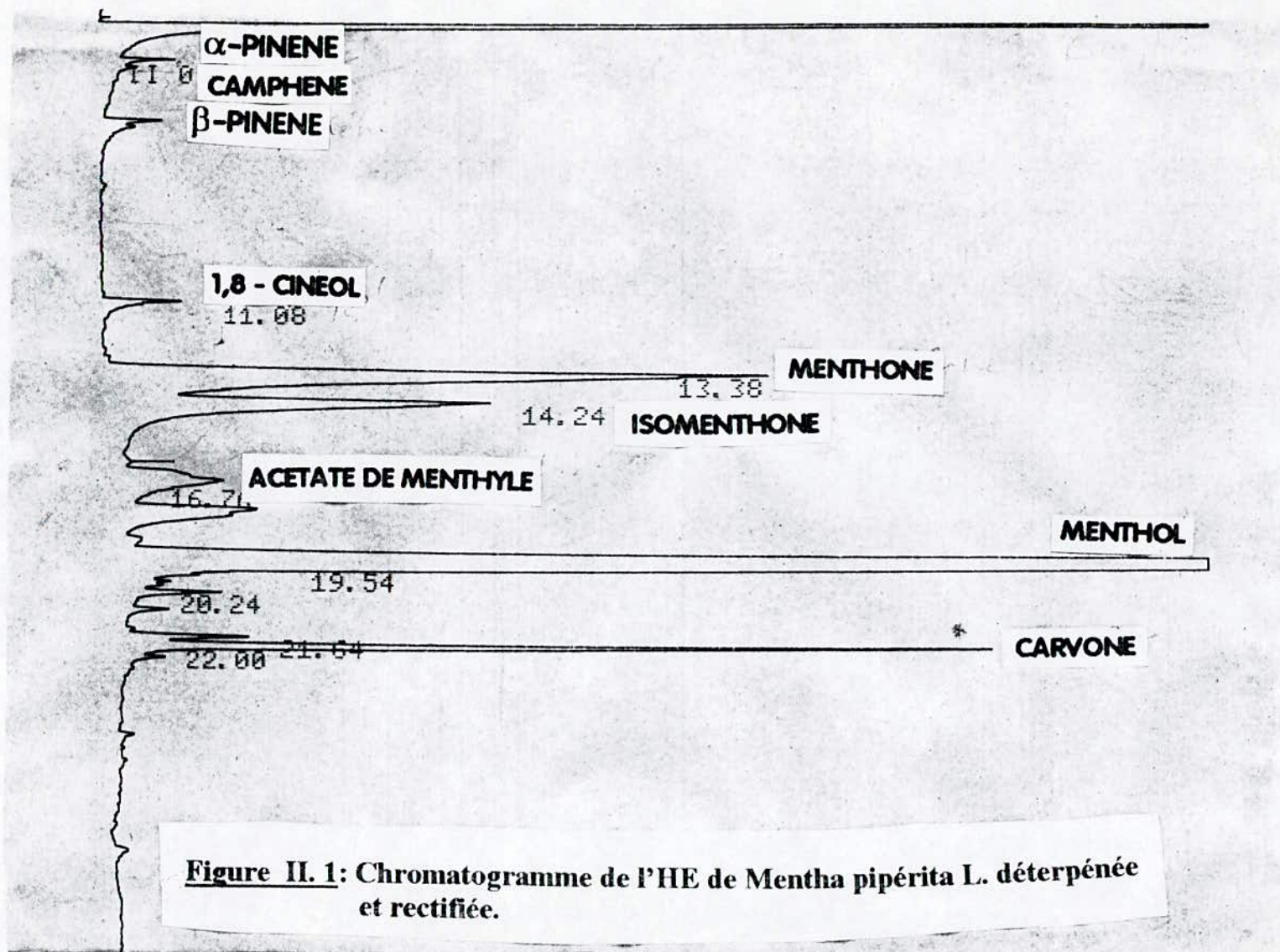
Débit des gaz : Hydrogène (H_2) : 75.6 ml / mn
Air : 375 ml / mn
Gaz d'ajout (N_2) : 38 ml / mn

Température du four : Isotherme à 60 °C pendant 4 mn, puis augmentation de la température de 60 °C à 250 °C à raison de 4 °C / mn, enfin isotherme à 250 °C pendant 8 mn.

Volume injecté : 0.2 μl .

L'identification des principaux constituants des échantillons analysés a été effectuée par comparaison de leurs indices de rétention à ceux des étalons authentiques [13, 16].

Les chromatogrammes obtenus sont présentés respectivement sur les figures II.1 et II.2.



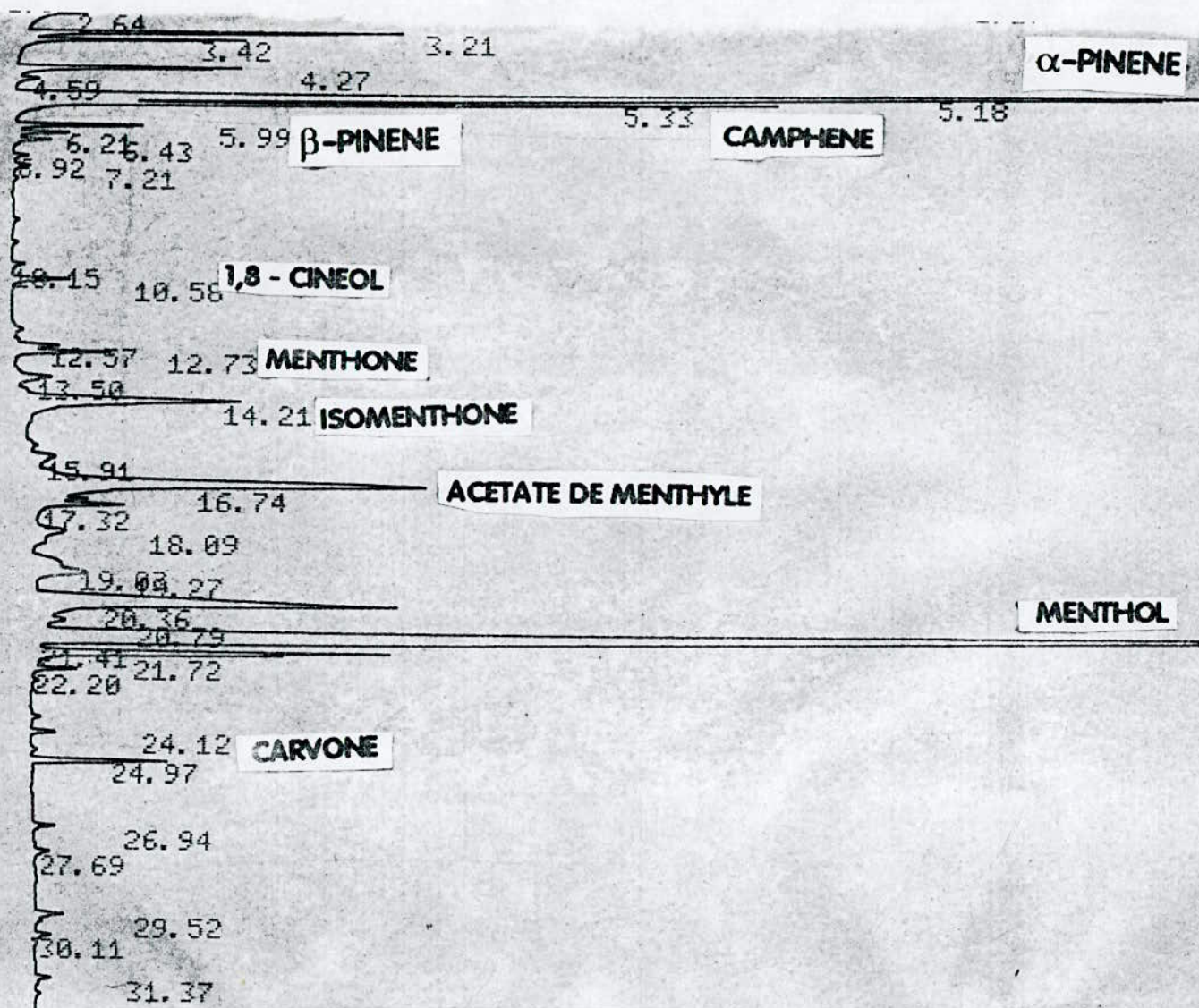


Figure II. 2: Chromatogramme de l'HE de Mentha pipéríta L. extraite de la plante de Boufarik.

Le tableau II.4 regroupe les teneurs relatives des composés identifiés dans les huiles de *Mentha pipéríta L.* déterpenée et extraite de la plante de Boufarik.

Tableau II.4: Teneur relative, en %, des composés identifiés dans les huiles essentielles de *M. pipéríta L.* déterpenée et extraite de la plante de Boufarik

Composés	Teneur relative (%)	
	HE déterpenée	HE de <i>M.pipéríta</i> de Boufarik
α -pinène	0.81	10.23
camphène	tr	8.94
β -pinène	0.35	0.42
1.8-cinéol	0.22	0.49
menthone	15.99	0.32
isomenthone	8.09	3.38
acétate de menthyle	2.67	8.30
menthol	54.07	43.50
carvone	4.19	1.30

L'examen des valeurs du tableau II.4 montre que le menthol est le constituant majoritaire des deux huiles. Comme attendu, la teneur en hydrocarbures monoterpéniques (α -pinène, β -pinène, camphène) de l'huile de la menthe de Boufarik est nettement supérieure à celle de l'huile déterpenée et rectifiée; par contre, celle du menthone est plus faible.

Chapitre III

Evolution de l'hydrosolubilité et de la volatilité de l'HE de *Mentha pipérita* L. et de ses constituants majoritaires, en fonction de la température

III.1. Evolution de l'hydrosolubilité de l'HE de *M. pipérita* L. et de ses principaux constituants

17

III.2. Evolution de la volatilité de l'HE de *M. pipérita* et de ses principaux constituants

25

L'hydrosolubilité et la volatilité des huiles essentielles sont deux propriétés physico-chimiques, intervenant au cours de la récupération de l'huile des eaux de distillation lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

Ces deux propriétés sont affectées par la température, d'où la nécessité de connaître leurs évolutions en fonction de celle-ci, afin de maîtriser la température du distillat.

III.1. Evolution de l'hydrosolubilité de l'HE de *Mentha pipérta L.* et de ses principaux constituants

III.1.1. Définition

Les huiles essentielles sont immiscibles dans l'eau et ne s'y dissolvent qu'en très faible proportion. Cependant, malgré cette faible solubilité, elles communiquent à l'eau, après un contact plus ou moins prolongé, un parfum plus ou moins intense.

Ainsi, il a été remarqué que les eaux de distillation des huiles essentielles tiennent en dissolution une partie de leurs constituants dont l'importance dépend qualitativement et quantitativement de la conduite de la distillation, de la décantation et plus particulièrement de la température du distillat [20,21] .

Le terme d'hydrosolubilité S désigne aussi bien la solubilité colloïdale de l'HE que la solubilité moléculaire de ses constituants. Généralement, l'augmentation de la température provoque une diminution de la solubilité colloïdale, par contre, elle favorise la solubilité moléculaire. La compétition entre ces deux types de solubilité est à l'origine de trois cas de comportement des huiles essentielles dans l'eau, en fonction de la température :

1) - L'hydrosolubilité demeure constante dans un intervalle assez large de températures (fenouil) [23].

2) - La solubilité dans l'eau diminue, puis augmente avec l'élévation de la température (menthe, lavande, armoise) [22-23].

3) - La solubilité dans l'eau augmente, puis diminue lorsque la température augmente (cannelle) [24].

La quantité d'HE solubilisée dans les eaux de distillation, appelée *huile secondaire*, varie au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau; elle est maximale au début du processus.

L'huile secondaire peut représenter 1.5 à 95 % de l'huile totale. Parfois l'huile solubilisée contient une proportion élevée d'alcools, de dérivées carbonylées et peu d'esters et d'hydrocarbures [23, 25-27], et est considérée de mauvaise qualité (menthe) [28].

III.1.2. Détermination expérimentale

La détermination expérimentale de l'hydrosolubilité S d'une HE consiste à mesurer sa concentration dans l'eau, à l'issue d'un contact intime, suffisamment long entre les deux phases à une température constante. Elle est exprimée en milligrammes d'huile dans cent millilitres d'eau (mg/ 100 ml).

III.1.2.1. Mode opératoire

Nous avons adopté le protocole expérimental proposé par Gueorguiev [28], pour la détermination de l'hydrosolubilité de l'HE de *M. pipérta L.* déterpénée et rectifiée, ainsi que ses constituants majoritaires: le menthol et la menthone.

Dans une ampoule à décanter sont introduites la substance et l'eau, dans le rapport volumique ou massique pour le menthol de 1 / 25.

Après agitation rigoureuse pendant quelques minutes, l'ampoule est placée dans un bain thermostaté à une température fixe pendant deux heures. Les deux phases sont ensuite séparées par décantation.

La substance solubilisée dans la phase aqueuse est récupérée par deux extractions successives à l'éther diéthylique. La masse de la substance solubilisée est déterminée par pesée après l'évaporation de l'éther. On effectue trois essais répétitifs pour chaque température.

