

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

«000»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE «000» المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

Projet de Fin d'Etudes

SUJET

EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE
DES GRAINES DE NIGELLA SATIVA L. PAR
ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.
CONTRIBUTION A SON ETUDE ANALYTIQUE

Proposé Par :
Mr E.H. BENYOUSSEF

Etudié Par :
Mlle ZOUAGHI Nafila
Mlle TOUMI Leila Safia

Dirigé Par :
Mr E.H. BENYOUSSEF

— PROMOTION : Juillet 1995 —

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

*A mes grands parents
A mes parents
A mon frère
A toute ma famille
pour l'amour qu'ils m'ont témoigné, et le soutien qu'ils m'ont apporté.*

*A mes meilleurs amis Amel et Hamid, qui ont
toujours été à mes côtés .*

*A l'équipe de Volley-Ball
ASUC - E.N.P., Puisse-t-elle
se maintenir en première division .*

LEJLA

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (E.N.P) sous la direction de Monsieur E.H. Benyoussef, chargé de cours au département de Génie Chimique.

Nous tenons à témoigner notre profonde reconnaissance à Monsieur E.H. Benyoussef, pour le sujet qu'il nous a proposé et pour l'élaboration et le suivi de notre projet de fin d'études.

Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à Monsieur C. Chelghoum, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour son aide précieuse et pour avoir accepté de présider notre jury.

Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame S. Charchari, Docteur d'Etat à l'E.N.P, pour sa disponibilité tout au long de nos travaux. Ses conseils nous ont été d'une aide certaine. Nous lui témoignons notre gratitude pour avoir accepté d'être membre de notre jury.

Que Madame N. Benyoussef, ainsi que Mademoiselle C. Boutekedjiret, maîtres-assistantes à l'E.N.P, soient vivement remerciées pour avoir bien voulu juger notre travail.

Nous tenons à remercier Monsieur Thaalba, Directeur du Centre Algérien du Contrôle de la Qualité et de l'Emballage (CACQE - El Harrach) pour nous avoir autorisées à effectuer nos analyses chromatographiques, ainsi que Monsieur Khorsi. Que Monsieur Ainouche soit vivement remercié pour avoir effectué ces analyses.

Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à Messieurs Abdelguerfi et Yahiaoui, chargés de cours à l'Institut National d'Agronomie (I.N.A - Alger) pour leur collaboration et leur soutien moral.

La réalisation et l'interprétation de la coupe microscopique de notre matière végétale n'aurait pu se faire sans l'aide de Mademoiselle Ben Hassir, technicienne à l'I.N.A., et de Monsieur Boudjeniba, Chargé de cours à l'I.N.A. Qu'ils trouvent ici notre profonde gratitude et sympathie.

Nous tenons à témoigner notre reconnaissance à Monsieur Mokkedem, chercheur à l'I.N.R.A (Baraki), pour sa disponibilité et ses renseignements concernant notre matière végétale.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur Kessili, sans l'aide de qui la chaudière n'aurait pu être fonctionnelle, ainsi que Karim, Krimo et Salah de la Bibliothèque de l'E.N.P, pour leur dévouement et leurs compétences.

Nous remercions particulièrement Mademoiselle A. Haïchour, Monsieur A. Djemaa et Monsieur A. Yahmi, pour leur aide et leur patience, ainsi que Monsieur H. Sari, pour son soutien et ses critiques tout au long de nos travaux.

Enfin, nous remercions nos enseignants pour la formation qu'ils nous ont prodiguée, ainsi que nos camarades et amis de l'E.N.P. Nous pensons tout particulièrement à Sabéha, Louiza, Naïma, Nedjma, Dounia, Nadia, M'barek, Rachid, Salah, Madjid, Nacer et Sofiane.

Nous ne pouvons citer tous ceux qui nous ont aidés. Qu'ils sachent que nous leur témoignons notre profonde gratitude et toute notre sympathie.

ملخص

يتناول هذا العمل دراسة استخلاص الزيت الأساسي للحبوب السوداء باستعمال بخار الماء على مستوى نصف صناعي. أثناء هذه الدراسة إتبعنا حركية الإستخلاص بواسطة تخطيط التجارب. هدفنا هو تحديد التأثير الفردي والتركبي على مردود الزيت الأساسي وسرعة الإستخلاص لثلاثة مؤشرات التي هي كتلة المادة النباتية وتوزيعها و حجم المقطر في الوحدة الزمانية. كما درسنا تأثير بعض المؤشرات المرتبطة بعملية الإستخلاص و طبيعة المادة النباتية (الترطيب و الطحن و إزالة القشور و الوسط النباتي). الدراسة التحليلية للزيت الأساسي أمكنتنا من متابعة حركية إستخلاص المركبات الأساسية حيث قارنا تركيبة الزيت الأساسي بالزيت المتحصل عليه بواسطة الإستخلاص بالهكسان والديميتيل فورماميد.

Résumé:

Le présent travail consiste en l'étude de l'extraction de l'huile essentielle des graines de *Nigella sativa L.* par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote. Au cours de cette étude, nous avons suivi la cinétique d'extraction, au moyen de la planification factorielle des expériences, dans le but de déterminer les effets individuels et conjugués, sur le rendement en huile essentielle et la vitesse d'extraction, de trois paramètres expérimentaux, en l'occurrence: la masse de la matière végétale, sa répartition, et le débit du distillat. Nous avons également étudié l'influence de certains paramètres, liés au procédé d'extraction et à la matière végétale, sur le rendement en huile essentielle (humidification, broyage, pelage, et milieu de végétation). Une étude analytique de l'huile essentielle nous a permis de suivre la cinétique d'extraction de ses constituants majeurs; la composition de l'huile essentielle a été comparée à celle des concrètes obtenues par extraction à l'hexane et au diméthylformamide.

Abstract:

The topic of this work is the study of steam distillation *Nigella sativa L.* seed essential oil at semi-pilot plant. In this study we have followed the extraction kinetic, by means of factorial experimental design, in order to determine the individual and interacting effects, on the essential oil yield and the extraction velocity, of three experimental parameters, under: the plant material weight, its dividing, and the distillat flow. Also, we have studied some parameters influence, related to the extraction process and the plant material kind, on the essential oil yield (moistening, crushing, removing, and plant spot). An analytic study of the essential oil allowed us to follow the major constituents extraction kinetic; the essential oil composition was compared to hexan and dimethylformamid extracts.

NOTATIONS

a_i : effet simple sur le rendement

a_{ij} : effet conjugué sur le rendement

b_i : effet simple sur la vitesse

b_{ij} : effet conjugué sur la vitesse

CG/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse

C.P.G : Chromatographie en phase gazeuse

C_S : vitesse de déroulement du papier du chromatogramme

d_{20}^{20} : densité relative à une température de 20 °c

D_{moy} : débit moyen

$f(t)$: fonction du temps

g : gramme

h : heure

k : nombre variable

HE : huile essentielle

m : masse

m_0 : masse du pycnomètre à vide

m_1 : masse du pycnomètre rempli d'eau distillée

m_2 : masse du pycnomètre rempli d'huile essentielle

m_{HE} : la masse de l'huile essentielle

ml : millilitre

m_{veg} : masse de la matière végétale

N : nombre d'essais

n_D^t : indice de réfraction à la température t

$n_D^{t'}$: indice de réfraction à la température t'

n_D^{20} : indice de réfraction à la température de 20°C

n_D^{25} : indice de réfraction à la température de 25°C

R_{HE} : rendement en huile essentielle

R_{cons} : rendement du constituant de l'huile essentielle

S^2 : Variance expérimentale

T_{cons} : teneur en constituant

v : coefficient de variation empirique

V : volume en millilitre

V_E : vitesse d'extraction

X_j : coordonnée sans dimension

Y : fonction de degrés 1

Z_j : variable

Z_j^0 : centre du plan au niveau fondamental

ΔZ_j^0 : intervalle de variation suivant l'axe Z_j

ρ : masse volumique

μ : micron

μl : microlitre

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau-1- Influence de l'humidification des graines sur le rendement en HE
- Tableau-2- Influence du pelage des graines sur le rendement en HE
- Tableau-3- Influence du broyage des graines sur le rendement en HE
- Tableau-4- Niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres étudiés
- Tableau-5- Conditions opératoires de la planification factorielle des expériences
- Tableau-6- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction
- Tableau-7- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience I)
- Tableau-8- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience II)
- Tableau-9- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience III)
- Tableau-10- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience IV)
- Tableau-11- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience V)
- Tableau-12- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience VI)
- Tableau-13- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience VII)
- Tableau-14- Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience VIII)
- Tableau-15- Variation des effets individuels et conjugués sur le rendement en fonction du temps d'extraction
- Tableau-16- Variation des effets individuels et conjugués sur la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction
- Tableau-17- Résultats du calcul statistique du débit du distillat
- Tableau-18- Influence du milieu de végétation sur le rendement en HE
- Tableau-19- Rendement des constituants majeurs de l'HE extraite par entraînement à la vapeur d'eau

LISTE DES FIGURES

- Figure -1- Vue générale de la plante de *Nigella sativa L.*
- Figure -2- Vue générale de la coupe transversale dans le sens longitudinal pour un temps prolongé dans l'Hypochlorite de sodium. (calibre 6,3 x 3,2)
- Figure -3- Vue générale de la coupe transversale dans le sens longitudinal pour un temps bref dans l'Hypochlorite de sodium. (calibre 6,3 x 3,2)
- Figure -4- Vue détaillée de la coupe transversale dans le sens longitudinal. (calibre 25 x 3,2)
- Figure -5- Vue détaillée de la coupe transversale dans le sens longitudinal. (calibre 100 x 3.5)
- Figure -6- Structure de la nigellicine
- Figure -7- Structure de la nigellimine
- Figure -8- Structure de la saponine
- Figure -9- Appareillage d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau
- Figure -10- Représentation graphique du domaine expérimental
- Figure -11- Schéma de principe de la C.P.G
- Figure -12- Chromatogramme de l'HE obtenue par hydrodistillation des graines de *Nigella sativa L.*
- Figure -13- Chromatogramme de la fraction volatile de l'extrait obtenu par épuisement des graines de *Nigella sativa L.* dans le dichlorométhane.
- Figure -14- Schéma du dispositif expérimental d'extraction par solvant dans un soxhlet
- Figure -15- Chromatogramme de la fraction volatile de l'extrait obtenu par épuisement des graines de *Nigella sativa L.* dans l'hexane
- Figure -16- Schéma du dispositif expérimental d'extraction par le diméthylformamide
- Figure -17- Chromatogramme de la fraction volatile de l'extrait obtenu par épuisement des graines de *Nigella sativa L.* dans le diméthylformamide sans hydrolyse
- Figure -18- Chromatogramme de la fraction volatile de l'extrait obtenu par épuisement des graines de *Nigella sativa L.* dans le diméthylformamide suivie d'une hydrolyse
- Figure -19- Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps:)

LISTE DES GRAPHES

- Graphe-1- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience I)
- Graphe-2- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience VII)
- Graphe-3- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience II)
- Graphe-4- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience III)
- Graphe-5- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience IV)
- Graphe-6- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience V)
- Graphe-7- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience VI)
- Graphe-8- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience VIII)
- Graphe-9- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience I)
- Graphe-10- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience VII)
- Graphe-11- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience II)
- Graphe-12- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience III)
- Graphe-13- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience IV)
- Graphe-14- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience V)
- Graphe-15- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience VI)
- Graphe-16- Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience VIII)
- Graphe-17- Variation des effets individuels et conjugués sur le rendement en HE en fonction du temps d'extraction
- Graphe-18- Variation des effets individuels et conjugués sur la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction
- Graphe-19- Variation du rendement des constituants majeurs de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
Chapitre I - MATIERE GENERALE	
I.1- Description botanique	5
I.2- Structure microscopique de la graine de <i>Nigella sativa L.</i>	7
I.3- Utilisation à travers les âges	11
I.4- Travaux antérieurs	11
Chapitre II - EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU	
II.1- Technologie d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau	16
II.2- Planification des expériences	17
II.3- Protocole d'étude expérimentale	20
II.4- Conclusion	45
Chapitre III - ETUDE ANALYTIQUE	
III.1- La chromatographie en phase gazeuse	50
III.2- Etude analytique des essences issues de l'extraction par différents procédes	52
III.3- Détermination des propriétés physiques de l'huile essentielle	66
III.4- Conclusion	68
CONCLUSION GENERALE	70
BIBLIOGRAPHIE	73
ANNEXES	

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les huiles essentielles (HE) ont un intérêt reconnu depuis l'antiquité. Elles sont utilisées dans de multiples domaines: en alimentation, pour donner leur saveur aux condiments, en pharmacie, pour leurs propriétés aromatiques ou en raison de leurs vertus curatives, et enfin dans l'industrie de la parfumerie et de la cosmétique.

Bien que les graines de *Nigella sativa L.* soient douées de diverses propriétés médicinales et qu'elles fassent partie des condiments les plus utilisés dans la cuisine algérienne, elles ont été très peu étudiées dans notre pays. Notons que la *Nigella sativa L.*, vu son importance, s'inscrit dans le tableau des plantes aromatiques et condimentaires faisant l'objet d'un programme de production élaboré par le Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, durant la campagne agricole 1986-87 [1].

Ainsi, dans le cadre de la valorisation des espèces végétales en Algérie, nous nous sommes proposé d'étudier l'extraction de l'huile essentielle des graines de la *Nigella sativa L.* par entraînement à la vapeur d'eau.

Au cours de cette étude, nous suivrons la cinétique d'extraction de l'huile essentielle à l'échelle semi-pilote, en étudiant l'influence sur le rendement, et la vitesse d'extraction, de trois paramètres expérimentaux, à savoir : la masse de la matière végétale, sa répartition dans l'alambic sur les plateaux, et le débit du distillat.

Parallèlement, nous verrons l'influence de certains paramètres relatifs au procédé d'extraction et à la matière végétale, sur le rendement en huile essentielle (broyage, pelage, humidification, et lieu de végétation).

Lors de l'étude analytique de l'huile essentielle, nous suivrons la cinétique de ses constituants majeurs. En outre, la composition de l'huile essentielle sera comparée à celle des concrètes obtenues par extraction à l'hexane et au diméthylformamide.

CHAPITRE I

MATIERE VEGETALE

PLAN DU CHAPITRE

	<i>Page</i>
I.1- DESCRIPTION BOTANIQUE	5
I.2- STRUCTURE MICROSCOPIQUE DE LA GRAINE DE <i>NIGELLA SATIVA L.</i>	7
I.2.1- Mode opératoire	7
I.2.2- Interprétation des coupes	7
I.3- UTILISATION A TRAVERS LES AGES	11
I.4- TRAVAUX ANTERIEURS	11

L.1- DESCRIPTION BOTANIQUE (figure 1)

La *Nigella sativa L.*, de la famille des ranunculacées, est souvent appelée Cumin noir, Quatre Epices ou Toute-Epice, Nigelle Cultivée, Sanoudj, Kemoun Açoued ou Zerara [2] ; [3].

C'est une plante herbacée verte, plus ou moins pubescente, à tige dressée, côtelée - anguleuse [4]. Sa hauteur ne dépasse pas 50 cm [5]. Les feuilles sont multifides ; les feuilles inférieures sont pétiolées, et les supérieures sessilées, linéaires et sous forme de fer de lance.

Les fleurs sont assez petites, de 2 à 2,5 cm de diamètre. Chacune d'elles contient cinq sépales; ces derniers, de couleur bleuâtre avec une tache verte au sommet et de forme ovale, sont plus ou moins acuminés et portent quelques poils épars sur le dos.

Les pétales sont ordinairement au nombre de huit ; ils sont largement onguiculés et très peu pubescents (encore moins que les sépales).

Les étamines, de couleur jaune et de 1,5 cm de long, sont oblongues et à peine apiculées.

Le gynécée est composé de quatre à six carpelles lisses, soudées seulement dans leur moitié inférieure et à trois nervures saillantes.

Les fruits sont des capsules divisées en cinq vésicules, renfermant des graines noires [6]. Ces graines sont granuleuses, de forme pyramidale et à faces triangulaires sensiblement planes, marquées de rides transversales et finement chagrinées. Leurs dimensions sont de 1mm de largeur à la base et environ 1,5 mm de longueur. Les amandes sont blanches et huileuses ; l'écrasement de ces graines donne une odeur forte, aromatique, tenant du citron, du poivre et du Saussfras [4] ; [2]. Leur goût est amer et piquant [7].

La *Nigella sativa L.* est l'une des quatre espèces de la *Nigella L.*, les trois autres étant la *Nigella Damascena L.*, la *Nigella Arvensis L.* et la *Nigella Hispanica L.* [8].

Originnaire du bassin oriental de la Méditerranée, cette plante se plaît en sols chauds et substantiels [3] ; ainsi, elle est cultivée au sud de l'Europe, à l'ouest de l'Asie et au nord de l'Afrique [5]. La floraison se fait en Avril et Juin, et la récolte en Août [3].



Figure -1- Vue générale de la plante de *Nigella sativa* L.

I.2- STRUCTURE MICROSCOPIQUE DE LA GRAINE DE *NIGELLA SATIVA L.*

Nous avons réalisé la coupe de la graine au département Botanique de l'Institut National d'Agronomie (I.N.A- ALGER).

I.2.1- Mode opératoire

- **Prélèvement** : coupe à main levée, à l'aide d'un scalpel.
- **Prétraitement** : hypochlorite de sodium pendant 20 mn.
- **Rinçage** : eau distillée pendant une minute, puis acide acétique (5%) pendant 5 mn.
- **Coloration** : carmino-vert pendant 5 mn (dite technique de double coloration).
- **Montage** : les coupes ont été montées dans une goutte d'eau distillée entre lame et lamelle et observées immédiatement au microscope photonique de marque AUS JENA JENALUMAR .

I.2.2- Interprétation des coupes

Nous remarquons sur la figure 2 que la majorité des cellules ont été quasiment vidées de leur contenu cellulaire du fait d'un traitement plus ou moins prolongé dans la solution d'hypochlorite de sodium. Cette étape permet à la lumière de traverser les cellules, rendant possible une observation au microscope. Elle permet aussi la détermination de leur nombre d'assises. Une durée de passage plus courte dans la solution permet à certaines cellules de garder une partie de leur contenu cellulaire (figure 3).

L'effet de l'hypochlorite de sodium est arrêté par l'eau distillée qui enlève aussi sa trace dans les cellules. L'acide acétique a le même rôle que l'eau distillée ; de plus, il a un effet mordant.

La technique de double coloration, qui fait appel au carmino-vert, conduit à la coloration des parois cellulosesiques en rose et des parois lignifiées en vert. Ceci nous a permis d'observer les couches suivantes (figures 4 et 5) :



Figure -4- Vue détaillée de la coupe transversale dans le sens longitudinal. (calibre 25 x 3,2)

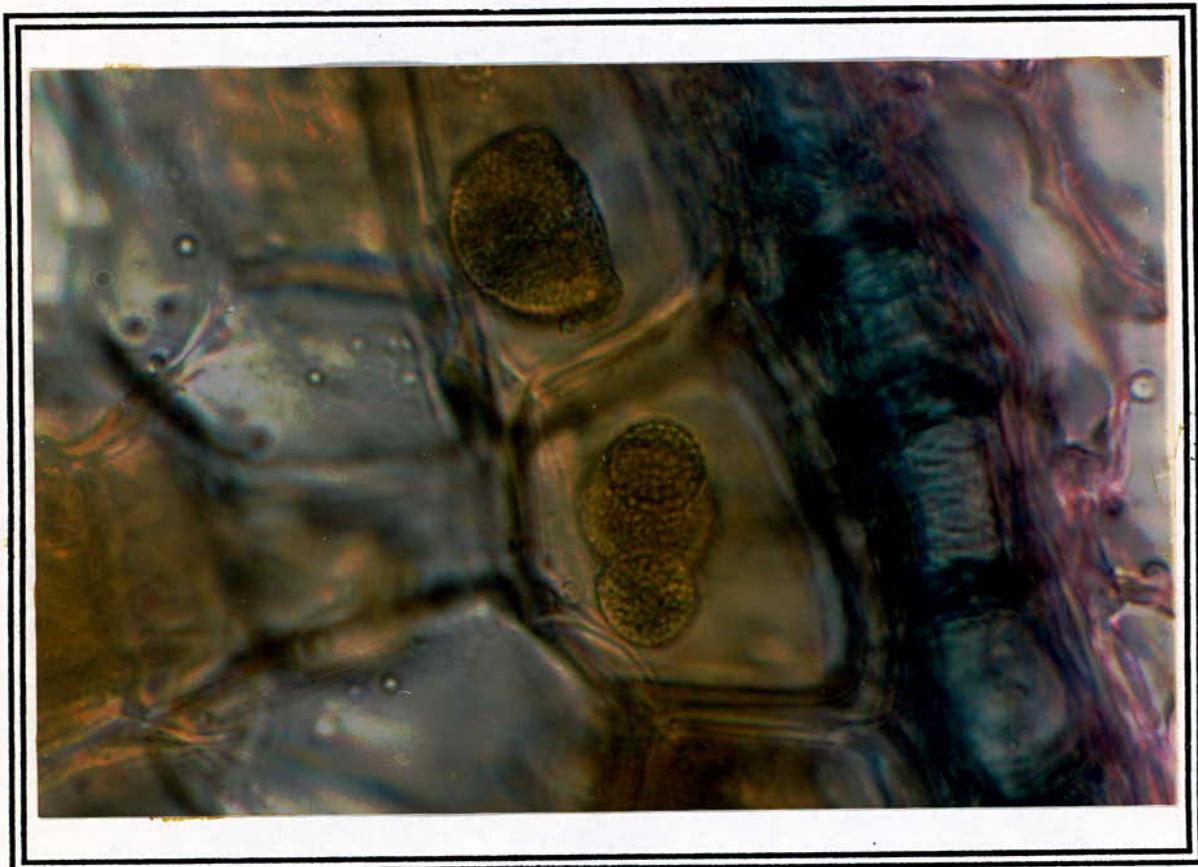


Figure -5- Vue détaillée de la coupe transversale dans le sens longitudinal. (calibre 100 x 3,5)

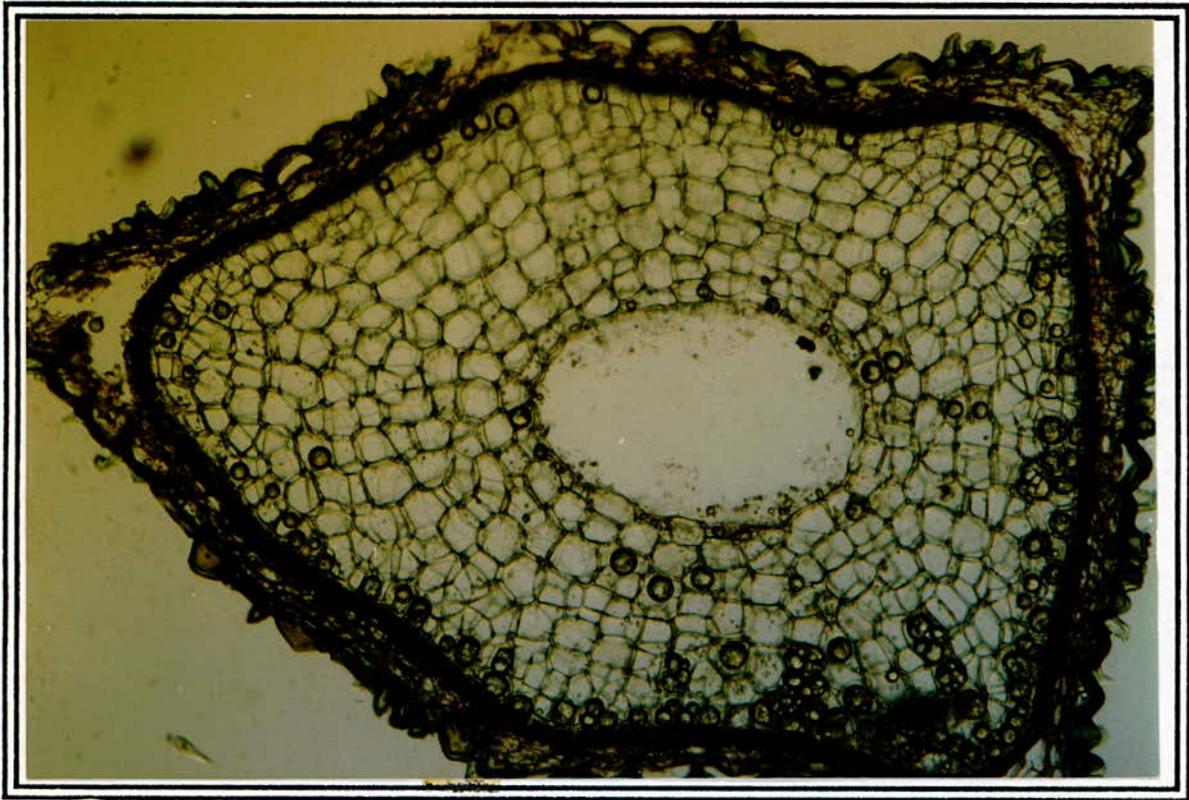


Figure -2- Vue générale de la coupe transversale dans le sens longitudinal pour un temps prolongé dans l'Hypochlorite de sodium, (calibre 6,3 x 3,2)

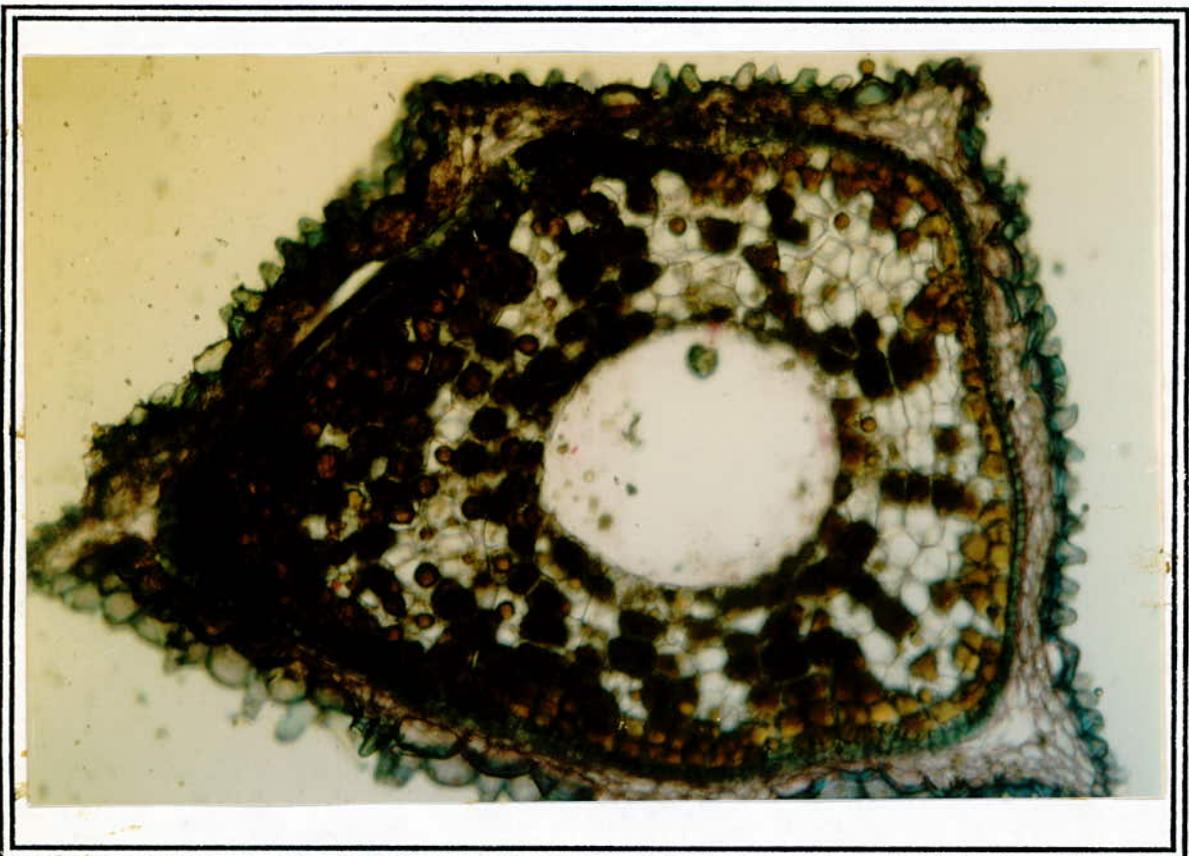


Figure -3- Vue générale de la coupe transversale dans le sens longitudinal pour un temps bref dans l'Hypochlorite de sodium. (calibre 6,3 x 3,2)

a- Tégument externe

Il est composé d'une seule assise de cellules mortes à parois épaisses lignifiées (colorées en vert-bleu), papilliformes, irrégulières, présentant à son extrémité une courbure concave. Le tégument est un ornement décoratif qui rappelle la forme des rides.

b- Tégument interne

Il est composé de trois assises de cellules à parois cellulósiques ayant une forme allongée et aplatie tangentiellement. Nous pensons que ce tégument a pour rôle d'assurer la régénération du tégument externe lorsqu'il s'altère, au moment de la formation de la graine.

c- Couche protectrice (l'endosta)

Constituée d'une seule assise de cellules à section rectangulaire, allongées dans le sens tangentiel, à parois transversales et latérales. Les parois latérales vers l'intérieur sont imprégnées de lignine et rappellent la forme de l'endoderme des monocotylédones. Les parois latérales vers le tégument interne ne sont pas imprégnées de lignine.

L'observation de parois épaisses nous laisse supposer que cette couche protège les réserves en huile et autres, en empêchant la pénétration de quelques micro-organismes qui possèdent des pectases et des cellulases ayant une action destructrice sur les parois.

d- L'albumen (figure 5)

C'est un tissu de cellules vivantes, limitées par des cloisons cellulósiques. C'est un parenchyme de réserve, riche en amidon et en huile.

On remarque au centre de la coupe, un « blanc ». Nous supposons qu'il correspond à un vide accumulant des produits sécrétés par le tissu de réserve de la graine, dont on ignore la nature et la composition réelles. Une étude approfondie mériterait d'être faite.

En conclusion, nous pouvons dire que la graine est à dépôt endogène.

I.3- UTILISATION A TRAVERS LES AGES

La *Nigella sativa L.* a une remontée historique très ancienne. En effet, elle fit partie des condiments observés sur les papyrus, les peintures murales et les sculptures de l'Egypte ancienne [9]. Elle fut aussi mentionnée par Hippocrate et dans la Bible [10].

Plusieurs savants musulmans s'intéressèrent à cette graine : Ibn Massa la recommanda contre la fièvre ; Ibn Sina contre les maux de tête, la paralysie faciale, la lèpre et les calculs rénaux ; Ahmed Ibn Ibrahim contre la chute de cheveux, les chancres et le tétanos ; Ibn El Bitar pour les femmes en couches, les problèmes de reins et la gale [5].

La graine de nigelle était employée pour aromatiser le vin et comme aromate de boulangerie. Elle était aussi utilisée en Europe, au moyen âge, afin de remplacer les épices trop coûteuses pour certaines bourses [9].

Il y a quelques années, on a séparé de l'huile essentielle un composé carbonylé, la nigellone, actif contre le bronchospasme provoqué par l'histamine [11].

De nos jours, la *Nigella sativa L.* est utilisée comme condiment et comme emménagogue, cholagogue, carminatif, vermifuge, diurétique et stimulant de la sécrétion du lait chez les nourrices. Elle a aussi un effet décontractant sur la musculature lisse [2]; [12] ; [13]. Il ne faut toutefois pas en abuser car, comme beaucoup d'espèces de ranunculacées, elle présente une nocivité plus ou moins accentuée [14].

I.4- TRAVAUX ANTERIEURS

Ustun et son équipe déterminèrent les caractéristiques ainsi que les constituants de l'extrait des graines de la *Nigella sativa L.* Les résultats de leurs expériences révélèrent que les constituants majoritaires étaient les acides linoléique et oléique. L'extrait contenait aussi une part appréciable d'acides gras saturés à chaîne normale, en particulier l'acide palmitique. Il a été aussi établi que la présence d'enzymes lipasiques dans la graine, provoquant une hydrolyse enzymatique à la température ordinaire, pourrait augmenter le taux d'acides libres de 40% et plus. Ce fait pourrait rendre l'huile plus facilement hydrolysable. Cette dernière verrait alors son application, en tant qu'huile siccatrice, dans le revêtement des surfaces. [15].

Menounos, Kostis et Gegiou s'intéressèrent aux stérols de l'huile obtenue par extraction à l'acétone. Ils isolèrent les stérols à l'état libre, les esters stéroliques, les glucosides stéroliques et les acétates de glucoside. Le stérol était représenté dans sa majorité par les glucosides stéroliques. Les esters stéroliques apparaissaient plus riches que les stérols à l'état libre en 4-méthylstérol et en alcools triterpéniques. Δ^7 stérols n'étaient présents que dans la fraction d'esters stéroliques qui étaient aussi riches en obfusilfoliol (Δ^8 -4 α -méthylstérol). Les acides insaturés se trouvaient en plus grande quantité dans les acides gras que dans les acétates de glucosides et les esters stéroliques [16].

D'autres chercheurs s'investirent dans l'isolation de quelques alcaloïdes. Citons l'équipe de Rahman qui isola et détermina la structure d'un alcaloïde auquel elle donna le nom de nigellicine (figure 6) [10]. La même équipe isola plus tard la nigellimine, un nouvel alcaloïde isoquinoline (1-méthyl-6,7-diméthoxy isoquinoline), se trouvant sous forme de traces dans les graines de la *Nigella sativa L.* (figure 7) [17].

Ansari et son équipe isolèrent une saponine de l'extrait éthanolique des graines de la *Nigella sativa L.* L'analyse chromatographique (CG/SM) révéla l'existence d'un acide triterpénoïque et de six sucres. La saponine fut identifiée comme étant 3-0-[B-D-xylopyranosyl-(1-3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1-2) α -L-arabinopyranosyl]-28-0-[α -L-rhamnopyranosyl-(1-4)- β -D-glucopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranosyl]-hederagenin (figure 8) [18].

Enfin, en Algérie, peu de chercheurs s'intéressèrent à cette matière végétale. Dans le domaine de l'agronomie, Mokeddem étudia les dates et les doses optimales de semis de la *Nigella sativa L.* en zone Mitidja sans irrigation [19].

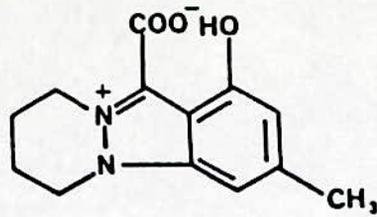


figure 6 - Structure de la nigellicine

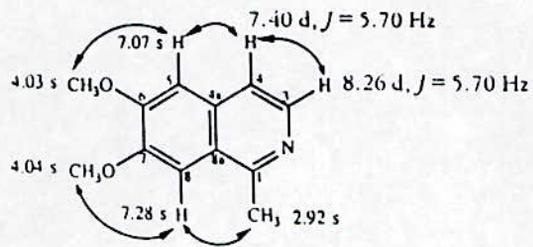


figure 7 - Structure de la nigellimine

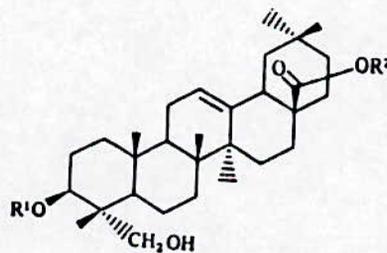


figure 8 - Structure de la saponine

où :

$R^1 = \beta$ - D - Xylp - (1 - 3) - α - L - Rhap - (1 - 2) - α - L - Arap - (1 -

$R^2 = \alpha$ - L - Rhap - (1 - 4) - β - D - G I C P - (1 - 6) - β - D - G I c p - (1 -

CHAPITRE II

EXTRACTION PAR

ENTRAINEMENT

A LA

VAPEUR D'EAU

PLAN DU CHAPITRE

	<u>Page</u>
II.1- TECHNOLOGIE D'EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU	16
II.2- PLANIFICATION DES EXPERIENCES	17
II.3- PROTOCOLE D'ETUDE EXPERIMENTALE	20
II.3.1- Appareillage	20
II.3.2- Mode opératoire	23
II.3.3- Essais préliminaires	23
II.3.3.1- Choix des paramètres expérimentaux	23
II.3.3.2- Choix du domaine de variation des paramètres expérimentaux	24
II.3.3.3- Influence de l'humidification des graines sur le rendement en HE	25
II.3.3.4- Influence du pelage et du broyage des graines sur le rendement en HE	26
II.3.4- Planification factorielle des expériences	28
II.3.4.1- Définition du domaine expérimental	28
II.3.4.2- Résultats et interprétations	29
a- Etude de la variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction	29
b- Etude de la variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps	34
c- Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le rendement en HE	39
d- Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse d'extraction	41
e- Estimation statistique des variations du débit du distillat	44
II.3.5- Influence du milieu de végétation sur le rendement en HE	45
II.4- CONCLUSION	45

II.1- TECHNOLOGIE D'EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

Utilisé depuis longtemps, ce procédé d'extraction n'est pas très onéreux et est facile à réaliser. Il consiste en un entraînement azéotropique des composants de l'huile essentielle par la vapeur d'eau, puis condensation du mélange des vapeurs miscibles grâce à un réfrigérant, suivi d'une opération de décantation des liquides non miscibles [7].

Il est utilisé pour un grand nombre de plantes, en général celles dont les essences ne sont pas sensiblement altérées par l'eau à 100 °C [20].

La non-uniformité de la répartition des dépôts d'huiles essentielles dans le végétal complique le processus de transfert de matière lors de cette technique. En effet, ce processus s'effectue en deux étapes:

- Hydrodiffusion de l'huile de son site jusqu'à la surface du végétal,
- Distillation.

L'entraînement à la vapeur d'eau est plus rapide pour les végétaux à dépôts exogènes, permettant ainsi l'obtention d'une plus grande quantité d'huile dès le début de l'opération [21].

Appelé aussi codistillation avec la vapeur d'eau, l'entraînement à la vapeur d'eau peut être pratiqué à pression atmosphérique, dans des systèmes continus ou discontinus, en dépression ou en surpression. Un système intéressant pour les épices combine le broyage du végétal et l'entraînement à la vapeur. Depuis peu, on utilise une technique appelée hydrodiffusion où le flux de vapeur est per descendum [7].