III.1.2.2. Méthode utilisée

Les résultats des études antérieures montrent que souvent l'hydrosolubilité des huiles essentielles et de leurs constituants majoritaires [22,28-30] est une fonction unimodale de la température, dans l'intervalle allant de 10 à 50 °C. Ceci nous a incité à entreprendre une recherche exploitative afin de déterminer un éventuel extremum (minimum ou maximum) de l'hydrosolubilité de l'HE de *Mentha pipérta L.* et de ses constituants majoritaires, le menthol et la menthone.

A cet effet, nous avons fait appel à l'une des plus efficaces méthodes de recherche unidimensionnelle de l'extremum, en l'occurrence, la méthode de **Fibonacci**. Elle fait partie des méthodes numériques d'optimisation, définissant un intervalle à l'intérieur duquel se situe l'extremum. Ces méthodes ont en commun la génération d'une suite de points, correspondant aux valeurs distinctes de la variable, appelés *points supports*.

L'évaluation expérimentale de la grandeur d'intérêt en ces points supports, permet d'éliminer à chaque itération une partie de l'intervalle exploré et de mieux cerner l'extremum. Cette procédure est poursuivie jusqu'à atteindre la réduction de l'intervalle contenant l'extremum à la taille fixée d'avance qui n'est autre que la précision désirée [31].

La méthode de Fibonacci utilise comme points supports les nombres entiers positifs de la suite de Fibonacci, définie par la relation de récurrence d'ordre 2 suivante [32]:

$$\begin{aligned} F_0 &= 1 \\ F_1 &= 1 \\ &\vdots \\ F_i &= F_{i-1} + F_{i-2} \quad , \quad i = 2,3,4,\dots \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

Ainsi, les dix premiers termes de cette suite sont :

$$1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89$$

L'application de la méthode de Fibonacci à la recherche expérimentale nécessite, en premier lieu, à choisir correctement le nombre de Fibonacci approprié pour représenter

l'intervalle d'étude et à fixer ainsi le nombre total d'essais N à réaliser. Les coordonnées des points supports à tester au cours de la $i^{\text{ème}}$ itération sont déterminées par les relations suivantes :

$$x_1^{(i)} = \frac{F_{N-1-i}}{F_{N+1-i}} (b^{(i)} - a^{(i)}) + a^{(i)} \quad (\text{III.2})$$

$$x_2^{(i)} = \frac{F_{N-i}}{F_{N+1-i}} (b^{(i)} - a^{(i)}) + a^{(i)} \quad (\text{III.3})$$

ou $a^{(i)}$ et $b^{(i)}$ sont les bornes respectivement inférieure et supérieure de l'intervalle à la $i^{\text{ème}}$ itération et $i = 1,2,3,\dots, (N-1)$ [32].

On peut démontrer que la $i^{\text{ème}}$ itération réduit l'intervalle contenant l'extremum par un facteur $\frac{F_{N-i}}{F_{N+1-i}}$. Il en résulte, alors, qu'à la suite des N essais, l'intervalle final est au plus égal à:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{F_2}{F_3} \cdot \frac{F_3}{F_4} \dots \frac{F_{N-1}}{F_N} (b^{(i)} - a^{(i)}) = \frac{1}{F_N} \cdot (b^{(i)} - a^{(i)}) \quad (\text{III.4})$$

Par conséquent, si l'on désire approcher l'extremum avec une précision δ , le nombre total d'essais N devra être choisi de manière à satisfaire la relation (III.5).

$$F_{N-1} < \frac{b^{(0)} - a^{(0)}}{\delta} \leq F_N \quad (\text{III.5})$$

où $a^{(0)}$ et $b^{(0)}$ sont les bornes respectivement inférieure et supérieure de l'intervalle initial.

Dans le cas qui nous intéresse, les bornes inférieure a et supérieure b de l'intervalle de températures étudié sont : $a = 10\text{ °C}$, $b = 50\text{ °C}$

Nous nous sommes fixés comme objectif de déterminer l'extremum, s'il existe, de l'hydrosolubilité de l'huile HE de *Mentha pipérta L.*, du menthol et de la menthone avec une précision de $\pm 1\text{ °C}$. Ceci revient à procéder à une réduction de l'intervalle de température de 40 à 2 °C. Aussi, le nombre de Fibonacci qui représente le mieux l'intervalle initial, est déterminé par la relation (III.5) et estimé à :

$$F_N \geq \frac{50 - 10}{2} \quad , \quad \text{soit } F_n = 21$$

Ce nombre correspond au septième terme de la suite de Fibonacci, et par conséquent, sept essais, au maximum, sont nécessaires pour déterminer l'extremum de l'hydrosolubilité des substances étudiées, avec la précision désirée.

III.1.2.3 Résultats et discussion

A titre d'exemple, la démarche adoptée lors de la détermination de l'extremum de l'hydrosolubilité de la menthone est schématisée à la figure III.1.

Pour confirmer l'allure de la courbe présentée à la figure III.1., nous avons réalisé trois essais supplémentaires, en déterminant l'hydrosolubilité de la menthone à 14, 41 et 44 °C. Les résultats obtenus, ainsi que ceux de l'hydrosolubilité du menthol et de l'HE de *Mentha pipérta L.* sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Variation de l'hydrosolubilité S de l'HE de *Mentha pipérta L.* , du menthol et de la menthone en fonction de la température T.

Température (°C)	Hydrosolubilité S (mg/100ml)		
	M. pipérta L	Menthol	Menthone
14	318.8
16	61.0	356.8
18	43.8	403.4
20	350.4	27.2	404.0
23.2	268.6
26	218.0	42.6	322.0
29.6	231.4
36	382.4	117.0	202.0
41	148.3
44	99.0

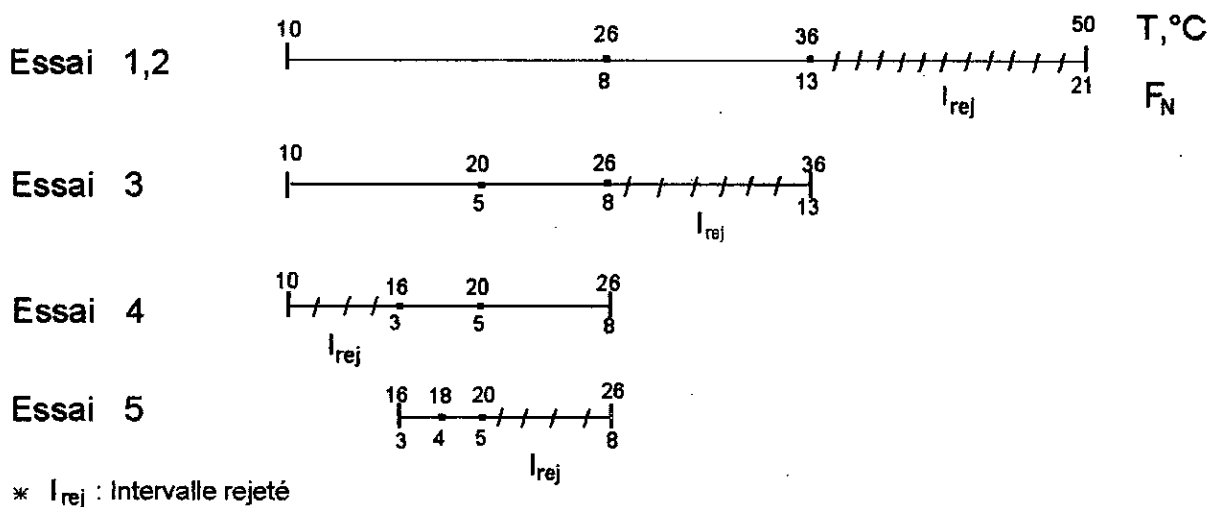
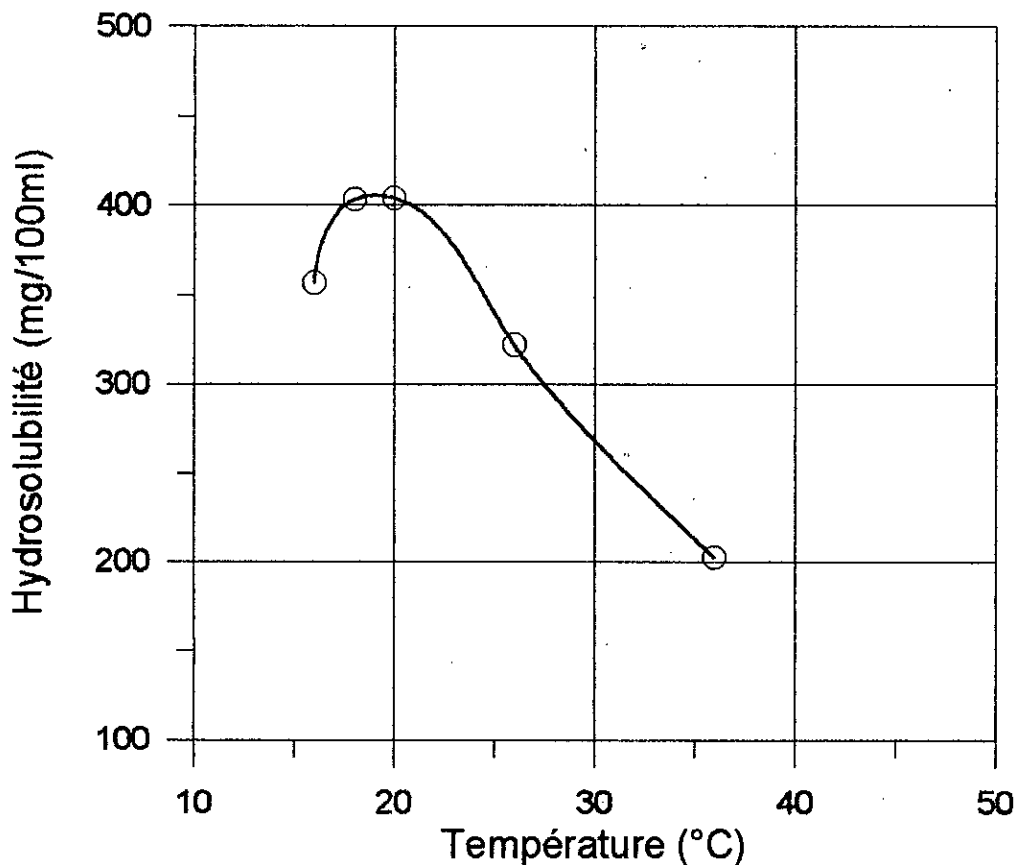


Figure III.1: Détermination du maximum de l'hydrosolubilité de la menthone, dans l'intervalle de température 10-50°C, par la méthode de FIBONACCI

Les valeurs du tableau III.1 ont permis de tracer les courbes de la figure III.2 donnant l'évolution de l'hydrosolubilité S des substances étudiées en fonction de la température dans l'intervalle 10 - 50 °C.

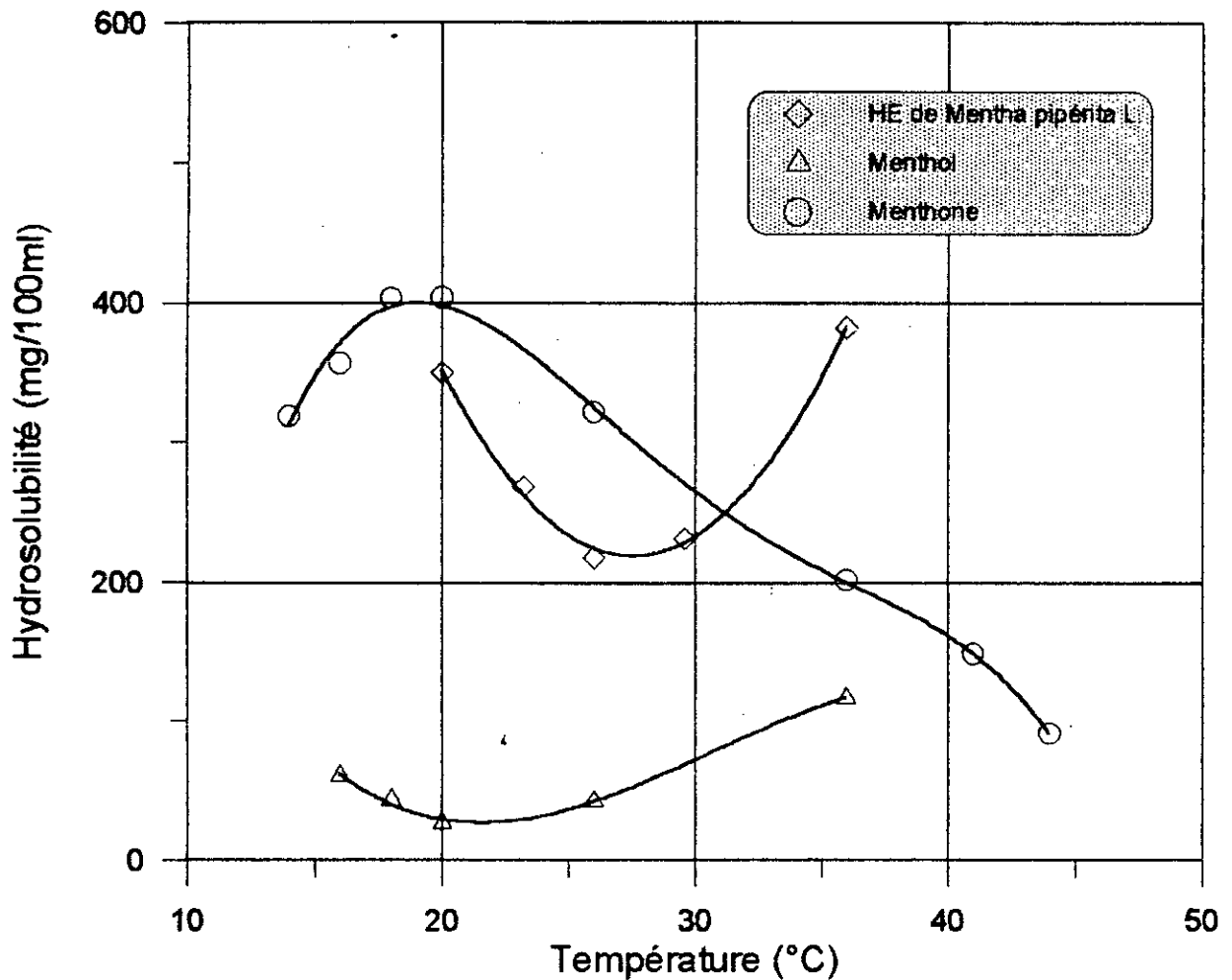


Figure III.2: Evolution de l'hydrosolubilité de l'HE de *Mentha piperita* L. et de ses constituants majoritaires: menthol et menthone en fonction de la température.