L'entraînement à la vapeur d'eau comprend trois groupes de techniques [22]:

1. L'hydrodistillation : c'est le système primitif à feu nu, où le végétal est en contact direct avec l'eau bouillante. Ce système est encore utilisé dans certains pays où la production d'huiles essentielles est à bas prix.
2. La distillation à la vapeur d'eau saturée : le végétal est supporté dans un alambic au moyen d'une plaque perforée située à une certaine distance au-dessus du fond rempli d'eau. Le végétal est ainsi en contact avec la vapeur d'eau saturée mais pas avec l'eau bouillante.

d'eau. Le végétal est ainsi en contact avec la vapeur d'eau saturée mais pas avec l'eau bouillante.

3. La distillation à la vapeur d'eau directe saturée ou surchauffée: elle s'effectue généralement à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. La vapeur, provenant d'une chaudière externe, est introduite au-dessous de la charge végétale (ou au-dessus dans l'hydrodiffusion) contenue dans l'alambic. Cette technique est la plus utilisée actuellement ; elle évite le contact prolongé du végétal avec l'eau en ébullition et la formation de certains artefacts.

II.2- PLANIFICATION DES EXPERIENCES

L'un des objectifs de l'ingénieur en Génie Chimique est la conception et l'optimisation de procédés dans lesquels interviennent des processus physico-chimiques. Cette optimisation consiste à trouver l'extremum d'une fonction exprimant un critère d'évaluation donné (coût, rendement, ...).

L'optimisation d'un procédé industriel peut se faire à travers la modélisation de son fonctionnement. Il existe trois types de modèles, à savoir:

1. Le modèle mathématique qui se présente sous forme d'un ensemble d'équations mathématiques,
2. Le modèle homologique où les variables sont les mêmes que celles du processus,
3. Le modèle analogique où il y a transposition des variables.

Le modèle mathématique est le plus utilisé, en raison de son caractère général et de son aptitude à prévoir l'évolution du système. Comme pour tout modèle, il est nécessaire d'avoir un nombre bien déterminé de résultats expérimentaux dont il faudra connaître la précision et la localisation.

Lorsqu'on dispose d'un nombre insuffisant de résultats expérimentaux, on a recours aux plans d'expériences où il est question d'imaginer l'expérimentation;

Le plan d'expériences a l'avantage de permettre l'élaboration d'un modèle mathématique moyennant un minimum d'essais. [23].

Pour planifier une expérience de façon optimale, il faut:

- Définir un critère d'optimalité (grandeur scalaire) relié au but poursuivi,
- Prendre en compte toutes les contraintes venant limiter les expériences réalisables,
- Optimiser le critère choisi par rapport aux variables disponibles à l'expérimentateur.

L'expérience doit être bien conçue, car le cas contraire pourrait rendre vaine toute tentative d'interprétation des données recueillies sur le système étudié. En outre, il faut garder un oeil critique sur ces données; une estimation des incertitudes s'impose alors [24].

Il existe plusieurs types de plans d'expériences, le plus général étant le plan factoriel 2^k [23]. Ce dernier permet aussi d'étudier les effets conjugués des paramètres sur les critères d'évaluation [25].

Principes de calcul du plan factoriel 2^k [26]

Dans le plan factoriel 2^k , les expériences sont conduites sur deux niveaux, un niveau supérieur et un niveau inférieur. Au cours de chaque expérience, il est possible de combiner entre k variables.

Soient Z_1, Z_2, \dots, Z_k les k variables. Pour simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, on définit un nouveau système de coordonnées, soit:

$$Z_j^0 = (Z_j^{\max} + Z_j^{\min})/2 \quad \forall j = 1, k$$

$$\Delta Z_j^0 = (Z_j^{\max} - Z_j^{\min})/2 \quad \forall j = 1, k$$

Z_j^{\max} étant le niveau supérieur, et Z_j^{\min} le niveau inférieur.

$(Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0)$ est le centre du plan au niveau fondamental

ΔZ_j^0 est la limite ou l'intervalle de variation suivant l'axe des Z_j .

On passe ensuite à un système sans dimension de coordonnées x_1, x_2, \dots, x_k en utilisant la formule suivante:

$$x_j = (Z_j - Z_j^0) / \Delta Z_j \quad \forall j = 1, k$$

Dans le nouveau système, le niveau supérieur a pour valeur +1, le niveau inférieur -1, et les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées. Ceci peut être interprété géométriquement par un cube.

Pour des raisons de simplification, le modèle peut être considéré comme une fonction de degré 1, et le critère d'optimalité peut s'écrire:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_k x_k + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + \dots + a_{1k} x_1 x_k + a_{23} x_2 x_3 + \dots + a_{2k} x_2 x_k + \dots + a_{123} x_1 x_2 x_3 + \dots + a_{12\dots k} x_1 x_2 \dots x_k$$

Avec:

a_1, a_2, \dots, a_k : effets d'interaction simple,

$a_{12}, a_{13}, a_{23}, \dots$: effets d'interaction double,

a_{123}, \dots : effets d'interaction triple.

Les coordonnées de planification 2^k peuvent être écrites suivant une matrice dont les propriétés sont telles que les effets simples et les effets d'interaction peuvent être calculés à partir des formules suivantes:

$$a_j = (\sum_{i=1, N} x_{ij} \cdot y_j) / N \quad \forall j = 1 \text{ à } k$$

$$a_{jl} = (\sum_{i=1, N} x_{ij} \cdot x_{li} \cdot y_j) / N \quad \forall j = 1 \text{ à } k ; l = 2 \text{ à } k$$

où N est le nombre d'essais effectués.

II.3- PROTOCOLE D'ETUDE EXPERIMENTALE

II.3.1- APPAREILLAGE

L'appareil d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau est constitué (voir figure 9) :

- d'une chaudière destinée à produire de la vapeur sèche en régime permanent,
- d'un alambic contenant la matière végétale,
- d'un condenseur des vapeurs provenant de l'alambic.

II.3.1.1- La chaudière

La chaudière a été réalisée au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger [27]. Sa tôle est en acier inoxydable, résistant à la corrosion, de désignation AFNOR Z 12 25/20.

Le corps de la chaudière est un cylindre de 1000 mm de longueur, de 400 mm de diamètre intérieur et de 404 mm de diamètre extérieur. Il comporte :

- à sa partie supérieure, une conduite de vapeur, en acier doux, ayant la forme de la lettre "L", dont les dimensions sont :
 - Diamètre intérieur : 60 mm
 - Diamètre extérieur : 64 mm
 - Hauteur : 580 mm
 - Largeur : 730 mm
- à sa partie inférieure, une conduite en acier doux pour l'alimentation en eau et un robinet pour la vidange.

La chaudière est équipée des accessoires suivants :

- A sa partie supérieure
 - Un manomètre,
 - Une soupape de sécurité,
 - Un thermomètre.

- Sur le côté latéral

- Un indicateur de niveau d'eau.

Lors de la remise en marche de la génératrice de vapeur, nous y avons apporté quelques modifications: nous avons remplacé le système de chauffage électrique à résistances par un système de chauffe au gaz de ville. Nous avons également soudé la base du cylindre avec une nouvelle tôle en acier inoxydable.

II.3.1.2- L'alambic

L'alambic est un cylindre en cuivre ayant les dimensions suivantes :

Diamètre : 235 mm

Hauteur : 270 mm.

Cet alambic est surmonté d'un chapiteau; la jonction se fait grâce à des écrous. Le chapiteau est prolongé, à sa partie supérieure, par un col de cygne relié au condenseur à l'aide d'un tube.

La cucurbite est munie à sa partie inférieure de deux robinets : l'un pour l'introduction de la vapeur d'eau, l'autre pour l'évacuation des eaux de condensation.

II.3.1.3- Le condenseur

Le condenseur est un cylindre à double paroi de 120 mm de diamètre et 530 mm de hauteur. La paroi interne est reliée par sa partie supérieure au col de cygne; sa partie inférieure se termine par un robinet par lequel le distillat est récupéré. La paroi externe est munie de deux ouvertures à ses extrémités qui assurent la circulation de l'eau de réfrigération.

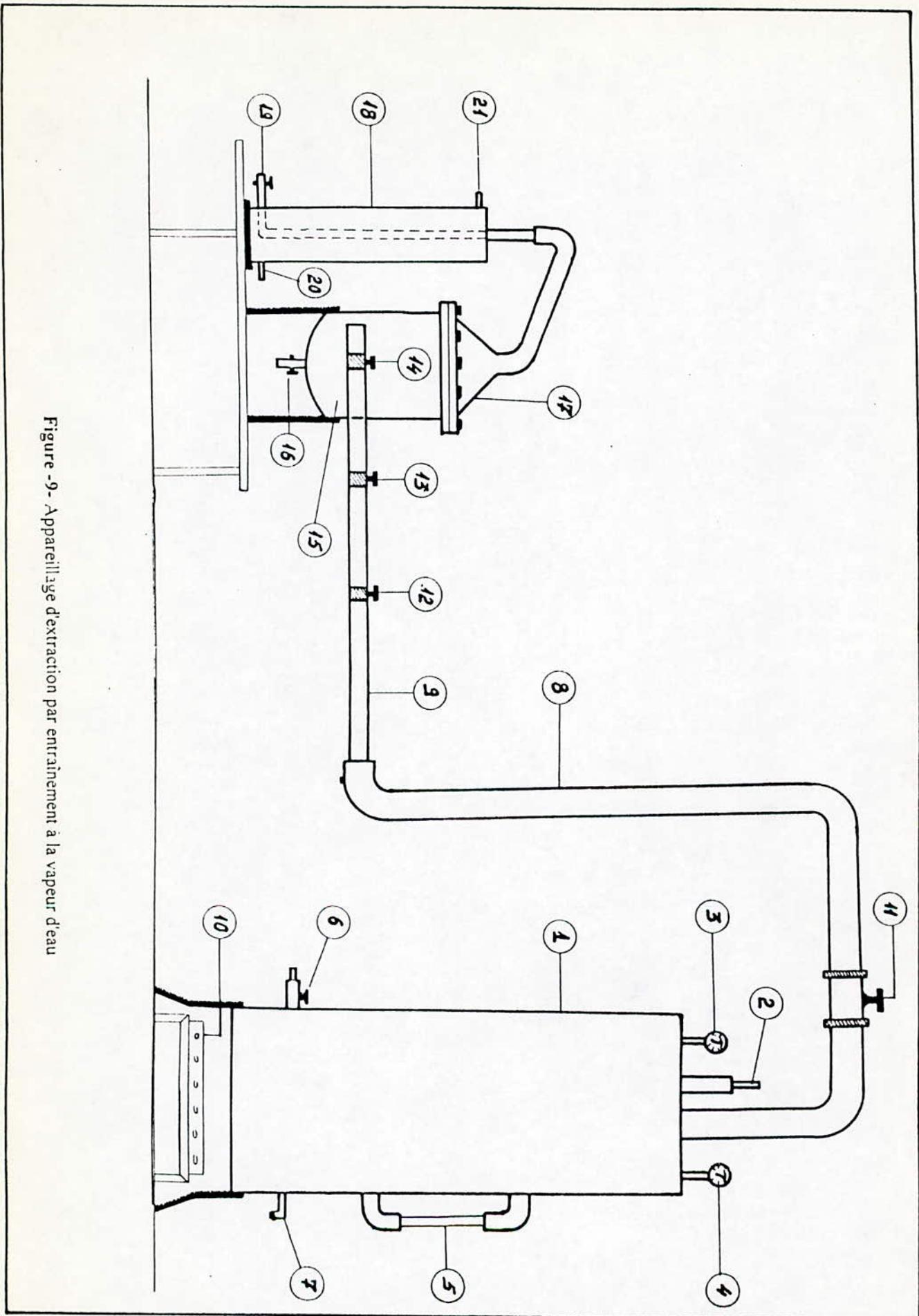


Figure -9- Appareillage d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau

LEGENDES

- 1 Chaudière
- 2 Soupape de sécurité
- 3 Thermomètre
- 4 Manomètre
- 5 Indicateur de niveau
- 6 Robinet d'alimentation en eau
- 7 Vanne de vidange
- 8 Conduite gainnée
- 9 Conduite de vapeur
- 10 Brûleur
- 11 Valve
- 12, 13 ,14 Vannes
- 15 Cucurbite
- 16 Robinet d'evacuation des eaux de condensation
- 17 Col de cygne
- 18 Condenseur
- 19 Robinet de récupération du distillat
- 20 Entrée d'eau
- 21 Sortie d'eau

II.3.2- MODE OPERATOIRE

Nous avons procédé à l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'HE contenue dans les graines de la *Nigella sativa L.* provenant de la région de Biskra. La durée d'extraction était de 5 heures.

Les graines sont déposées sur un tamis (ou deux) tout en évitant leur tassement. Le tamis est ensuite introduit dans l'alambic. Afin d'éviter tout contact entre les eaux de condensation et le tamis, ce dernier est surélevé par un support en cuivre. Pour faire en sorte que la vapeur d'eau passe uniquement sous le tamis, le vide entre celui-ci et la paroi du support est comblé par un caoutchouc surplanté d'un anneau en cuivre.

Après avoir soigneusement fermé l'alambic (pour assurer l'étanchéité), la vapeur d'eau est envoyée. Celle-ci traverse les graines, entraînant avec elle les constituants volatils. Le mélange de vapeurs miscibles passe dans le condenseur où il est condensé. Le distillat est ensuite récupéré dans des bouteilles propres en verre. Le débit de l'eau de réfrigération est réglé de manière à ce que la température du distillat ne dépasse pas 25°C, ce qui nécessite un rajout intermittent de glace.

L'HE est enfin séparée du distillat par une extraction liquide - liquide au moyen de l'éther éthylique rectifié à l'aide d'ampoules à décanter préalablement lavées. Ce solvant s'évapore à la température ambiante. Les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont évacuées toutes les 5 minutes.

II.3.3- ESSAIS PRELIMINAIRES

II.3.3.1- Choix des paramètres expérimentaux

- Le rendement en HE étant directement lié à la masse de la matière végétale, nous avons fixé cette dernière comme premier paramètre.
- L'extraction se faisant à la vapeur d'eau, le débit de ce vecteur influe sur le débit du distillat. Nous avons donc retenu comme deuxième paramètre le débit du distillat.
- Au cours d'une simulation du procédé d'extraction à l'échelle laboratoire, nous avons observé un phénomène de colmatage. Nous avons alors jugé intéressant d'étudier l'influence de la répartition de la matière végétale dans l'alambic sur le rendement.

II.3.3.2- Choix du domaine de variation des paramètres expérimentaux

a- Le nombre de plateaux (ou tamis)

Le nombre de plateaux a été fixé à un et deux. Ne disposant pas d'autres tamis identiques (ayant les mêmes caractéristiques), il ne nous a pas été possible d'en utiliser un plus grand nombre. Les tamis avaient les caractéristiques suivantes:

- Nature : cuivre
- Module : 23
- Norme : NF X11-501
- Ouverture : 0,16 mm
- Diamètre : 200 mm

b- La masse

La masse minimale a été fixée à 100 g. En effet, la répartition de cette masse sur deux plateaux correspondait au minimum de graines ne donnant pas lieu à des vides sur la surface du tamis.

La masse maximale a été fixée à 300 g, le tamis ne pouvant pas contenir une masse supérieure.

Les quantités de matière végétale par unité de surface de tamis étaient de $0,32 \text{ g/cm}^2$ pour la masse minimale, et de $0,95 \text{ g/cm}^2$ pour la masse maximale, réparties uniformément sur l'ensemble de la surface du tamis.

c- Le débit du distillat

A un débit inférieur à 14 ml/mn et pour une masse de 300 g, nous n'obtenions pas d'HE. Nous avons aussi remarqué qu'au-delà de 72 ml/mn, et pour une masse de 100 g, il nous était difficile de maintenir la température du distillat à une valeur inférieure à 25°C. Une étude statistique du débit nous a permis de déterminer ses valeurs extrêmes (voir paragraphe II.3.4.2 plus loin). Il s'agit de 15 ml/mn pour le débit minimal, et de 70 ml/mn

pour le débit maximal. Cette étude statistique consiste à calculer la moyenne du débit D_{moy} , la variance expérimentale s^2 et le coefficient de variation empirique v , à partir des relations suivantes [28] :

$$D_{\text{moy}} = (\sum_{i=1, N} D_i) / N$$

$$s^2 = (\sum_{i=1, N} (D_i - D_{\text{moy}})^2) / N$$

$$v = s / D_{\text{moy}}$$

où N est le nombre d'essais

II.3.3.3- Influence de l'humidification des graines sur le rendement en HE

Afin d'étudier l'influence de l'humidification des graines, nous avons effectué des essais sur quatre échantillons de 300 g chacun, répartis sur un tamis, avec un débit de distillat de 70ml/mn.

- Le premier échantillon n'était pas humidifié (A)
- Le deuxième échantillon a été humidifié pendant 12h (B)
- Le troisième échantillon a été humidifié pendant 24 heures (C).
- Le quatrième échantillon a été humidifié pendant une semaine (D).

L'humidification a été faite dans 500 ml d'eau de robinet à température ambiante.

Les résultats obtenus, en termes de rendement, sont présentés dans le tableau 1. Rappelons que le rendement (R_{HE}) est défini comme suit :

$$R_{\text{HE}} (\%) = 100 \cdot m_{\text{HE}} / m_{\text{veg}}$$

où : m_{HE} désigne la masse (en grammes) de l'huile essentielle extraite, et m_{veg} représente celle de la matière végétale.

Tableau -1- Influence de l'humidification des graines sur le rendement en HE

R _{HE} (%).10 ²	Temps (mn)	15	30	60	90	120	180	240	300
	Echantillon								
	A	0,01	0,06	0,12	0,34	0,44	0,68	0,74	0,82
	B	0,02	0,15	0,33	0,52	0,70	0,87	0,93	1,15
	C	0,29	0,57	0,70	0,76	0,89	1,07	1,26	1,46
	D	1,03	2,41	3,91	5,41	5,88	7,07	7,93	8,81

Nous constatons que le rendement en HE augmente en fonction de la durée d'humidification .

Nous remarquons aussi une nette amélioration du rendement pour des graines humidifiées pendant une semaine. Cependant, lors de la manipulation, le produit obtenu dégagait une odeur nauséabonde. Nous avons alors soupçonné la formation de bactéries venant altérer la qualité et la composition des HE.

II.3.3.4- Influence du pelage et du broyage des graines sur le rendement en HE

Nous avons effectué l'extraction pour chaque essai dans les conditions suivantes :

Masse : 100 g

Débit du distillat : 70 ml/mn

Nombre de plateaux : 2

Chaque échantillon a été préalablement humidifié dans 250 ml d'eau, pendant 24 heures:

- Le premier échantillon a été pelé. Pour ce faire, nous avons utilisé un arbre rotatif muni à son extrémité d'une hélice. Cette opération était in-situ, c-à-d qu'elle a été menée à l'intérieur de l'alambic.

- Le deuxième échantillon a été broyé dans un appareil électroménager. Afin de piéger les constituants volatils, le broyage a été effectué dans de l'eau. Après filtration, l'eau a été introduite dans la chaudière.

Nous avons calculé les rendements en HE de ces deux échantillons que nous avons comparés à celui des graines entières. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 2- Influence du pelage des graines sur le rendement en HE

Tableau 2- Influence du pelage des graines sur le rendement en HE

R _{HE} (%)	Temps (mn)	15	30	60	90	120	180	240	300
	Echantillon								
	Graines pelées	0,0300	0,0470	0,0792	0,0928	0,1600	0,1880	0,2210	0,2536
	Graines entières	0,1200	0,5300	0,5400	0,5600	0,5700	0,5800	0,6900	0,7000
	Différence	75,00	91,13	85,33	83,43	71,93	67,60	67,97	63,77

où différence = $(R_{HE} \text{ graines entières} - R_{HE} \text{ graines traitées}^*)/R_{HE} \text{ graines entières}$

(*) traitées = broyées ou pelées

Tableau 3- Influence du broyage des graines sur le rendement en HE

R _{HE} (%)	Temps (mn)	15	30	60	90	120	180	240	300
	Echantillon								
	Graines broyées	0,0044	0,0121	0,0146	0,0206	0,0268	0,0553	0,0798	0,0941
	Graines entières	0,1200	0,5300	0,5400	0,5600	0,5700	0,5800	0,6900	0,7000
	Différence	96,33	97,72	97,30	96,32	95,30	90,47	88,44	86,56

Nous remarquons que les rendements en HE des graines pelées et broyées sont nettement inférieurs à celui des graines entières. Nous pensons qu'au cours de l'opération de pelage, une grande partie des HE s'est volatilisée. En ce qui concerne les graines broyées, nous supposons que ces dernières présentaient un phénomène de colmatage au cours de l'extraction. En effet, en ouvrant l'alambic en fin d'opération, nous avons remarqué que les graines formaient un gâteau.

Dans tous les essais qui suivent, les graines sont entières et humidifiées pendant 24 heures.

II.3.4- PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES

II.3.4.1- Définition du domaine expérimental

Les essais préliminaires nous ont permis de déterminer notre domaine d'expérimentation. Les niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres étudiés sont donnés dans le tableau 4.

Tableau -4- Niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres étudiés

Paramètres	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Masse (g)	100	300
Débit du distillat (ml/mn)	15	70
Nombre de plateaux	1	2

Afin de passer au système de coordonnées sans dimension, nous avons effectué les calculs suivants :

$$\begin{aligned} X_1 &= (Z_1 - Z_1^0) / \Delta Z_1 && \text{(Masse)} \\ X_2 &= (Z_2 - Z_2^0) / \Delta Z_2 && \text{(Débit du distillat)} \\ X_3 &= (Z_3 - Z_3^0) / \Delta Z_3 && \text{(Nombre de plateaux)} \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} Z_1^0 &= (Z_1^{\max} + Z_1^{\min}) / 2 = (300 + 100) / 2 = 200 \text{ g} \\ Z_2^0 &= (Z_2^{\max} + Z_2^{\min}) / 2 = (70 + 15) / 2 = 42,5 \text{ ml/mn} \\ Z_3^0 &= (Z_3^{\max} + Z_3^{\min}) / 2 = (2 + 1) / 2 = 1,5 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta Z_1 &= (Z_1^{\max} - Z_1^{\min}) / 2 = (300 - 100) / 2 = 100 \text{ g} \\ \Delta Z_2 &= (Z_2^{\max} - Z_2^{\min}) / 2 = (70 - 15) / 2 = 27,5 \text{ ml/mn} \\ \Delta Z_3 &= (Z_3^{\max} - Z_3^{\min}) / 2 = (2 - 1) / 2 = 0,5 \end{aligned}$$

Le système de coordonnées sans dimension correspond à un cube centré à l'origine (O, O,..., O) et dont les huit sommets sont les huit points expérimentaux de coordonnées suivantes (voir figure 10) :

$(-1,-1,-1)$; $(+1,-1,-1)$; $(-1,+1,-1)$; $(+1,+1,-1)$;
 $(-1,-1,+1)$; $(+1,-1,+1)$; $(-1,+1,+1)$; $(+1,+1,+1)$

Les conditions opératoires des huit expériences effectuées sont indiquées dans le tableau 5.

Tableau -5- Conditions opératoires de la planification factorielle des expériences

EXPERIENCE	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁	X ₂	X ₃
I	100	15	1	-1	-1	-1
II	300	15	1	+1	-1	-1
III	100	70	1	-1	+1	-1
IV	300	70	1	+1	+1	-1
V	100	15	2	-1	-1	+1
VI	300	15	2	+1	-1	+1
VII	100	70	2	-1	+1	+1
VIII	300	70	2	+1	+1	+1

II.3.4.2- Résultats et interprétation

a- Etude de la variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction

La variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction est présentée dans le tableau 6. Elle est représentée graphiquement sur les graphes 1 et 2. Les graphes 3 à 8 sont donnés en annexes II.1 à II.6

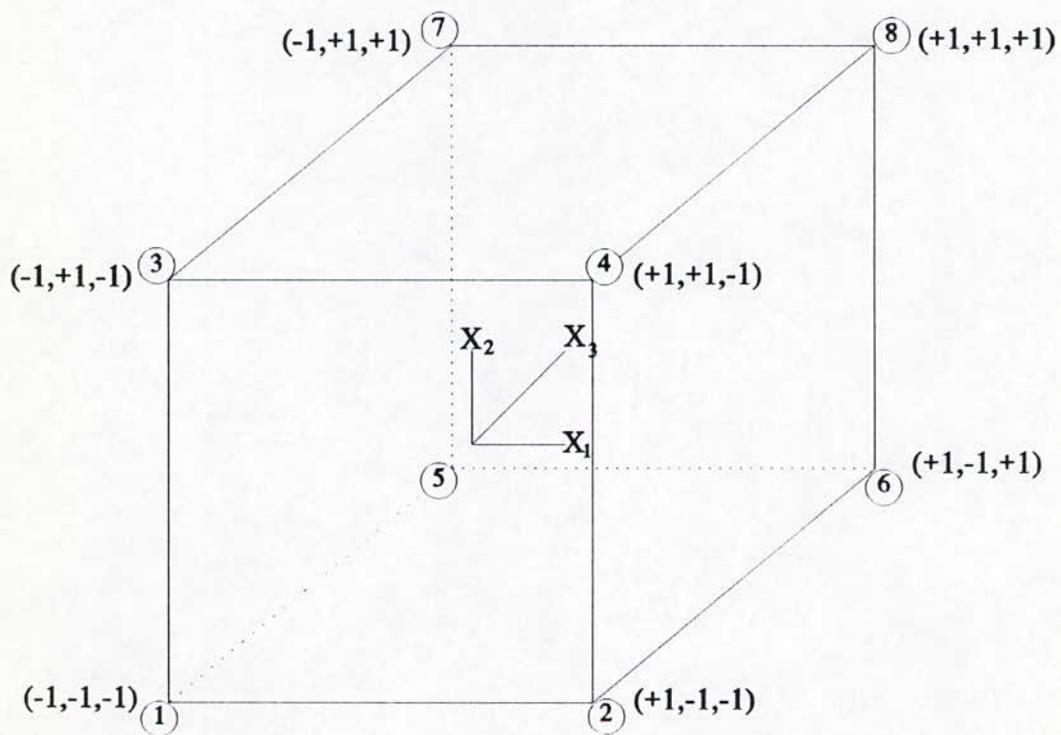


Figure 10 : Représentation du domaine expérimental

TABLEAU 6 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction

R _{HE} (%)	Temps (mn)								
	Expériences	15	30	60	90	120	180	240	300
	I	0,0650	0,1500	0,2100	0,3100	0,4300	0,5400	0,5700	0,6700
	II	0,0250	0,0300	0,0410	0,0720	0,1300	0,1500	0,2000	0,2200
	III	0,0011	0,0013	0,0036	0,0095	0,0135	0,0146	0,0213	0,0262
	IV	0,0029	0,0057	0,0070	0,0076	0,0089	0,0107	0,0126	0,0146
	V	0,0002	0,0114	0,0275	0,0338	0,0346	0,0404	0,0534	0,0629
	VI	0,0017	0,0028	0,0034	0,0040	0,0153	0,0158	0,0169	0,0178
	VII	0,1200	0,5300	0,5400	0,5600	0,5700	0,5800	0,6900	0,7000
	VIII	0,0001	0,0350	0,0384	0,1120	0,1343	0,2763	0,2770	0,2779

Un premier examen des résultats issus de nos expériences montre que les meilleurs rendements sont obtenus lors du traitement d'une faible masse.

Nous remarquons, dans tous les cas, que la masse a un effet négatif sur le rendement, alors que le débit du distillat et la répartition de la masse interagissent. En effet, pour une matière végétale non répartie (un plateau), nous remarquons que de meilleurs rendements sont obtenus pour de faibles valeurs de débit, alors que pour une matière végétale répartie (deux plateaux), les meilleurs rendements sont obtenus pour des débits relativement élevés. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'utilisation d'un fort débit sur une matière végétale non répartie donnerait lieu à des chemins préférentiels, alors que le passage d'un faible débit à travers celle-ci serait moins rapide, permettant ainsi un contact prolongé entre la vapeur et les graines ; de ce fait, une plus grande quantité d'HE serait entraînée.

En ce qui concerne la matière végétale répartie, un faible débit rencontrerait une résistance au transfert de matière au niveau du premier plateau, puis au deuxième plateau, ce qui pourrait favoriser la condensation de la vapeur et diminuerait, par conséquent, l'entraînement des HE.

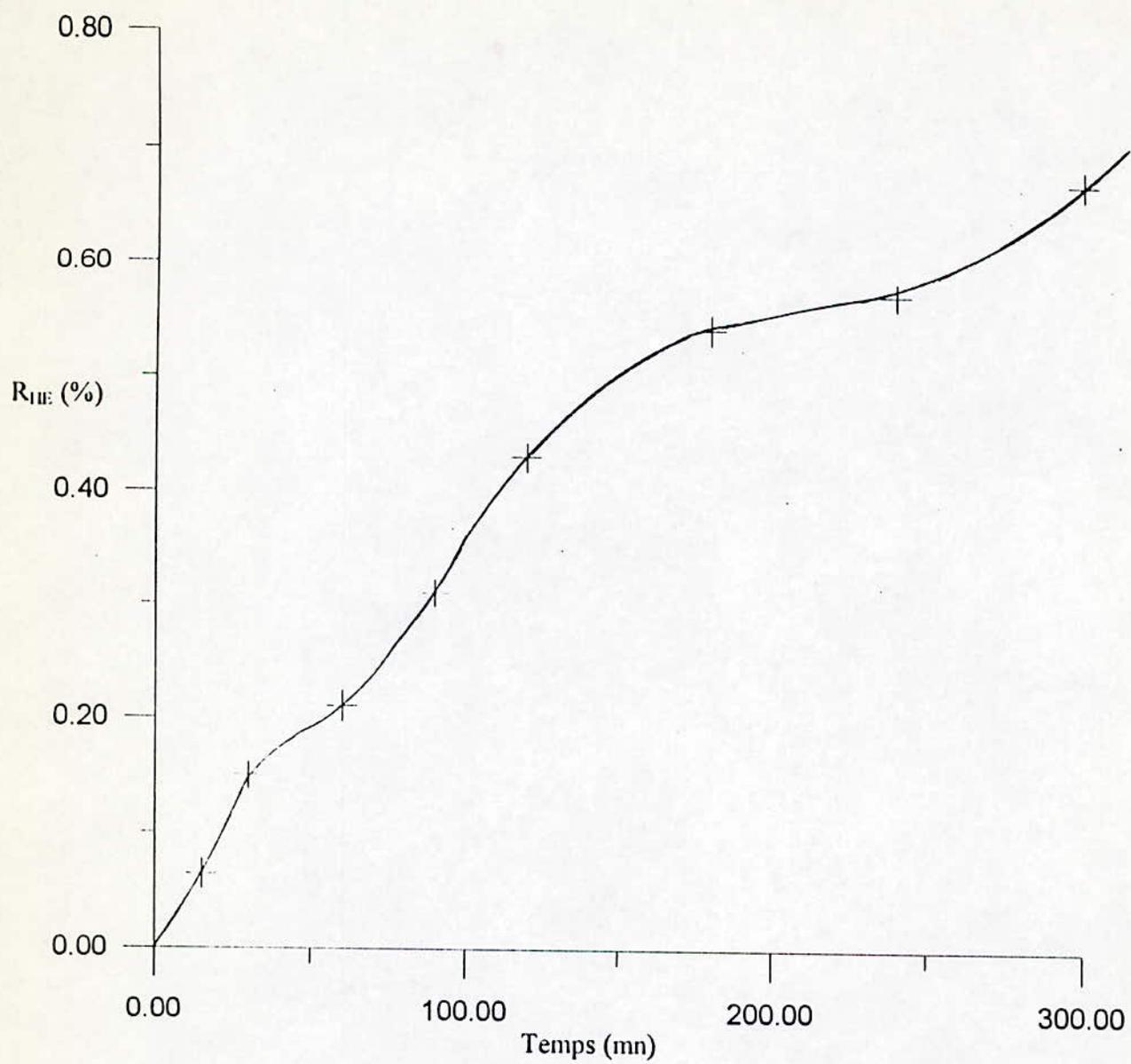
L'utilisation d'un fort débit passerait par les mêmes étapes, mais cette quantité de vapeur relativement importante permettrait l'entraînement d'une plus grande quantité d'HE.

espèces chimiques différentes et successivement entraînaibles, soit des HE contenues dans des sites différents, soit encore l'association des deux cas simultanément.

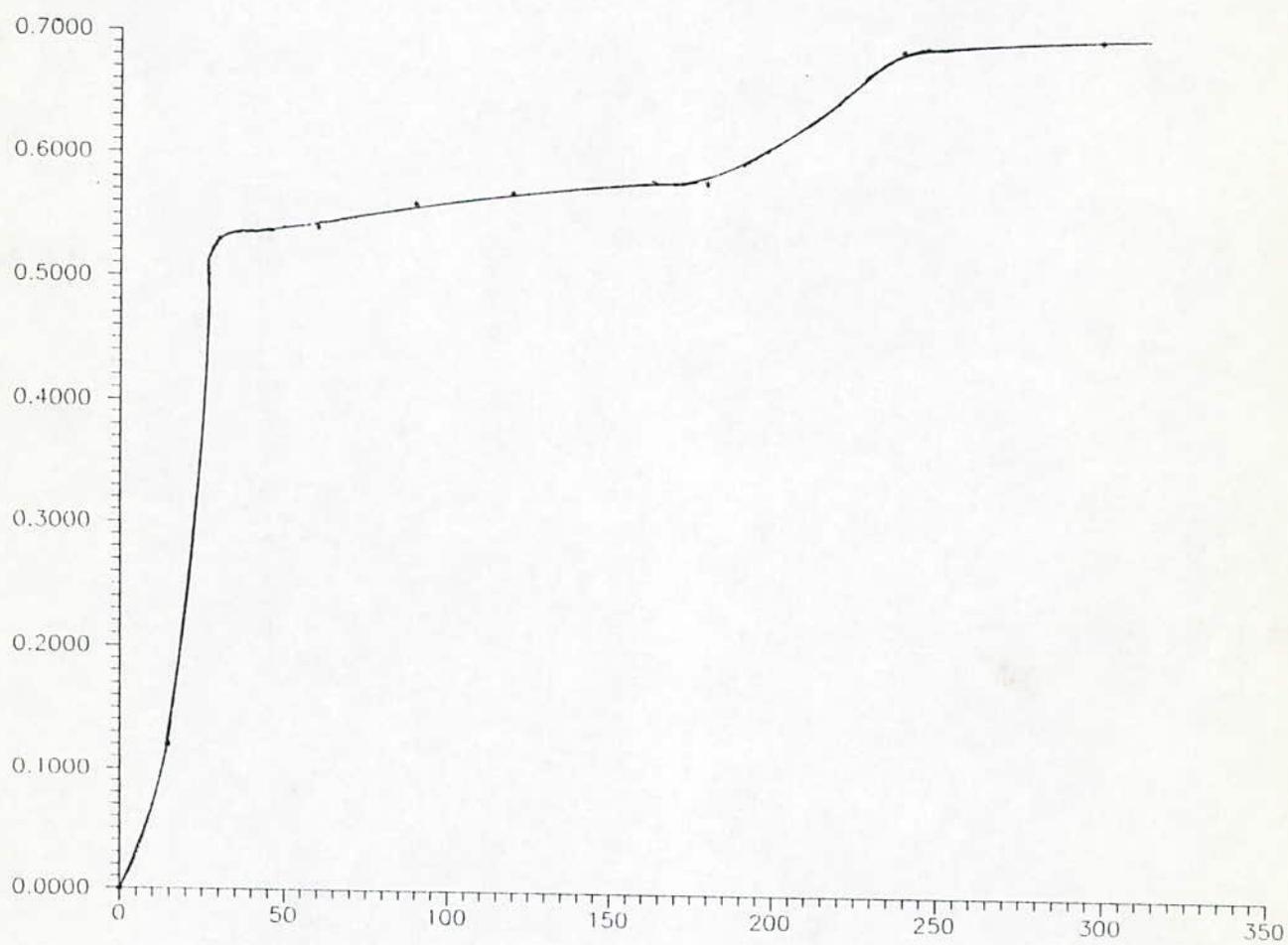
La vérification de ces hypothèses pourra se faire grâce à l'analyse chromatographique des échantillons au cours de cette étude cinétique. Nous constatons aussi que le palier final est atteint dans les cas de l'utilisation d'un fort débit et d'une répartition sur deux plateaux, que ce soit pour une faible masse ou une masse élevée, ce qui nous laisserait supposer que, dans ces conditions, l'extraction est totale, et sa durée réduite.

Enfin, dans certains cas et en début d'extraction, la courbe cinétique est pratiquement asymptotique à l'axe des temps (phénomène très prononcé dans le cas des graphes V et VIII). Ce comportement nous laisserait penser que, dans ces conditions, le régime permanent, voire l'extraction proprement dite, ne s'établit que dix minutes environ après le début du passage de la vapeur. Ce phénomène pourrait être la cause du non-équilibre thermique durant les premières minutes de l'opération.

Notons que ce phénomène est observé sur les autres graphes, mais d'une manière moins prononcée.



Graphe 1: Variation du rendement en huile essentielle en fonction du temps d'extraction (expérience I).



Grphe-2- Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction
(expérience VII)

b- Etude de la variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction

A partir des courbes $R_{HE} = f(t)$, nous avons calculé les vitesses instantanées d'extraction. Les tableaux (7 à 14) indiquent la variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction.

Ces résultats sont représentés graphiquement sur les graphes 9 et 10. Les graphes 11 à 16 sont donnés en annexes II.7 à II.12.

**TABLEAU 7 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience I)**

t (mn)	0	8	15	30	60	90	120	180	192	193	203	205	240	300
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	12,00	44,00	71,00	30,00	27,00	47,00	26,00	8,08	3,64	0,04	0,02	3,55	11,00	24,00

**TABLEAU 8 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience II)**

t (mn)	0	8	15	30	43	60	75	83	90	103
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	10,26	17,30	6,40	2,16	3,66	4,53	7,00	8,75	9,66	16,00

t (mn)	120	138	150	180	200	233	240	270	300
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	11,30	4,55	2,77	3,09	6,80	13,80	4,46	4,20	1,69

**TABLEAU 9 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience III)**

t (mn)	0	15	20	28	30	45	60	90	97	120
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	0,63	0,33	0,11	0,18	0,30	0,83	1,41	2,31	1,37	0,81

t (mn)	142	150	180	182	212	240	300
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	0,22	0,11	0,04	0,62	1,17	1,10	0,69

**TABLEAU 10 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience IV)**

t (mn)	0	15	30	45	60	85	90	108	120
$V_E \cdot 10^6$ (mn⁻¹)	2,56	1,93	1,27	0,24	0,24	0,20	0,39	0,32	0,37

t (mn)	150	172	180	183	200	240	300
$V_E \cdot 10^6$ (mn⁻¹)	0,53	0,53	0,53	0,40	0,30	0,30	0,30

**TABLEAU 11 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience V)**

t (mn)	0	8	12	15	17	30	60	90	120
$V_E \cdot 10^6$ (mn⁻¹)	0,32	0,93	2,11	2,71	4,29	8,73	4,14	1,20	0,12

t (mn)	132	142	180	240	267	300
$V_E \cdot 10^6$ (mn⁻¹)	0,09	0,86	2,13	3,04	2,82	3,33

**TABLEAU 12 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience VI)**

t (mn)	0	15	30	60	90	93	95	100	108	120
$V_E \cdot 10^6$ (mn⁻¹)	1,65	0,93	0,36	0,02	0,54	4,40	3,20	2,70	0,96	0,13

t (mn)	142	180	208	240	267	300
$V_E \cdot 10^6$ (mn⁻¹)	0,12	0,08	0,13	0,18	0,19	0,22

**TABLEAU 13 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience VII)**

t (mn)	0	15	20	28	30	32	40	60	72	90	120
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	36,00	133,30	660,00	143,90	17,00	30,00	9,70	2,69	2,37	2,62	3,00

t (mn)	123	158	180	195	208	230	240	275	300
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	2,40	4,56	6,99	750,00	15,00	29,60	14,60	1,50	1,50

**TABLEAU 14 - Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction
(expérience VIII)**

t (mn)	0	15	18	27	30	50	60	68	75	90
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	0,30	4,50	11,54	21,00	5,25	1,20	3,75	28,00	28,00	11,20

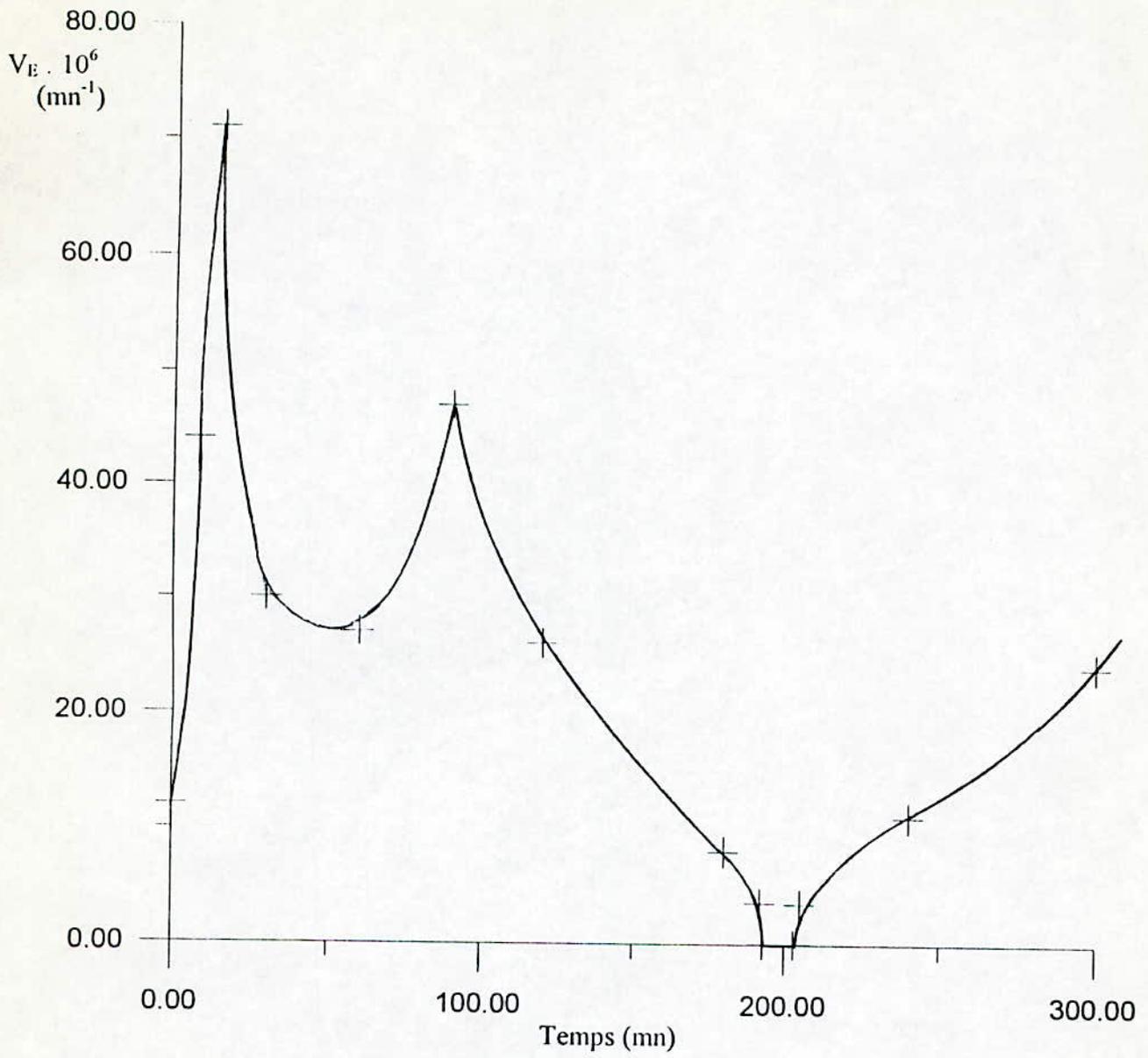
t (mn)	120	133	150	158	167	180	240	300
$V_E \cdot 10^6 (mn^{-1})$	8,87	13,71	28,00	100,00	14,47	4,00	0,17	0,17

L'examen des courbes de variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps fait ressortir les mêmes remarques que celles faites lors de l'interprétation des courbes $R_{HE}=f(t)$.

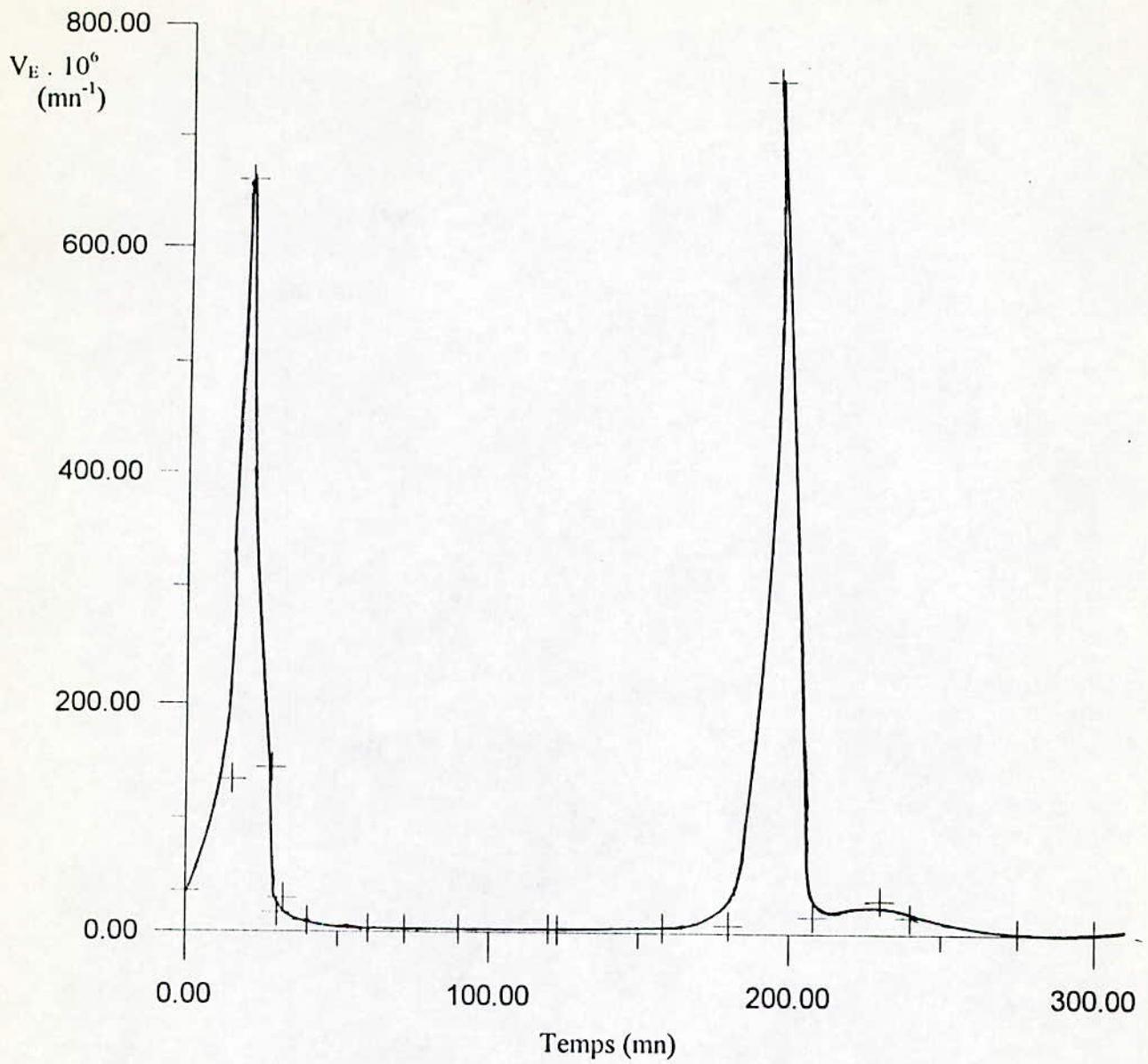
Nous constatons, dans tous les cas, des extremas relatifs aux différents paliers que nous avons décrits précédemment, et que nous avons attribués, soit à l'existence de différentes familles de constituants non entraînés simultanément, soit à l'existence de différents sites d'HE où la vapeur d'eau n'est pas admise de la même manière.

L'existence d'une branche croissante en début d'extraction correspondrait à un régime non permanent et à un problème d'équilibre thermique non atteint. Il s'agit de tous les cas sauf ceux des expériences III et VI (graphes 4 et 7).

Il est à supposer que dans ces deux cas, ce n'est pas le régime transitoire qui serait inexistant, mais qu'il se trouverait masqué par l'équilibre thermique atteint rapidement.



Grphe 9 : Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience I)



Graph 10 : Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience VII)

c- Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le rendement en HE:

Afin d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur le rendement R_{HE} , nous avons déterminé la variation des effets individuels et conjugués de la masse, du débit du distillat et du nombre de plateaux, sur R_{HE} , et ce, en fonction du temps d'extraction.

Pour chaque expérience, le rendement en HE peut être exprimé par la fonction polynomiale suivante:

$$R_{HE} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3$$

Les effets individuels et conjugués sont calculés à l'aide des relations suivantes:

$$a_0 = 1/8 \sum_{i=1,8} R_{HEi}$$

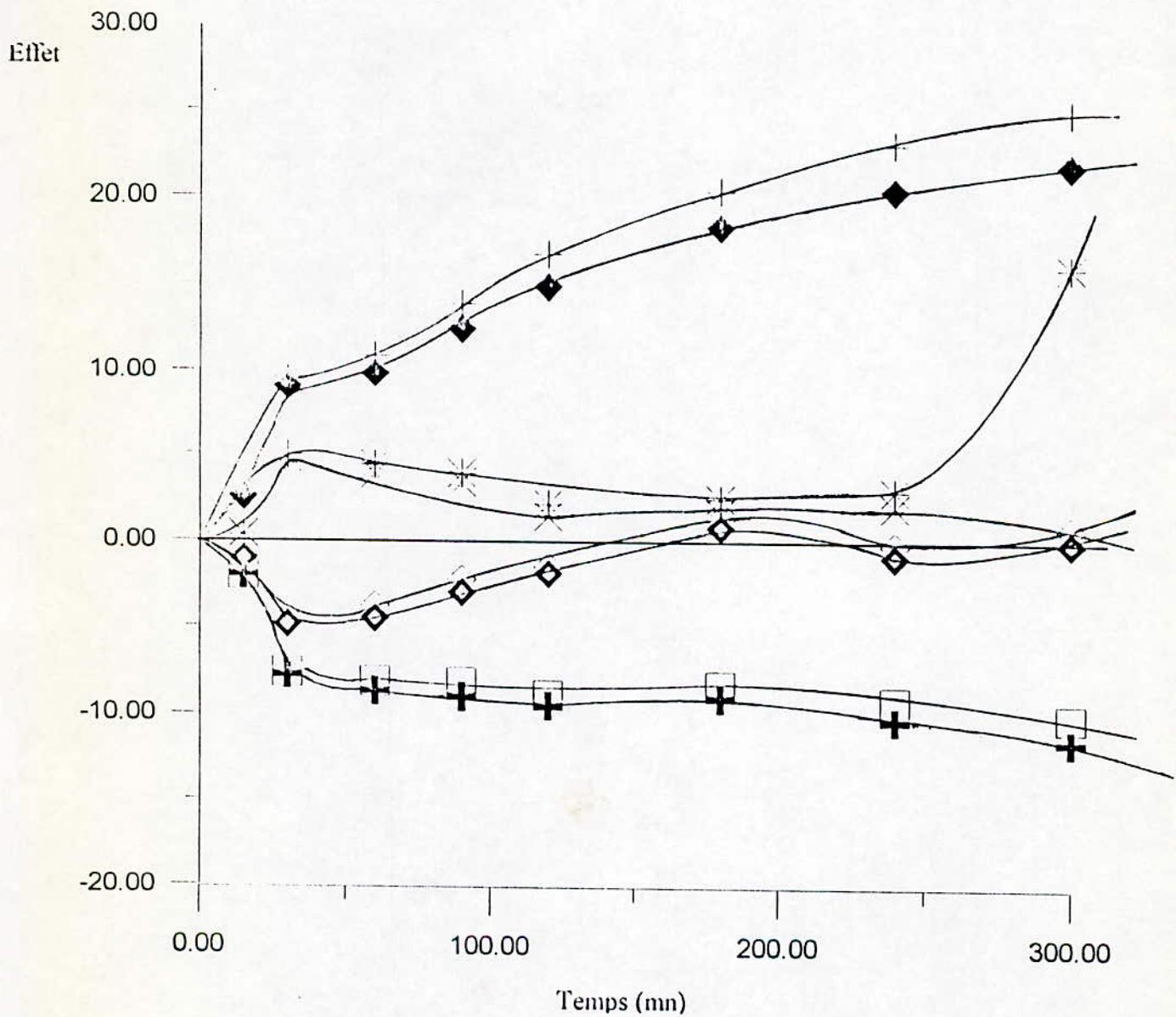
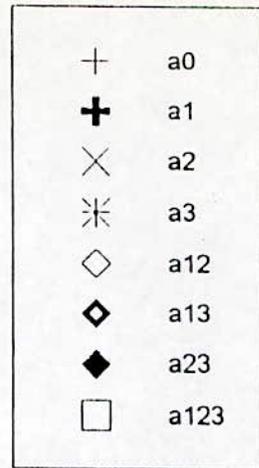
$$a_j = 1/8 \sum_{i=1,8} x_{ij} \cdot R_{HEi} \quad \forall j = 1, 3$$

$$a_{il} = 1/8 \sum_{i=1,8} x_{ij} x_{li} \cdot R_{HEi} \quad \forall l = 2, 8$$

Ces effets sont résumés dans le tableau 15. Ils sont représentés graphiquement sur le graphe 17.

Tableau 15 - Variation des effets individuels et conjugués sur le rendement en fonction du temps d'extraction.

t (mn)	15	30	60	90	120	180	240	300
$a_0 \cdot 10^4$	2,70	9,58	10,89	13,86	16,71	20,35	23,02	24,87
$a_1 \cdot 10^4$	-1,96	-7,74	-8,64	-8,97	-9,49	-9,03	-10,35	-11,61
$a_2 \cdot 10^4$	0,40	4,72	3,84	3,37	1,46	1,69	2,01	0,60
$a_3 \cdot 10^4$	0,35	4,90	4,35	3,88	2,15	2,47	2,92	15,98
$a_{12} \cdot 10^4$	-0,99	-4,52	-3,81	-2,28	-1,51	1,34	-0,19	0,77
$a_{13} \cdot 10^4$	-1,00	-4,85	-4,50	-2,97	-1,88	0,82	-0,89	-0,07
$a_{23} \cdot 10^4$	2,55	9,05	9,85	12,49	14,90	18,31	20,40	21,83
$a_{123} \cdot 10^4$	-2,04	-7,64	-8,12	-8,18	-8,90	-8,32	-9,22	-10,19



Graph 17 : Variation des effets individuels et conjugués sur le rendement en HIE en fonction du temps d'extraction.

Ces résultats montrent que la masse des graines a un effet négatif sur le rendement en HE pendant toute la durée d'extraction, alors que le débit du distillat et la répartition de la matière végétale ont des effets positifs sur la quantité d'HE recueillie.

Nous remarquons que l'effet individuel du débit augmente au début du processus puis diminue et tend à devenir constant. L'effet individuel de la répartition présente une croissance durant la première demi-heure de traitement, puis présente une constance relative jusqu'à environ quatre heures d'extraction, et enfin, une nette augmentation durant la cinquième heure.

Nous constatons que tous les effets conjugués sont négatifs, sauf celui du débit et de la répartition qui est positif et croissant durant toute la période du traitement de la matière végétale. En outre, cet effet est prédominant et sa courbe de variation présente la même allure que celle du rendement moyen.

Notons que l'effet conjugué de la masse et de la répartition d'une part, et celui de la masse et du débit d'autre part, tendent à devenir nuls au-delà de trois heures de traitement.

d- Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse d'extraction V_E

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse d'extraction V_E , nous avons calculé les effets individuels et conjugués de la masse de la matière végétale, du débit du distillat et du nombre de plateaux.

La vitesse d'extraction peut être exprimée par la fonction polynomiale de degré 1, telle que:

$$V_E = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Les effets individuels et conjugués sont calculés à partir des équations suivantes:

$$b_0 = 1/8 \sum_{i=1,8} V_{Ei}$$

$$b_j = 1/8 \sum_{i=1,8} x_{ij} \cdot V_{Ei} \quad \forall j = 1, 3$$

$$b_{il} = 1/8 \sum_{i=1,8} x_{ij} x_{li} \cdot V_{Ei} \quad \forall l = 2, 8$$

Ces effets sont résumés dans le tableau 16. Ils sont représentés graphiquement sur le graphe 18.

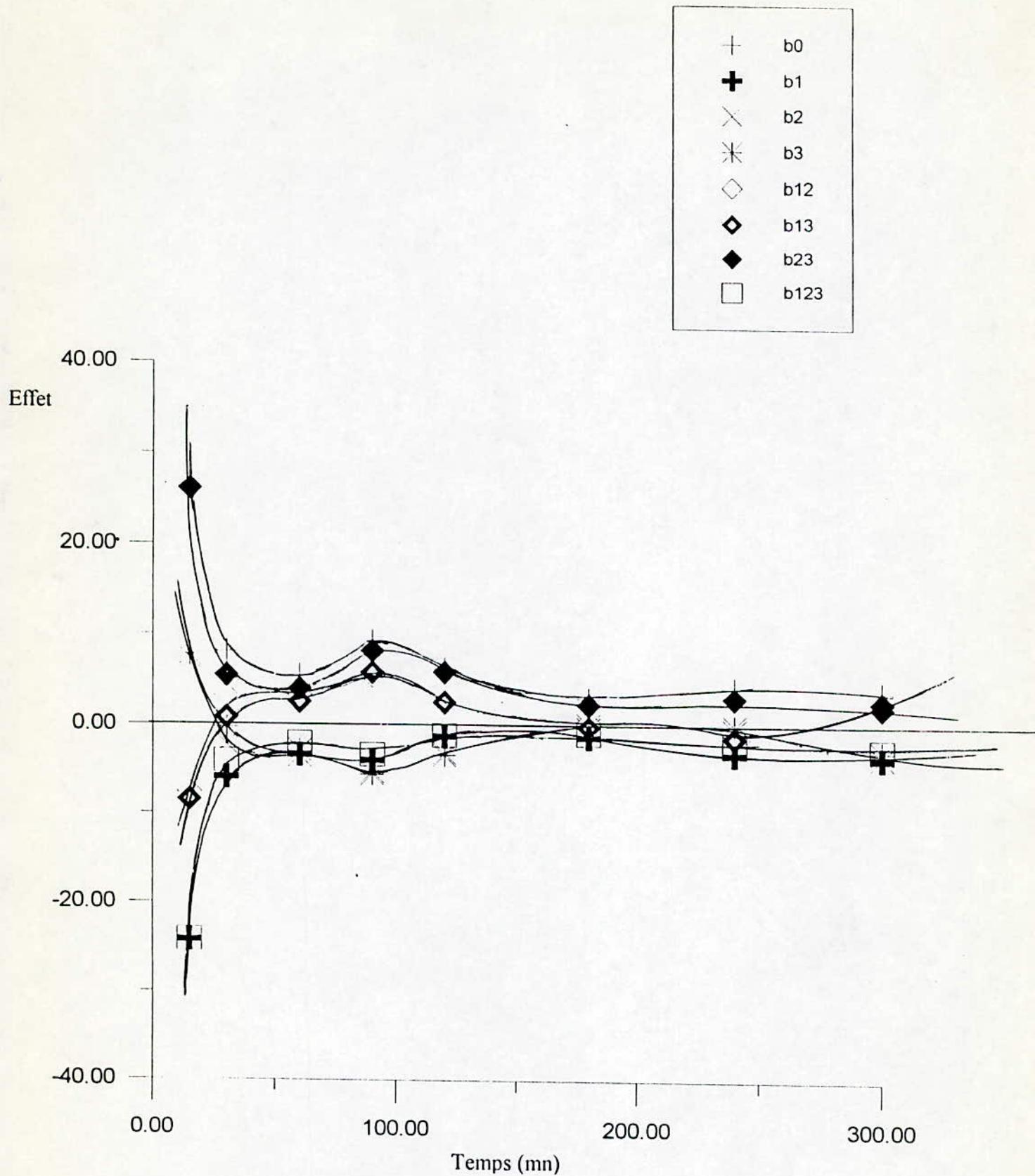
Tableau 16 - Variation des effets individuels et conjugués sur la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction.

t (mn)	15	30	60	90	120	180	240	300
$b_0 \cdot 10^6$	27,64	8,14	5,48	9,37	6,32	3,12	4,36	3,99
$b_1 \cdot 10^6$	-24,20	-5,87	-3,33	-3,92	-1,16	-1,19	-3,08	-3,39
$b_2 \cdot 10^6$	7,38	-2,18	-3,46	-5,24	-3,06	-0,23	-0,31	-3,32
$b_3 \cdot 10^6$	7,73	-0,30	-2,83	-5,48	-3,30	0,18	0,14	-2,68
$b_{12} \cdot 10^6$	-7,61	3,18	3,30	5,58	2,52	0,57	-0,73	2,96
$b_{13} \cdot 10^6$	-8,45	0,85	2,56	5,90	2,63	-0,07	-1,24	2,28
$b_{23} \cdot 10^6$	26,17	5,47	4,03	8,26	5,97	2,42	3,20	2,85
$b_{123} \cdot 10^6$	-24,16	-4,03	-2,01	-3,27	-1,05	-0,80	-2,16	-2,52

Nous constatons qu'en début d'extraction, les effets individuels et conjugués des trois paramètres sont relativement importants. Cependant, les effets tendent d'une manière ou d'une autre vers zéro en fin de processus.

Nous remarquons que l'effet individuel de la masse est négatif pendant toute la durée d'extraction, alors que ceux du débit et de la répartition sont positifs en début du traitement, puis tendent vers zéro par valeurs négatives. Par ailleurs, l'effet conjugué de la masse et du débit, d'une part, et celui de la masse et de la répartition, d'autre part, présente une croissance très importante à partir de valeurs négatives, et en début d'opération. Au-delà de la première demi-heure, ces effets deviennent positifs et le restent globalement durant toute la durée d'extraction. Par contre, l'effet conjugué des trois paramètres est négatif pendant les cinq heures de traitement.

Les résultats obtenus ainsi que l'allure générale des courbes montrent, aux erreurs d'expériences près, qu'au-delà de deux heures trente minutes à trois heures d'extraction, les effets sont pratiquement constants. Ceci nous amène à penser que l'optimisation des paramètres opératoires concernerait au maximum les trois premières heures de traitement.



Graphe 18 : Variation des effets individuels et conjugués sur la vitesse d'extraction en fonction du temps.

e- Estimation statistique des variations du débit du distillat

Ayant déterminé l'influence du débit du distillat sur le rendement en HE et sur la vitesse d'extraction, il est important, pour que les résultats avancés soient acceptables, que les fluctuations du débit de vapeur soient minimales. Pour cette raison, nous avons mesuré les débits du distillat pour toutes les expériences effectuées. Les résultats de cette étude sont indiqués dans le tableau 17.

Tableau -17- Résultats du calcul statistique du débit du distillat

Expérience		Temps (mn)								D _{moy}	σ ²	V (%)
		15	30	60	90	120	180	240	300			
Débit (ml/mn)	I	14,33	15,00	15,00	15,00	15,66	14,66	15,50	14,90	15,00	0,16	2,65
	II	15,60	14,40	15,66	14,33	16,66	15,33	14,56	14,80	15,17	0,56	4,94
	V	15,33	14,80	14,66	15,33	15,00	15,53	15,03	14,80	15,06	0,08	1,92
	VI	16,00	15,33	15,33	14,33	15,00	14,66	15,00	14,75	15,05	0,23	3,18
	III	69,00	68,33	68,33	71,33	72,33	73,00	69,50	72,33	70,51	3,29	2,58
	IV	70,33	68,66	71,00	69,40	69,00	72,83	70,00	69,06	69,97	1,65	1,83
	VII	70,67	69,67	70,40	69,00	72,33	69,30	68,40	70,32	70,01	1,29	1,62
	VIII	70,00	72,33	71,67	68,67	69,00	70,50	68,17	73,50	70,48	3,12	2,51

Nous remarquons que les valeurs du débit minimal varient autour de 15 ml/mn, avec un coefficient de variation de l'ordre de 5%, valeur largement acceptable. En attribuant l'excès sur la valeur aux erreurs expérimentales, nous pouvons considérer que le débit minimal moyen est de 15 ml/mn. De même, les valeurs maximales varient autour de 70ml/mn, avec un coefficient de variation de l'ordre de 3%. En négligeant l'excès, nous pouvons prendre pour valeur moyenne du débit maximal 70 ml/mn.

II.3.5- INFLUENCE DU MILIEU DE VEGETATION SUR LE RENDEMENT EN HE

Afin d'étudier l'influence du milieu de végétation sur le rendement en HE, nous avons soumis des graines de *Nigella sativa L.*, provenant de la région de la Mitidja (INRA-BARAKI), à une extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

Les conditions opératoires étaient les suivantes:

Masse : 100 g
 Débit du distillat : 70 ml/mn,
 Nombre de plateaux : 2.

Nous avons comparé les rendements à ceux des graines provenant de la région de Biskra, traitées dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 18.

Tableau 18 - Influence du milieu de végétation sur le rendement en HE

R _{HE} (%)	Temps (mn)								
	Echantillon	15	30	60	90	120	180	240	300
	Graines de Mitidja	0,0030	0,0040	0,0083	0,1190	0,1490	0,2048	0,2690	0,2990
	Graines de Biskra	0,1200	0,5300	0,5400	0,5600	0,5700	0,5800	0,5900	0,700
	Différence (%)	97,50	99,24	98,46	78,75	73,86	64,69	54,40	57,28

Nous remarquons que les graines de Biskra donnent un meilleur rendement. Ce résultat était prévisible puisque la plante de *Nigella sativa L.* provenant de cette région a été cultivée sur une terre adéquate, à savoir limono-sableuse, et peut-être dans des conditions climatiques plus favorables.

II.4- CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons suivi, à l'échelle semi-pilote et au moyen de la planification factorielle des expériences, l'évolution des effets individuels et conjugués sur le

expérimentalement, en l'occurrence : la masse de la matière végétale, sa répartition, et le débit du distillat.

Nous avons constaté que l'utilisation d'un fort débit, sur une faible masse répartie sur deux plateaux, donnait le meilleur rendement en huile essentielle. En outre, l'effet conjugué du débit du distillat et de la répartition des graines avait un effet prédominant, qui était positif et croissant tout au long de l'extraction. De plus, l'effet individuel du débit sur la vitesse d'extraction était pratiquement négatif pendant les cinq heures d'extraction. Ces résultats nous amènent à préconiser une manière optimale d'opérer, à savoir l'utilisation d'un débit décroissant, puisqu'au-delà de deux heures de traitement, ces effets tendent vers zéro.

Lors de l'étude de l'influence de l'opération de pelage sur le rendement en HE, les résultats obtenus ont montré que cette opération avait un effet défavorable, ce qui pourrait être dû à une éventuelle évaporation des constituants volatils entre le pelage et l'extraction.

Par ailleurs, les rendements en HE des graines broyées étaient nettement plus faibles que ceux des graines entières. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le traitement d'une masse de faible granulométrie donne lieu à un phénomène de colmatage qui empêche la bonne circulation de la vapeur d'eau.

Concernant la vérification de l'influence du milieu de végétation sur le rendement en HE, nous en avons déduit que la nature du sol ainsi que les conditions climatiques avaient une influence très importante.

CHAPITRE III

ETUDE ANALYTIQUE

PLAN DU CHAPITRE

	<i>Page</i>
III.1- LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	50
III.2- ETUDE ANALYTIQUE DES ESSENCES ISSUES DE L'EXTRACTION PAR DIFFERENTS PROCEDES	52
III.2.1- Etude analytique des essences issues de l'extraction par solvant volatil	54
III.2.1.1- Préparation de la concrète	54
III.2.1.2- Résultats de l'analyse chromatographique	56
III.2.2- Etude analytique de l'essence issue de l'extraction par le diméthylformamide	58
III.2.2.1- Préparation de la concrète	58
III.2.2.2- Résultats de l'analyse chromatographique	58
III.2.3- Etude analytique de l'HE issue de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau	62
III.3- DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HE OBTENUE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU	66
III.3.1- Détermination de la masse volumique	66
III.3.2- Détermination de l'indice de réfraction	67
III.4- CONCLUSION	68

Les huiles essentielles sont des substances volatiles et odorantes contenues dans les végétaux. Il en existe une très grande variété dans le règne végétal [29] ; [30].

La contribution de ces substances est fort complexe et variable ; un grand nombre d'entre elles est commun à certaines concentrations, dans la majorité des matières végétales. Plusieurs ont un arôme puissant et contribuent partiellement ou totalement à l'arôme. Dans certains cas, un composant peut prédominer et se produire à une concentration supérieure à celle admise habituellement. Il peut, dans ce cas, être responsable de la caractéristique majeure de l'arôme de l'aliment. Dans d'autres cas, le mélange des composés donne l'arôme caractéristique [31].

Les huiles essentielles sont très légèrement solubles dans l'eau et sont solubles dans l'alcool et les solvants organiques de matières grasses. Elles sont faiblement colorées et de densité inférieure à celle de l'eau [30] ; [32].

On rencontre dans les huiles essentielles des hydrocarbures et des composés possédant un ou plusieurs groupes fonctionnels (alcool, éther-oxyde, aldéhyde, cétone, ester, amine, amide) et divers hétérocycles.

La plupart des hydrocarbures sont de nature terpénique ($C_5 H_8$)_n. Les plus fréquents sont les monoterpènes $C_{10} H_{16}$ (pinène, camphène, limonène, etc.); les sesquiterpènes $C_{15} H_{24}$ sont moins répandus. Ces hydrocarbures comptent parmi les constituants les moins intéressants des huiles essentielles. Ils ne participent que très modestement à la note aromatique du produit et sont généralement peu stables à la chaleur, et sensibles aux phénomènes d'oxydation.

Certains alcools et esters sont très répandus dans les huiles essentielles et jouent un rôle très important comme principes odorants. On trouve des alcools aliphatiques et cycliques, saturés et insaturés, de nature terpénique ou non.

Les aldéhydes et les cétones sont des composants extrêmement importants qui participent à de très nombreuses notes (fruitée, florale, citronnée, etc.)

Les esters et les lactones apportent essentiellement des notes fruitées, plus ou moins beurrées. Ils sont souvent caractéristiques d'un arôme particulier [22]; [20].

III.1- LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse très utilisée au laboratoire et dans l'industrie, pour la séparation et l'identification de mélanges très complexes de substances caractérisées par leur nature et leur volatilité.

Les principaux éléments du chromatographe (figure 11) sont :

- L'injecteur,
- La colonne (dans le four),
- Le détecteur.

Le mélange à analyser est introduit dans la chambre d'injection où il est vaporisé à une température adéquate. Il est ensuite entraîné par le gaz vecteur jusqu'à la colonne où se trouve la phase stationnaire.

La colonne capillaire offre les moyens de séparation les plus efficaces. Elle a un diamètre de 0,1 à 1,5 mm et une longueur allant de 10 à 100 m. Elle contient la phase stationnaire qui a normalement une épaisseur de 0,1 à 1,5 μ . La phase doit être chimiquement stable, doit offrir une affinité différente vis-à-vis des composants de l'échantillon de telle façon que leurs temps de rétention soient différents et qu'ils soient séparés à leur arrivée au niveau du détecteur.

Le détecteur à ionisation de flamme est le plus employé, en raison de sa grande sensibilité et sa facilité d'utilisation. Il envoie vers l'enregistreur un signal appelé ligne de base. Le passage d'un constituant modifie le signal, et un pic est enregistré [22]; [33] ; [34].

Si un constituant est analysé dans les mêmes conditions, le temps de rétention est alors constant et représente une grandeur propre à ce constituant, qui est en fait l'un des paramètres permettant son identification dans un échantillon donné [35].

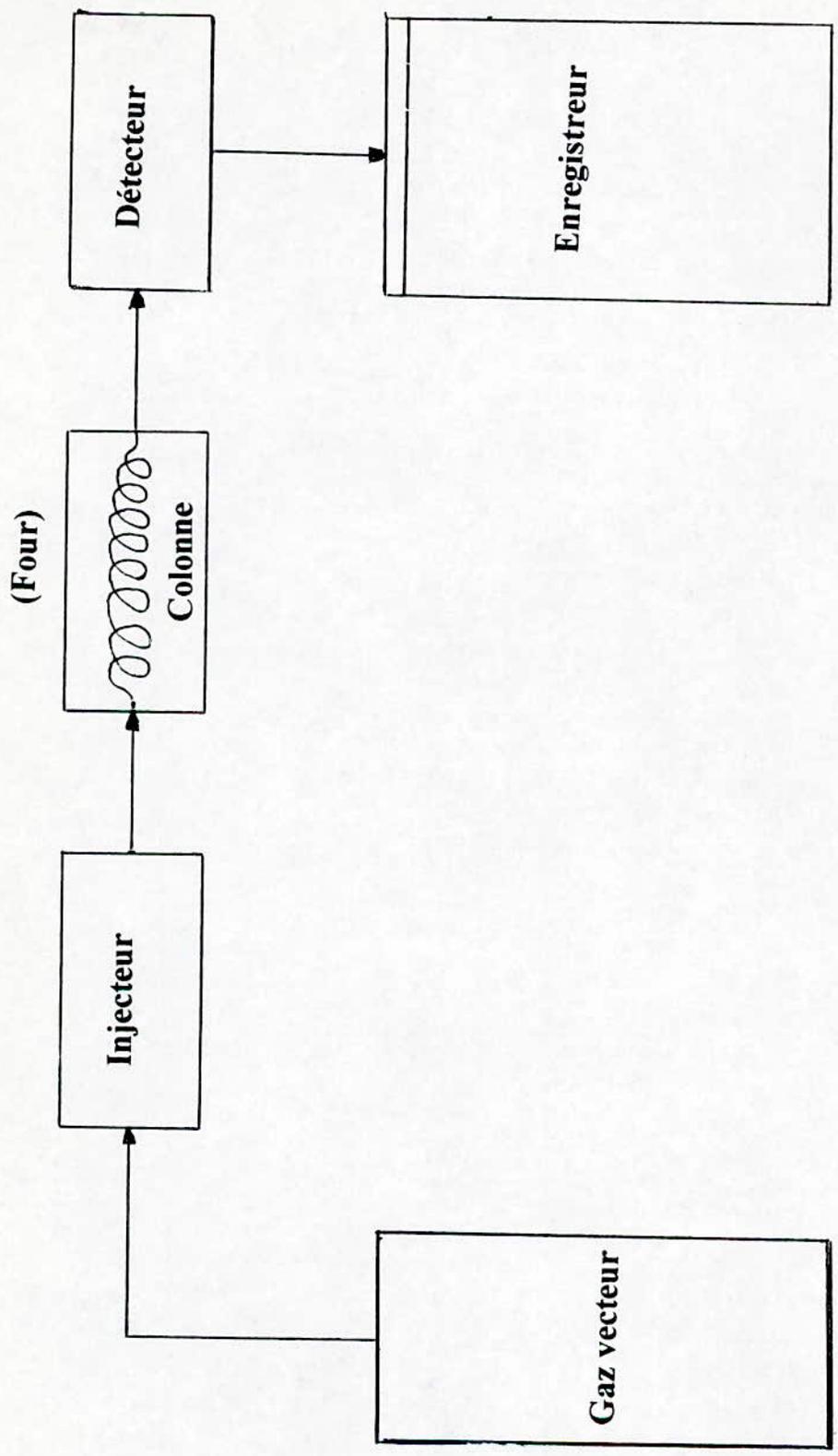


Figure - 11 - Schéma de principe de la C.P.G

III.2- ETUDE ANALYTIQUE DES ESSENCES ISSUES DE L'EXTRACTION PAR DIFFERENTS PROCEDES

Afin d'identifier les constituants majeurs de l'huile essentielle et de l'extrait de *Nigella sativa L.*, nous nous sommes basés sur les résultats analytiques de la référence [36]. Dans cette référence, deux échantillons ont été préparés à l'échelle laboratoire, à savoir:

- l'hydrodistillation de 30 g de graines pendant 3 heures, suivie d'une extraction liquide-liquide à l'éther diéthylique, qui a permis d'obtenir l'HE,
- l'extraction avec le dichlorométhane dans un soxhlet pendant 24 heures, qui a fourni l'extrait après évaporation du solvant.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG/MS) a produit les chromatogrammes présentés sur les figures 12 et 13 ; les spectres de masse sont donnés en annexe III.1. L'identification des différents constituants a été effectuée sur la base des spectres de masse, des indices de rétention, et parfois en utilisant des étalons. Il faut noter que cette identification est incomplète, et que les travaux sont en cours pour déterminer les constituants mineurs ou relativement lourds. Ces résultats d'analyse montrent que le thymol, constituant volatil existant en grande quantité dans l'HE, se trouve en faible quantité dans l'extrait au dichlorométhane. Par ailleurs, l'HE est constituée principalement de trois terpènes, à savoir le thymol, le 1,8 cinéol, et le terpinène-4-ol. Concernant l'extrait au dichlorométhane, nous remarquons la présence d'acides gras, tels que l'acide miristique et l'acide palmitique.