L'examen des résultats expérimentaux permet de formuler les principales conclusions de cette étude :

La solubilité dans l'eau de l'huile essentielle et de ses composés majoritaires varie en fonction de la température de manière différente. Nous observons deux cas de comportement :

- L'hydrosolubilité de l'huile et du menthol présente une valeur minimale, respectivement à 26 et 20 °C.
- L'hydrosolubilité de la menthone présente une valeur maximale à 20 °C.

Ces différents comportements des substances étudiés sont à attribuer à leur aptitude de former dans l'eau des solutions du type colloïdale et moléculaire.

a

Si la solubilité moléculaire augmente avec l'élévation de la température, la solubilité colloïdale peut être favorisée ou défavorisée. Il existe, en effet, une valeur de température à laquelle la concentration miscellaire atteint une valeur critique. Au delà de cette valeur interviennent la coalescence des miscelles et la disparition du colloïde[33].

L'hydrosolubilité est apparemment liée à la polarité des molécules: la menthone (cétone) est plus soluble dans l'eau que le menthol (alcool), alors que celle de l'huile (mélange complexe) est intermédiaire .

III.1.3 Evolution, en fonction de la température, de la teneur en menthone et en menthol dans l'huile solubilisée

Les échantillons d'huile solubilisée dans l'eau ont été analysés par CPG, dans les conditions opératoires décrites précédemment (chapitre II). Le tableau III.2 réunit les teneurs relatives, en pour-cent, des deux principaux constituants de cette huile .

Tableau III.2 Teneur relative, en %, de la menthone et du menthol principaux constituants de l'huile solubilisée

T (°C)	20.0	23.2	26.0	29.6	36.0
Composé					
Menthone	13.47	10.11	9.16	14.67	14.43
Menthol	57.55	57.53	64.90	65.79	65.87

Ces résultats nous ont permis d'évaluer la masse, en milligrammes, de la menthone et du menthol solubilisés dans l'eau. L'histogramme suivant présente la variation des masses estimées à différentes températures.

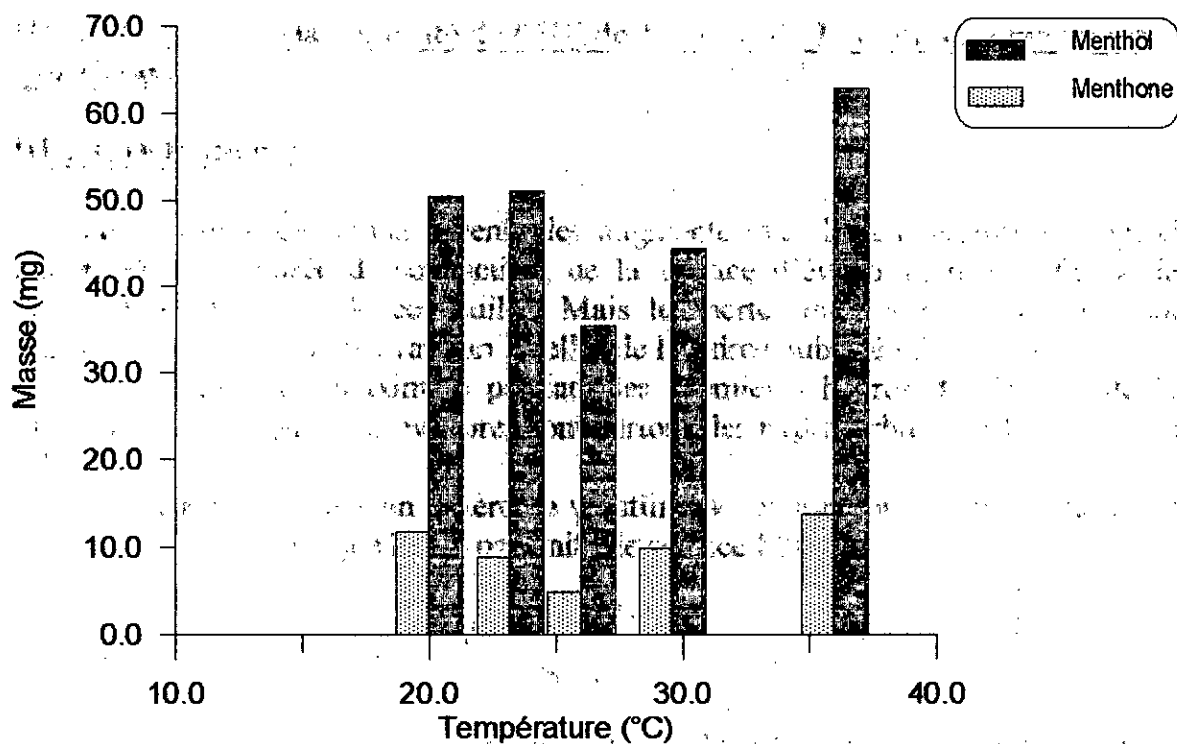


Figure III.3: Histogramme représentant la variation des masses de menthone et du menthol solubilisés dans l'eau, en fonction de la température.

Nous observons qu'à la température de 26 °C, les masses de la menthone et du menthol solubilisés dans l'eau sont minimales. Ce résultat est en accord avec le fait que l'hydrosolubilité de l'huile présente un minimum à cette température.

III.2. Evolution de la volatilité de l'HE de *M. pipéríta L.* et de ses principaux constituants

III.2.1. Définition

L'évaporation des huiles essentielles augmente avec la température et dépend également de la durée de son action, de la surface d'évaporation et enfin de la composition chimique de ces huiles. Mais les pertes dues à l'évaporation sont négligeables (1 à 2 %) par rapport à celles de l'hydrosolubilité [25,27,29].

L'évaporation est maximale pendant les premières heures de l'action de la température. Les composés évaporés sont surtout des hydrocarbures et leurs dérivés volatiles.

Elle est appréciée par un critère de volatilité V exprimant la masse d'huile en grammes, évaporée en une heure par unité de surface [28] :

$$V = \frac{m_{\text{évaporée}}}{S \times t} \quad (\text{III.6})$$

où : V désigne la volatilité en (g / m²h), S la surface d'évaporation en (m²) et

t la durée de l'évaporation en (h).

Les études faites sur l'évaporation des huiles essentielles à 20 °C ont permis de les classer en quatre groupes réunis dans le tableau III.3 [28] :

Tableau III.3: Classement des huiles essentielles suivant leur volatilité à 20 °C

Groupe I	HE très volatile	$V \geq 30 \text{ g/m}^2\text{h}$
Groupe II	HE moyennement volatile	$10 \text{ g/m}^2\text{h} < V < 30 \text{ g/m}^2\text{h}$
Groupe III	HE peu volatile	$5 \text{ g/m}^2\text{h} < V < 10 \text{ g/m}^2\text{h}$
Groupe IV	HE non volatile	$V < 5 \text{ g/m}^2\text{h}$

III.2. 2. Détermination expérimentale

III.2.2.1. Mode opératoire

Nous avons déterminé la volatilité de l'HE de *M. pipérита L.*, du menthol et du menthone respectivement à 10, 20, 30, 40, 50 °C, en adoptant le mode opératoire suivant:

Un gramme d'huile, pesé avec une précision de 10^{-4} g, est introduit dans un cristalliseur de forme cylindrique de 3.5 cm de diamètre et 3 cm de hauteur, muni d'un couvercle rodé.

Le cristalliseur sans le couvercle est placé dans un bain thermostaté à une température fixe, pendant deux heures. Il est ensuite pesé et la masse de l'huile évaporée est déterminée.

Trois essais ont été effectués pour chacune des substances étudiées et pour chaque température.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Variation de la volatilité V de l'HE de *M.pipérита L.* du menthol et de la menthone, en fonction de la température

Température (°C)	Volatilité V (g/m ² h)		
	<i>Mentha pipérита L.</i>	Menthol	Menthone
10	0.104	0.052	2.360
20	1.380	0.259	3.400
30	17.048	2.261	19.330
40	33.654	9.442	38.900
50	69.724	24.454	91.090

La figure III.4. réunit les courbes donnant l'évolution de la volatilité, respectivement de l'huile essentielle, du menthol et de la menthone, en fonction de la température.

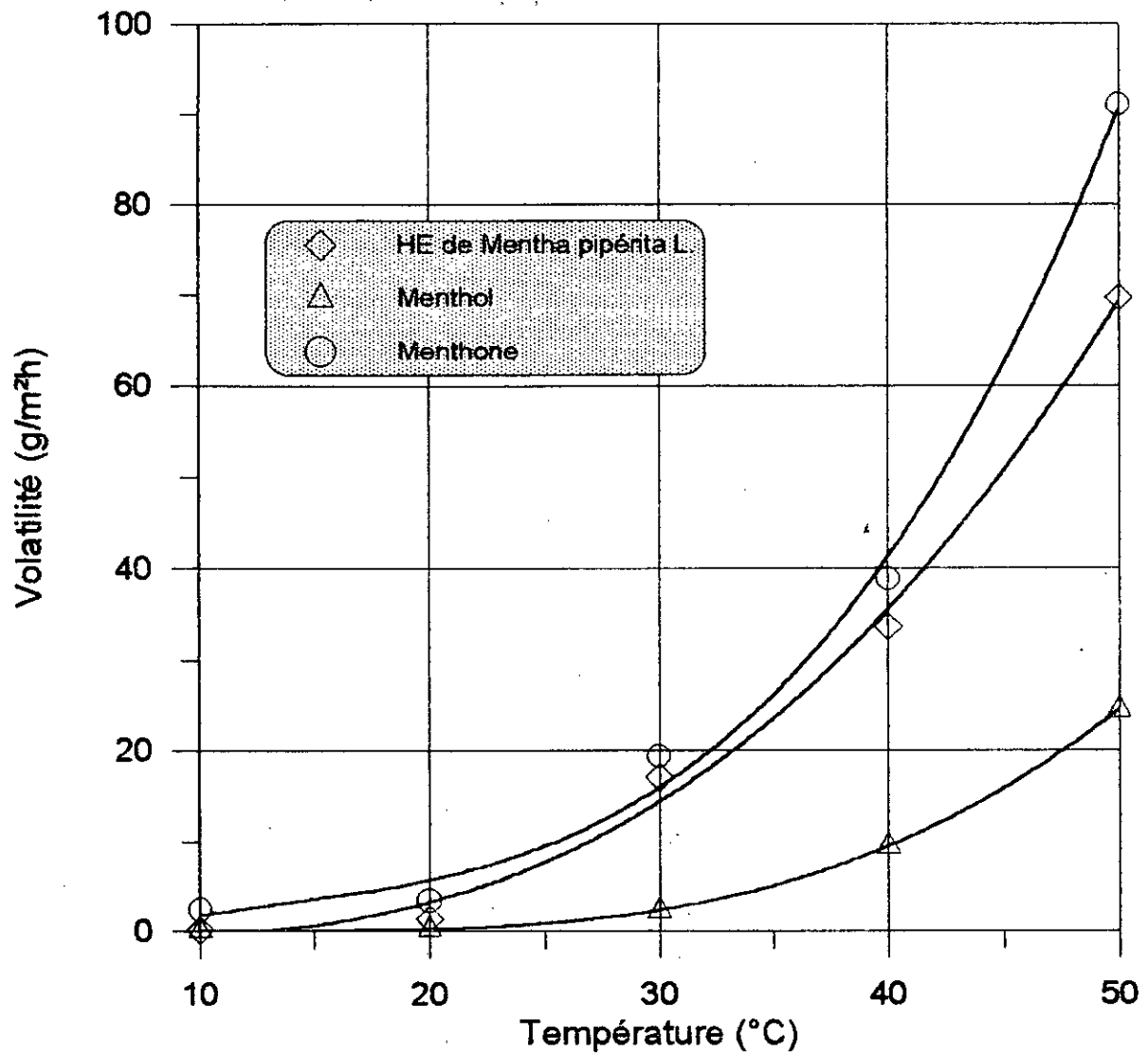


Figure III.4 : Evolution de la volatilité de l'HE de *Mentha pipérta* L. et de ses constituants majoritaires: menthol et menthone en fonction de la température.