Cette différence de composition entre l'HE et la partie volatile de l'extrait nous a poussés à faire des expériences supplémentaires afin de l'expliquer, tout en se référant aux travaux effectués en ce sens sur les graines de coriandre [37]. Ainsi, nous avons préparé à l'échelle laboratoire un extrait à l'hexane et un autre au diméthylformamide. Ces derniers ont été analysés par C.P.G.

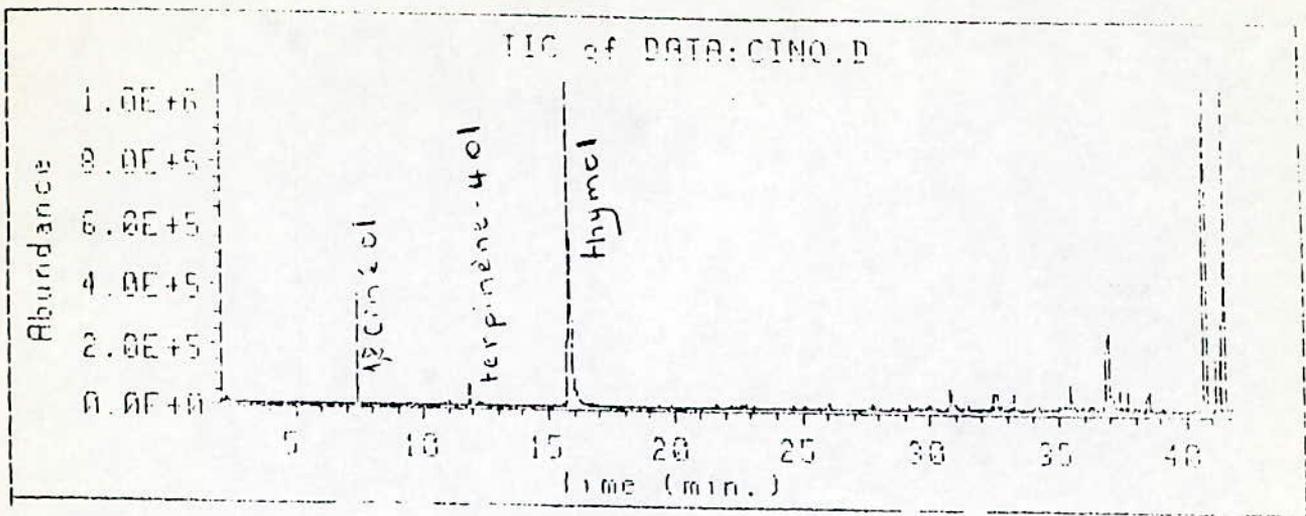


Figure -12- Chromatogramme de l'HE obtenue par hydrodistillation des graines de *Nigella sativa L.*

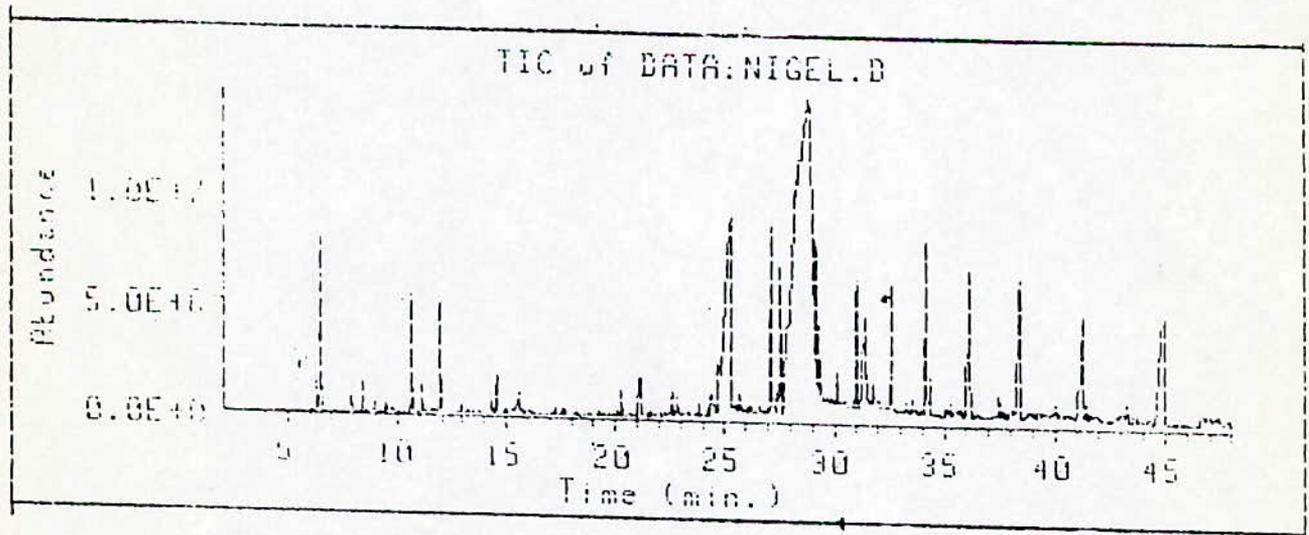


Figure -13- Chromatogramme de la fraction volatile de l'extrait obtenu par épuisement des graines de *Nigella sativa L.* dans le dichlorométhane.

III.2.1- Etude analytique des essences issues de l'extraction par solvants volatils

L'extraction par solvants volatils est un processus basé sur les phénomènes de transfert de matière. Elle consiste à épuiser la matière végétale de ses constituants odorants dans des extracteurs hermétiquement clos.

Les solvants les plus utilisés sont : l'éthanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'hexane et le dichlorométhane [7].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'analyse de quelques composants volatils des essences obtenues par extraction à l'hexane.

III.2.1.1- Préparation de la concrète

L'extraction à l'hexane a été réalisée dans un extracteur de type Soxhlet, d'une capacité de 500 ml schématisé sur la figure 14.

La matière végétale (30 g) est placée dans l'extracteur fixé sur le col d'un ballon surmonté d'un réfrigérant. Le liquide extracteur, contenu dans le ballon, est porté à ébullition, (pendant 24 heures), de ce fait, ses vapeurs montent pour être condensées dans le réfrigérant. Le liquide retombe alors sur le soxhlet. Au cours de cette étape, il y a pénétration du solvant dans le tissu végétal et dissolution de l'huile. Par la suite, il s'établit un échange de matière entre le substrat végétal et le solvant. Lorsque l'extracteur est rempli, le solvant chargé de soluté, nommé miscella, est soutiré périodiquement par un trop-plein (ou siphon), et ainsi de suite jusqu'à épuisement complet de la matière. Le solvant, en revanche, s'enrichit de plus en plus en soluté.

Une fois l'opération terminée, le solvant chargé d'extrait subit une distillation atmosphérique pour obtenir enfin une concrète.

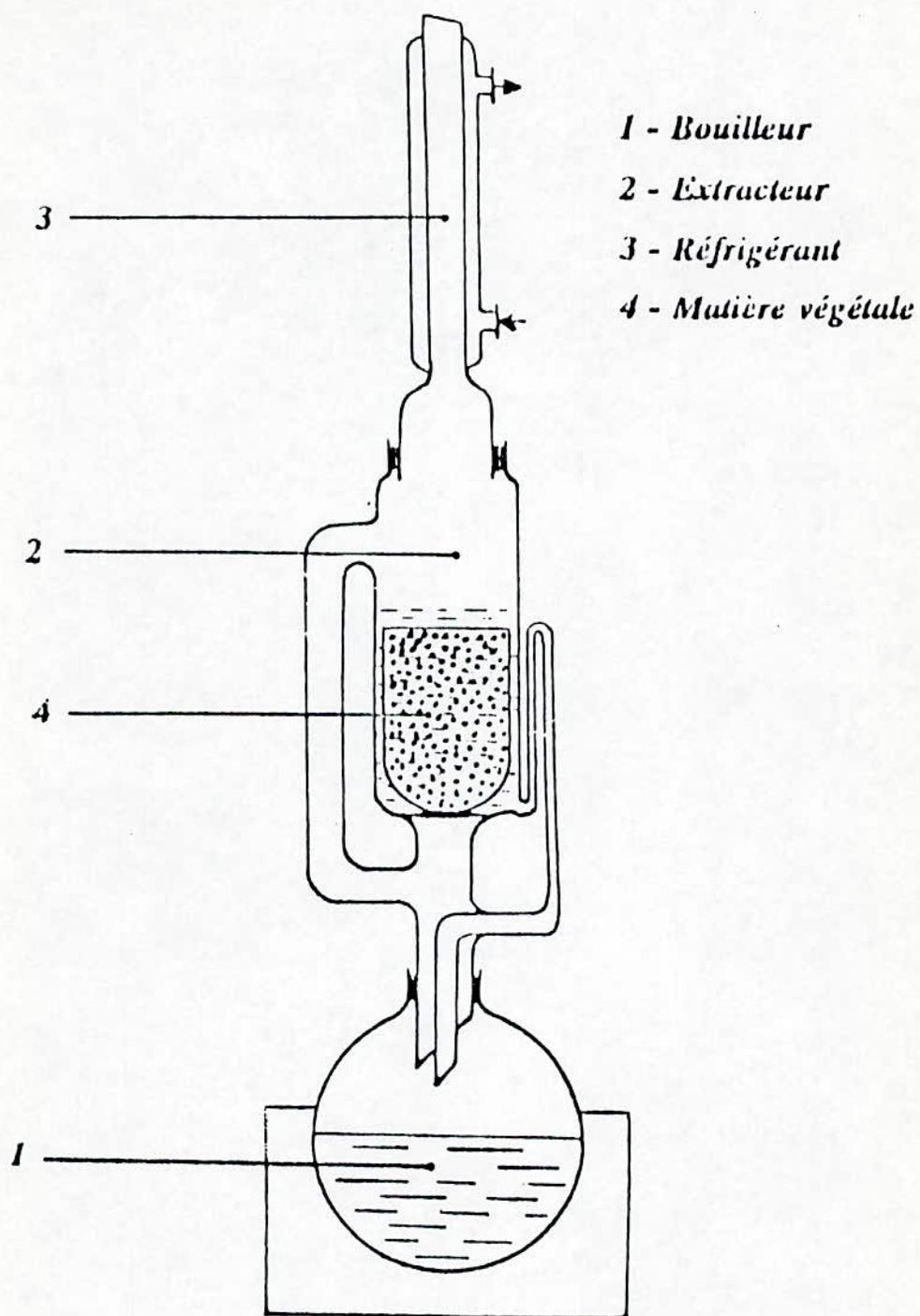


Figure -14- Schéma du dispositif expérimental d'extraction par solvant dans un soxhlet

III.2.1.2- Résultats de l'analyse chromatographique

La concrète obtenue par extraction à l'hexane a été soumise à une analyse par C.P.G, afin d'identifier les constituants majeurs contenus dans son HE.

Le chromatographe utilisé est de type PYE Unicam, PU 4550 Capillary Chromatograph. L'analyse a été menée dans les conditions opératoires suivantes :

Colonne :

Phase stationnaire : SE 30
Nature : Silicone Gum
Longueur : 10 m
Diamètre intérieur : 0,25 mm
Epaisseur du film : 0.25 μm

Température :

Injecteur : 220 °C
DéTECTEUR (F.I.D): 250 °C
Colonne : 50 °C à 100 °C à raison de 5 °C/mn, puis 100 °C à 200 °C à raison de 10 °C/mn, et enfin palier de 5 mn.

Gaz vecteur :

Nature : azote
Pression : 10 Psi

Volume injecté : 0,5 μl

Vitesse du déroulement du papier : $C_s = 1 \text{ cm/mn}$

Le chromatogramme de cette analyse est présenté sur la figure 15. Nous remarquons que l'extrait à l'hexane, tout comme celui préparé avec le dichlorométhane, présente une faible proportion de thymol (0,29%). Ce comportement nous laisse supposer que ce phénol ne se trouve pas à l'état libre au sein de la graine, mais chimiquement lié.

Afin d'apporter des éléments de réponse à ce problème, nous avons effectué des analyses sur la concrète obtenue par extraction au diméthylformamide.

III.2.2- Etude analytique de l'essence issue de l'extraction par le diméthylformamide

III.2.2.1- Préparation de la concrète

Nous avons réalisé un essai d'extraction sur un échantillon de 30 g de graines broyées, à l'échelle laboratoire (figure 16).

Les graines broyées sont introduites dans un erlen de 500 ml contenant le solvant, et surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est porté à ébullition pendant 7 heures. En fin d'opération, le solvant chargé d'extrait est récupéré et son volume est divisé en deux quantités égales; la première est gardée comme témoin, la deuxième est soumise à une hydrolyse à chaud pendant 3 heures, en ajoutant trois fois le volume en eau. Une extraction liquide-liquide à l'hexane est ensuite effectuée dans le but de récupérer les produits d'hydrolyse.

III.2.2.2- Résultats de l'analyse chromatographique

L'analyse par C.P.G de l'extrait au diméthylformamide sans hydrolyse n'a révélé aucune trace de constituant volatil (figure 17), alors que l'analyse de l'échantillon avec hydrolyse montre que ce processus chimique donne naissance à des produits très légers, qui apparaissent en début du chromatogramme (figure 18). Nous constatons aussi que la teneur en thymol dans ce dernier est de 7,9%.

Par le biais de cette expérimentation, nous avons prouvé que le diméthylformamide a bien extrait une matrice non détectée par C.P.G, et que l'hydrolyse de cette phase a donné naissance à ses constituants légers en général, et au thymol en particulier.

- 1 Erlen
- 2 Barreau magnétique
- 3 Solvant + matière végétale
- 4 Réfrigérant
- 5 Entrée d'eau
- 6 Sortie d'eau
- 7 Plaque chauffante avec agitateur magnétique

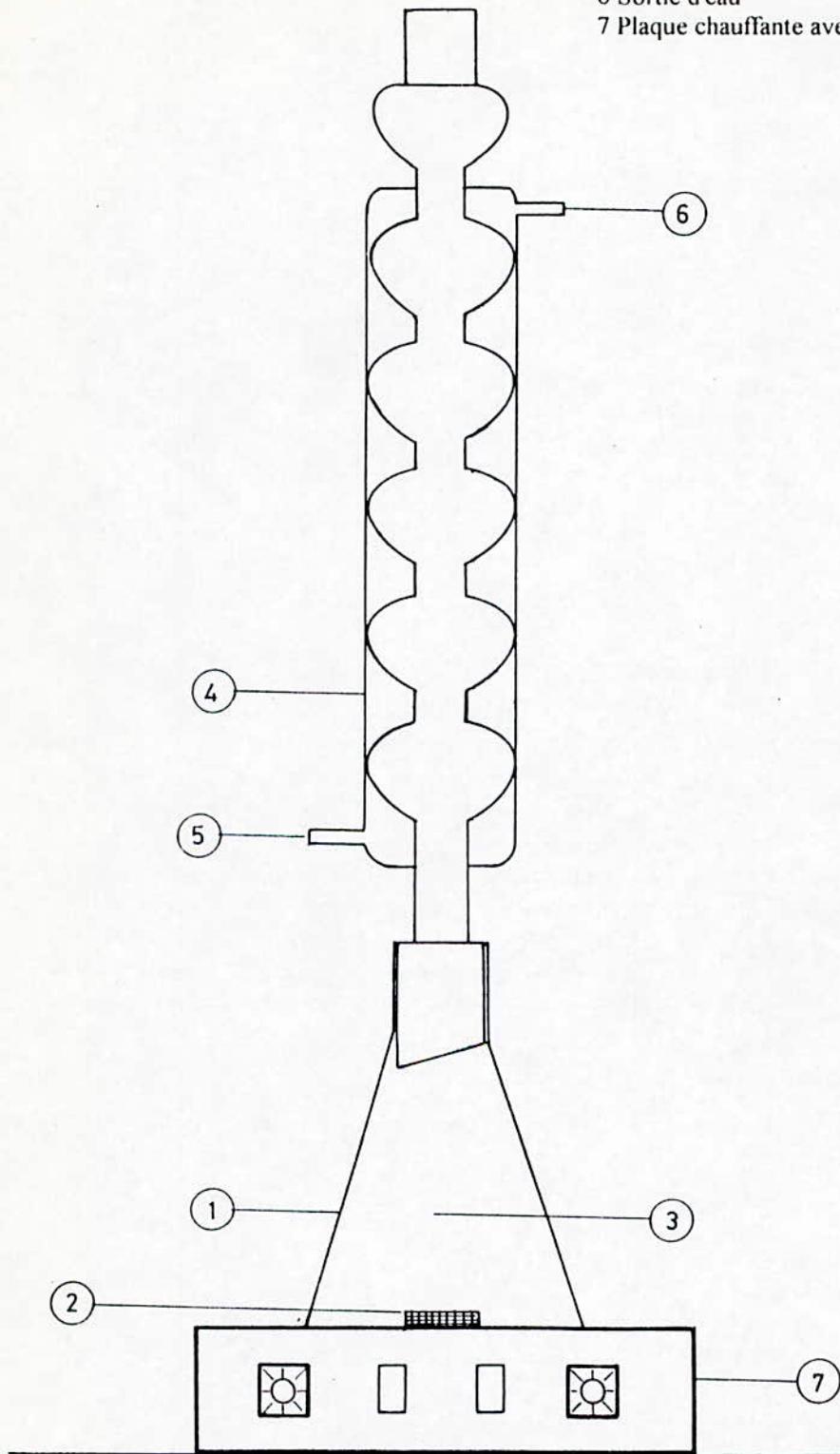


Figure -16. Schéma du dispositif expérimental d'extraction par le diméthylformamide

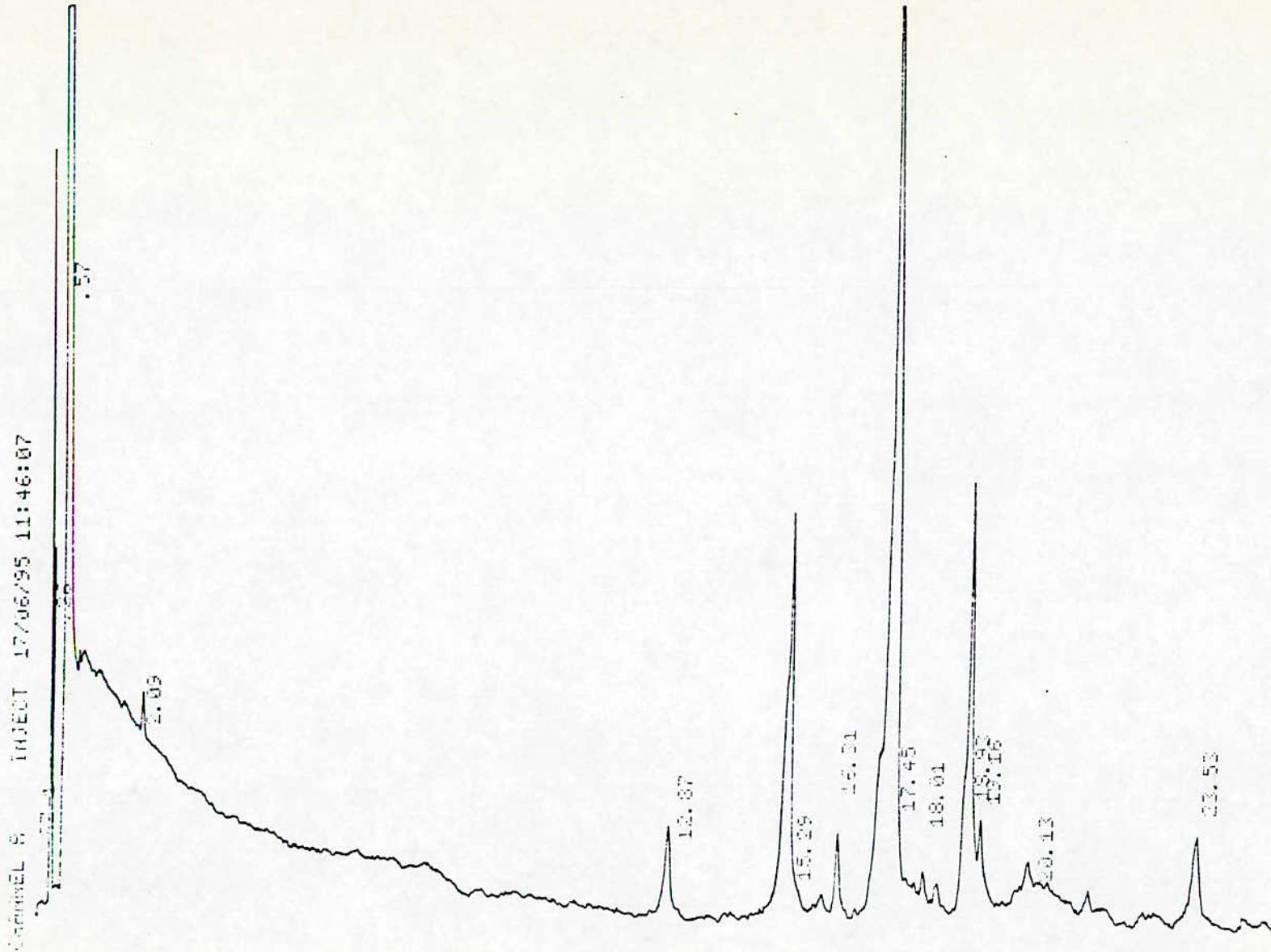


Figure -17- Chromatogramme de la fraction volatile de l'extrait obtenu par épuisement des graines de *Nigella sativa L.* dans le diméthylformamide sans hydrolyse

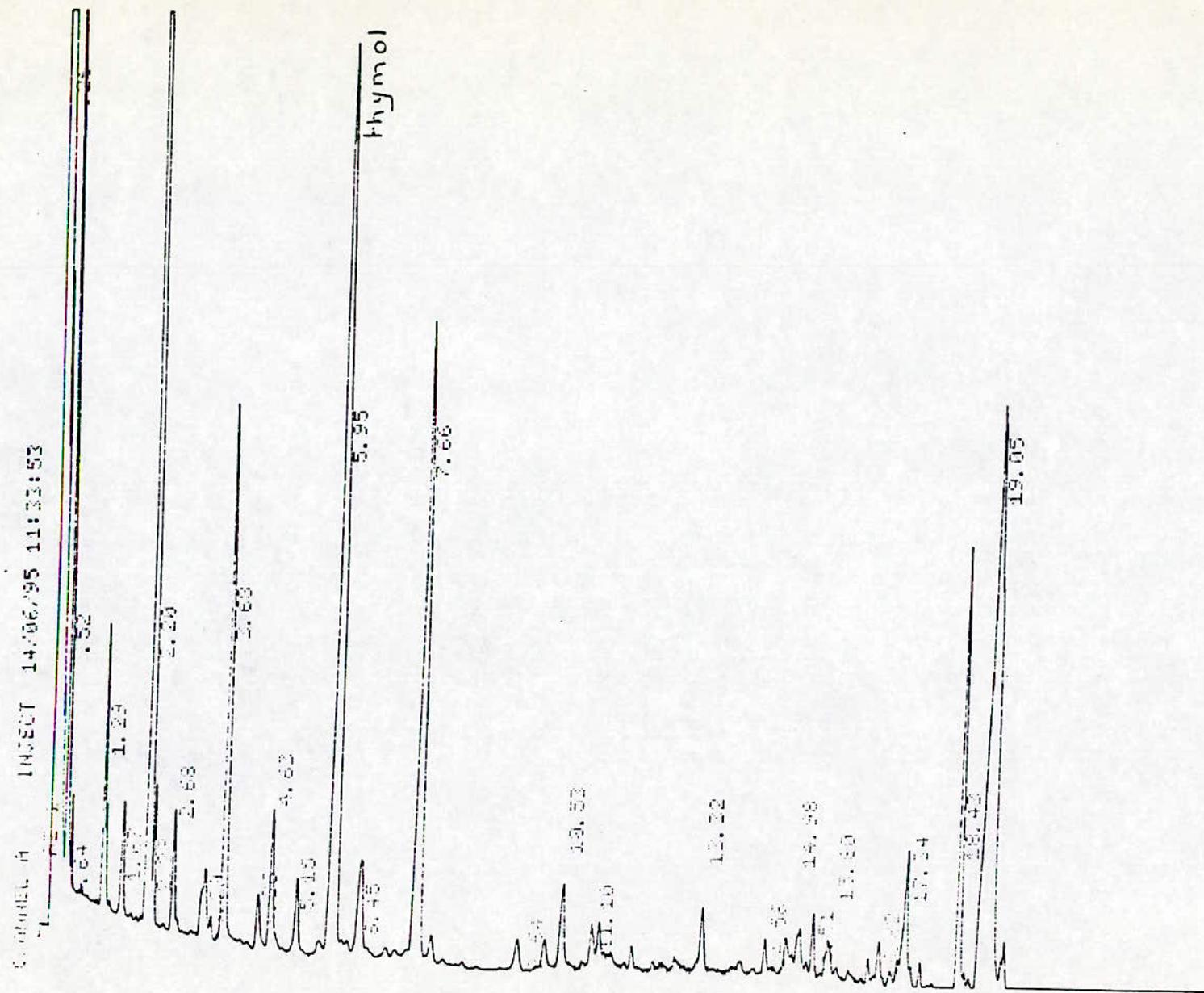


Figure -18- Chromatogramme de la fraction volatile de l'extrait obtenu par épuisement des graines de *Nigella sativa* L. dans le diméthylformamide suivie d'une hydrolyse

III.2.3- Etude analytique de l'HE issue de l'entraînement à la vapeur d'eau

Dans le but de suivre l'évolution de la composition de l'HE en fonction du temps d'extraction, nous avons analysé les échantillons issus de l'étude cinétique, et ayant donné le meilleur rendement. Cette analyse, par C.P.G, a été menée dans les mêmes conditions que précédemment.

Notre étude consistait à suivre l'évolution des trois constituants principaux de l'HE, à savoir le thymol, le 1,8 cinéol et le terpinène 4-ol. Les rendements (R_{cons}) de ces constituants ont été calculés sur la base de l'équation suivante:

$$R_{\text{cons}} = R_{\text{HE}} \cdot T_{\text{cons}}$$

avec :

T_{cons} : teneur en constituant

R_{HE} : Rendement en huile essentielle

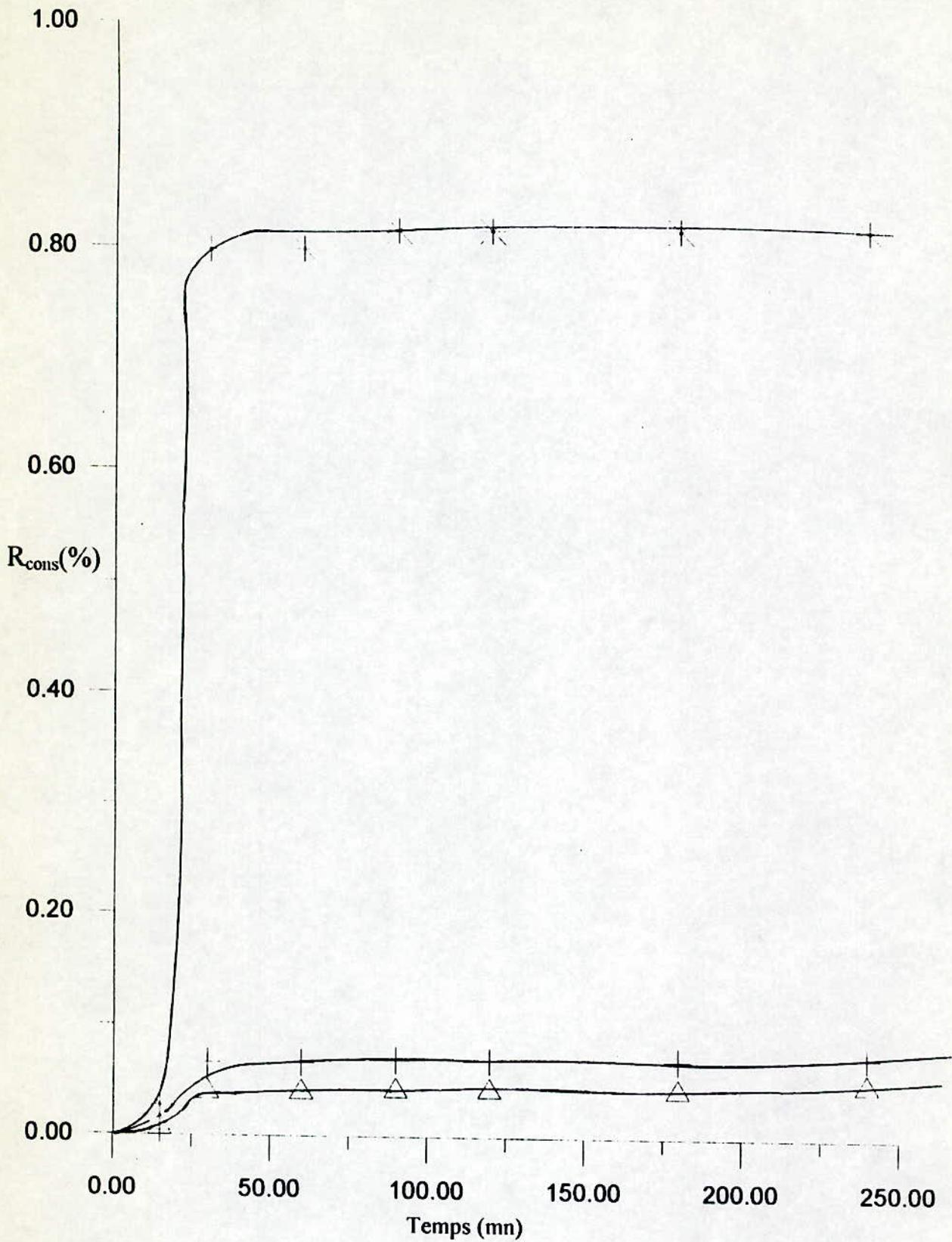
Les résultats des calculs effectués sont donnés dans le tableau 19. Notons que les rendements indiqués représentent des valeurs cumulées.

Le chromatogramme est présenté sur la figure 19 (temps = 15 mn). Les autres sont donnés en annexe III.2 à III.8.

Tableau 19- Rendement des constituants majeurs de l'HE extraite par entraînement à la vapeur d'eau

	Temps (mn)								
	Composé	15	30	60	90	120	180	240	300
R_{cons} (%)	1,8 cinéol	0,0038	0,0666	0,0667	0,0696	0,0697	0,0704	0,0738	---
	terpinène-4ol	0,0061	0,0396	0,0397	0,0422	0,0423	0,0429	0,0493	---
	thymol	0,0272	0,7974	0,7982	0,8154	0,8158	0,8165	0,8167	---

Ces résultats sont représentés graphiquement sur le graphe 19.



Graph 13 Variation du rendement des constituants de l'H.E obtenu par EVE

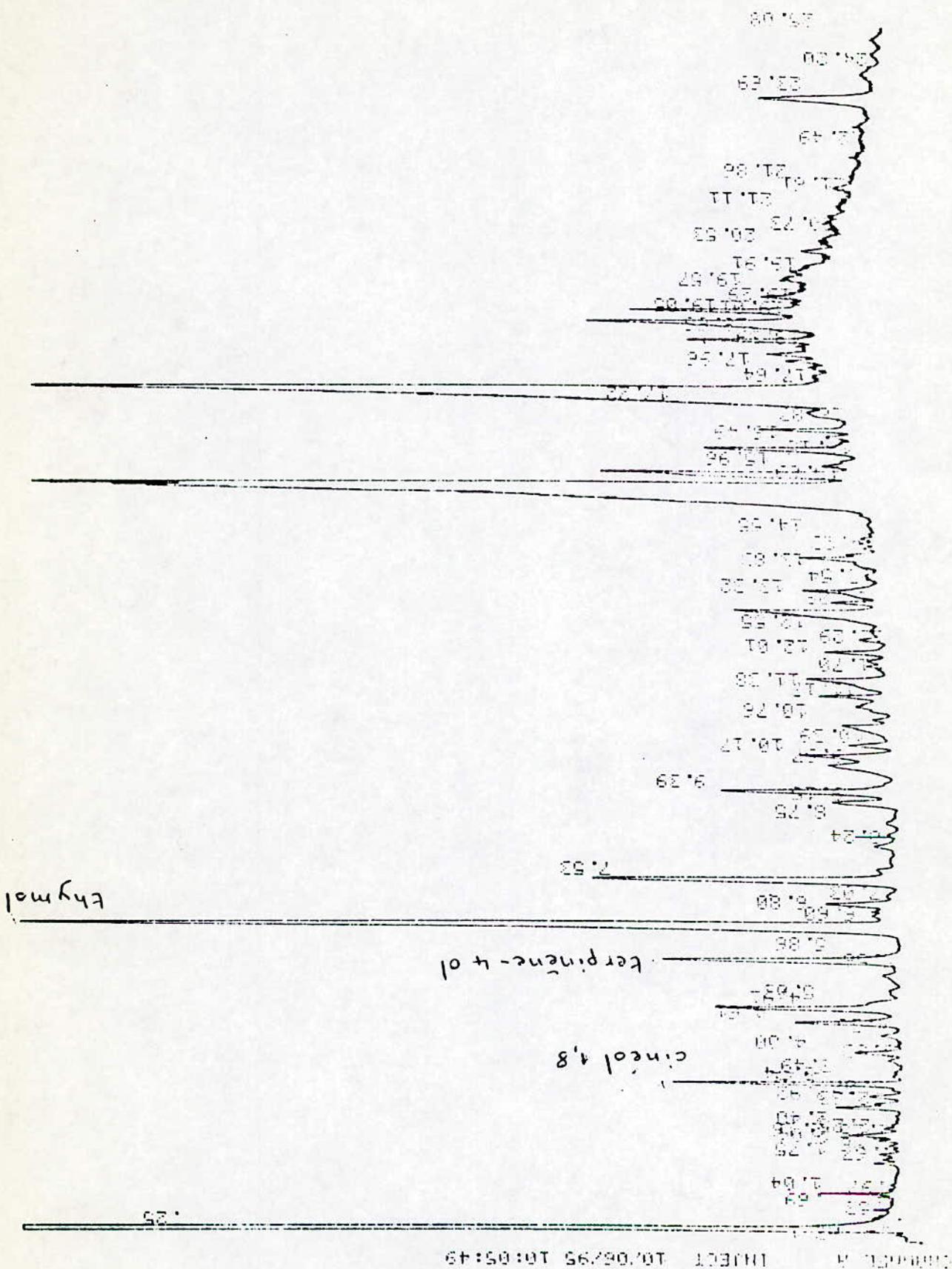


Figure -19- Chromatogramme de l'HE obtenue par entrainement a la vapeur d'eau (temps: 15mn)

Les résultats obtenus ainsi que l'allure des courbes représentant le rendement des constituants principaux en fonction du temps d'extraction, montrent que la majeure partie des constituants volatils est distillée pendant la première demi-heure de traitement. En effet, nous remarquons que pour les trois constituants, des paliers sont atteints après cette durée. Ceci nous amène à penser que l'extraction prolongée intéresserait surtout des composés lourds, à savoir des acides gras ; de ce fait, si l'on s'intéresse aux constituants volatils, il n'est pas utile de prolonger l'opération au-delà d'une heure comme nous l'avons fait. Néanmoins, pour optimiser la durée de traitement, compte tenu de la quantité et de la qualité de l'HE, il nous a fallu prolonger au maximum le temps de cette opération.

Par ailleurs, les résultats analytiques nous donnent certaines indications sur le comportement des courbes rendement HE en fonction du temps. Rappelons que nous avons attribué l'allure des courbes rendement à la succession d'extractions des différentes familles, ou la situation des composés dans différents sites. Grâce à ces résultats analytiques, nous avons déjà conclu que l'HE (du moins les trois constituants majeurs) est située dans des sites accessibles, de la même manière, par la vapeur d'eau. Ainsi, l'augmentation considérable du rendement en HE au-delà de cette durée intéresserait d'autres familles de produits.

III.3- DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE OBTENUE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

Pour avoir une idée sur les échantillons obtenus par entraînement à la vapeur d'eau, nous avons estimé leur masse volumique et leur indice de réfraction. Notons que ces essais ne sont pas normalisés, vu la faible quantité de l'échantillon et des instruments dont nous disposons.

III.3.1- Détermination de la masse volumique

La masse volumique peut être calculée à partir de la densité. La norme NF T75-111 [38], spécifie la détermination de la densité relative à 20°C des huiles essentielles. Elle définit cette propriété comme étant le rapport de la masse d'un certain volume d'HE à 20°C, à la masse d'un égal volume d'eau distillée à la même température.

Le principe de la norme est de peser, à l'aide d'un pycnomètre en verre, les volumes égaux d'HE et d'eau, à la température de 20°C. Ceci nécessite l'utilisation d'un bain thermostatique, d'un thermomètre de précision, et d'une balance analytique.

La densité est donnée par la formule suivante :

$$d_{20}^{20} = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)$$

avec :

m_0 : masse, en grammes, du pycnomètre vide ;

m_1 : masse, en grammes, du pycnomètre rempli d'eau distillée ;

m_2 : masse, en grammes, du pycnomètre rempli d'HE

La masse volumique de l'HE est obtenue en multipliant la densité relative par la masse volumique de l'eau à 20°C, soit 0,99823 g/ml.

Disposant d'une quantité d'échantillon de volume inférieur à un millilitre, nous avons déterminé la masse volumique à l'aide d'un matériel improvisé, à savoir :

- une pipette eppendorf de 50 μ l (précision : 0,2% en volume)
- une balance analytique de marque Sartorius analytic (précision : 10^{-4} g)

Après avoir pesé la pipette à vide, on introduit 50 µl de l'échantillon d'HE, la pipette est ensuite pesée. La différence de masse correspond à celle de l'HE. L'essai est effectué à 25°C, température ambiante du laboratoire. La masse volumique est calculée comme suit :

$$\rho = m / v$$

où m est la masse de l'HE, et v son volume.

L'essai a donné une masse volumique $\rho = [0,938 \pm 0,095]$ (g/ml)

III.3.2- Détermination de l'indice de réfraction

La norme NF T 75-112 [38] décrit la méthode de détermination de l'indice de réfraction des huiles essentielles. L'indice de réfraction d'une HE est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et celui de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'HE maintenue à une température constante.

La longueur d'onde spécifiée est $589 \pm 0,3$ nm, ce qui correspond aux radiations D_1 et D_2 du spectre de sodium. La température de référence est de 20°C, sauf pour les HE qui ne sont pas à l'état liquide à cette température. Dans ce cas, on adopte des températures de 25°C ou de 30°C, suivant les points de fusion des HE considérées.

Les réfractomètres classiques permettent la lecture directe d'indices de réfraction situés entre 1,3000 et 1,7000 avec une précision de $\pm 0,0002$. L'appareil est ajusté de manière à donner, à la température de 20°C, les indices de réfraction suivants :

1,3330 pour l'eau distillée

1,4906 pour le p-cymène

1,5685 pour le benzoate de benzyle

1,685 pour le bromo-1-naphtène

Les produits étalons doivent être purs et de qualité. Afin de maintenir l'appareil à la température convenable, un thermostat est utilisé faisant circuler un courant d'eau dans le réfractomètre.

L'indice de réfraction, n_D^t , à la température de référence t, est donné par la formule :

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0,0004 (t' - t)$$

avec $n_D^{t'}$: valeur de la lecture obtenue à la température t', à laquelle a été effectuée la détermination.

Notre essai a été effectué dans un réfractomètre de marque Carlzeis IENA (précision: $\pm 0,0002$). L'indice de réfraction lu à 25°C était :

$$n_D^{25} = 1,4830 \pm 0,0002$$

$$n_D^{20} = 1,4850 \pm 0,0002$$

Interprétation

Les valeurs obtenues nous semblent anormalement élevées par rapport à celles généralement admises pour les huiles essentielles. Ceci est probablement dû au fait que les échantillons contenaient, en plus des constituants volatils, des constituants lourds, particulièrement les acides gras.

III.4- Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que le thymol en particulier, et les constituants de l'HE des graines de la *Nigella sativa L.*, en général, se trouvent chimiquement liés à une matrice, et sont détectés à l'état libre par le fait d'une hydrolyse accompagnant l'entraînement à la vapeur d'eau, ce qui explique leur absence dans les extraits obtenus par solvants volatils. Ce résultat fort intéressant d'un point de vue analytique a déjà été constaté pour les graines de coriandre; reste à savoir s'il est général à toutes les graines.

A la lumière de ces résultats, il n'est plus à prouver que les opérations adéquates pour la récupération des principes odorants des graines de la *Nigella sativa L.* sont l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation, et certainement pas l'extraction par solvants volatils.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de la valorisation des espèces végétales d'Algérie, nous avons étudié l'extraction de l'huile essentielle des graines de *Nigella sativa L.*, par entraînement à la vapeur d'eau. En outre, nous avons évalué la qualité de l'huile essentielle en déterminant au moyen de techniques chromatographiques, la composition de leurs fractions volatiles.

Concernant le procédé d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote, nous avons suivi à l'aide de la planification factorielle des expériences, l'évolution des effets individuels et conjugués sur le rendement en huile essentielle et la vitesse d'extraction de trois paramètres expérimentaux, à savoir : la masse de la matière végétale, sa répartition, et le débit du distillat. Cette étude nous a permis de conclure que l'effet prédominant est l'influence conjuguée du débit du distillat et de la répartition des graines. Ainsi, l'utilisation d'un fort débit sur une faible masse de matière végétale répartie sur deux plateaux avait un effet considérable sur le rendement en huile essentielle et sur la vitesse d'extraction. Notons que l'effet conjugué de ces deux paramètres (débit, répartition) sur la vitesse d'extraction est positif et décroissant tout au long de l'opération. De plus, l'effet individuel du débit sur la vitesse d'extraction est négatif pratiquement pendant les cinq heures d'extraction.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons préconiser une manière optimale d'opérer: il s'agit d'utiliser un débit décroissant, étant donné qu'au-delà de la deuxième heure d'extraction, ces effets tendent vers zéro. Ceci nous permettrait d'économiser la quantité de vapeur d'eau utilisée.

En outre, nous avons étudié l'influence du broyage, du pelage des graines de *Nigella sativa L.*, et du milieu de végétation sur le rendement en huile essentielle. De cette étude, il ressort que le broyage, opération généralement favorable à l'extraction, a donné, dans notre cas, des rendements nettement plus faibles que ceux obtenus pour les graines entières. Ceci peut être attribué au fait qu'une faible granulométrie donne lieu à un problème de colmatage et empêche la bonne circulation de la vapeur d'eau. Par ailleurs, l'opération de pelage des graines a donné des rendements plus faibles que ceux obtenus pour des graines non traitées. Ce résultat peut être dû à une éventuelle évaporation des constituants volatils entre l'opération de pelage et celle d'extraction. En ce qui concerne la vérification de l'influence du lieu de végétation sur le rendement en huile essentielle, l'essai que nous avons effectué a

montré que la nature du sol ainsi que les conditions climatiques ont une influence très importante sur le rendement, et peut-être sur la qualité des essences produites.

L'analyse des huiles essentielles obtenues par entraînement à la vapeur d'eau et les fractions volatiles des extraits, nous a conduits à conclure que le thymol, constituant principal de l'huile essentielle, se trouve chimiquement lié à une matrice solubilisable dans le diméthylformamide. Ainsi, sa présence dans l'huile serait le résultat d'une hydrolyse accompagnant l'extraction.

Nos travaux concernant la récupération de l'huile essentielle des graines de *Nigella sativa L.* ont mis en évidence les problèmes auxquels est confrontée la mise en oeuvre du procédé d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

Loin d'avoir apporté des solutions à tous les problèmes, notre étude a néanmoins levé le voile sur certains d'entre eux. Ce travail mériterait d'être poursuivi et complété, ce qui pourrait faire l'objet de recherches futures, en particulier dans les directions suivantes :

- Effectuer une coupe microscopique de la graine après extraction, afin de vérifier si les cellules ont été totalement ou partiellement vidées de leur contenu. Ceci pourrait aider à déterminer le rapport rendement huile essentielle - temps d'extraction.
- Faire une étude plus poussée sur l'influence du temps d'humidification sur le rendement en huile essentielle, dans le but de déterminer un temps limite pour lequel l'eau n'altérerait pas la qualité de l'huile contenue dans les graines.
- Faire une étude analytique des huiles essentielles des différents chimotypes de graines de *Nigella sativa L.*, afin de comparer la qualité des produits extraits.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] MOKKEDEM A .

"Situation actuelle des plantes condimentaires et aromatiques en Algérie, perspectives de recherche et développement", Ann . Inst . Nat . Agro . El-Harrach, Vol 12 (1) , T2, (1988), P586 - 599

[2] FOURMENT M .

"Plantes médicinales et aromatiques d'Algérie",
Direction de l'Economie Algérienne, Inspection Générale de l'Agriculture, (SD) , p39.

[3] GRISVARD P ., CHAUDIN V .

"Le bon jardinier: encyclopédie horticole, T2",
La maison rustique, Paris, (1964), p1377

[4] MAIRE R .

"Flore de l'Afrique du nord, vol 11", ed Paul le Chevalier", (1964), pp35-42

[5] MAHMOUDI Y .

"Les plantes médicinales dans le jardin prophétique",
Palais du livre -Blida, Alger, (1990), pp159-165

[6] GR-ND

"Plantes aromatiques et culinaires", Paris, (1981), pp 138-139

[7] RICHARD H .

"Epices et aromates", Tec & DOC-LAVOISIER, (1992), p85, pp 114-122

[8] QUEZEL P.

"Nouvelle flore de l'Algérie, T1", ed du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, (1962), p37

[9] DELAVEAU P.

"Les épices: historique, description et usage des différentes épices, aromates et condiments", ed Albin Michel S.A, (1987), p14, 24, 250.

[10] RAHMAN A .U . , MALIK S . , CLARDY J .

"Isolation and structure détermination of nigellicine, a novel alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*", *Tetrahedron-Lett . Oxford: Pergamon press*, (1985) V.26 (23), pp 2759-2762

[11] PARIS R .R , MOYSE H .

"Précis de matière médicinale, T II", ed Masson et Cie, Paris, (1967), p153

[12] GR-ND

"Plantes médicinales", Paris, (1984), p205

[13] DOR VAULT

"L'office préparatoire général de pharmacie pratique", 18ème ed, Vigot Frères éditeurs, (1948), pp 1206-1207

[14] PERROT E .

" Matières premières usuelles du règne végétal, T1", Ed Masson et Cie, (1964), p822

[15] USTUN G . , KENT L . , CEKIN N . , CIELEKOGLU H .

"Investigation of the technological properties of *Nigella sativa* (black cumin) seed oil", *Journal of the american oil - chemists society (USA)*, (DEC 1990), V 67 (12) , pp 958-960.

[16] MENOUNOS P . , STAPHYLAKIS K . , GEGIOU D .

"The sterols of *Nigella sativa* seed oil", *phytochemistry. Oxford : Pergamon press .* (1986) , V25 (3), pp761-763

[17] RAHMAN A. U. , MALIK S . , , ZAMAN K .

"Nigellimine: a new isoquinoline alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*", Journal of Natural products (USA), (MAY 1992) , V55 (5) , pp 676-678

[18] ANSARI A .A ., SADIQ-HASSAN, KENNEL L . , ATTA -ur- RAHMAN, WEHLER T.

"Structural studies on a saponin isolated from *Nigella sativa*" , phytochemistry (UK), (1988), V27 (12), pp 3977-3979

[19] MOKEDDEM A .

"Détermination de dates et doses optimales de semis de *Nigella sativa* en sec et en zone Mitidja", I.N.R.A, (en cours de publication)

[20] CARRE

"Précis de technologie et de chimie industrielle, T3: les industries des produits organiques", Paris, (1939), p388

[21] RECHENBERG .C .V.

"Theorie der gewinnung und trennung der atherischen le durch distillation", Miltitz Bei Leipzig Selbsverlag Von Shimmel et Co, (1910), pp261-317.

[22] RICHARD H . , MULTON J . L .

"Les arômes alimentaires", Tec & Doc . LAVOISIER, (1992), pp 216-256

[23] TRAMBOUZE P . , WAUQUIER J . P .

"Le développement des procédés de raffinage et de pétrochimie" , ed technip, (1975),pp 69-80, pp 94-107

[24] WALTER E . , PRONZATO L .

"Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales", Masson , (1994) pp252-253

[25] MONTGOMERY D . C .

"Design and analysis of experiments" , John Wiley & Sons, second édition, (1984), p261

[26] KAFAROV V .

"Méthodes cybernétiques et technologie chimique", ed Mir , (1974) , pp 151-211

[27] BEDDEK N .

"Conception et réalisation d'une génératrice de vapeur pour l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau", P.F.E , département de Génie Chimique, E.N.P, (1990) , pp74-75

[28] LINNICK Y . V .

"Méthodes des moindres carrés, éléments de la théorie du traitement statistique des observations" , DUNOD , Paris, (1963) , pp79-80

[29] Office Central Fédéral Suisse

"Manuel suisse" , 5ème édition, Berne, (1973), p3

[30] Encyclopaedia Universalis, Vol 19, Paris, (1982), p710

[31] TERANISHI R . , FLATH R . A . , SUGISAWA W .

"Flavor research: recent advances", Marcel Dekker Inc, New York, (1981), pp175-180

[32] ADRIAN J . , FRANGNER R .

"La science alimentaire de A à Z" , Tec & Doc - LAVOISIER, (1986), p96

[33] TRANCHANT J .

"Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse", Masson, Paris, (1982), p135,198

[34] JENNINGS . W .

"Gas chromatography with glass capillary columns", Academic press, (1980), p1,2

[35] GUEORGUIEV E ., BALINOVA, TSVETKOVA A .

RIVISTA ITALIA, E.P.P.O.S LX n°5, Maggio, (1978), pp324-325

[36] BENYOUSSEF E . H .

"Thèse d'état en cours"

[37] BEDDEK N .

"Extraction de l'essence des graines de *Coriandrium Sartivum L .* par différents procédés",
Thèse de magister, département de Génie Chimique, E.N.P, (1995), pp 18-42

[38] AFNOR

"Huiles essentielles", AFNOR, (1992), pp 77-82

ANNEXES

ANNEXE

Chapitre II :

Annexe II-1 : Graphe 3 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience II)

Annexe II-2 : Graphe 4 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience III)

Annexe II-3 : Graphe 5 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience IV)

Annexe II-4 : Graphe 6 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience V)

Annexe II-5 : Graphe 7 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience VI)

Annexe II-6 : Graphe 8 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience VIII)

Annexe II-7 : Graphe 11 - Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience II)

Annexe II-8 : Graphe 12 - Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience III)

Annexe II-9 : Graphe 13 - Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience IV)

Annexe II-10 : Graphe 14 - Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience V)

Annexe II-11 : Graphe 15 - Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience VI)

Annexe II-12 : Graphe 16 - Variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps d'extraction (expérience VIII)

Chapitre III :

Annexe III-1 : Spectres de masse

Annexe III-2 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps = 30 mn)

Annexe III-3 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps = 60 mn)

Annexe III-4 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps = 90 mn)

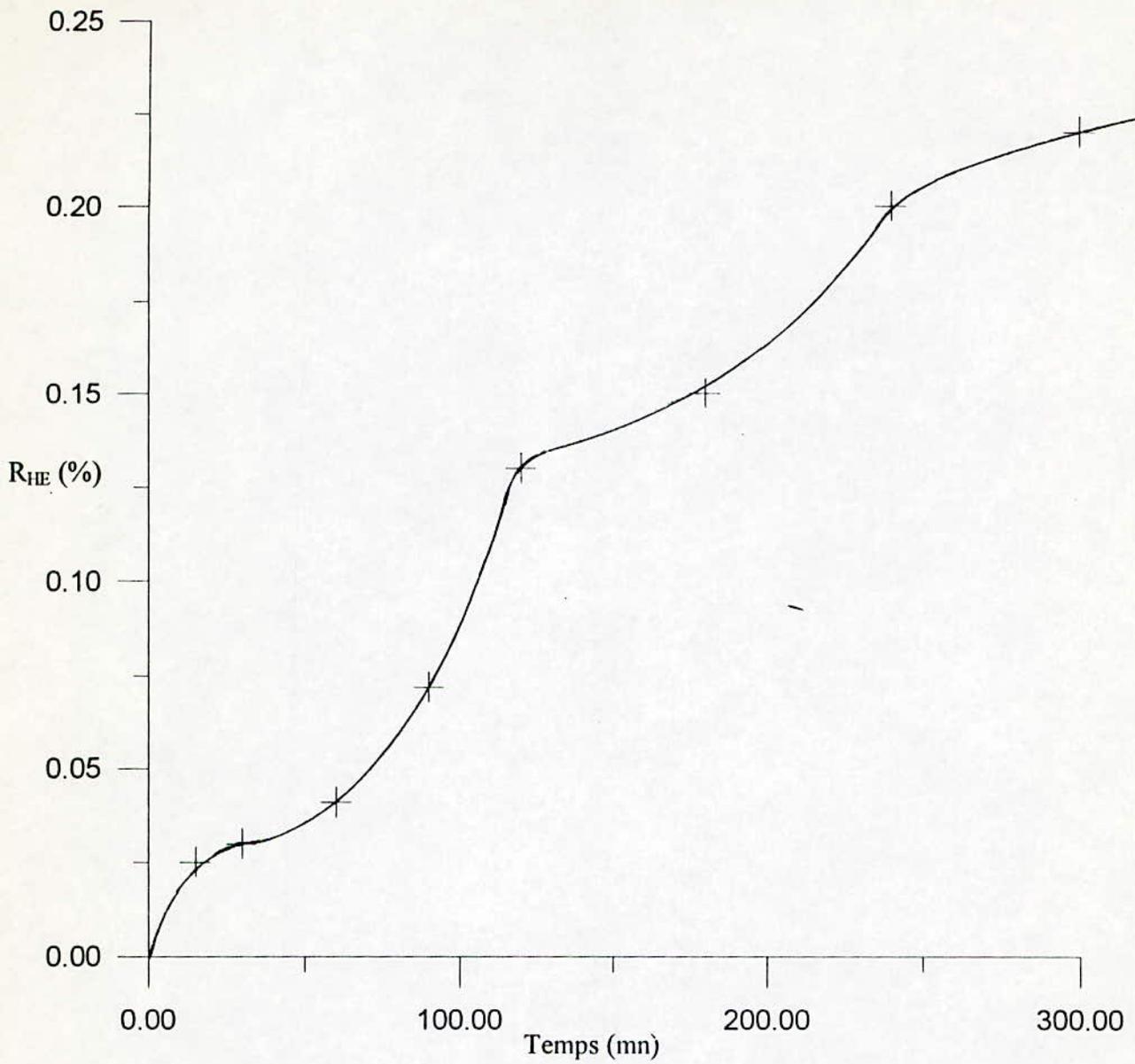
Annexe III-5 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps = 120 mn)

Annexe III-6 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps = 180 mn)

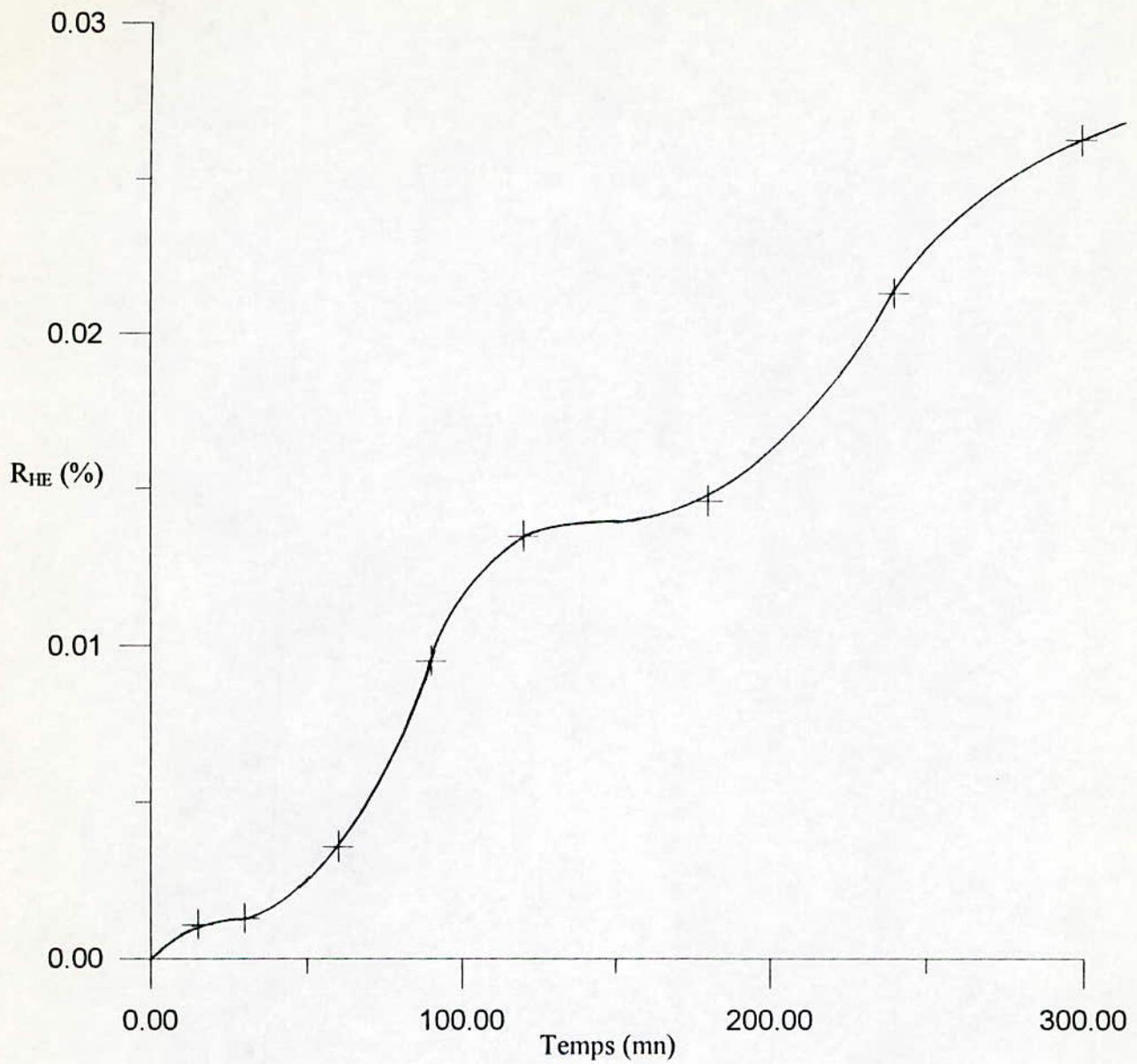
Annexe III-7 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps = 240 mn)

Annexe III-8 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau
(temps = 300 mn)

Annexe II-1

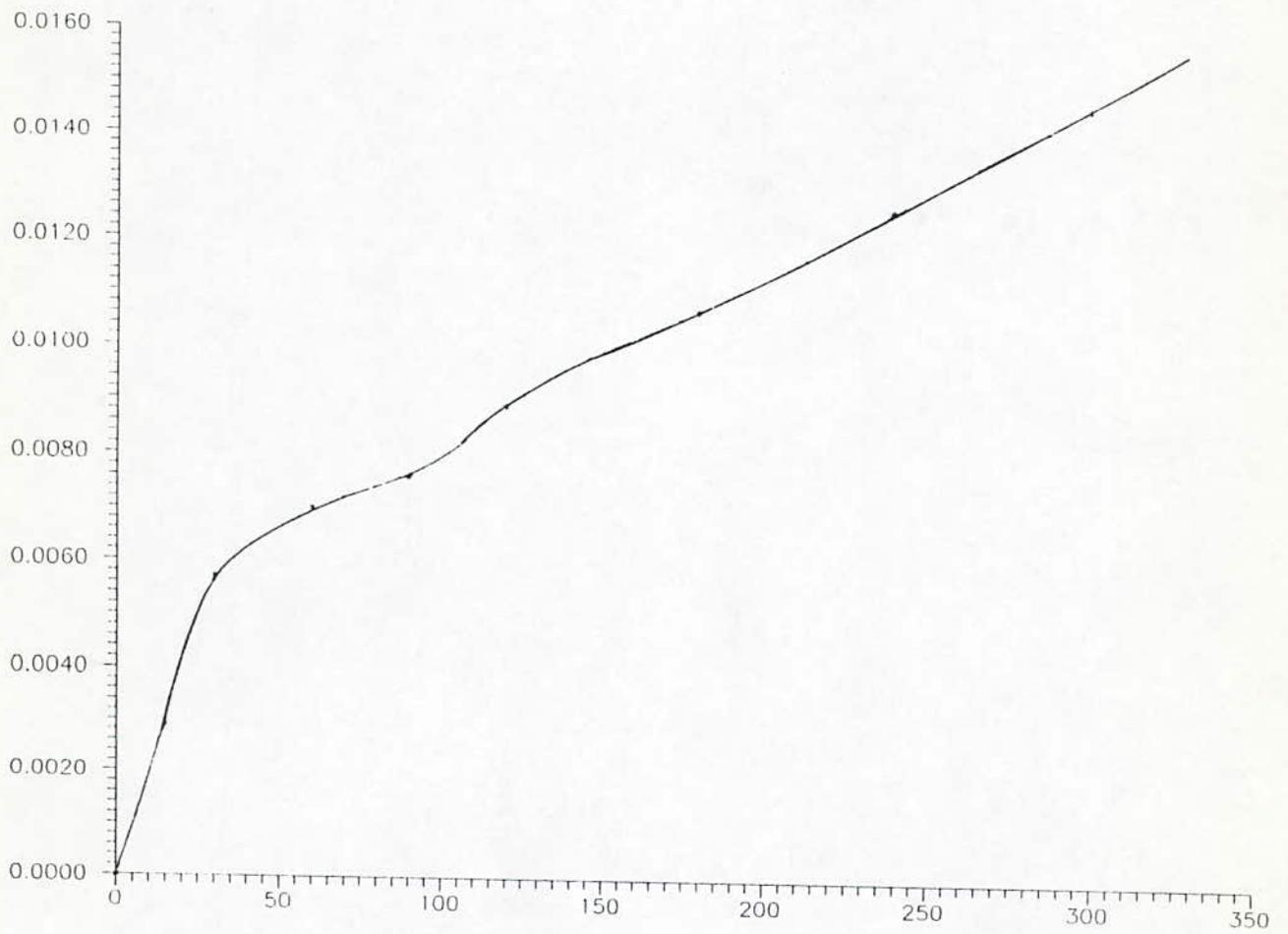


Grphe 3: Variation du rendement en huile essentielle en fonction du temps d'extraction (expérience II).



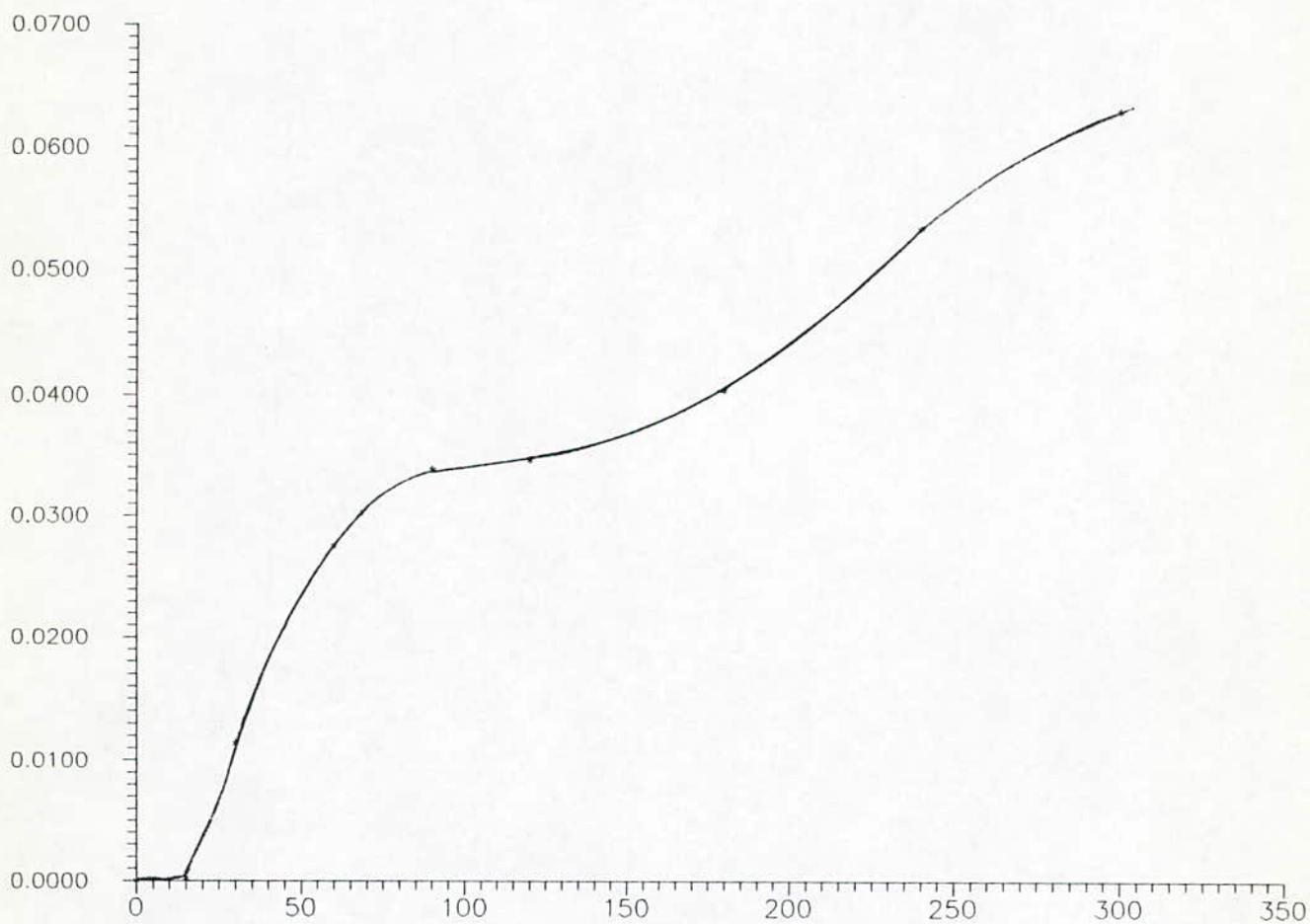
Graph 4: Variation du rendement en huile essentielle en fonction du temps d'extraction (expérience III).

Annexe II-3



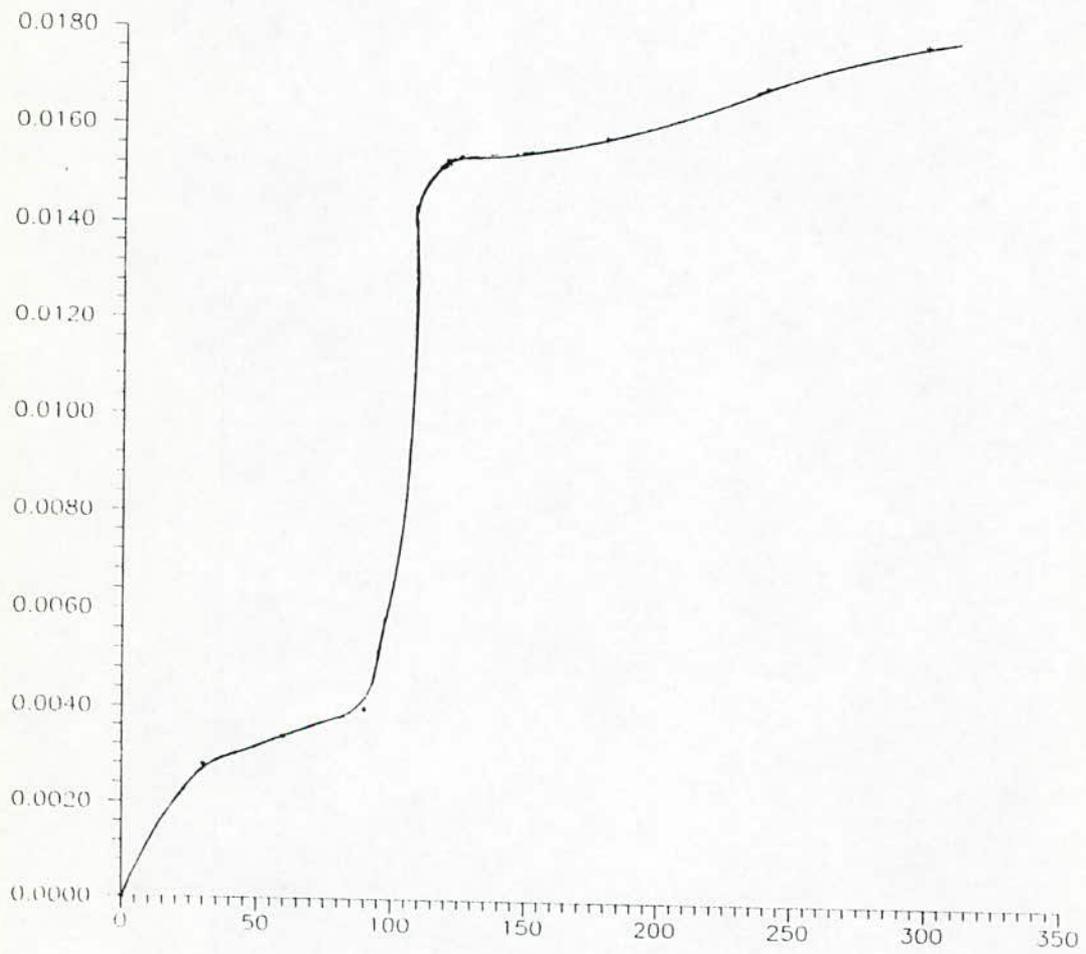
Grphe 5 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience IV)

Annexe II-4



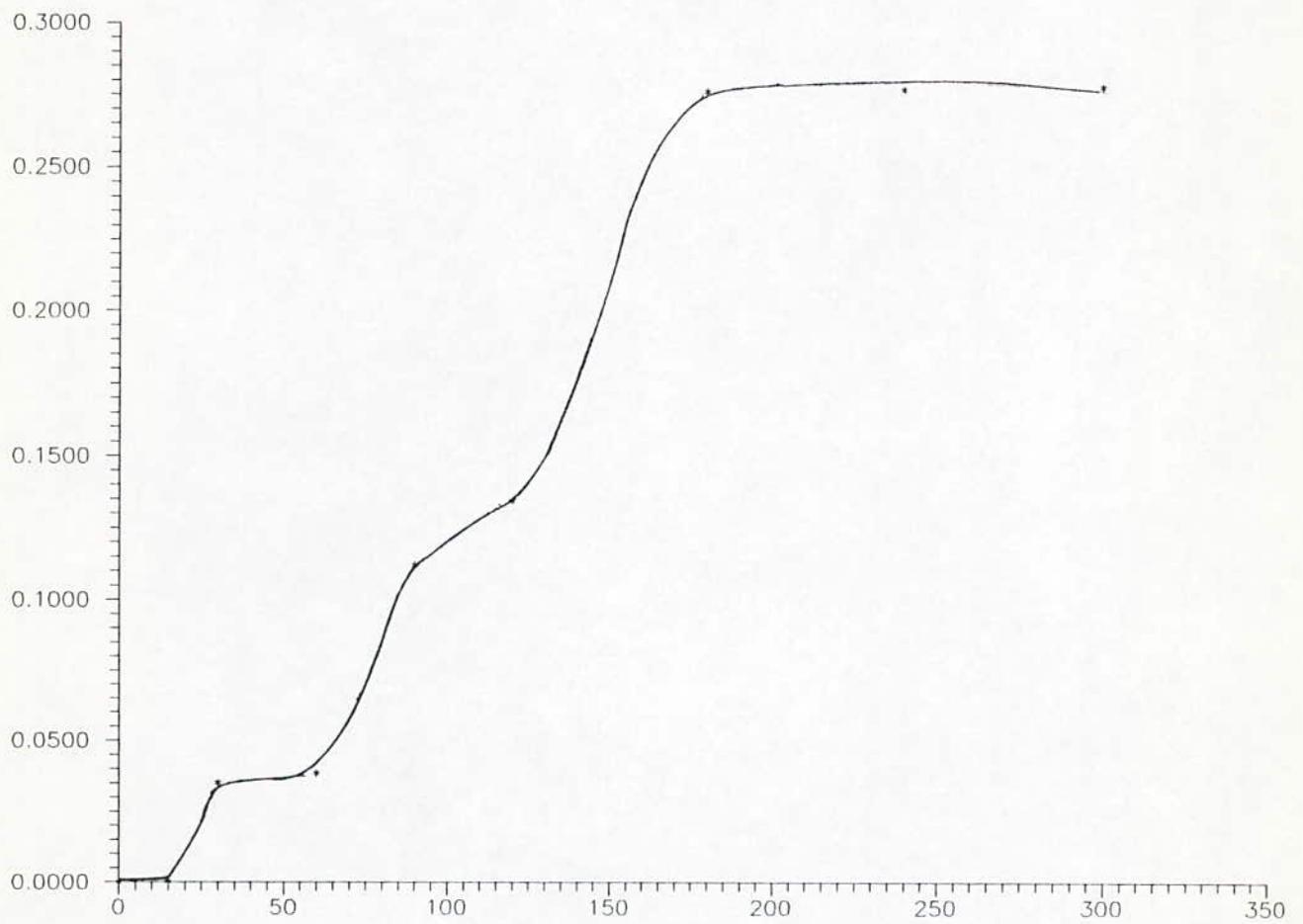
Grphe 6 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience V)