L'allure de ces courbes montre que la volatilité des trois substances étudiées augmente avec la température. On observe, en outre, que la volatilité de l'HE est intermédiaire entre celles de la menthone et du menthol .

Par ailleurs, la valeur de la volatilité de l'HE à 20 °C nous permet de la classer dans la catégorie des huiles non volatiles ($V < 5 \text{ g / m}^2\text{h}$).

Chapitre IV

L'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

- IV.1. Principe de l'entraînement à la vapeur d'eau 29
- IV.2. Mécanisme de entraînement à la vapeur d'eau 29
- IV.3. Mise en oeuvre de entraînement à la vapeur d'eau 30
- IV.4. Avantage et inconvénients du procédé 31
- IV.5. Paramètres intervenant dans le procédé 31
- IV.6. Description de l'appareillage 32

L'entraînement à la vapeur d'eau est le plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux, élaboré par le médecin et philosophe **Ibnou-Sina**. Il est basé sur le fait que la plupart des composés odorants et volatiles, sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau, à cause de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Ils ne sont donc ni retenus par et dans les biopolymères de la plante, ni solubilisés dans l'eau [34].

L'entraînement des huiles essentielles des plantes par la vapeur d'eau est applicable à un grand nombre de cas comme les fleurs d'orangers, la menthe, la citronnelle et en général à toutes les essences qui ne sont pas sensiblement altérées par l'eau à 100 °C [35].

IV.1. Principe de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Le principe sur lequel est basé ce procédé d'extraction a été mis en évidence par **Liebig** en 1832, et n'est au fond qu'une conséquence de la loi de **Dalton** sur le mélange des gaz et des vapeurs.

Lorsque des corps liquides non miscibles et n'exerçant aucune action l'un sur l'autre, se trouvent mélangés, la tension de vapeur du mélange est la somme des tensions maximales de chacun des corps à la température considérée. Il en résulte deux conséquences :

- Le mélange entrera en ébullition lorsque la somme des tensions de vapeur sera égale à la pression qu'il supporte, c'est à dire d'une température nécessairement inférieure à la température d'ébullition du constituant le plus volatile.
- Tant que les deux corps resteront en contact et quelque soient leurs proportions relatives, le point d'ébullition du mélange restera fixe, et comme chaque corps distille proportionnellement à sa propre tension de vapeur, la composition du distillat restera constante [36].

IV.2. Mécanisme de l'entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau des HE est un processus de transfert de matière complexe, du fait que les dépôts dans la matière végétale sont de nature et de localisation différentes : endogènes, exogènes. De plus, le contact vapeur-huile essentielle, facteur important, est empêché dans la plupart des cas.

Le processus s'effectue en deux étapes :

- L'hydrodiffusion : c'est la diffusion de l'huile en milieu aqueux jusqu'à la surface de la matière végétale.
- La distillation : c'est l'évaporation des huiles se trouvant à la surface de la matière végétale qui sont directement entraînées par la vapeur.

Le mode de récupération de l'huile par la vapeur d'eau a fait l'objet de plusieurs travaux :

Teler [37] a constaté lors de l'hydrodistillation des grains de carvi que les fractions oxygénées les moins volatiles distillaient avant les hydrocarbures.

Koedam [38] observa le même phénomène sur l'HE d'aneth; le limonène hydrodistille après son homologue oxygéné la carvone, alors que leurs températures d'ébullition sont respectivement de 177 °C et 230 °C.

Dès le début du siècle, **Von Rechenberg** a tenté d'expliquer ce phénomène en affirmant que, durant une distillation, la vapeur pénètre dans les tissus de la plante et solubilise une partie des huiles essentielles contenues dans les glandes sécrétrices. Cette solution aqueuse chargée de composés terpéniques, diffuse ensuite lentement, à travers les membranes cellulaires pour atteindre la surface extérieure, où l'HE est entraînée sous forme d'azéotrope par la vapeur d'eau.

La plus grande partie de l'huile n'arrive à la surface qu'après une étape de diffusion à travers une épaisseur de tissu végétal. En conséquence, le processus de diffusion influe directement sur la cinétique de l'hydrodistillation. Les constituants oxygénés, plus solubles dans l'eau que les hydrocarbures lourds ont une vitesse de diffusion plus grande.

La vitesse d'hydrodistillation dépend donc de deux facteurs cinétiques: l'hydrodiffusion et l'évaporation [39].

Dans le cas des végétaux ayant des dépôts exogènes, l'hydrodiffusion n'est pas le phénomène prépondérant. En effet, le flux de vapeur atteint et détruit facilement la cuticule couvrant le dépôt d'huile, ainsi le contact direct vapeur-huile est rapidement établi. L'hydrodistillation de telles matières végétales est de courte durée, la plus grande quantité d'huile est récupérée au début du processus.

Lorsque la matière végétale à dépôts exogènes est traitée avec des organes du végétal dépourvus ou contenant peu d'huile (tiges, racines...), une partie de l'huile peut être adsorbée à leur surface. La désorption ayant lieu ensuite est très lente. Ces phénomènes d'adsorption et de désorption sont souvent la cause de prolongation de la durée du processus [40].

IV.3 Mise en oeuvre de l'entraînement à la vapeur d'eau

Le principe du procédé de la distillation à la vapeur d'eau appelé aussi entraînement à la vapeur d'eau, consiste à déposer la matière végétale sur une grille perforée placée à une certaine distance du fond de l'alambic, afin qu'elle soit à l'abri de l'eau de condensation.

La vapeur, produite par un générateur de vapeur, surchauffée ayant une pression supérieure à la pression atmosphérique est introduite au dessous de la grille. En traversant la matière végétale, elle entraîne l'huile essentielle.

Les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont périodiquement évacuées afin d'éviter leur contact avec la matière végétale à traiter .

Le mélange des vapeurs d'huile et d'eau est refroidi et condensé. L'huile récupérée par décantation est dite *huile primaire* [41].

IV.4. Avantages et inconvénients du procédé

La distillation à la vapeur d'eau est incontestablement la méthode la plus employée pour l'extraction des essences végétales car elle présente les avantages suivants :

Elle permet, avec un matériel assez simple, de traiter de grandes quantités de matière première

- Elle ne demande qu'une main d'oeuvre minimale
- Elle fournit directement une essence très pure
- Elle donne en général d'excellents rendements.

Cependant on ne peut pas l'appliquer dans tous les cas, car :

- Certaines substances odorantes sont altérées à la température d'ébullition de l'eau
- Certains constituants des essences qui sont solubles dans l'eau, ne se retrouveront pas dans l'essence, ou tout au moins n'y seront que partiellement représentés. Il en résultera que l'essence obtenue par distillation à la vapeur d'eau n'aura pas toujours exactement l'odeur de la matière première [36].

IV.5. Paramètres intervenants dans le procédé de l'entraînement à la vapeur d'eau

Les paramètres qui interviennent dans le procédé de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau sont :

1)- Le rendement en HE [41]

Il est défini comme étant le rapport entre la masse d'HE obtenue et la masse de la matière végétale séchée.

$$R_{HE} = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (IV.1)$$

où : R_{HE} désigne le rendement en HE en pour-cent , m est la masse de l'HE en (g) et m_0 la masse de la matière végétale sèche en (g).

2)- La vitesse de distillation

La vitesse de distillation est fonction du débit de distillat en (ml / mn) ou en (l / h). Elle est souvent exprimée en pour-cent et représente le volume du distillat récupéré pendant une heure à partir d'un appareil de distillation ayant une capacité de 100 l. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$v = \frac{v \times 36 \times 10^4}{t \times a} \quad (\text{IV.2})$$

où : v est la vitesse de distillation en pour-cent, v représente le volume du distillat en (l), t est la durée de distillation en (s) et a désigne la capacité de l'alambic en (l).

3)- La durée de l'extraction

La durée d'extraction de l'HE dépend principalement de la localisation des glandes sécrétrices d'huile dans la plante. Ainsi, les plantes à dépôts endogènes nécessitent un temps d'extraction long afin de pouvoir récupérer toute l'HE. Par contre, l'extraction des plantes ayant des glandes exogènes est de courte durée.

4)- La température du distillat

La récupération complète de l'HE dépend de la température du distillat recueilli à la sortie du condenseur. En augmentant la température du distillat, la densité de l'HE diminue plus rapidement que celui de l'eau et par conséquent la séparation est nettement meilleure.

En outre, la température du distillat a une forte influence sur l'hydrosolubilité et l'évaporation de l'huile [41].

IV.6 Description de l'appareillage

IV.6.1 Essais à l'échelle laboratoire

$m = 200^\circ \text{C}$

Le montage présenté à la figure IV.1 a été utilisé lors de l'extraction de l'HE à l'échelle laboratoire. Il comporte un ballon rempli d'eau à 2/3 de son volume. Le chauffage est assuré par un chauffe-ballon pour porter l'eau à ébullition .

La vapeur générée passe à travers la matière végétale placée dans un ballon tricol. Chargée en HE, la vapeur passe dans un réfrigérant où elle est condensée et recueillie dans un récipient.

Ce même montage a servi pour la détermination de la durée de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de *Mentha pipérita L.*

A des intervalles de temps de 15 minutes, nous avons recueilli huit fractions de distillat. L'huile contenue dans chaque fraction a été récupérée par extraction à l'éther diéthylique. Après évaporation de l'éther, le résidu est pesé afin de déterminer la masse d'huile extraite.

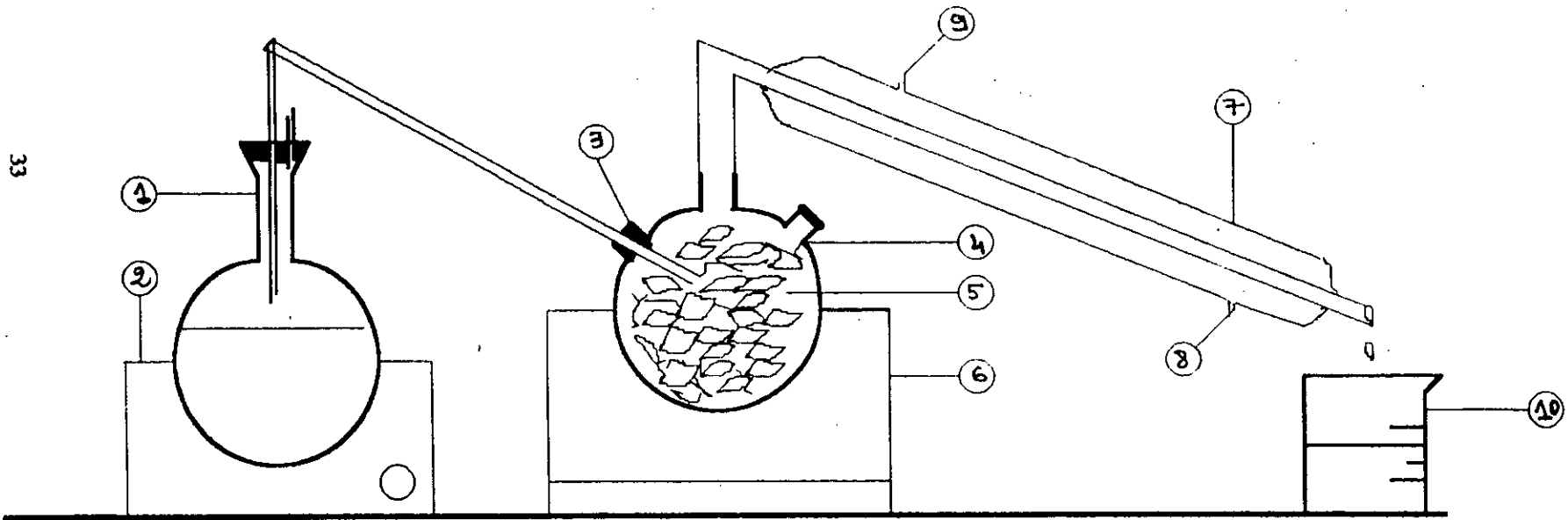


Figure IV. 1 - Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire

Légende de la figure IV.1

1. Ballon chaudière
2. Chauffe ballon
3. Entrée de la vapeur d'eau
4. Ballon tricol
5. Matière végétale (*Mentha pipérita L.*)
6. Support
7. Réfrigérant
8. Entrée de l'eau froide
9. Sortie de l'eau froide
10. Récipient

Le rendement en huile a été estimé par la relation (IV.1). Le tableau IV.1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV.1 : Evolution du rendement R_{HE} en huile essentielle de *Mentha pipérita L.* en fonction du temps t

t (mn)	15	30	45	60
R_{HE} (%)	0.0833	0.0897	0.0900	0.0900

La courbe de distillation, présentée à la figure IV.2, décrit la cinétique de l'extraction de l'HE de menthe. Elle est constituée de deux parties correspondant chacune à une étape distincte du processus.