Annexe II-5

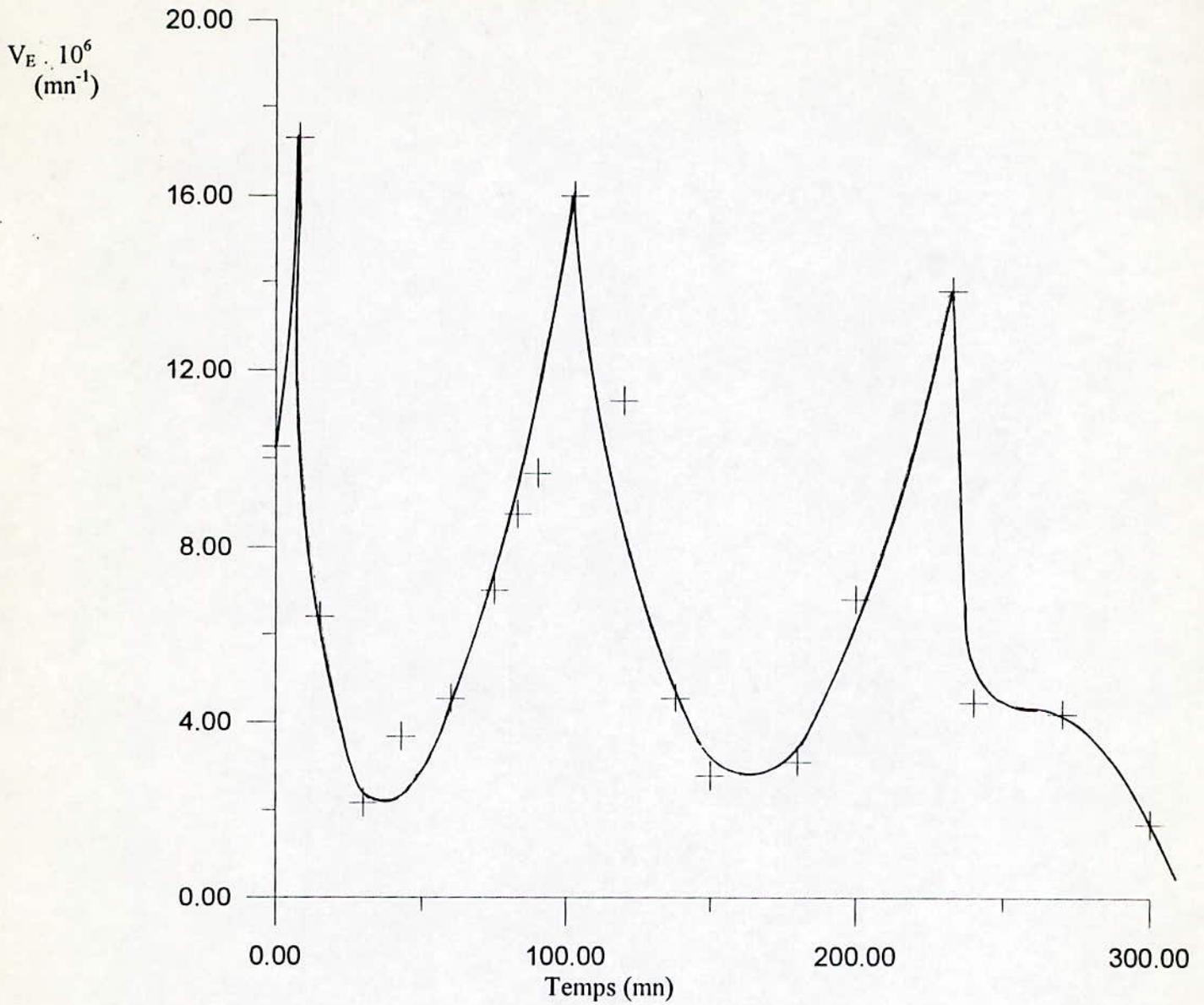


Grphe 7 - Variation du rendement en HE en fonction du temps d'extraction (expérience VI)

Annexe II-6

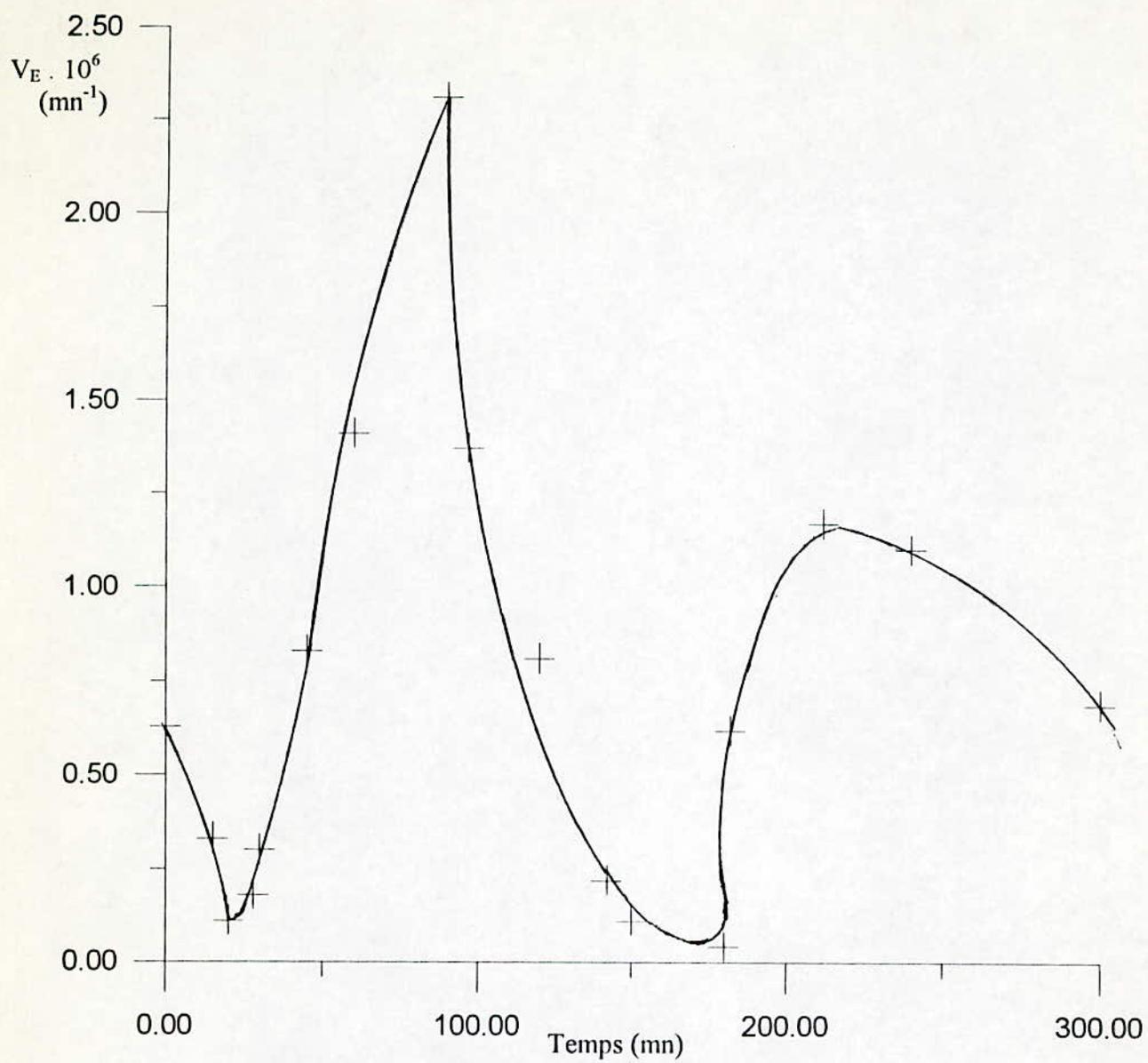


Grphe 8 - Variation du rendement en H₂O en fonction du temps d'extraction (expérence VIII)

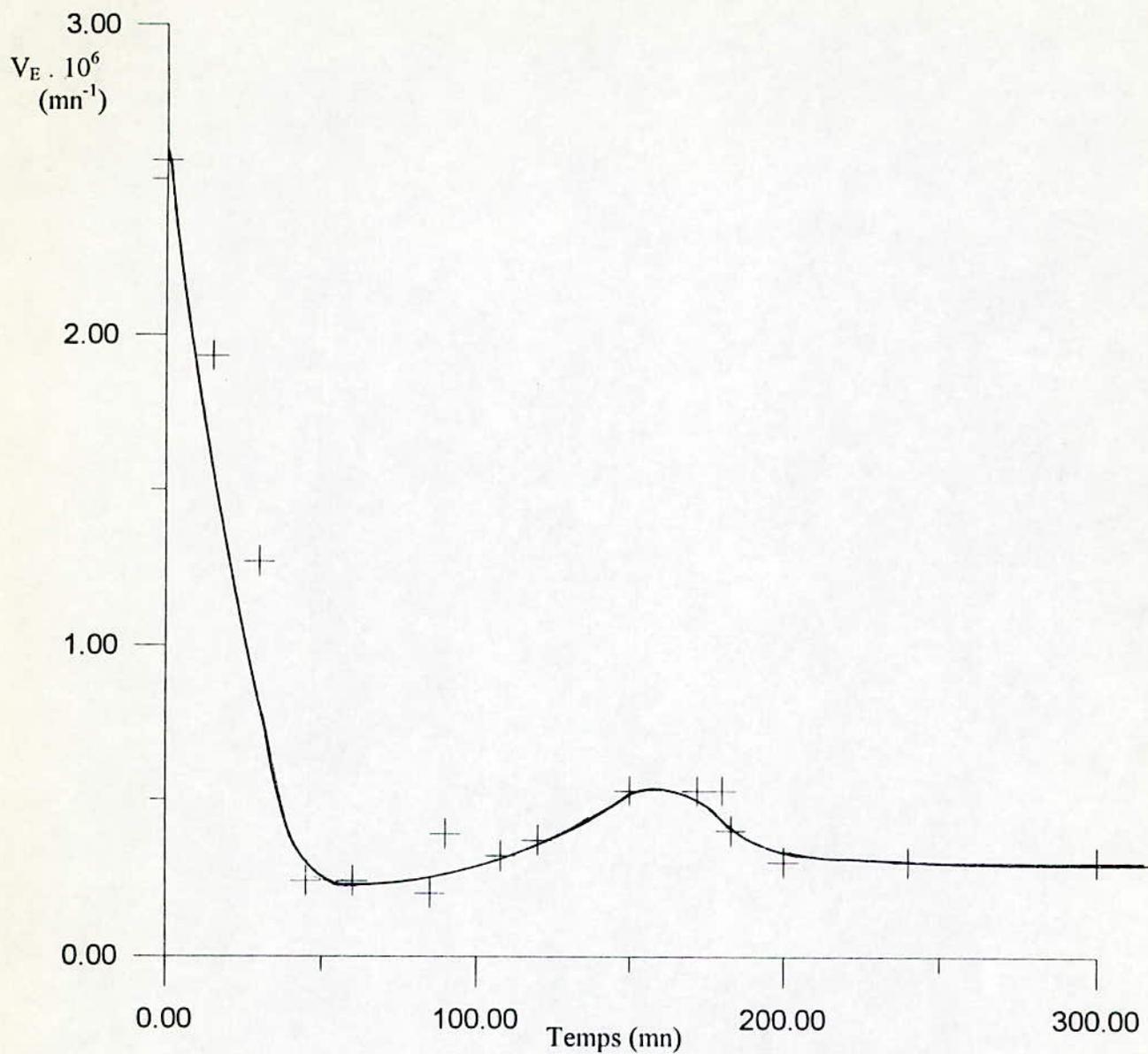


Graphe 11 : Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience II)

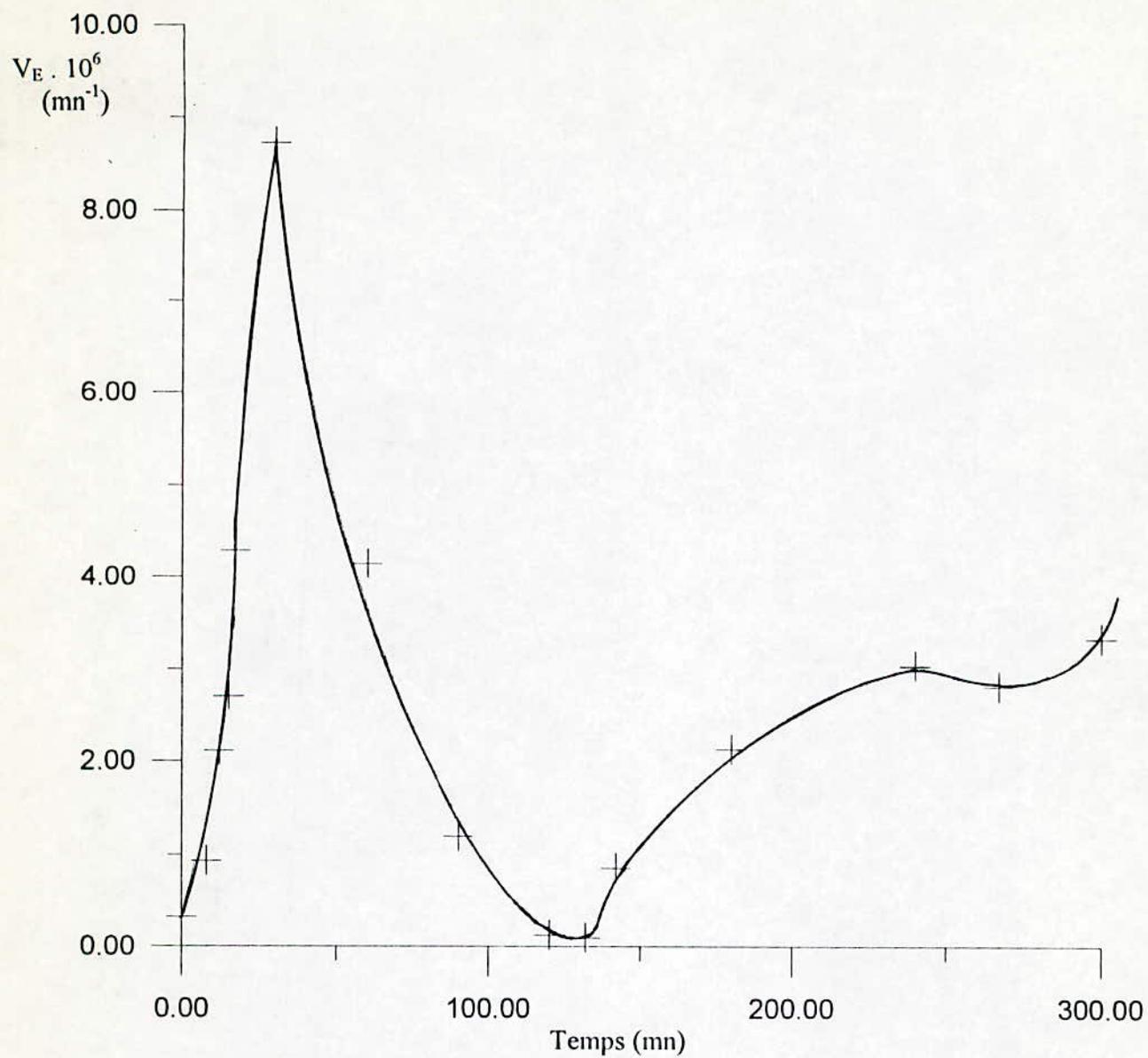
Annexe II-8



Grphe 12 : Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience III)

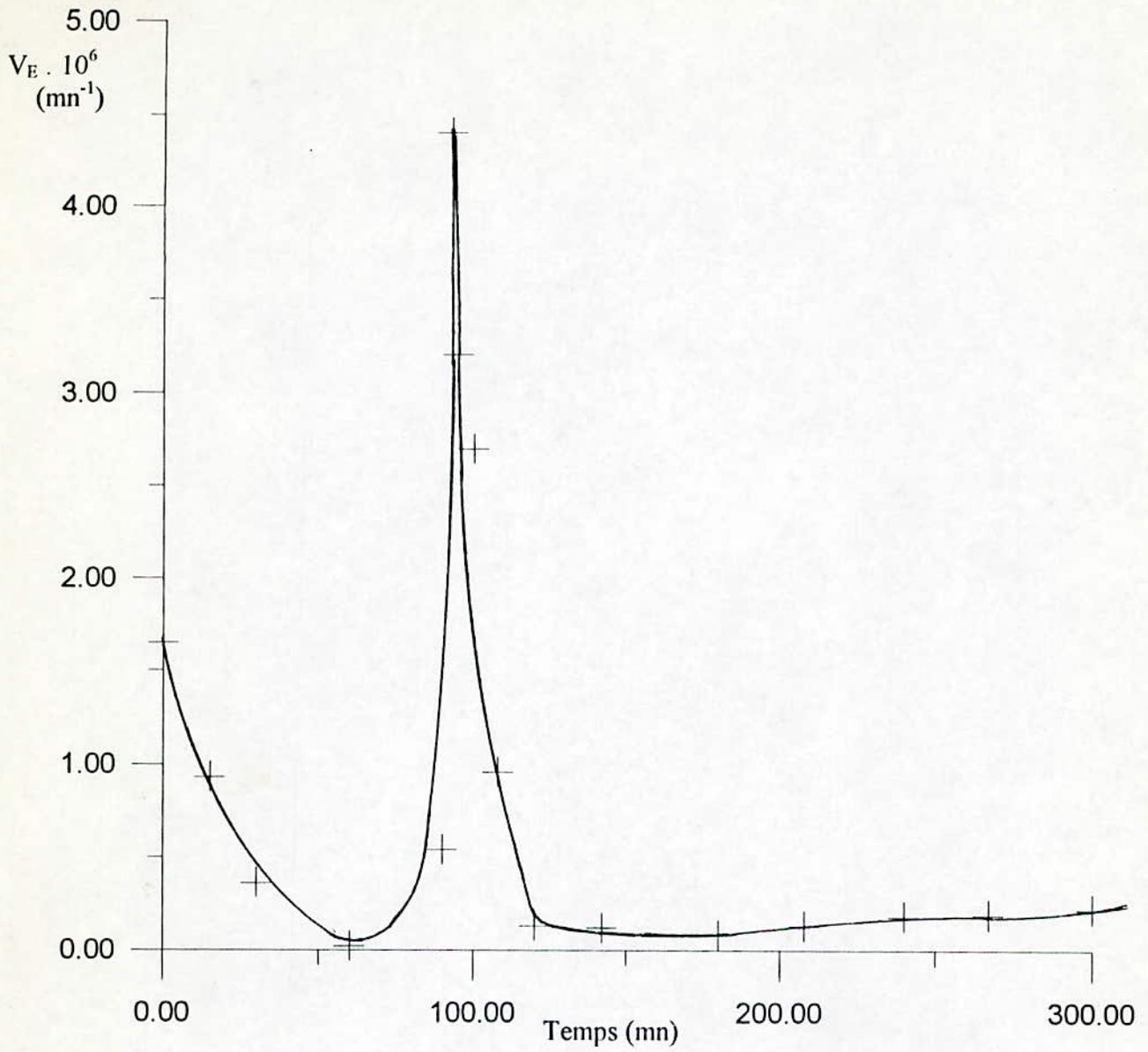


Grphe 13 : Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience IV)



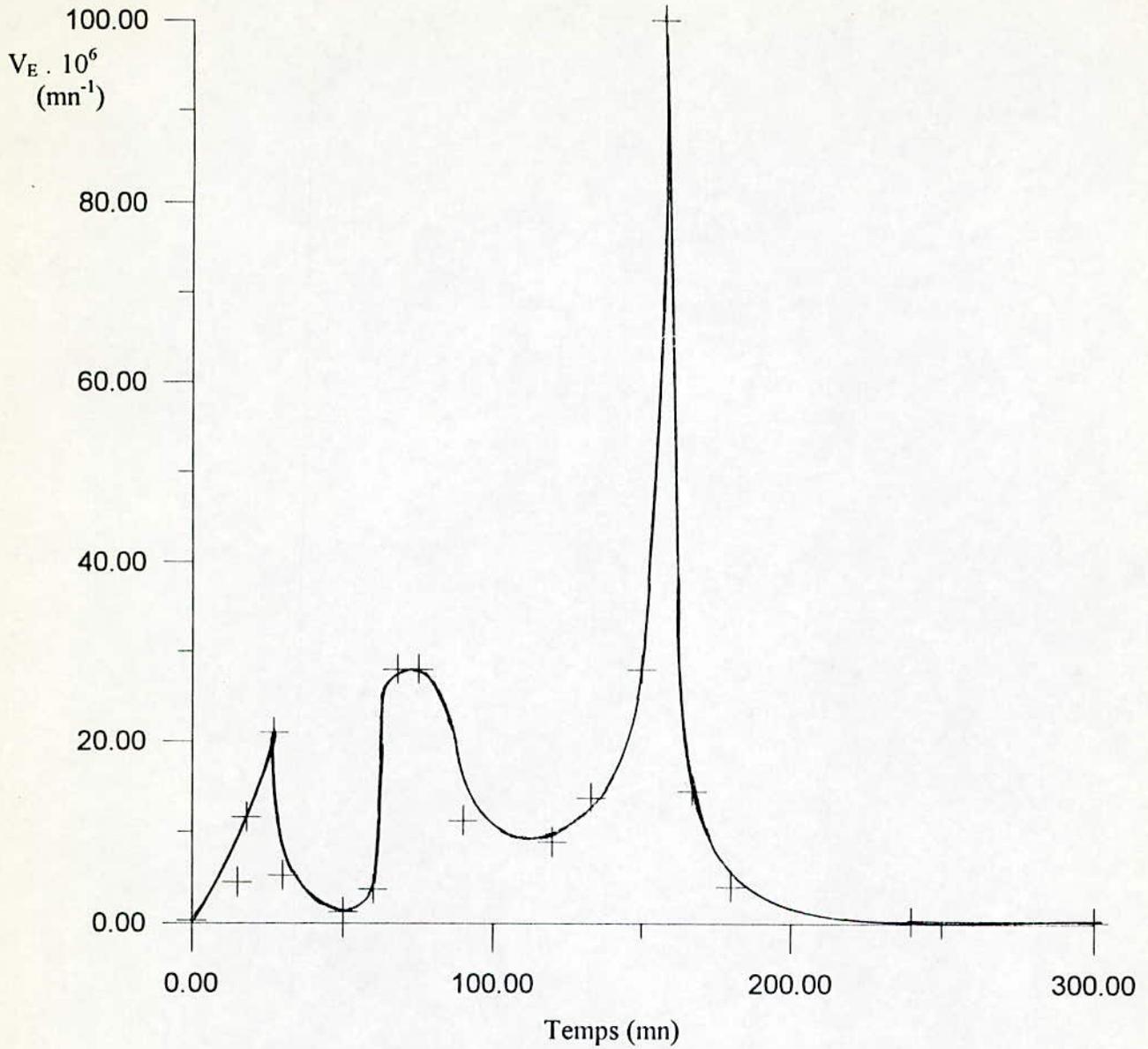
Graphe 14 : Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience V)

Annexe II-11



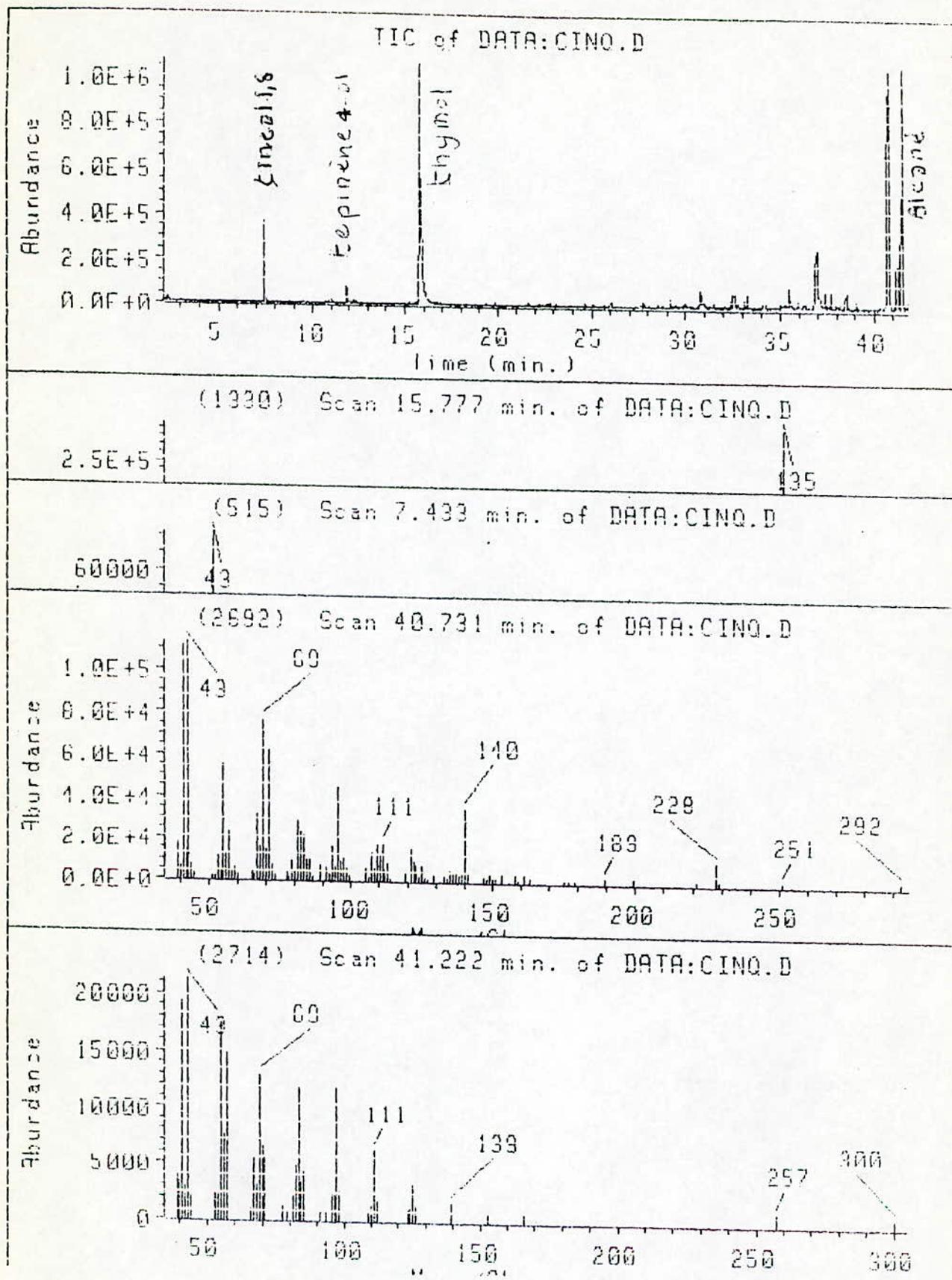
Grphe 15 : Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérience VI)

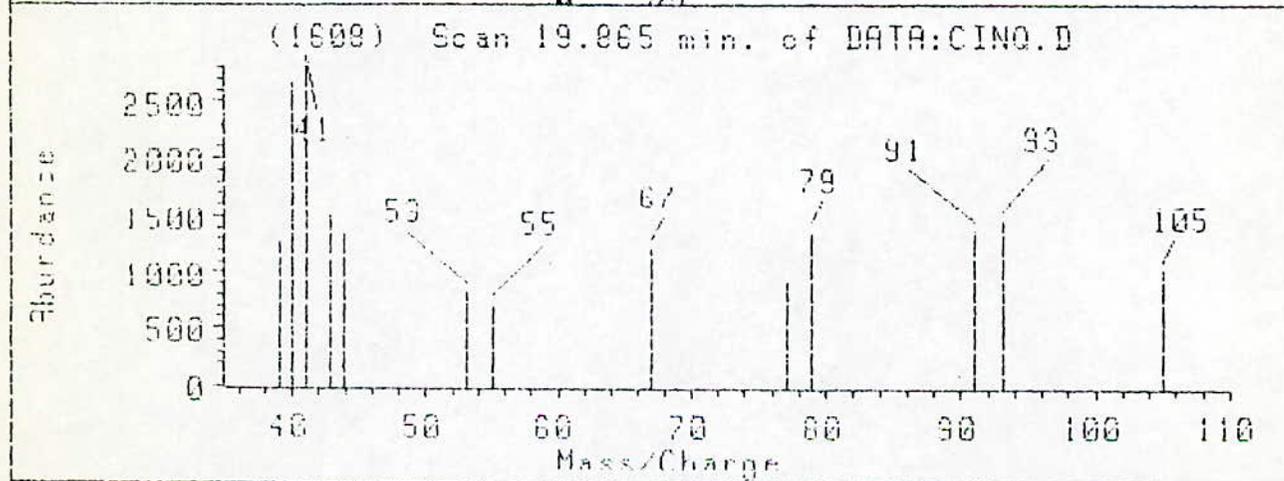
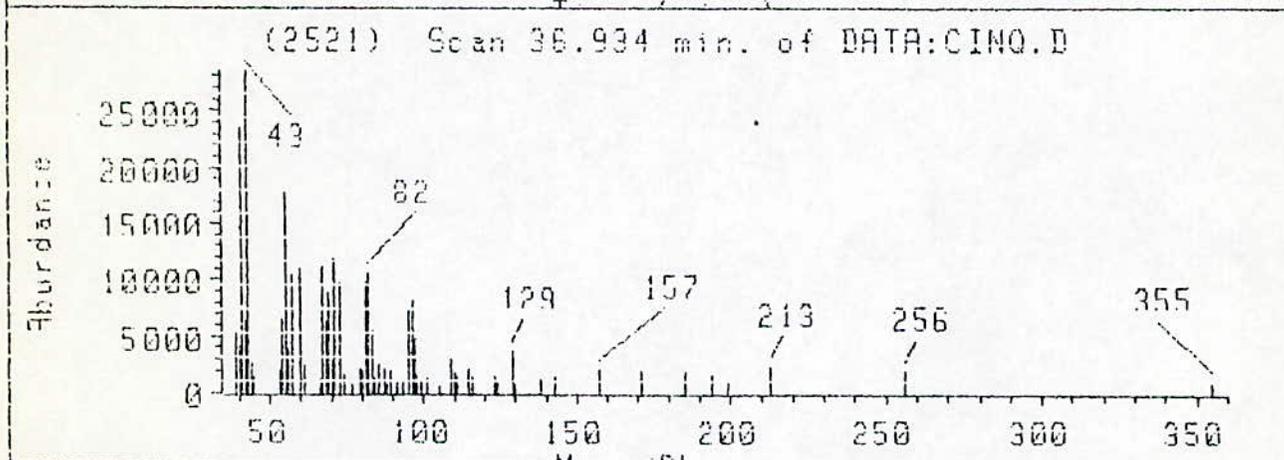
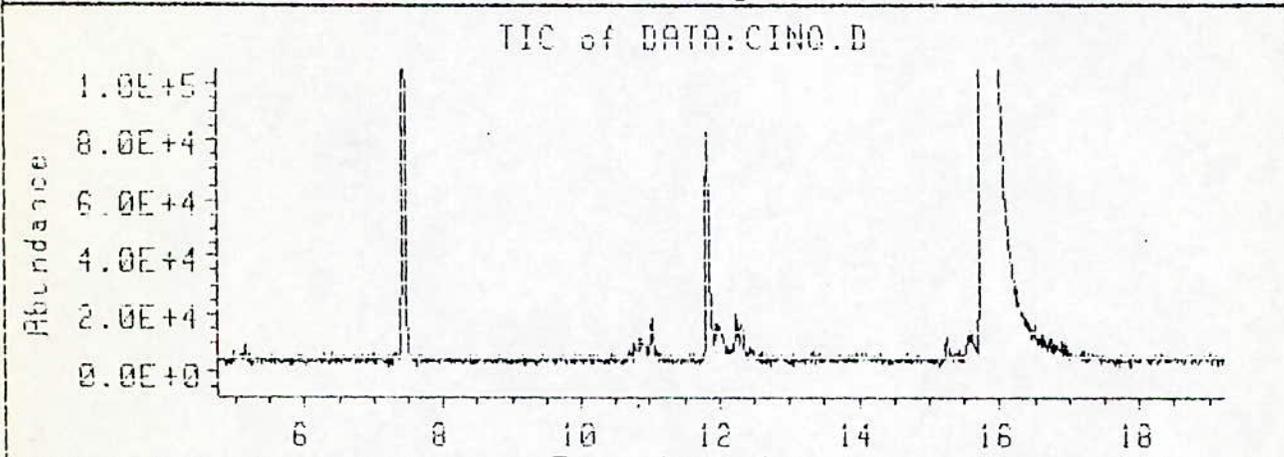
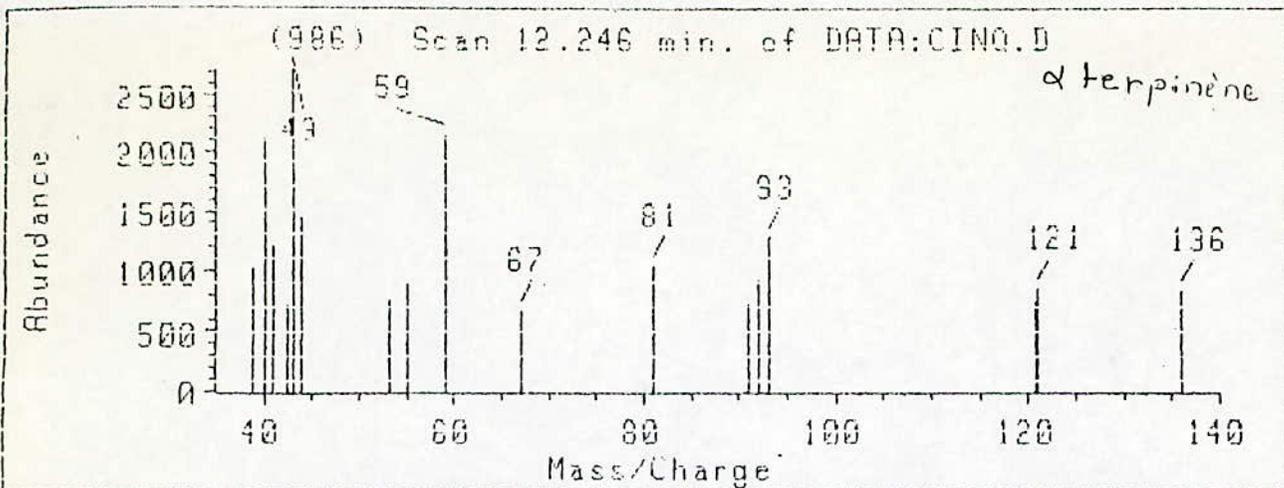
Annexe II-12



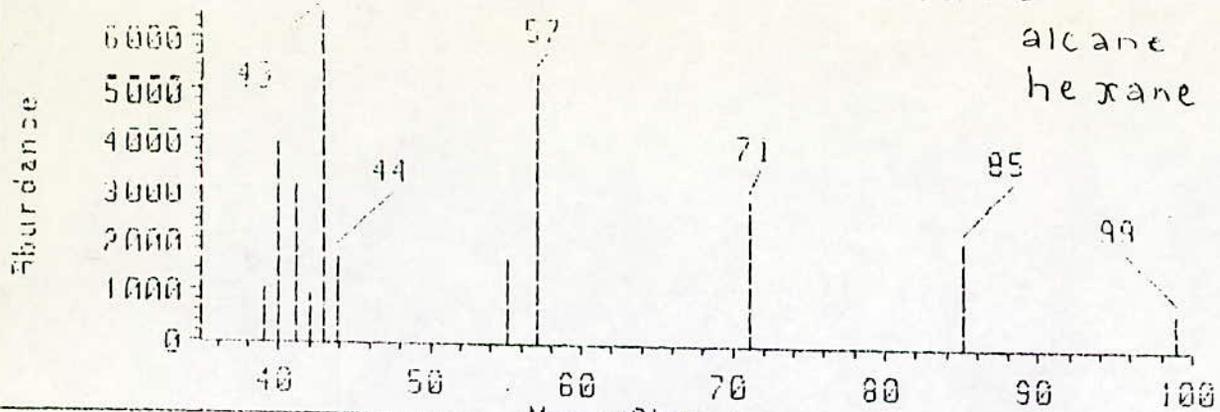
Grphe 16: Variation de la vitesse V_E en fonction du temps d'extraction (expérieence VIII)