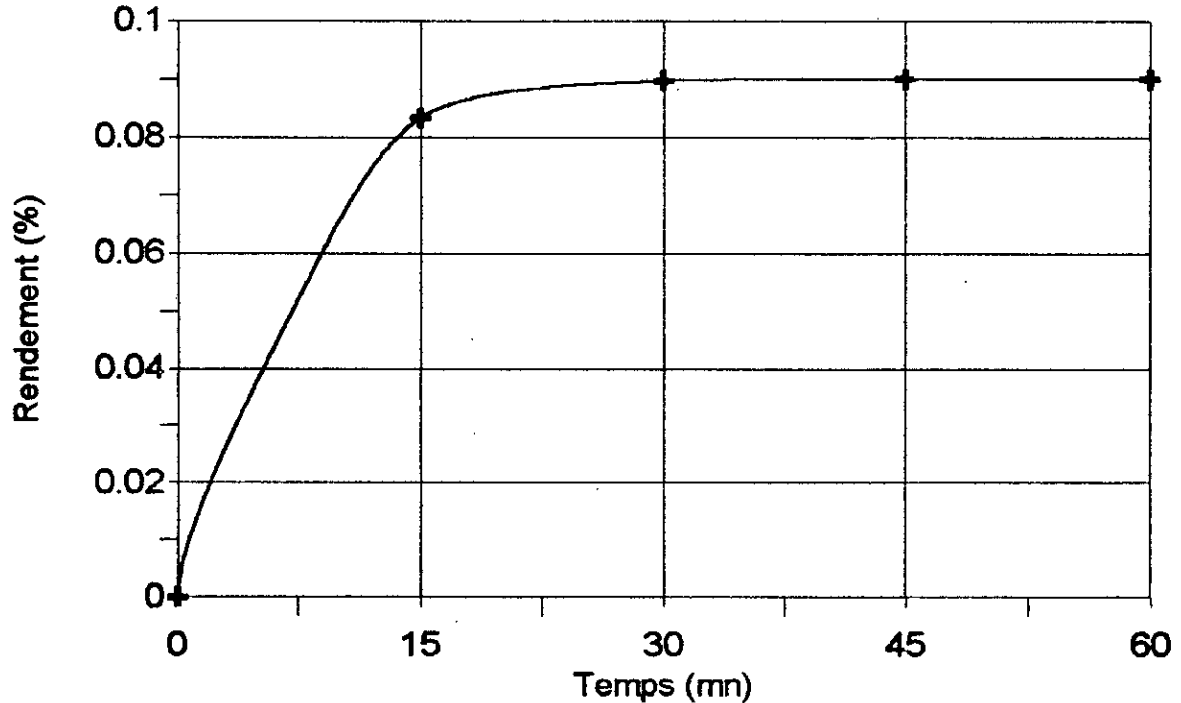


Figure IV.2: Courbe de distillation

Partie I : Elle représente la distillation de l'HE située à la surface de la matière végétale. La vitesse de distillation est plutôt élevée jusqu'à l'épuisement de l'huile superficielle .

Partie II : Elle représente l'étape suivante, au cours de laquelle la désorption de l'HE adsorbée lors de la première étape devient prédominante. Ce phénomène est très lent, par conséquent la courbe atteint un palier. Nous observons que la courbe cinétique atteint ce palier au terme de 45 minutes de distillation .

Ainsi, pour la suite de notre étude, nous avons fixé la durée de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à 45 minutes.

IV.6.2 Description de l'installation semi-pilote de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

L'installation de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote est schématisée à la figure IV.3. Elle comporte une chaudière, un alambic et un condenseur .

1) La chaudière

La chaudière est un bac de forme cylindrique, de dimensions 1000 × 400 mm. Elle est réalisée en acier et recouverte d'une couche de liège, pour minimiser les pertes de chaleur. A sa partie inférieure, la chaudière est reliée à une conduite d'alimentation en eau et à sa partie supérieure est fixée une conduite pour la sortie de la vapeur d'eau .

Elle est munie d'un thermomètre, d'un manomètre, d'une soupape de sécurité et d'un indicateur de niveau d'eau placé sur la paroi latérale.

Le chauffage est assuré par un brûleur à gaz placé au dessous du bac .

2) Le distillateur ou alambic

L'alambic est constitué de deux parties :

- Un cylindre en cuivre, de capacité 12.66 l, appelé cucurbite et un chapiteau de forme conique se terminant par un col de cygne.
- Un cylindre à fond perforé, utilisé comme support de la matière végétale peut être inséré à l'intérieur de la cucurbite.

La liaison entre la cucurbite et le chapiteau est assurée par un ensemble de goujons et d'un joint étanche en caoutchouc pour éviter les fuites.

Un robinet de purge permet l'évacuation des eaux condensées.

3) Le condenseur

Le condenseur est un échangeur de chaleur assurant la condensation des vapeurs d'eau chargées d'HE. C'est un cylindre en cuivre de 0.53m de hauteur et de 0.11m de diamètre. Il est constitué de deux tubes concentriques, de diamètres différents.

Dans le tube intérieur s'écoule le distillat à contre courant de l'eau de refroidissement, circulant dans le tube extérieur.

Le distillat est récupéré dans un récipient gradué placé dans un bain thermostaté.

IV. 6.3. Protocole expérimental

Nous avons effectué l'échantillonnage du lot de *Mentha pipérta L.* provenant de Boufarik, afin de traiter lors des essais, des échantillons représentatifs. Ainsi, nous avons pesé des échantillons de 700, 500 et 300g suivant les séries d'essais programmés.

Nous avons déterminé le taux d'humidité de la plante, afin d'estimer le rendement en HE par rapport à la matière végétale sèche et de comparer les rendements sur la même base. Le taux d'humidité a été déterminé par la méthode normalisée [41].

Nous avons procédé à l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle contenue dans la partie aérienne (tige, feuilles) de *Mentha pipérta L.*

La matière végétale est introduite dans la cucurbitte et répartie uniformément sur le support perforé. Après la fermeture hermétique de l'alambic, la vapeur d'eau est envoyée à travers le lit de matière végétale et entraîne avec elle l'huile essentielle. En quittant l'alambic, les vapeurs sont refroidies et condensées.

Le distillat est récupéré à la sortie du condenseur dans un récipient gradué, placé dans un bain thermostaté où, pour chaque essai nous avons fixé la température pendant toute la durée de l'extraction. L'huile est récupérée du distillat par décantation (huile primaire).

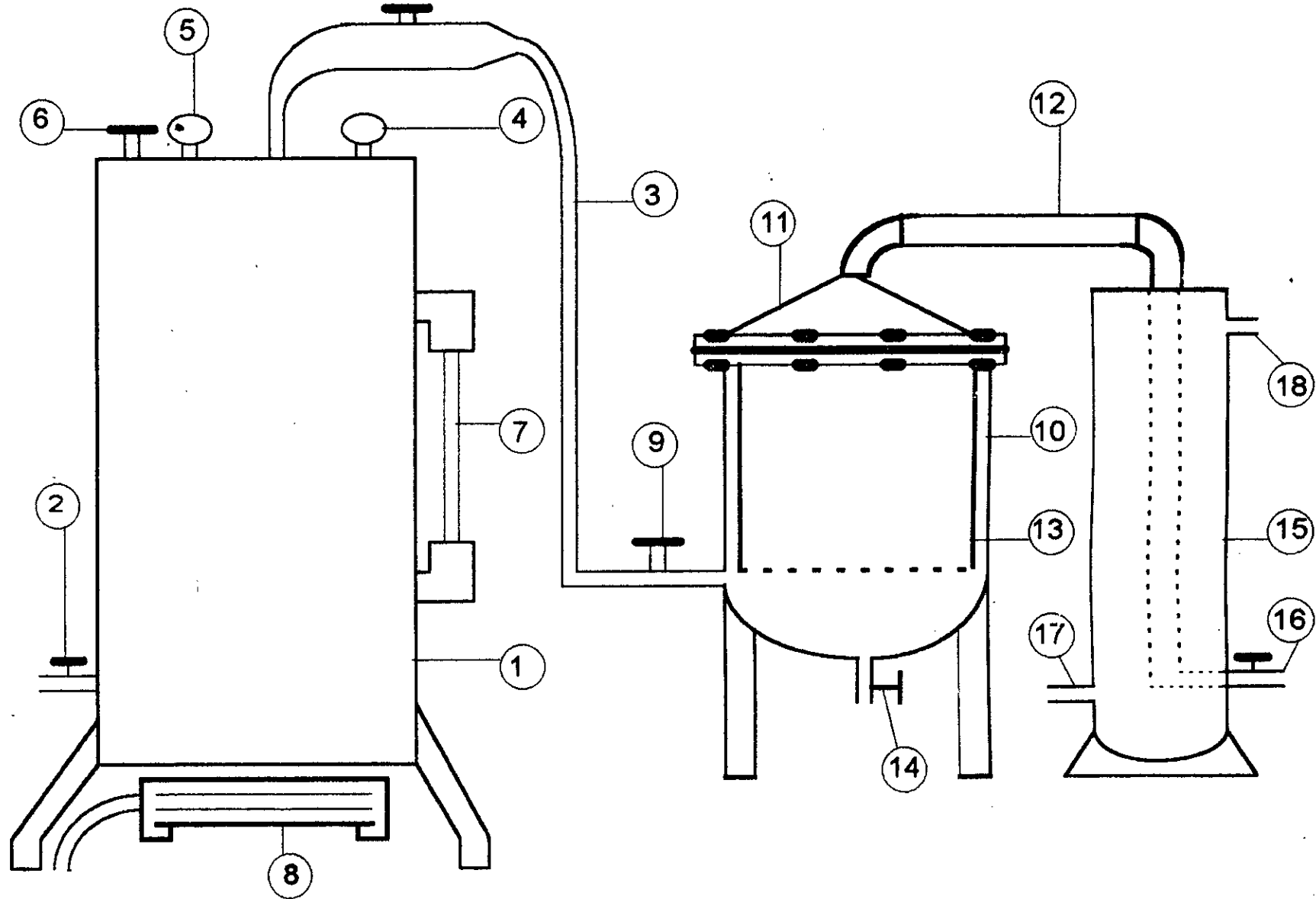


Figure IV.3: Schéma de l'installation semi-pilote de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Légende de la figure IV.3

1. Chaudière
2. Vanne d'alimentation en eau
3. Conduite de vapeur
4. Thermomètre
5. Manomètre
6. Soupape de sécurité
7. Indicateur du niveau d'eau
8. Brûleur à gaz
9. Vanne de contrôle
10. Alambic
11. Chapiteau
12. Col de cygne
13. Support de la matière végétale
14. Robinet de purge
15. Condenseur
16. Sortie de distillat
17. Entrée d'eau de refroidissement
18. Sortie d'eau de refroidissement.

Chapitre V

Optimisation des conditions opératoires de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de *Mentha pipérita* L.

V.1. Méthode classique

40

V.2. Planification des expériences

40

**V.3. Optimisation et modélisation de l'évolution
du rendement en HE de *M. pipérita* L. en
fonction des paramètres du procédé l'entraînement
à la vapeur d'eau.**

45

L'optimisation est un ensemble de techniques permettant de trouver les valeurs des variables qui rendent optimale une fonction de réponse, appelée *fonction objectif*.

Des essais préliminaires sont toujours nécessaires pour déterminer la nature des variables qui agissent sur la réponse [42].

Dans l'industrie chimique, le plus souvent on fait appel à des méthodes d'optimisation lorsqu'il s'agit de rechercher les conditions technologiques d'un procédé permettant d'obtenir le rendement maximal.

Au cours de cette étude, nous avons fait appel à deux méthodes d'optimisation: la méthode classique et la planification des expériences.

V.1. Méthode classique

La méthode classique est la première étape à entreprendre lors d'une étude d'optimisation, dans la mesure où elle donne des informations sur le comportement du système étudié.

Le principe de cette méthode consiste à faire varier un des paramètres étudiés en gardant les autres constants, et à estimer l'influence de sa variation sur la réponse du système .

Malgré la facilité de son utilisation, cette méthode présente des inconvénients tels que :

- Le nombre élevé d'expériences à réaliser pour atteindre les conditions optimales.
- Elle suppose que les paramètres sont indépendants entre eux, et que leurs interactions n'influent pas sur le phénomène étudié.

Cependant les résultats qu'elle fournit peuvent être pris en compte lors d'une optimisation par planification des expériences .

V.2. Planification des expériences

L'expérimentateur, quelque soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. Elle doit permettre d'obtenir les bonnes informations dans les meilleurs délais et pour le moindre coût. Cette science de l'organisation des essais est récente puisqu'elle a vu le jour dans les années trente avec les travaux de Fisher [43, 44].

Le but de cette nouvelle science est l'optimisation du choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. En plus, cette méthode apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de conduire son expérience avec sûreté et précision.

Depuis, plusieurs méthodes de planification des expériences ont été mises au point. Elles sont de loin plus efficaces que la méthode d'optimisation classique.

L'optimisation par plans d'expériences nécessite l'élaboration d'un programme, fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser pour étudier le comportement d'un système.

Le plan d'expériences prévoit la variation simultanée de l'ensemble des paramètres étudiés dans le domaine expérimental choisi, de manière à recueillir le maximum d'informations sur le système, moyennant un nombre réduit d'essais [45].

V.2.1 Plan des expériences à deux niveaux de k paramètres

Les plans d'expériences à deux niveaux de k paramètres sont les plus simples et les plus utilisés, car ils permettent d'étudier l'influence d'un grand nombre de facteurs sans multiplier exagérément les essais [46]. Un phénomène peut toujours être décrit par la forme mathématique suivante :

$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, appelée *modèle*, où : y est la grandeur à laquelle on s'intéresse. Cette grandeur est appelée *réponse* ou *grandeur d'intérêt*. Par x_i sont désignées les variables ou les facteurs qui influent sur la grandeur d'intérêt .

f est la fonction mathématique qui décrit le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs des x_i . f est généralement un polynôme. ^

V.2.2 Variables réduites et domaine expérimental

Lorsque l'on étudie un facteur x_i , on ne le fait pas varier dans de larges proportions, on définit toujours, en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure. La borne inférieure est appelée niveau bas désignée par (-) et la borne supérieure, niveau haut désignée par (+) [46].

Généralement, la planification des expériences concerne des paramètres indépendants de nature et par conséquent, d'unité de mesure différentes. Il est indispensable alors, de remplacer les variables réelles par des variables réduites adimensionnelles, dont les valeurs évolueront dans un même intervalle .

Si le point central de l'intervalle de variation λ_i d'un paramètre réel Z_i , appelé niveau de base, est désigné par Z_{i0} , la valeur λ_i peut être déterminée à partir de la relation :

$$\lambda_i = | Z_{i \text{ inf}} - Z_{i0} | = | Z_{i \text{ sup}} - Z_{i0} | \quad (\text{V.1})$$

Par $Z_{i \text{ inf}}$ et $Z_{i \text{ sup}}$ sont désignées respectivement les valeurs inférieures et supérieures du paramètre Z_i .

La relation (V.1) est utilisée pour réaliser le changement des variables et obtenir ainsi les variables réduites x_i .

$$x_i = \frac{Z_i - Z_{i0}}{\lambda_i} \quad (\text{V.2})$$

Le passage des variables réduites x_i aux variables réelles Z_i s'effectue en utilisant la relation (V.3) suivante :

$$Z_i = \lambda_i x_i + Z_{i0} \quad (\text{V.3})$$

Les valeurs limites des variables réduites, allant de -1 à +1 encadrent ainsi le domaine expérimental, qui dans un repère orthonormé, est représenté par un hypercube à i dimensions [45].

V.2.3 Modèle mathématique

Les coordonnées des sommets du cube correspondent aux conditions opératoires des essais à réaliser. Les résultats de ces essais sont utilisés pour l'établissement d'un modèle mathématique qui, à priori est un polynôme de la forme:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} a_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq n} a_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i=1}^n a_n x_i^2 + \dots \quad (\text{V.4})$$

Cette équation tient compte de la moyenne des effets de chaque facteur et de toutes les interactions entre les facteurs pris deux à deux, trois à trois, ... , k à k .

Les inconnues de cette expression sont les 2^k coefficients. L'ensemble des résultats d'un plan 2^k conduit à un système de 2^k équations à 2^k inconnues. Ce système peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = X \cdot A \quad (\text{V.5})$$

où le vecteur Y a pour composantes les réponses de chaque essai :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{pmatrix} \quad (\text{V.6})$$

et le vecteur A a pour composantes les coefficients du modèle

$$A = \begin{pmatrix} a_0 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n \end{pmatrix} \quad (\text{V.7})$$

La matrice X est une matrice carrée ($2^k, 2^k$) composée de -1 et +1, suivant les valeurs des niveaux des x_i . Elle comporte une colonne de +1, I selon la notation de Box [47] et d'autres colonnes ayant chacune autant de signes positifs que de signes négatifs.

Si l'on multiplie signe à signe deux quelconques de ces colonnes et que l'on additionne les produits, on trouve zéro. Une telle matrice est dite orthogonale. Cette propriété est très importante car, dans ce cas, l'inverse de X est égale à la transposée de X divisée par le nombre de lignes n. En effet, d'après Hadamard [47, 48], on a pour ce type de matrice, la relation suivante :

$$X^t \cdot X = n I \quad (\text{V.8})$$

où n est égale à 2 ou multiple de 4 et I représente la matrice unité.

L'inversion de la matrice X se réduit alors à sa transposition.

Le calcul de l'inconnue A s'effectue à partir de la relation (V.5) en tenant compte de la relation (V.8)

$$X^t \cdot Y = X^t \cdot X \cdot A \quad (\text{V.9})$$

$$X^t \cdot Y = n \cdot I A \quad (\text{V.10})$$

$$A = 1/n X^t \cdot Y \quad (\text{V.11})$$

Chaque élément a_i est donc estimé par l'expression (V.12) :

$$a_i = \frac{1}{n} [\pm y_1 \pm y_2 \pm y_3 \pm \dots \pm y_n] \quad (\text{V.12})$$

Les valeurs des coefficients du modèle mathématique permettent d'évaluer l'influence, sur la grandeur d'intérêt, des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leurs interactions [45].

Par ailleurs, dès que l'expression du modèle est établie, le problème d'optimisation est ramené à la recherche de l'extremum, maximum ou minimum, de cette fonction [49].

V.2.4 Estimation de la validité du modèle

Un modèle mathématique ne peut être utilisé que s'il est adéquat. Il est donc nécessaire de vérifier que les valeurs de la grandeur d'intérêt, calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement.

Des différences peuvent apparaître, en effet, pour deux raisons [45].

- Le modèle mathématique est inadéquat : soit il ne tient pas compte d'un paramètre influençant fortement la grandeur d'intérêt, soit le degré du polynôme choisi est insuffisant ou excessif.
- L'erreur expérimentale est importante.

Dans ce cas, il est nécessaire d'estimer la qualité de l'approximation donnée par le modèle, qui est exprimée par la variance résiduelle S_r^2 . Celle-ci doit être comparée à la variance S_y^2 relative à la dispersion des résultats autour de leur valeur moyenne [50].

La détermination de S_y^2 nécessite un certain nombre N d'essais répétitifs.

S_r^2 et S_y^2 sont évaluées par les relations (V.13), (V.14) suivantes :

$$S_r^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y})^2}{v_r} \quad (\text{V.13})$$

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y})^2}{v_y} \quad (\text{V.14})$$

où les y_i sont les valeurs expérimentales de la grandeur d'intérêt, \bar{y} est la moyenne arithmétique des y_i , obtenue par la relation (V.15).

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{V.15})$$

et les \hat{y}_i sont les valeurs calculées de la grandeur d'intérêt.

n désigne le nombre total d'essais et N le nombre d'essais répétitifs.

v_y , v_r désignant les degrés de liberté, sont estimés par les équations (V.16) et (V.17) suivantes :

$$v_r = n - k \quad (\text{V.16})$$

$$v_y = N - 1 \quad (\text{V.17})$$

ou k est le nombre de coefficients du modèle mathématique.

La validité du modèle est vérifiée par le test statistique de Fisher [43] qui permet d'apprécier l'écart entre S_r^2 et S_y^2 .

Ce test consiste à comparer la valeur du rapport : $F = \frac{S_r^2}{S_y^2}$ à la valeur critique $F_\alpha^t (v_1, v_2)$ tabulée correspondant à un seuil de confiance α et aux degrés de liberté : $v_1 = v_r = n - k$ et $v_2 = v_y = N - 1$.

Le modèle n'est valable que si la condition (V.18) est satisfaite :

$$F (v_r, v_y) \leq F_\alpha^t (v_1, v_2) \quad (\text{V.18})$$

Dans le cas où le modèle ne satisfait pas le test de Fisher, il y a lieu de corriger sa structure, soit en éliminant les termes les moins significatifs, soit en introduisant d'autres. La validité du modèle corrigé doit être à son tour vérifiée par le test de Fisher [51].

V.3. Optimisation et modélisation de l'évolution du rendement en HE de *Mentha pipérata* L. en fonction des paramètres du procédé de l'entraînement à la vapeur d'eau

V.3.1 Méthode classique

V.3.1.1 Influence de la température du distillat sur le rendement R_{HE}

Afin d'étudier l'influence de la température du distillat sur le rendement en HE, nous avons effectué une série d'essais dans les conditions suivantes :

- Vitesse de distillation : 6 %
- Masse de la matière végétale : 500 g
- Température du distillat : 10, 20, 30, 40 °C

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (V.1)

Tableau V.1 : Influence de la température T du distillat sur le rendement R_{HE} en huile essentielle

Température (°C)	10	20	30	40
R_{HE} (%)	0.092	0.474	0.647	0.254

La figure V.1 décrit l'évolution du rendement en fonction de la température du distillat.

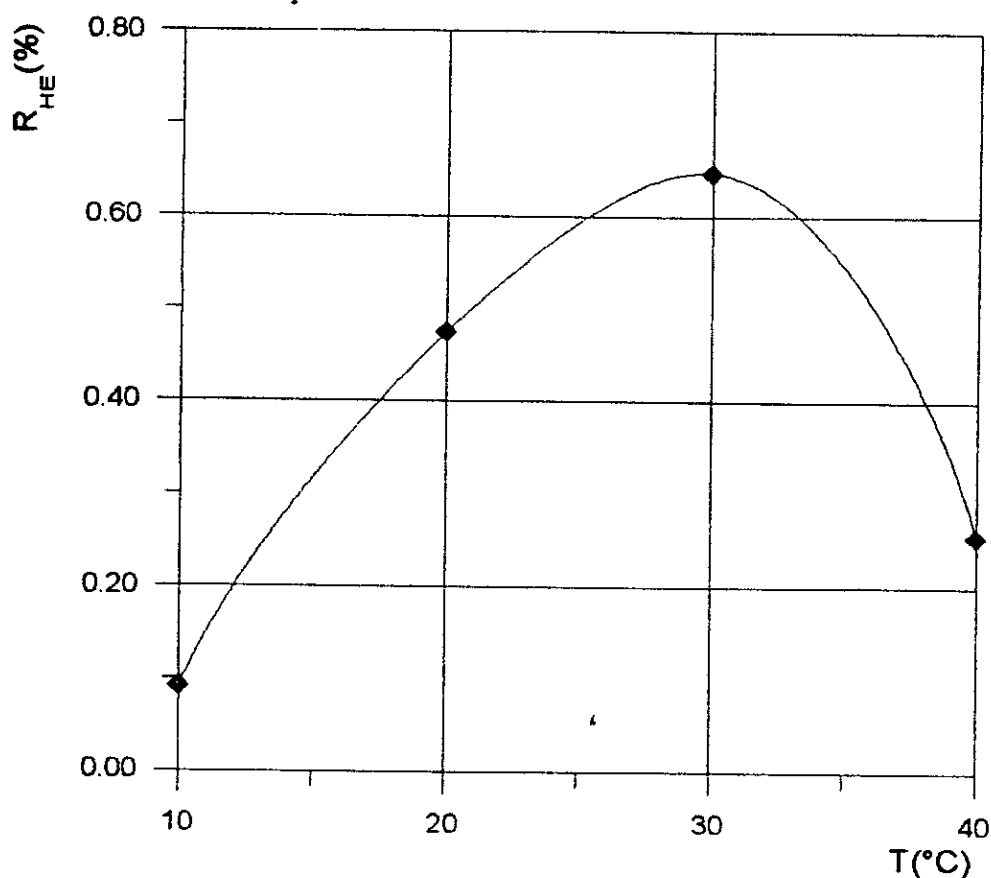


FIGURE V.1 : Evolution du rendement R_{HE} en fonction de la température T

Nous remarquons que le rendement en HE varie sensiblement en fonction de la température du distillat et atteint un maximum à 30 °C.

Cette variation du rendement est à attribuer à l'influence de la température sur la volatilité et l'hydrosolubilité de l'huile essentielle de *Mentha pipérta L.* et de ses différents composants. En effet, le rendement maximal est obtenu pour la température du distillat pour laquelle l'hydrosolubilité de l'HE est minimale et la volatilité n'est pas trop élevée.

Il semble, toutefois, que l'hydrosolubilité de l'huile affecte, plus que sa volatilité, le rendement en HE.

L'analyse par CPG des échantillons d'huile, récupérés à des températures du distillat de 10, 20 et 30°C nous a permis de constater et de suivre la variation de la teneur relative et de la masse des principaux constituants.

Le tableau V.2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau V.2: Evolution de la teneur relative T_r , en %, et de la masse m , en mg des principaux constituants de l'HE de *M.pipéríta L.* en fonction de la température du distillat

Composé	10		20		30	
	Tr (%)	m (mg)	Tr (%)	m (mg)	Tr	m (mg)
α -pinène	6.77	3.2	15.58	37.7	10.23	33.7
camphène	3.71	1.7	5.17	12.5	8.94	28.3
β -pinène	1.28	0.6	0.82	1.9	0.42	1.4
1,8-cinéole	3.19	1.5	0.43	1.0	0.49	1.6
menthone	5.74	2.7	0.44	1.1	0.32	1.1
isomenthone	2.35	1.1	3.75	9.1	3.38	11.1
acétate de menthyle	4.97	2.3	9.77	23.6	8.30	27.3
menthol	27.84	12.1	34.69	83.8	43.5	143.5
carvone	0.53	0.2	1.04	2.5	1.30	4.3

Nous observons que la température du distillat affecte la teneur des constituants de l'huile de manière différente. L'élévation de la température du distillat provoque:

- Une augmentation de la teneur relative en menthol, en isomenthone, en camphène et en carvone.
- Une diminution de la teneur en 1,8-cinéole et en menthone.