Annexe III-1 : Spectres de masse

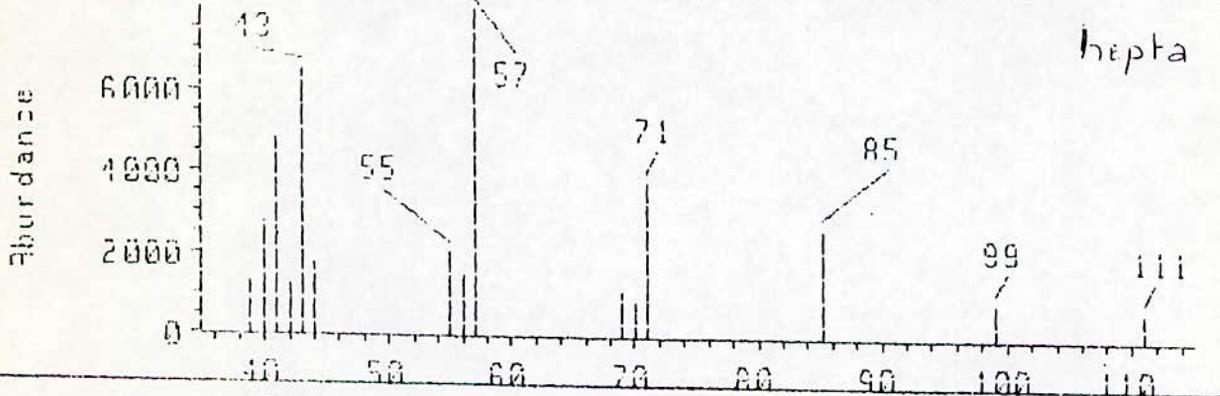




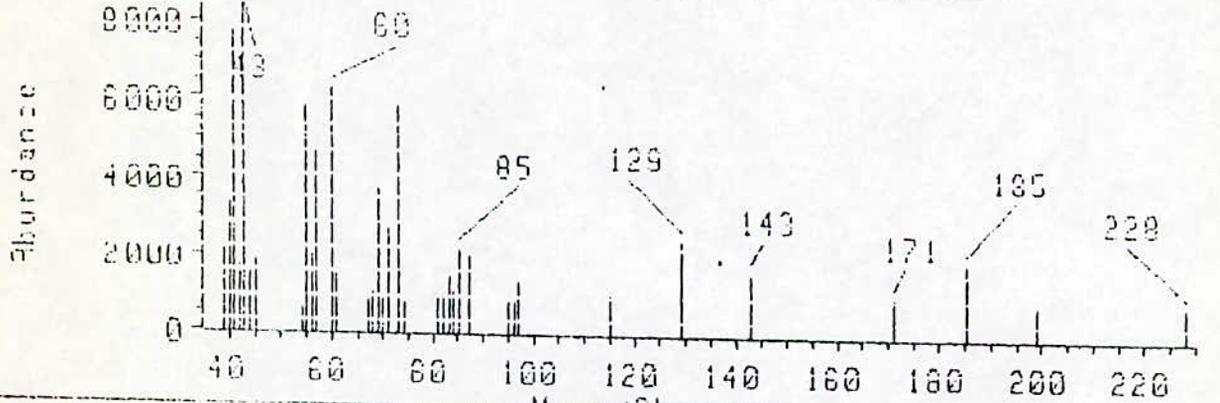
(1944) Scan 26.923 min. of DATA:CINQ.D



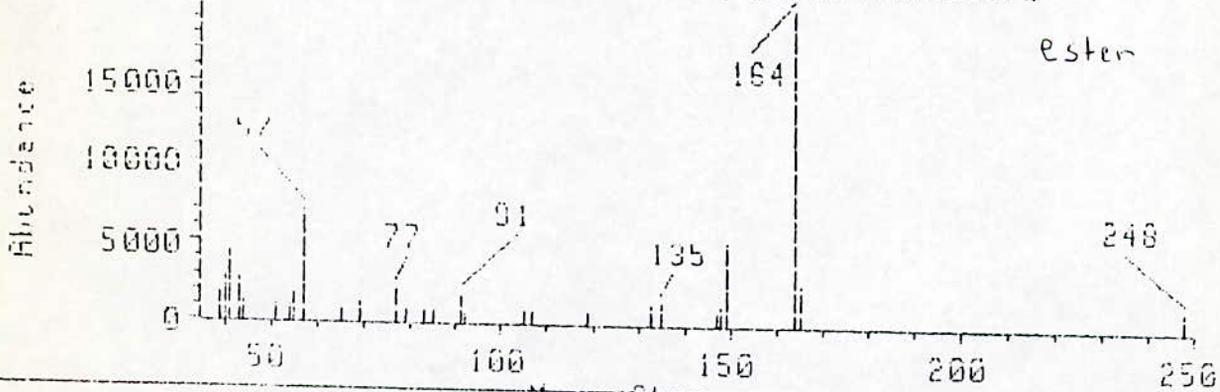
(2117) Scan 29.205 min. of DATA:CINQ.D



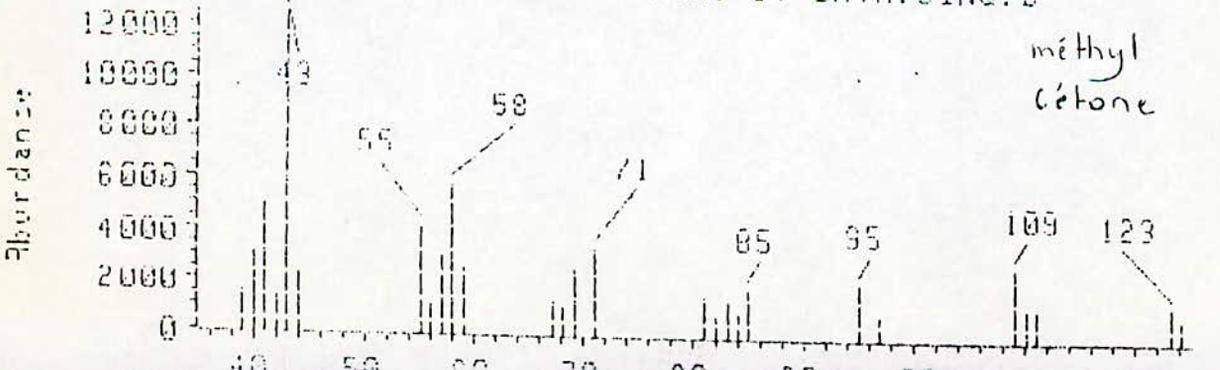
(2205) Scan 30.805 min. of DATA:CINQ.D



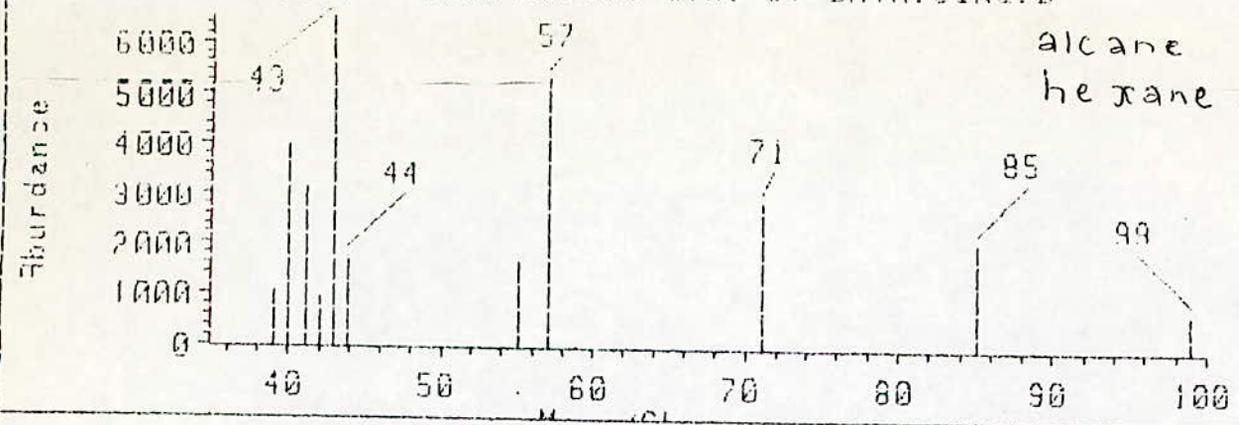
(2301) Scan 32.549 min. of DATA:CINQ.D



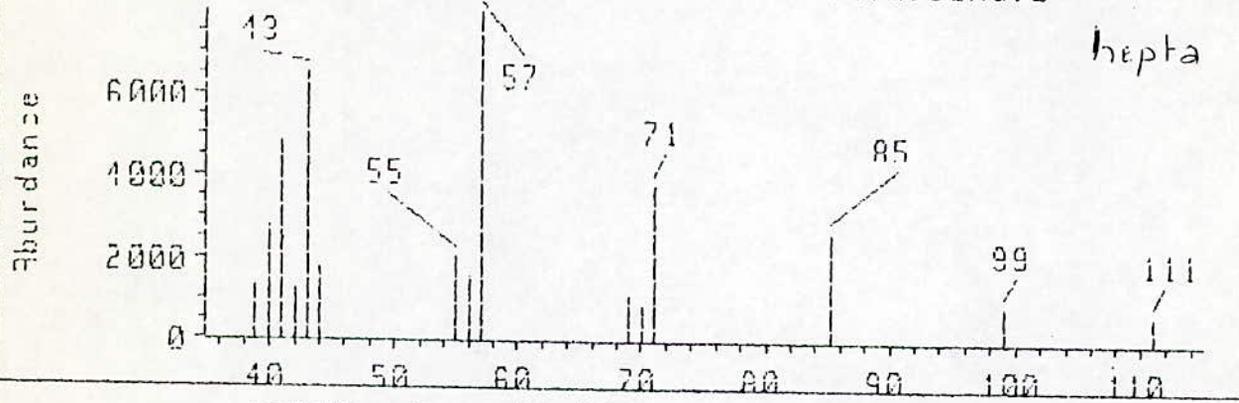
(2341) Scan 33.281 min. of DATA:CINQ.D



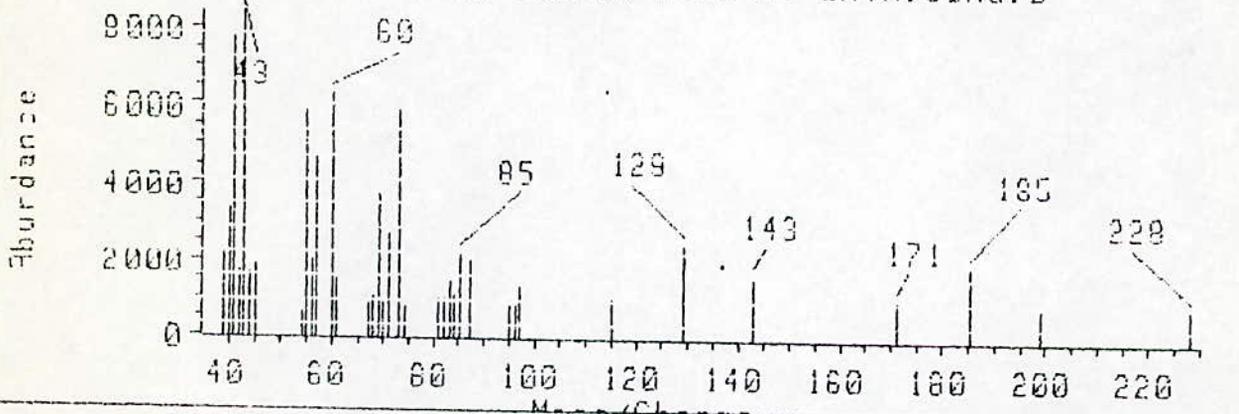
Scan 29.025 min. of DATA:CINQ.D



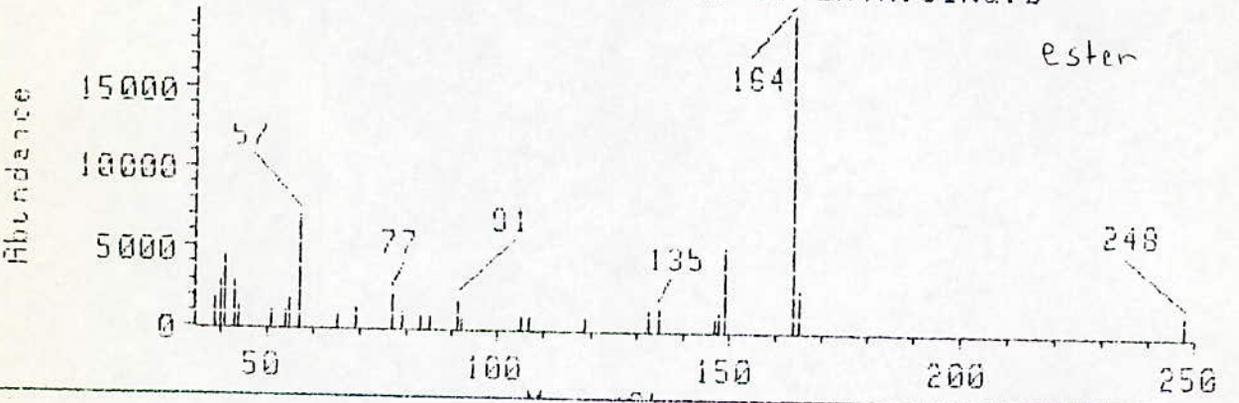
(2117) Scan 29.205 min. of DATA:CINQ.D



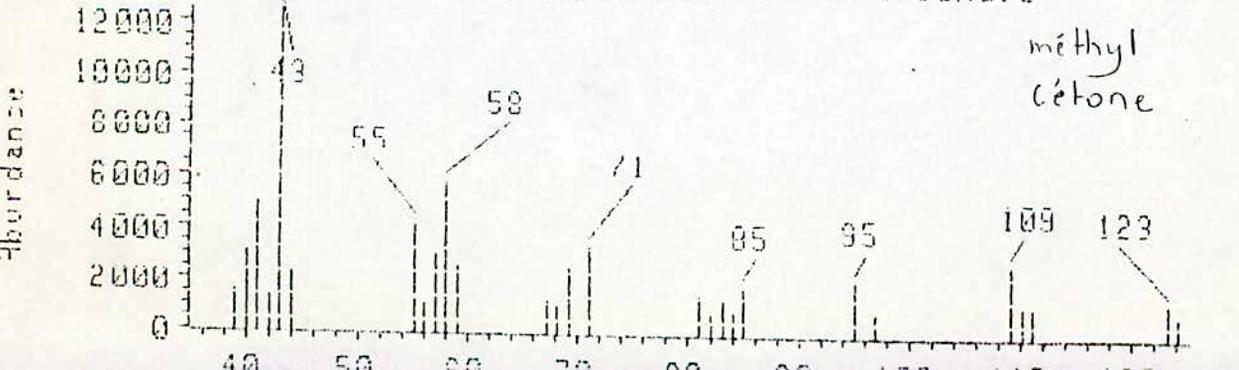
(2205) Scan 30.805 min. of DATA:CINQ.D



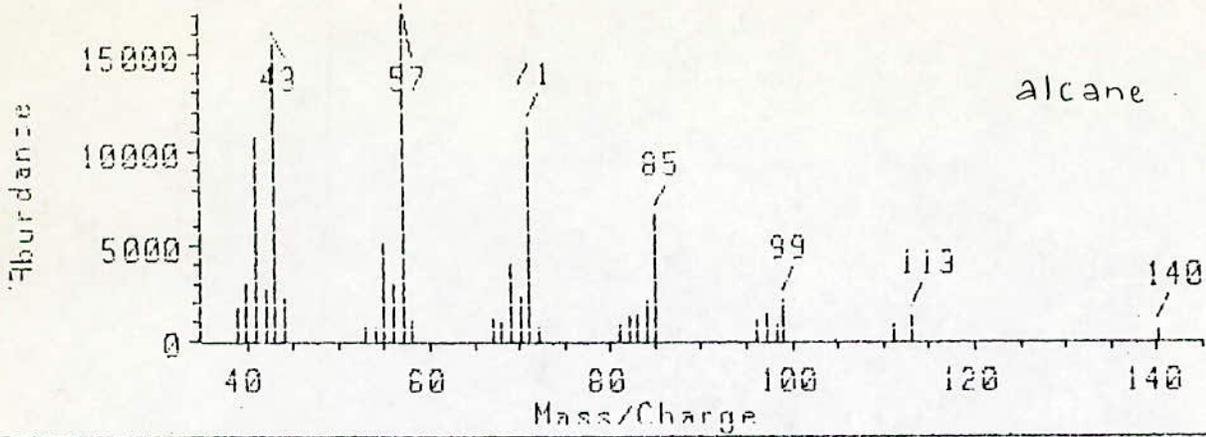
(2301) Scan 32.549 min. of DATA:CINQ.D



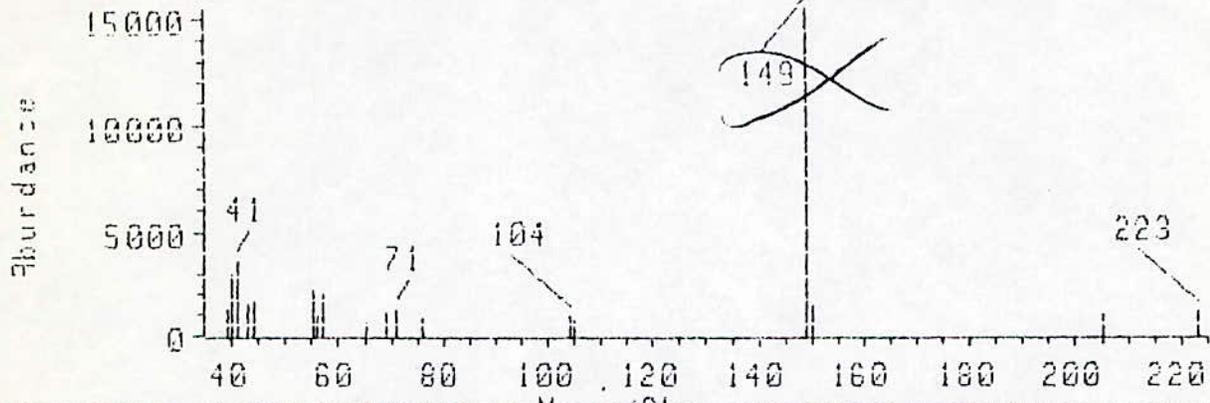
(2341) Scan 33.281 min. of DATA:CINQ.D



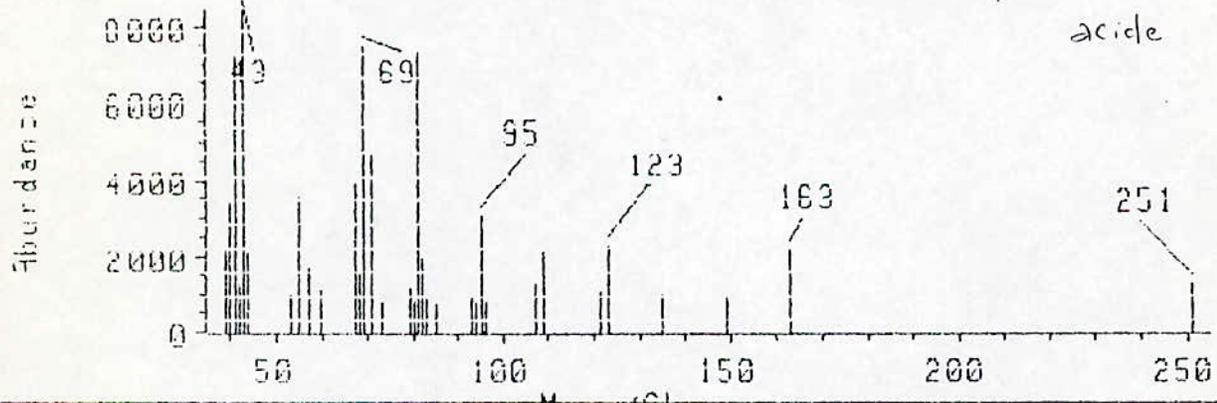
(2459) Scan 35.513 min. of DATA:CINO.D



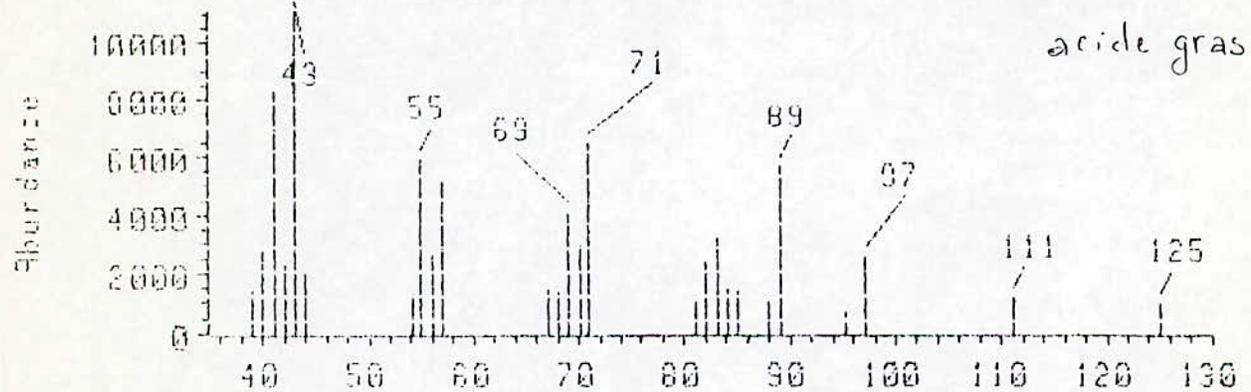
(2479) Scan 35.958 min. of DATA:CINO.D



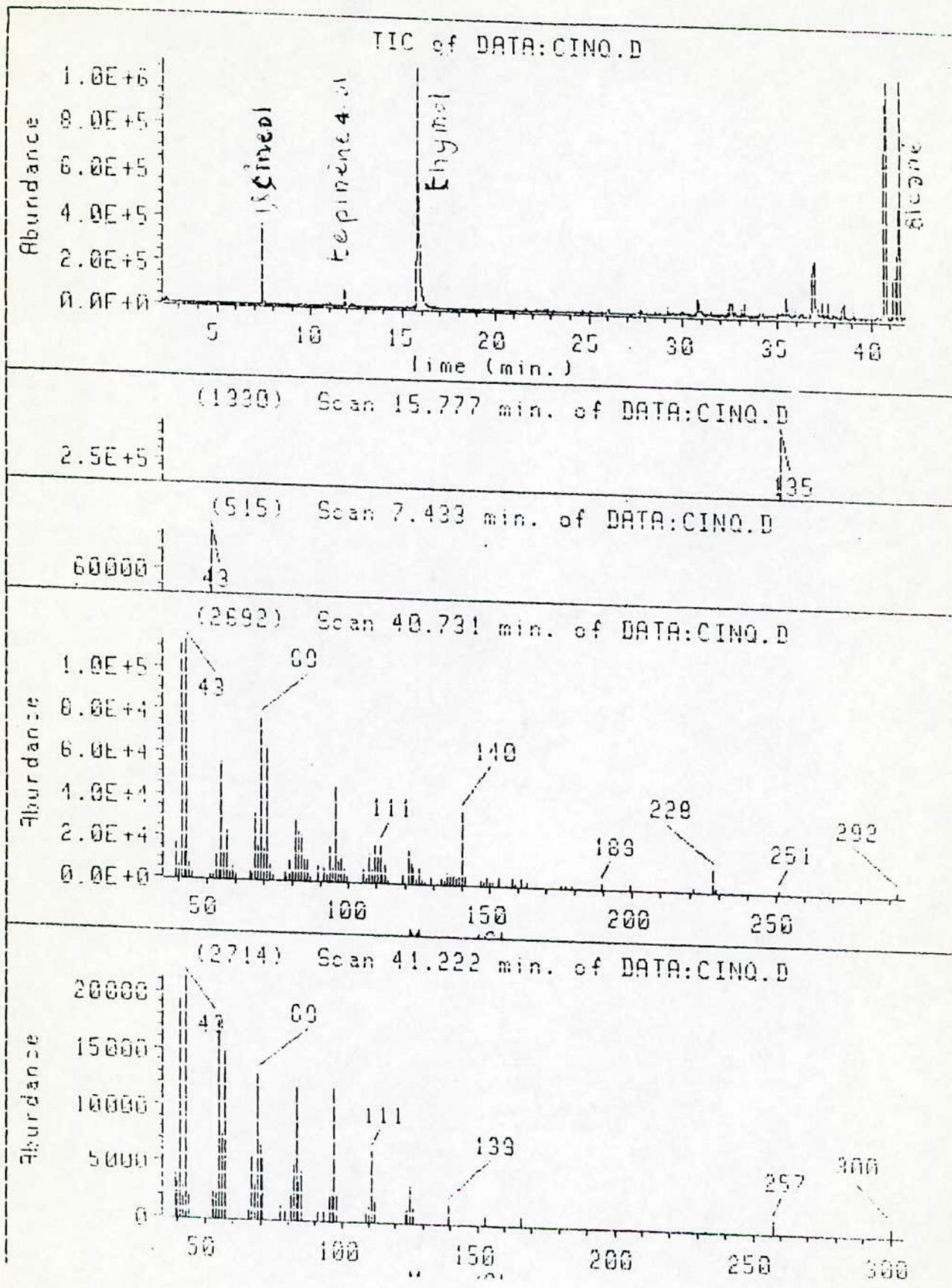
(2541) Scan 37.379 min. of DATA:CINO.D

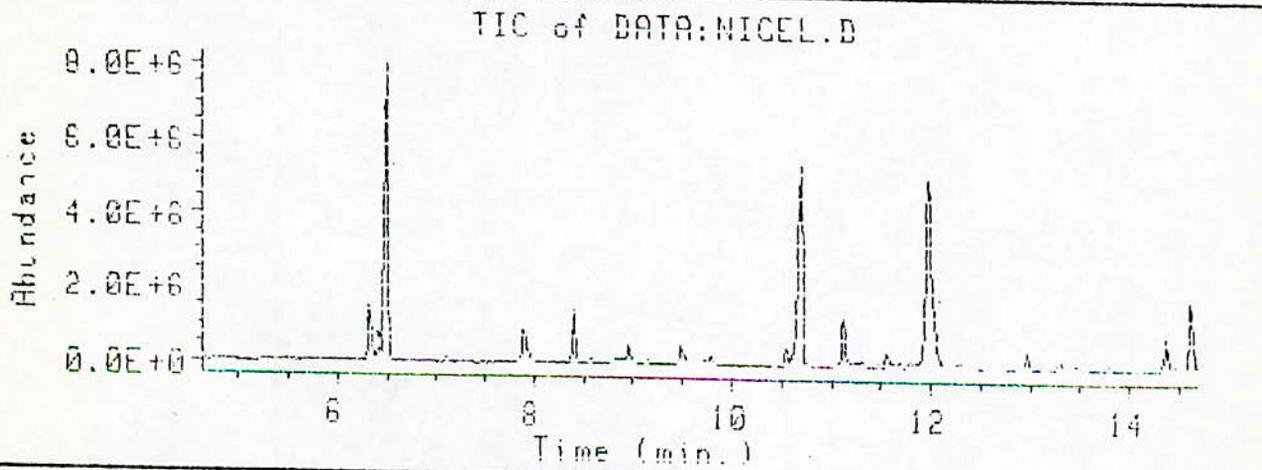
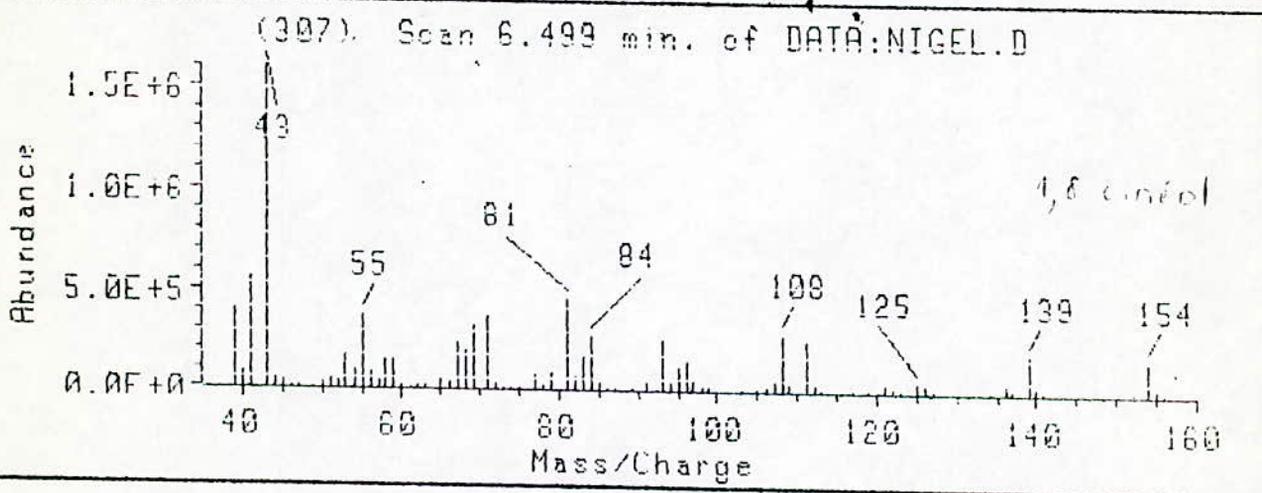
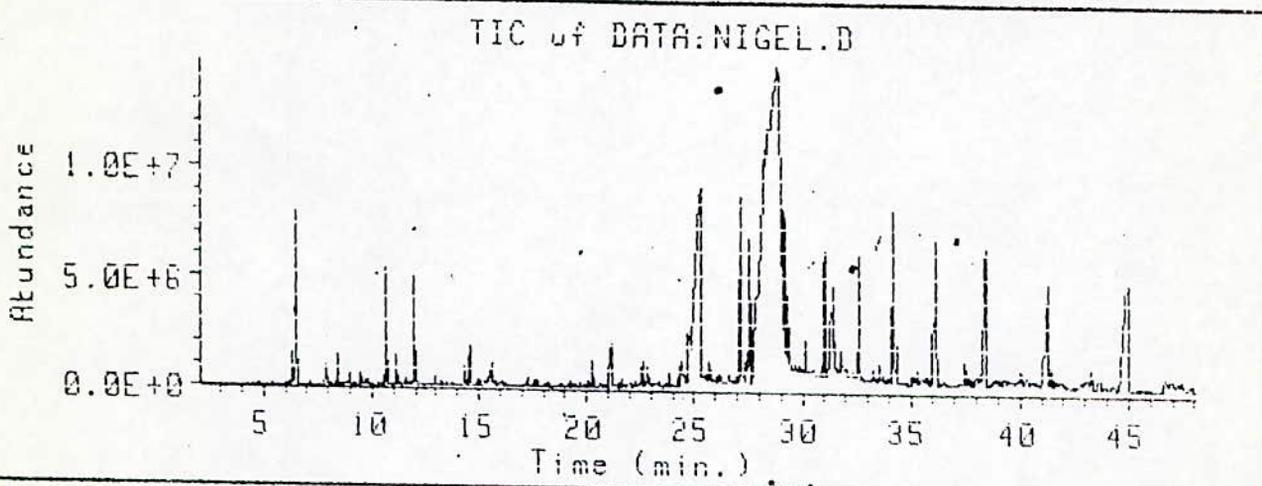
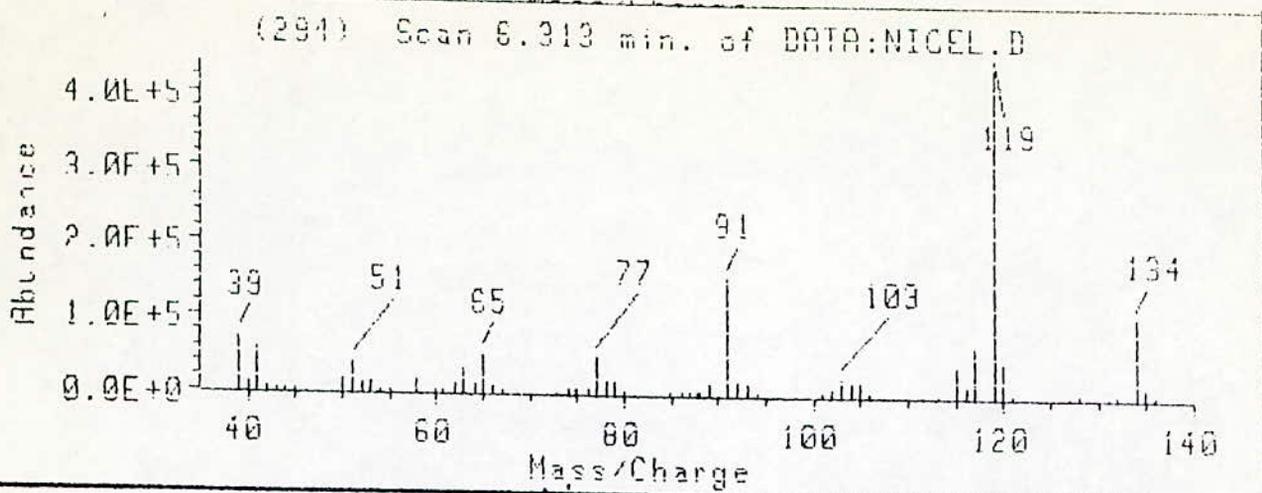


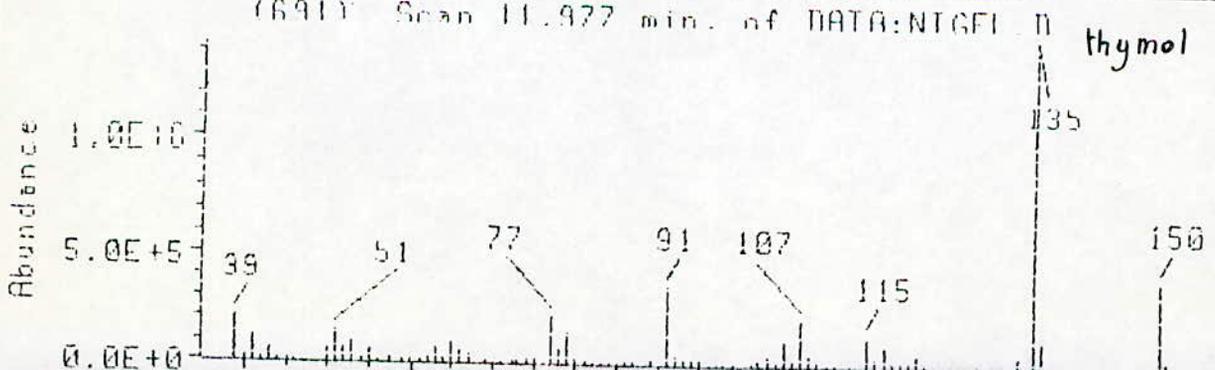
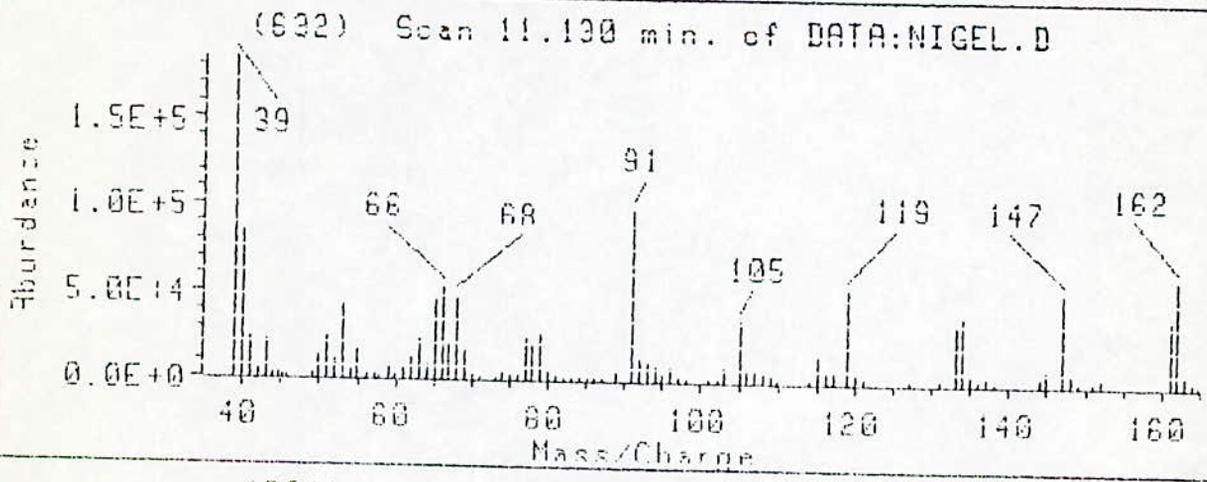
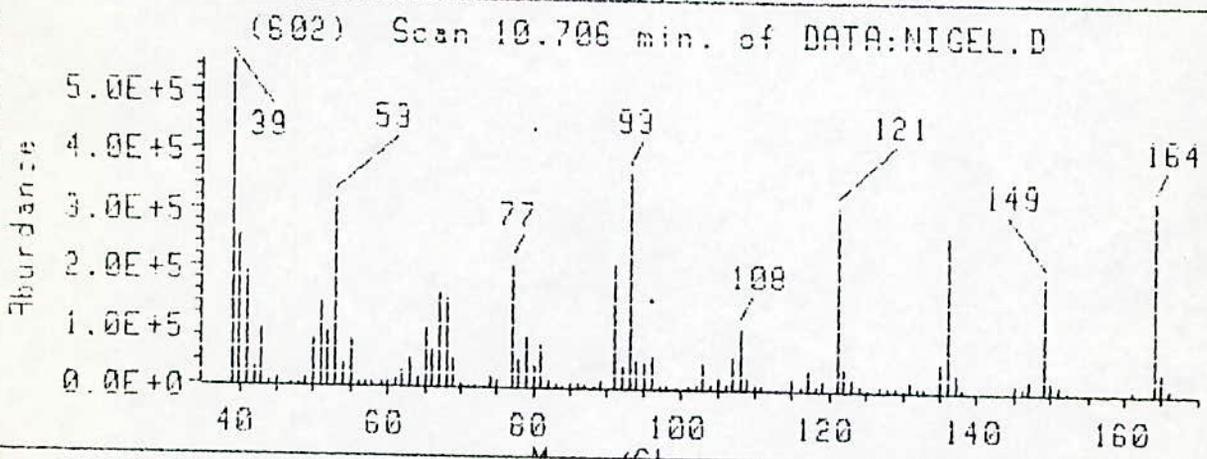
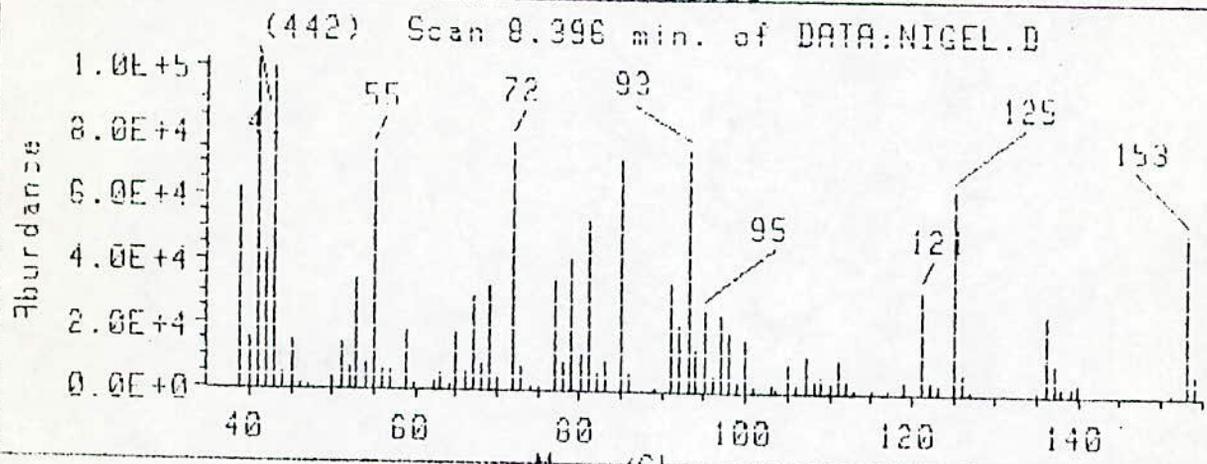
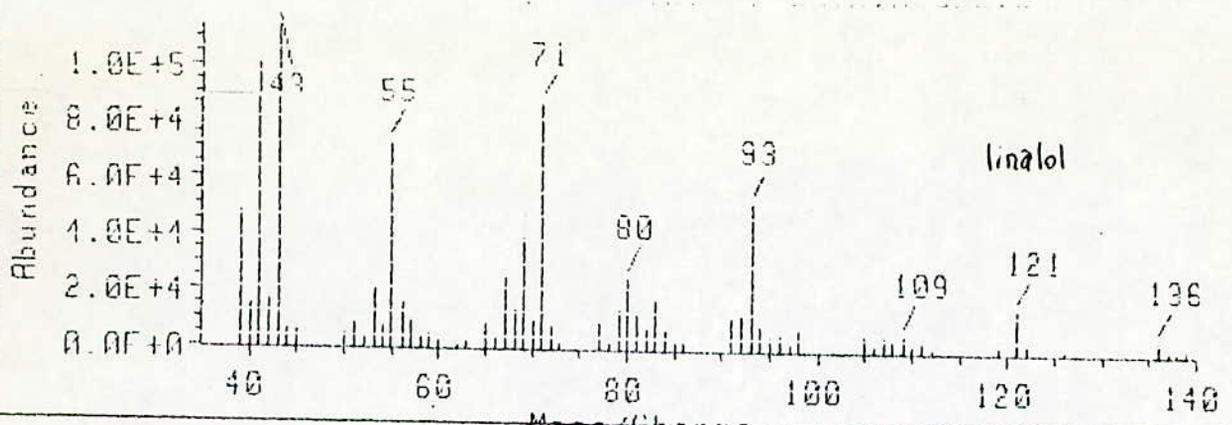
(2555) Scan 37.691 min. of DATA:CINO.D