Quant à la teneur en α - et β -pinène et en acétate de menthyle, elle atteint un maximum dans l'échantillon d'huile récupéré à la température du distillat de 20 °C. Ce comportement des constituants de l'huile est sans doute à attribuer aux variations, en fonction de la température, de l'hydrosolubilité et de la volatilité individuels de chacun, mais aussi de celles de l'huile en tant que mélange complexe. Par ailleurs, on note que pour la température du distillat de 30 °C, le rendement en huile est la teneur en menthol sont les plus élevés. Nous pouvons alors, considérer cette température du distillat comme étant l'optimale.

Nous rappelons, cependant, que cette méthode d'optimisation, permet d'atteindre l'effet individuel de chacun des paramètres sur le rendement, sans tenir compte des interactions entre eux. Or, en réalité, les paramètres ne sont pas indépendants et afin d'évaluer leurs effets conjugués et d'approcher de cette manière les conditions assurant le meilleur rendement en HE, nous avons procédé à l'optimisation par planification des expériences selon le plan factoriel 2^3 .

V.3.2 Plan factoriel des expériences à deux niveaux et trois paramètres

V.3.2.1 Définition du domaine expérimental

Nous avons choisi de délimiter le domaine expérimental autour du point correspondant aux conditions optimales déterminées par la méthode classique d'optimisation.

Les niveaux inférieurs et supérieurs attribués aux paramètres étudiés et les coordonnées du point central pris comme niveau de base Z_{i0} sont donnés dans le tableau (V.3).

Tableau V.3: Niveaux inférieurs, supérieurs et de base des trois paramètres étudiés

Paramètre	Niveau inférieur $Z_{i \text{ inf}}$	Niveau supérieur $Z_{i \text{ sup}}$	Niveau de base Z_{i0}
Masse de la matière végétale (g)	300	700	500
Vitesse de distillation (%)	5	7	6
Température du distillat (°C)	10	50	30

Le domaine expérimental est décrit, dans un repère orthonormé à trois dimensions correspondants aux variables réduites (x_1 , x_2 , x_3), par un cube présenté à la figure V.2.

Il est centré à l'origine (0,0,0) et les sommets ont pour coordonnées : (+1,+1,+1); (-1,+1,+1); (+1,-1,+1); (-1,-1,+1); (+1,+1,-1); (-1,+1,-1); (+1,-1,-1); (-1,-1,-1).

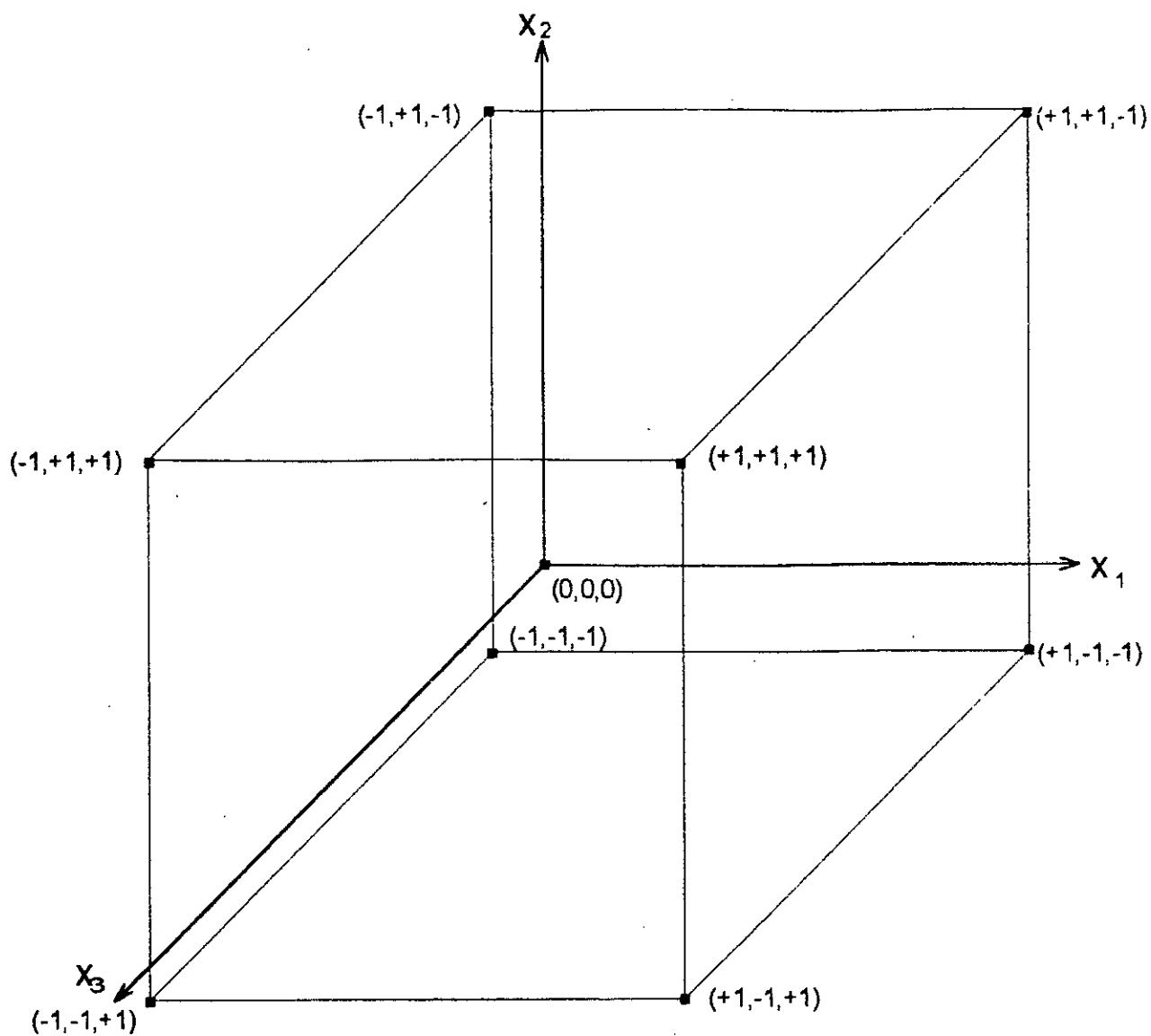


Figure V.1: Représentation graphique du domaine expérimental

Le nombre des essais à réaliser est donc fixé à 9 ; huit dans les conditions correspondants aux sommets du cube et un dans celles correspondants au centre de celui-ci .

Les conditions opératoires des essais programmés sont réunis dans le tableau V.4

Tableau V.4: Conditions opératoires des essais du plan factoriel 2^3

Expérience	Variables réelles			Variables réduites		
	M (g)	v (%)	T (°C)	x ₁	x ₂	x ₃
I	700	7.79	50	+1	+1	+1
II	300	7.74	50	-1	+1	+1
III	700	5.00	50	+1	-1	+1
IV	300	5.00	50	-1	-1	+1
V	700	7.74	10	+1	+1	-1
VI	300	7.74	10	-1	+1	-1
VII	700	5.06	10	+1	-1	-1
VIII	300	5.06	10	-1	-1	-1
IX	500	6.21	30	0	-0.129	0

* Les valeurs des variables réduites x_1 , x_2 , x_3 ont été déterminées à partir de l'équation (V.2.)

V.3.2.2 Résultats et discussions

Les résultats des essais programmés par le plan factoriel 2^3 sont regroupés dans le tableau V.5.

Ces résultats ont été utilisés pour exprimer la variation du rendement y , en fonction des variables réduites, par le polynôme du premier ordre suivant:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{V.19})$$

où x_1 , x_2 et x_3 sont les variables réduites des paramètres étudiés, en l'occurrence:

- . Variable réduite de la masse de la matière végétale M : x_1
- . Variable réduite de la vitesse de distillat v : x_2
- . Variable réduite de la température du distillat T : x_3

Tableau V.5 : Rendements en huile R_{HE} des essais réalisés suivant le plan factoriel 2^3

Essais programmés et réalisés	Variables réduites			R_{HE}
	x_1	x_2	x_3	
I	+1	+1	+1	0.164
II	-1	+1	+1	0.126
III	+1	-1	+1	0.341
IV	-1	-1	+1	0.151
V	+1	+1	-1	0.261
VI	-1	+1	-1	0.212
VII	+1	-1	-1	0.304
VIII	-1	-1	-1	0.077
IX	0	-0.129	0	0.647

Les coefficients de l'équation (V.19) ont été déterminés en substituant les variables x_1 , x_2 , x_3 et le rendement y par leurs valeurs expérimentales. L'équation mathématique obtenue s'écrit alors :

$$y = 0.205 + 0.063 x_1 - 0.014 x_2 - 0.009 x_3 - 0.041 x_1 x_2 - 0.006 x_1 x_3 - 0.037 x_2 x_3 + 0.003 x_1 x_2 x_3 \quad (\text{V. 20})$$

Les valeurs des coefficients de cette équation nous permettent d'évaluer l'influence sur le rendement R_{HE} en HE, des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leurs interactions .

Nous relevons que l'effet simple de masse de la matière végétale x_1 sur le rendement est prédominant par rapport aux effets simples de la vitesse de distillation x_2 et de la température du distillat x_3 .

Parmi les effets conjugués de deux paramètres, le plus important est l'interaction masse-vitesse. En revanche, le rendement est très peu affecté par l'interaction des trois paramètres masse-vitesse-température .

V.3.2.3 Vérification de la validité du modèle mathématique

Nous avons effectué le test statistique de Fisher, afin de vérifier la validité du modèle mathématique pour l'ensemble des essais y compris ceux réalisés lors de l'optimisation classique.

Par ailleurs, deux essais répétitifs ont été réalisés dans les conditions opératoires correspondantes à un des sommets du cube, en l'occurrence, (+1, -1, +1). Les rendements obtenus, respectivement 0.137 et 0.115 %, ont permis d'évaluer la valeur de \bar{y} , nécessaire à l'estimation de la dispersion des résultats autour de la moyenne: $\bar{y} = 0.126$.

Nous avons procédé, en outre, au calcul du rendement en huile \hat{y} , à partir de l'équation V.20 du modèle mathématique.

Les valeurs expérimentales y_i et calculées \hat{y} du rendement en huile des 12 essais réalisés sont rassemblées dans le tableau V.6 suivant:

Tableau V.6: Rendements en huile expérimentaux y_i et calculés \hat{y} à partir de l'équation du modèle mathématique

Essais	y_i	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2$
I	0.164	0.164	0
II	0.126	0.126	0
III	0.341	0.342	10^{-6}
IV	0.151	0.152	10^{-6}
V	0.261	0.262	10^{-6}
VI	0.212	0.212	0
VII	0.304	0.304	0
VIII	0.077	0.078	10^{-6}
IX	0.092	0.207	0.013225
X	0.474	0.208	0.0705
XI	0.647	0.207	0.1953
XII	0.254	0.208	0.00209

Les variances S_x^2 et S_y^2 , calculées par les relations (V.13), (V.14) pour: $n=12$, $N=2, k=8$, $v_r = 12 - 8 = 4$ et $v_y = 2 - 1 = 1$, ont été estimées respectivement à

$$S_x^2 = 0.07027 \text{ et } S_y^2 = 0.000242$$

Leur rapport $F(4, 1)$ a été évalué à 290.4. La valeur tabulée du test de Fisher pour les degrés de liberté $v_1 = 4$ et $v_2 = 1$ et un seuil de confiance $\alpha=0.05$ est égale à $F'_{0.05}(4, 1) = 224.6$.

Nous remarquons que $F(4, 1) > F_{0.05}^*(4, 1)$. Par conséquent, la condition de Fisher n'est pas vérifiée et le modèle n'est pas valable.

V.3.2.4 Correction du modèle mathématique

Nous avons corrigé le modèle mathématique en négligeant les termes affectant très peu le rendement et en élevant au carré les effets individuels importants. Nous proposons donc, l'équation mathématique suivante:

$$y' = 0.205 + 0.063x_1 - 0.014x_2 - 0.041x_1x_2 - 0.037x_2x_3 + 0.205x_1^2 - 0.205x_2^2 \quad (\text{V.21})$$

V.3.2.5 Validité du modèle corrigé

Pour vérifier la validité du modèle mathématique corrigé, nous avons procédé comme précédemment.

Tableau V.7: Rendement en huile expérimentaux y_i et calculés \hat{y} à partir de l'équation du modèle mathématique corrigé

Essai	y_i	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2$
I	0.164	0.176	$1.44 \cdot 10^{-4}$
II	0.126	0.132	$3.6 \cdot 10^{-5}$
III	0.341	0.360	$3.61 \cdot 10^{-4}$
IV	0.151	0.152	10^{-6}
V	0.261	0.250	$1.21 \cdot 10^{-4}$
VI	0.212	0.206	$3.6 \cdot 10^{-5}$
VII	0.304	0.286	$3.24 \cdot 10^{-4}$
VIII	0.077	0.078	10^{-6}
IX	0.092	0.181	$7.921 \cdot 10^{-3}$
X	0.474	0.192	0.79403
XI	0.647	0.202	0.198025
XII	0.206	0.206	$2.304 \cdot 10^{-3}$

Les variances S_r^2 et S_y^2 sont calculées par les relations (V.13), (V.14) respectivement pour: $n=12$, $N=2$, $k=7$, $v_r = 12 - 7 = 5$ et $v_y = 2 - 1 = 1$

$$S_r^2 = 0.05775 \text{ et } S_y^2 = 0.000242$$

Le rapport $F(5, 1)$ a été évalué à **238.68**. La valeur tabulée pour $\nu_1 = 5$ et $\nu_2 = 1$ est $F_{0.05}^t(5, 1) = 230.2$

$F(5, 1) > F_{0.05}^t(5, 1)$; la condition de Fisher n'est pas remplie, donc, ce modèle n'est pas valable pour les 12 essais effectués.

Le modèle mathématique corrigé est cependant, valable pour les 11 points expérimentaux excepté le point central, réalisé dans les conditions opératoires correspondantes au point du domaine d'étude ayant pour coordonnées réelles [500 g, 6.21 %, 30 °C]. En effet le rendement en huile obtenu expérimentalement dans ces conditions (0.647 %) est nettement supérieur à celui calculé (0.202 %).

Nous avons considéré alors, $n = 11$

S_r^2 a été évaluée à **0.02269325** pour un degré de liberté $\nu_r = 4$, S_y^2 est toujours calculée pour $\nu_y = 1$, elle est égale à **0.000242**. Leur rapport $F(4, 1)$ est égale à **92.53** et la valeur tabulée du test statistique de Fisher correspondant à $\nu_1 = 4$, $\nu_2 = 1$ est $F_{0.05}^t(4, 1) = 224.6$.

Nous observons que la condition $F(4, 1) < F_{0.05}^t(4, 1)$ est vérifiée.

Cette différence est à attribuer, à notre avis, au fait que le modèle mathématique proposé ne tient pas compte de l'hydrosolubilité de l'huile, qui présente un minimum à 26 °C.

V.3.3 Recherche du point stationnaire

Pour déterminer le point stationnaire de la fonction (V. 21) nous avons annulé ses dérivées partielles du premier ordre et résolu le système à trois équations suivant:

$$\left| \begin{array}{l} \frac{\partial y}{\partial x_1} = 0.063 - 0.041 x_2 + 0.410 x_1 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial x_2} = -0.014 - 0.041 x_1 - 0.037 x_3 - 0.410 x_2 = 0 \quad (\text{V. 22}) \\ \frac{\partial y}{\partial x_3} = -0.037 x_2 = 0 \end{array} \right.$$

Ce système d'équation admet une solution unique, en l'occurrence :

$$x_1 = -0.154, \quad x_2 = 0 \quad \text{et} \quad x_3 = -0.208$$

Le point stationnaire de la fonction $y(x_1, x_2, x_3)$ est donc situé, en coordonnées réduites [$x_1 = -0.154$, $x_2 = 0$, $x_3 = -0.208$]. Ceci correspond en coordonnées réelles, au point [$M = 469.29$, $\nu = 6.38\%$, $T = 25.8\text{ °C}$]

V.3.4 Nature du point stationnaire

La nature du point stationnaire a été déterminée en vérifiant la condition de Sylvester. Cette condition nécessite l'existence de toutes les dérivées partielles secondes en ce point, qui constitueraient la matrice suivante :

$$\begin{vmatrix}
 \frac{\partial^2 y}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_n} \\
 \frac{\partial^2 y}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 y}{\partial x_2 \partial x_n} \\
 \cdot & \cdot & & \cdot \\
 \cdot & \cdot & & \cdot \\
 \frac{\partial^2 y}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_n \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 y}{\partial x_n^2}
 \end{vmatrix} \tag{V.23}$$

La grandeur d'intérêt y possède un minimum si les mineurs principaux de la matrice (V.23) des dérivées partielles du second ordre sont tous positifs : si $D_i > 0$; $i = 1, 2, 3, \dots, n$; y possède un maximum si : $D_i < 0$; $i = 1, 3, 5, \dots, 2k-1$ et $D_i > 0$; $i = 2, 4, 6, \dots, 2k$.

La matrice des dérivées partielles de second ordre de l'équation mathématique du modèle (V.21) est la suivante :

$$\begin{vmatrix}
 0.410 & -0.041 & 0 \\
 -0.041 & -0.410 & -0.037 \\
 0 & -0.037 & 0
 \end{vmatrix}$$

Les mineurs principaux de cette matrice D_1 , D_2 et D_3 s'écrivent comme suit:

$$D_1 = \frac{\partial^2 y}{\partial x_1^2} = 0.410$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 y}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 y}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0.410 & -0.041 \\ -0.041 & -0.410 \end{vmatrix} = -0.166$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 y}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 y}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_2 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 y}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2 y}{\partial x_3^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0.410 & -0.041 & 0 \\ -0.041 & -0.410 & -0.037 \\ 0 & -0.037 & 0 \end{vmatrix}$$

$$= -0.00056$$

Nous observons que $D_1 > 0$, $D_2 < 0$ et $D_3 < 0$. Il s'agit alors, d'un cas indéterminé, où ce point stationnaire est un point d'inflexion.

En réalité, le point stationnaire s'est avéré être un maximum dans le domaine étudié, car la valeur de la température en ce point est proche de celle pour laquelle l'hydrosolubilité de l'huile essentielle de *Mentha pipérita* L. est minimale.

Ce résultat témoigne de l'efficacité de la méthode d'optimisation employée. Elle, nous a permis d'atteindre les conditions opératoires optimales de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de *M. pipérita* L., en mettant en oeuvre un nombre réduit d'essais.

CONCLUSION

Notre travail axé sur l'optimisation de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de *Mentha pipérta L.* a mis en évidence l'influence des conditions opératoires sur le rendement et la composition de l'huile essentielle.

Parmi les paramètres intervenant dans ce procédé, une attention particulière a été portée à la température du distillat, car elle affecte aussi bien l'hydrosolubilité que la volatilité de l'huile essentielle. L'optimisation de ce paramètre, par la méthode classique, a permis d'approcher sa valeur optimale. Celle-ci avoisine la température correspondante au minimum de l'hydrosolubilité de l'huile.

L'utilisation de la méthode de planification des expériences à l'entraînement à la vapeur d'eau de *Mentha pipérta L.* a abouti à l'établissement d'un modèle mathématique représentant la variation du rendement en huile en fonction de trois paramètres expérimentalement accessibles, en l'occurrence, la masse de matière végétale, la vitesse de distillation et la température du distillat. L'expression du modèle a été utilisée pour localiser les valeurs optimales des trois paramètres étudiés.

Ce travail est une contribution à la mise en oeuvre et à l'optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de *Mentha pipérta L.* . Il mérite d'être approfondi et élargi à d'autres espèces végétales.

Bibliographie

- [1]- E. GUENTHER; The essentials oils, volume III, édition Robert E. Krieger, 1975
- [2]- E. GILDERMEISTER, FR. HOFFMAN; Les huiles essentielles, tome I, édition SCHIMMEL et C^{ie}, 1919
- [3]- E. PERROT; Matières premières usuelles du règne végétale, tome I, édition Masson & C^{ie}, Paris, 1944
- [4]- A. ROLET; Les plantes à parfums, édition J.B Baillièrre et fils, Paris, 1930
- [5]- E. PERROT; Matières premières usuelles du règne végétale, tome II, édition Masson & C^{ie}, Paris, 1944
- [6]- Actes du colloques; Les menthes en France: Aspects scientifiques, économiques et industriels, Lyon, Mars 1985
- [7]- M. MESSEGUE; Mon herbier de santé p.286-292, 1977
- [8]- Encyclopédie Universalis; France, 1995 [CD ROM]
- [9]- G. DEBUIGNE, Larousse des plantes qui guérissent, édition Librairie Larousse, Paris, 1974
- [10]- L. TRABUT; Précis de botanique médicinale, édition Masson & C^{ie}, Paris, 1898
- [11]- F. BABA AISSA; Les plantes médicinales en Algérie, édition Bouchène et Addiwan Alger, 1991
- [12]- H. WEHRRMA et D. KNORR; Journal Agric. Food, 1993, 41 p.517-520
- [13]- F. BOUCHAL; Projet de fin d'étude, E.N.P Alger, 1989
- [14]- H. RICHARD, J.L. MULTON; Les arômes alimentaires, édition Apria, 1992
- [15]- J. GARNERO; Parfumers & flavorist, 3(15), p.1-10, 1978
- [16]- A. GHRIB; Thèse de Magister, Etude comparative de huiles essentielles de menthe poussant en Algérie, Institut de Chimie, USTHB, Juin, 1995
- [17]- N. DIMOV; Analyse organique, p.80, édition Technica, Sofia, 1984
- [18]- D. R. Browning; Chromatographie, édition Masson & C^{ie}, Paris, 1971
- [19]- A. Berthillier; La chromatographie et ses applications, édition DUNOD, Paris, 1971
- [20]- J. P. DURVELLE; Fabrication des essences et des parfums p.114, 3^{ième} édition, Paris, 1929
- [21]- Y. R. NAVES; parfums, cosmétiques, savon, volume n°9, 1966
- [22]- S. CHARCHARI; Thèse de Doctorat d'état, Département Génie Chimique, E.N.P, Alger, 1994
- [23]- E. V. GUEORGUIEV, S. T. STILIANOV, N. S. GUENOV; Evaporativity and water solubility of fennel oil, IXth International Congress of essential oils, Technical paper book 1, Singapore, 1983
- [24]- S. HAMMADI; Projet de fin d'étude, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, 1990
- [25]- A. P. CHLIAPNIKOVA, V. A. CHLIAPNIKOVA, MASLO - GIROVAYA Promichlenost, n° 7, p.27-29, 1980

- [26]- A. P. CHLIAPNIKOVA, E. A. DIOUKOVA, Travaux de Bhiergk, tome XV, p.143- 146, 1983
- [27]- V.N. RUTOVSKI, A. CHERKASOVA, EFIRO - MASLENAIA Promichnelost, n°4, p.46-51, 1984
- [28]- E. GUEORGUIEV; Technologie des produits aromatiques et synthétiques, p.7-10, PLOVDIV, 1980
- [29]- G. F. KACHENKO, Y. A. AKIMOV, F.VOLCHENKOW, G. N. BOYZOV, MASLO - GIROVAYA Promichlenost, n°10, p.24-25, 1971
- [30]- A. CHABOUB; Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, E.N.P Alger, 1997
- [31]- M. J. BOX, D. DAVIES, W. H. SWAN; Techniques d'optimisation non linéaire, Monographie n°5, Entreprise Moderne d'édition, Paris, 1971
- [32]- M. BOUMAH RAT, A. GOURDIN; Méthodes numériques appliquées, édition O.P.U, Alger, 1983
- [33]- D. A. FRIDRIKHSBERG; A course of Colloïd Chemistry, édition MIR, Moscou, 1984
- [34]- E. BOCCHIO; Parfums, cosmétiques, arômes, 63, p.61, 1985
- [35]- P. CARRE; Précis de technologie et de chimie industrielle, tome III, édition J. B. Baillièrè et fils, Paris, 1953
- [36]- H.TATU; Industrie moderne des parfums, édition J.B.Baillièrè et Fils,Paris,1932
- [37]- J. CARNERO, R. Jobbachi; Contribution à l'étude de la composition chimique de l'huile essentielle de cyprès Algérien, Rivista Italiana E.P.P.O.S p.1-50, 1975
- [38]- M. P. OTTO; L'industrie des parfums, édition DUNOD, 1961
- [39]- E. GUEORGUIEV, N. GUENOV, R. D. LAZAROVA, G. P. GUANTCHEV; Rivista Italiana, E.P.P.O.S, Maggio, 1978
- [40]- C. V. RENCHENBERG; Theorie der gewinnug und trennung der Atherischen öle durch distillation, Miltitz Bei Leipzig, Selbsverlag Von Schimmel & Co p.261-317, 1910
- [41]- E. GUEORGUIEV; Technologie de la production des huiles essentielles édition de l'institut supérieur de technologie des industries alimentaires, Plovdiv, 1988
- [42]- A. DELACROIX, C. PORTE; Techniques de l'ingénieur, P 225, 4 - 1987
- [43]- R. A. FISHER; Statistical methods for research workers, édition Oliver and Boyd, 1925
- [44]- R. A. FISHER; The design of experiments, edition Oliver and Boyd, 1935
- [45]- I.VOUTCHKOV, H.YONTCHEV;Planification et analyse des expériences, édition Technica, Sofia, 1979
- [46] J.GOUPY,Techniques de l'ingenieur,Traité d'analyse chimique et caractérisation, p.230, 4 - 1992
- [47]- G.E.P.BOX, W.G.HUNTER and J.S.HUNTER; Statistics for experimenters, edition John Wiley and sons, 1971
- [48]- G.E.P.BOX, N.R.DRAPER; Evolutionary operation, a statistical methodes for process improvement, edition John Wiley and sons, NY, 1969

- [49]- V.KAFAROV; Méthodes cybernétiques et technologie chimique, édition MIR, Moscou, 1974
- [50]- H.S.MICKLEY, T.K.SHERWOOD, C.E.REED; Applied mathematics in chemical engineering, édition Mc Graw - Hill book company, New York, 1957
- [51]- G.VESSELAYA, Thèse de Doctorat, institut de technologie chimique, Moscou, 1967