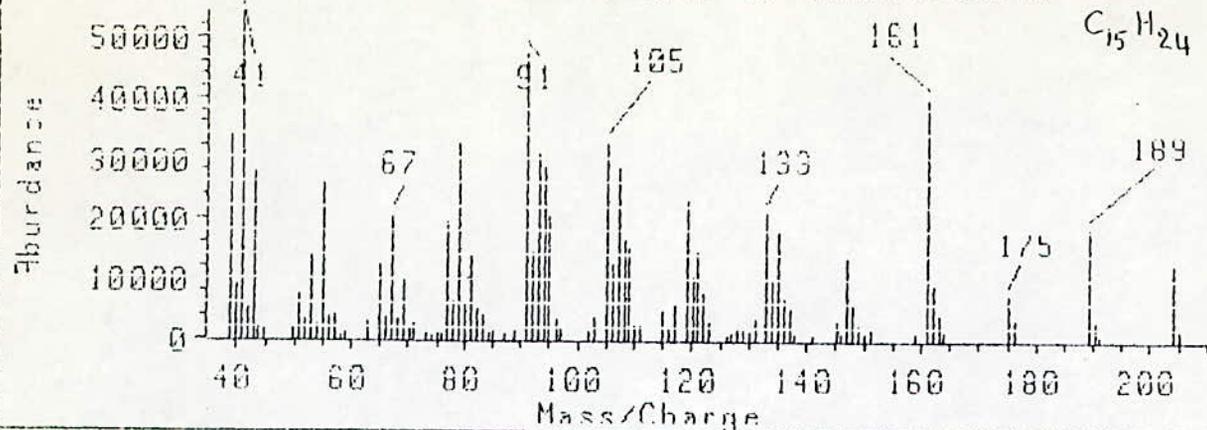
Annexe III-1 : Spectres de masse



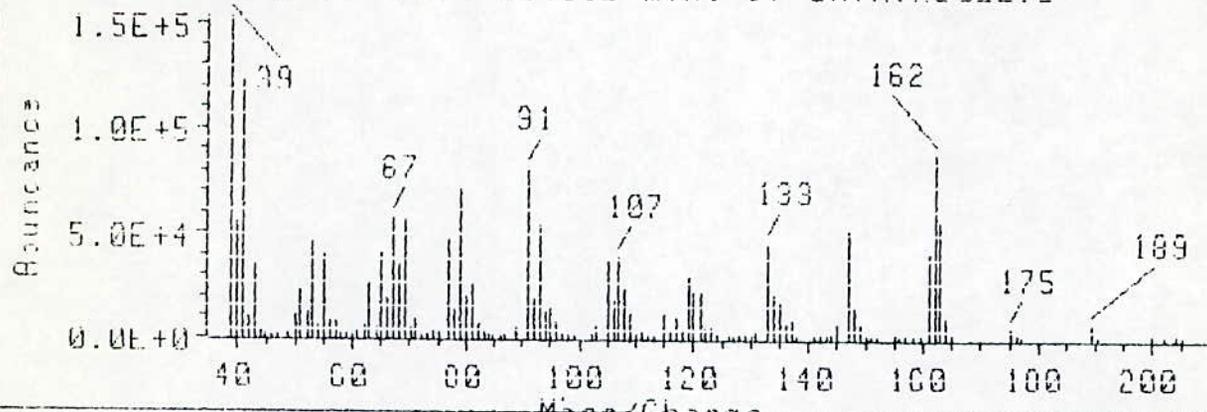




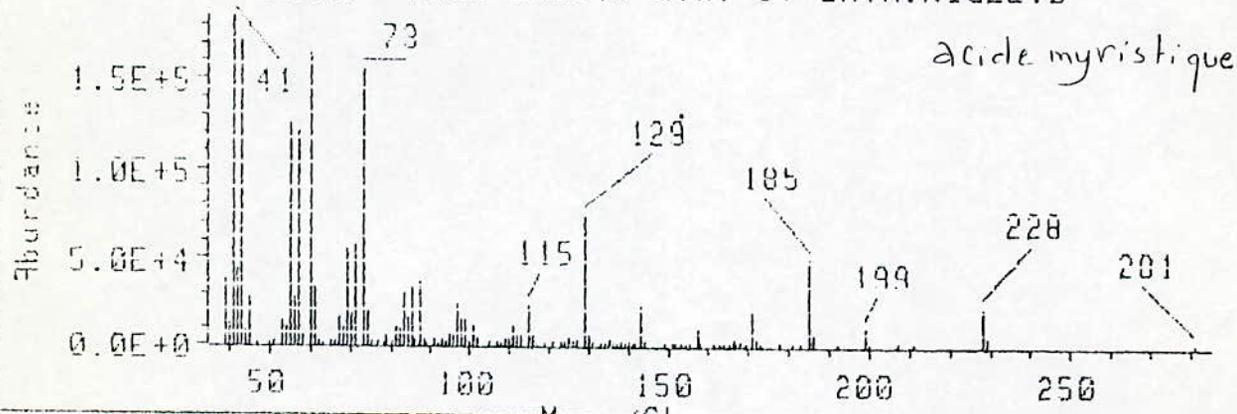
(958) Scan 14.368 min. of DATA:NIGEL.D



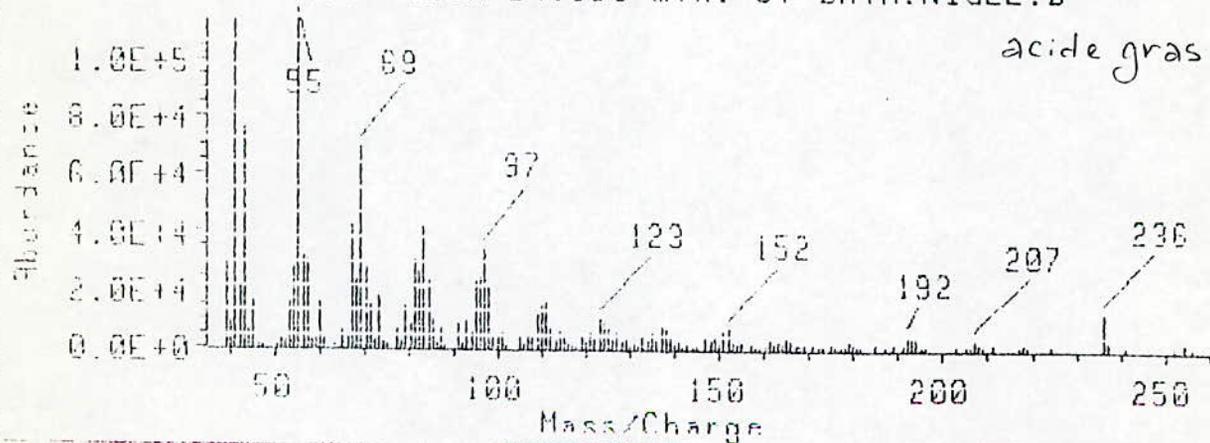
(873) Scan 14.612 min. of DATA:NIGEL.D

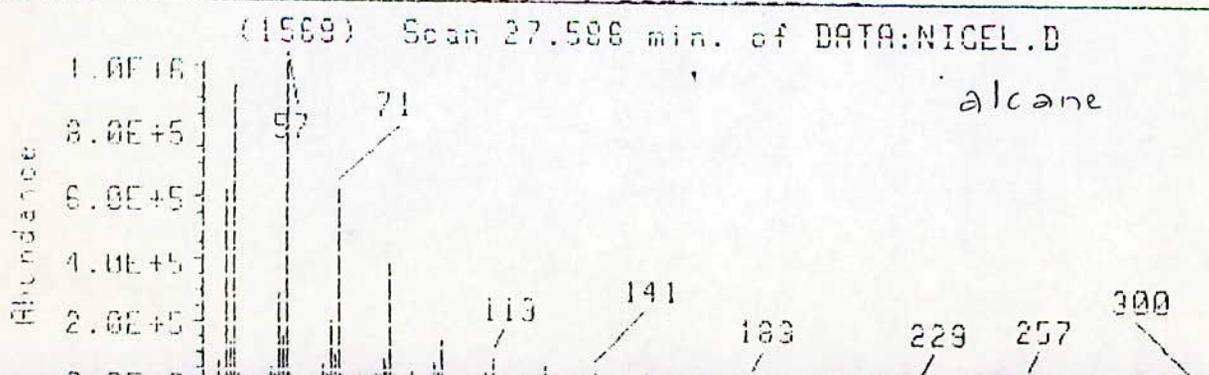
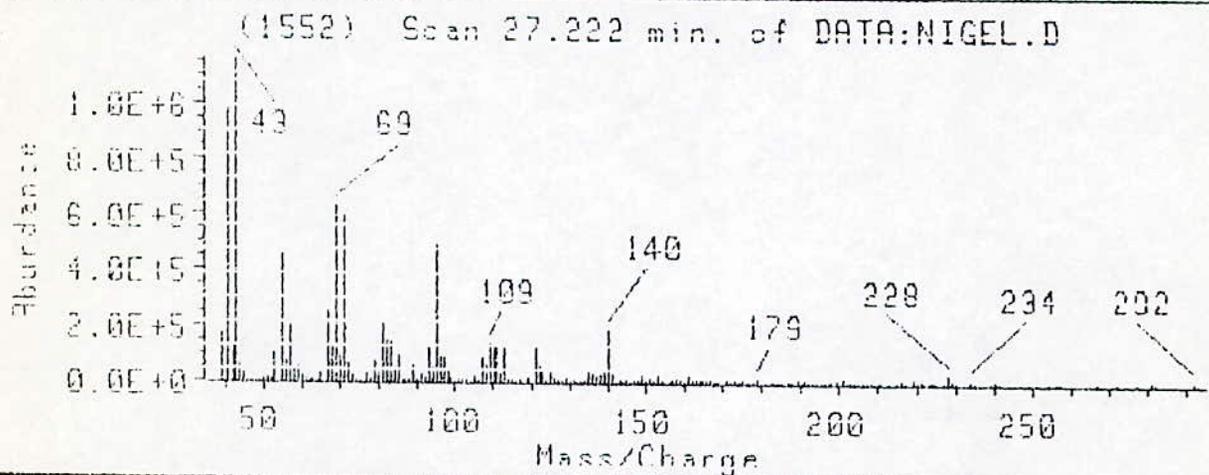
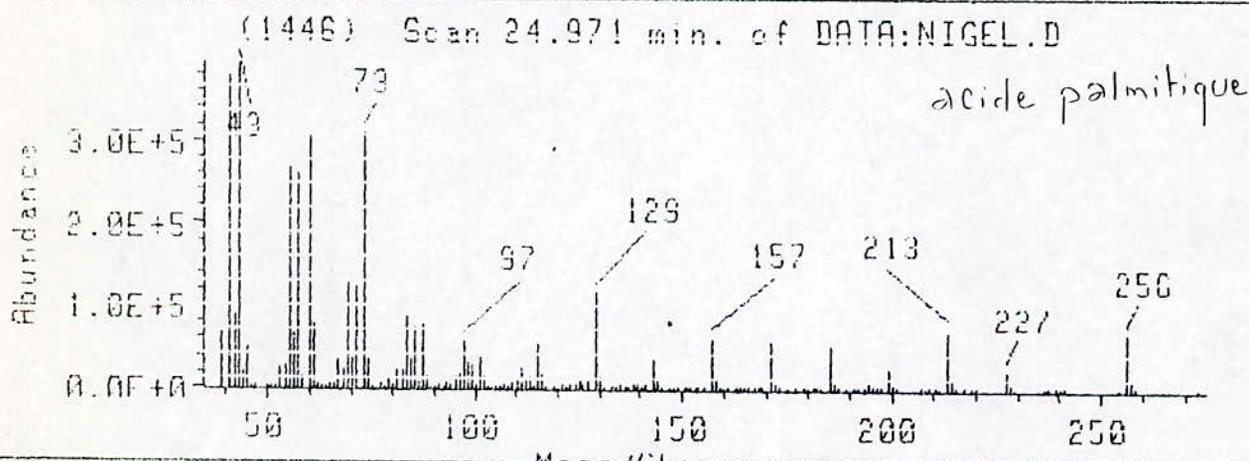
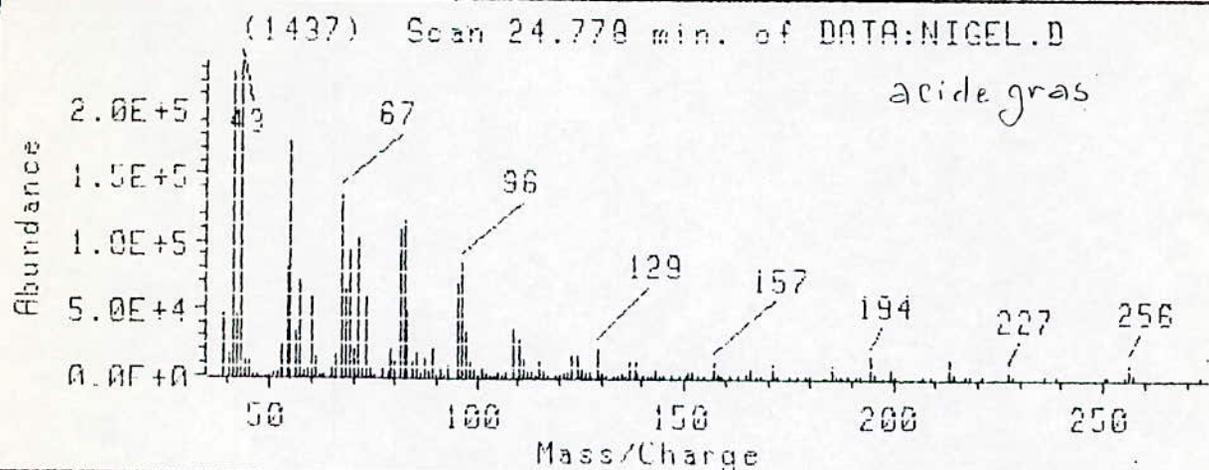
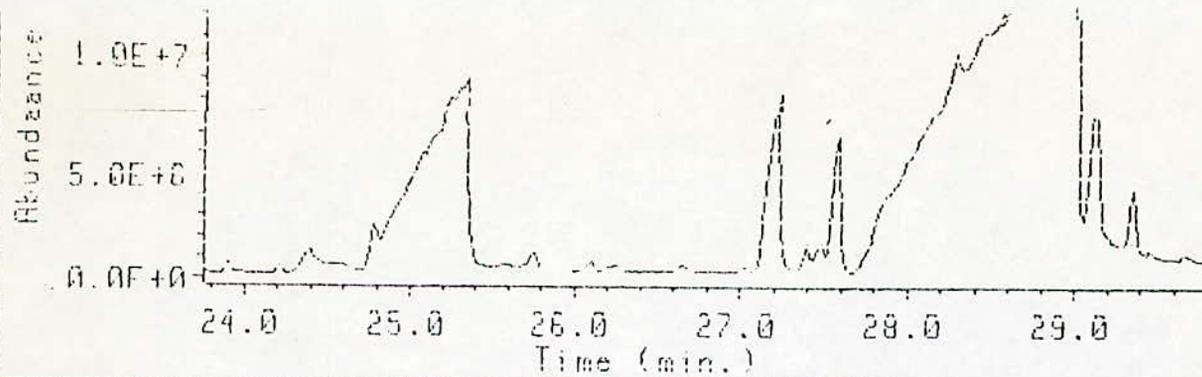


(1244) Scan 21.141 min. of DATA:NIGEL.D

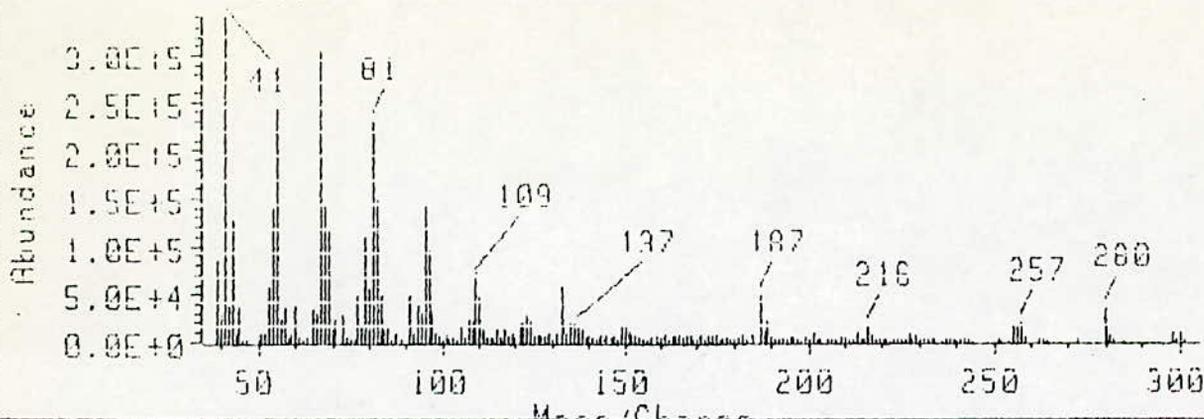


(1419) Scan 24.999 min. of DATA:NIGEL.D

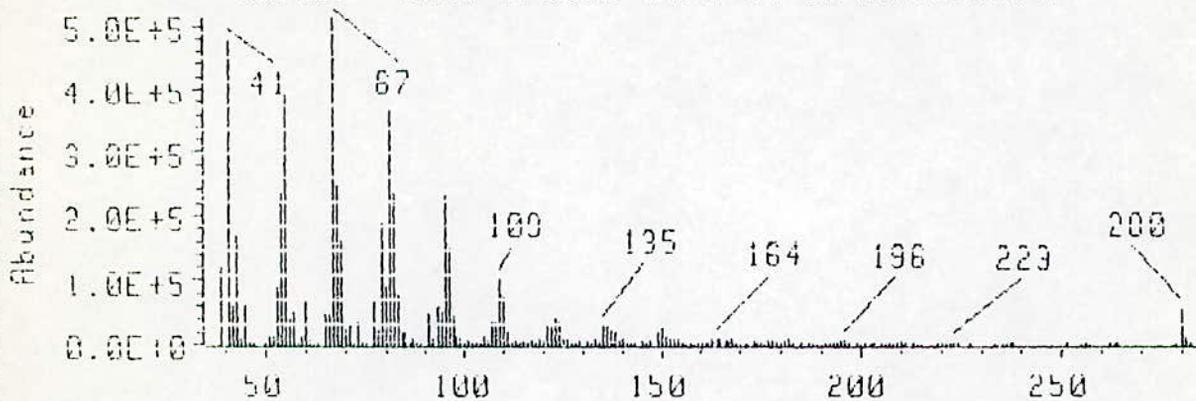




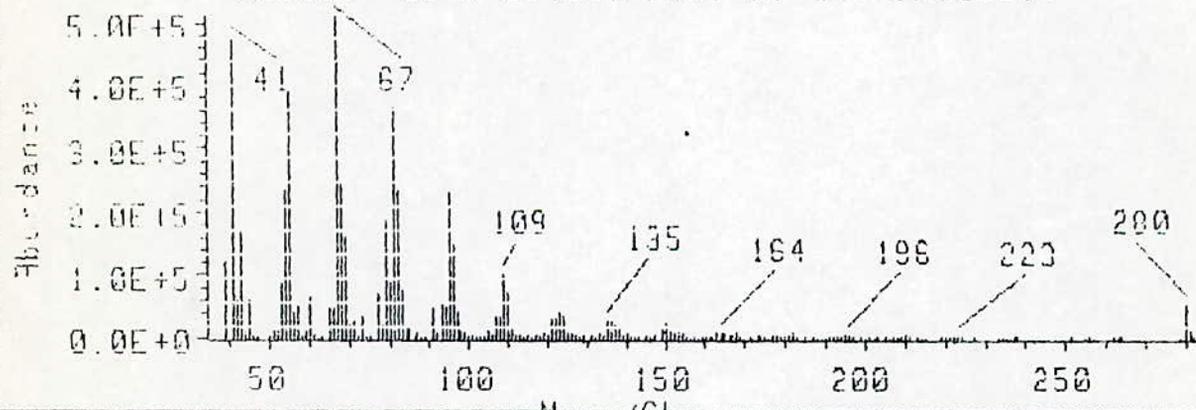
(1582) Scan 27.866 min. of DATA:NIGEL.D



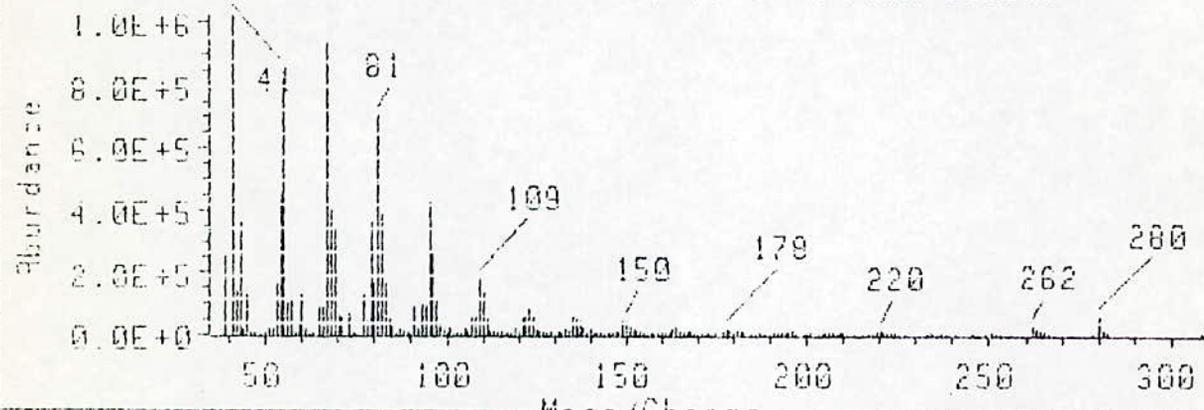
(1588) Scan 27.996 min. of DATA:NIGEL.D



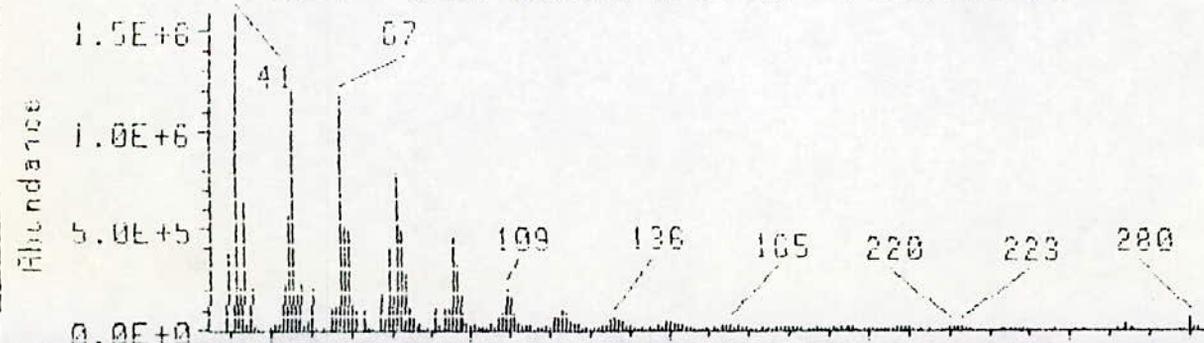
(1589) Scan 27.996 min. of DATA:NIGEL.D

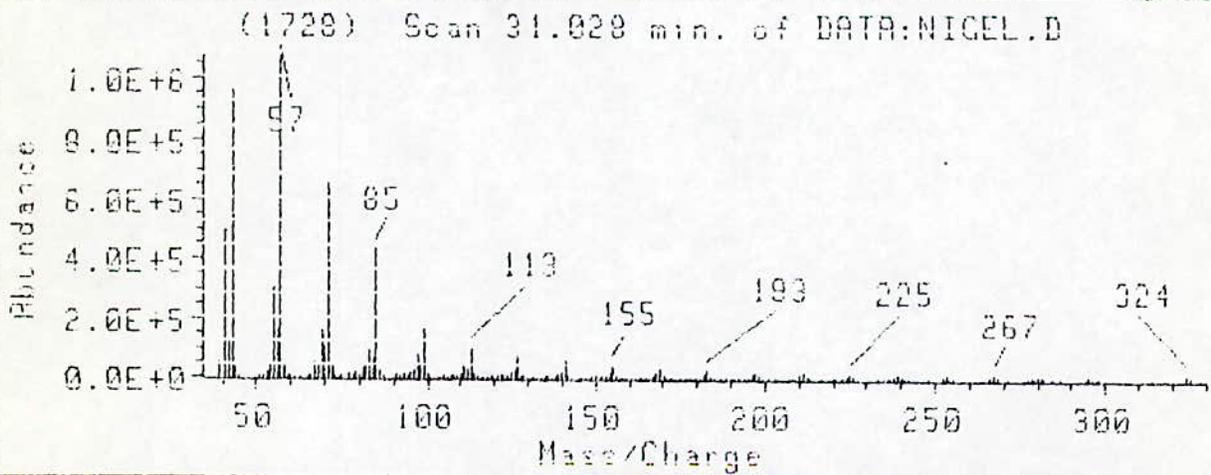
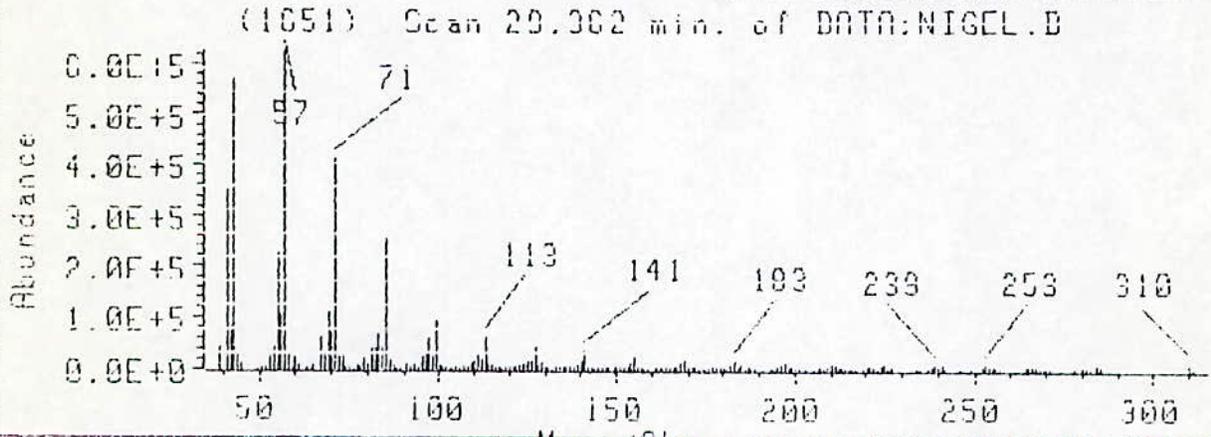
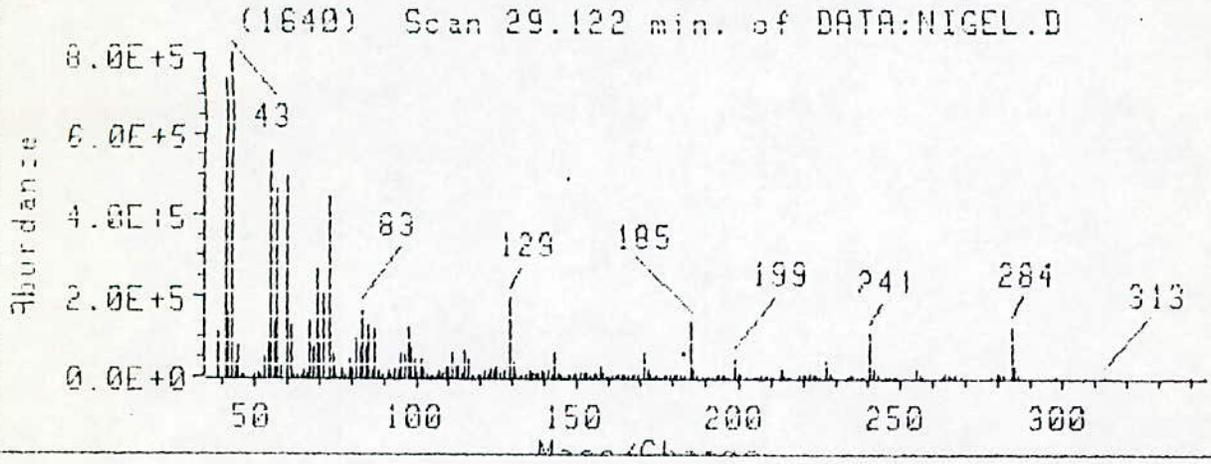
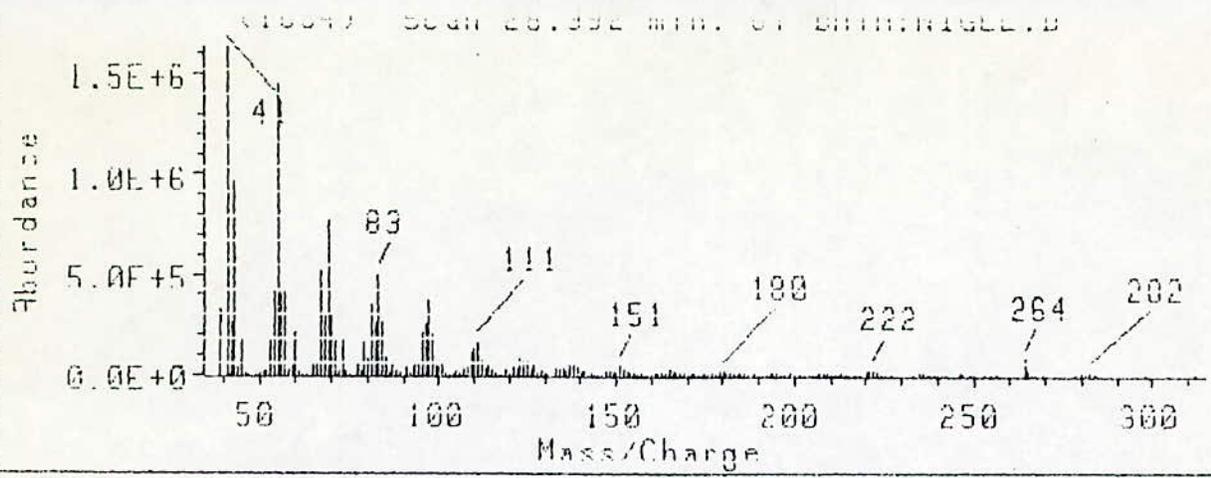


(1601) Scan 28.276 min. of DATA:NIGEL.D

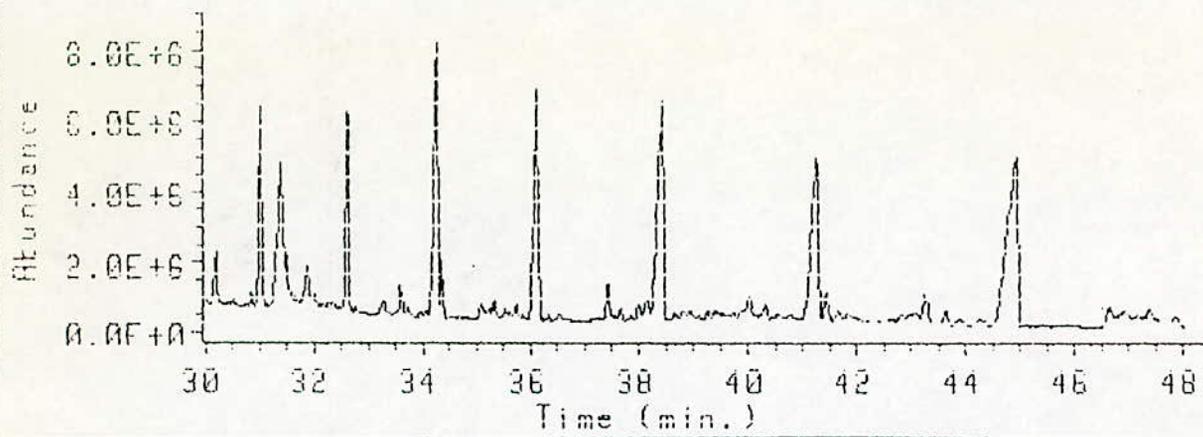


(1608) Scan 28.906 min. of DATA:NIGEL.D

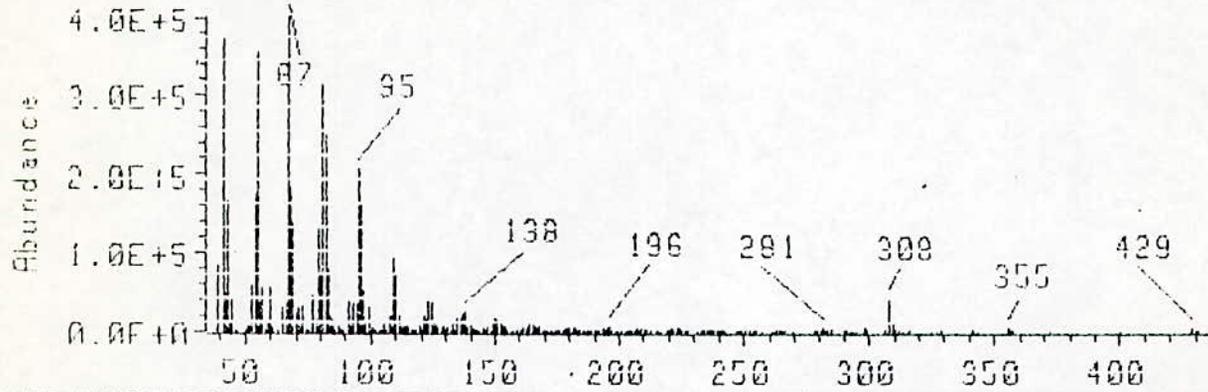




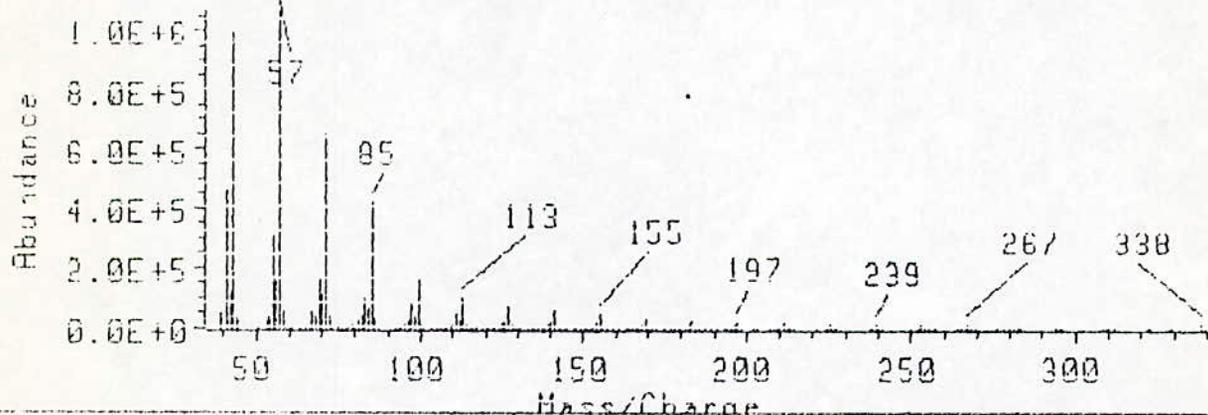
TIC of DATA:NIGEL.D



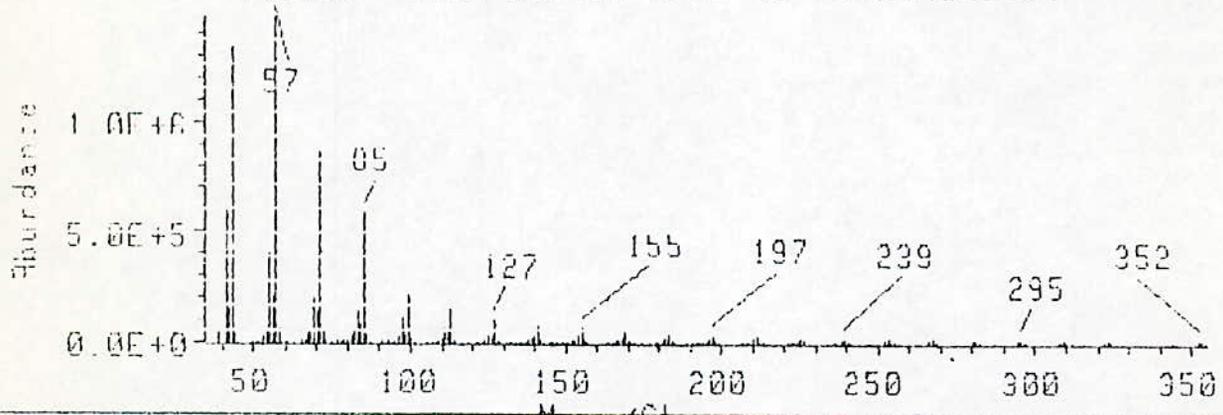
(1745) Scan 31.395 min. of DATA:NIGEL.D



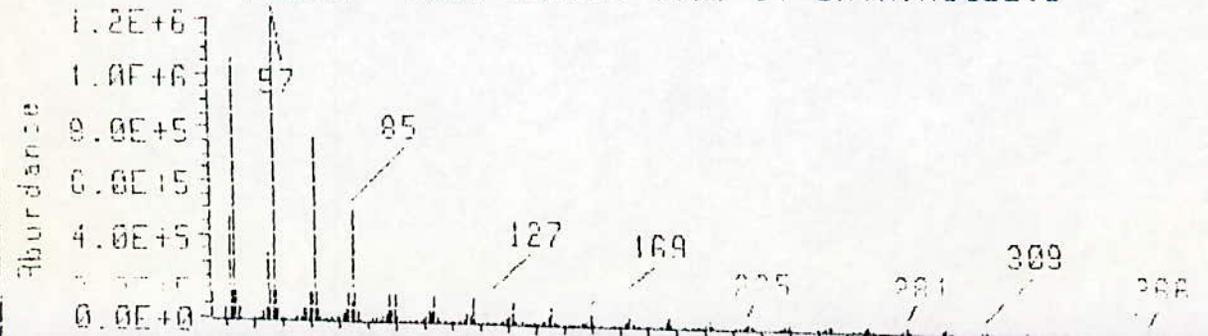
(1801) Scan 32.612 min. of DATA:NIGEL.D



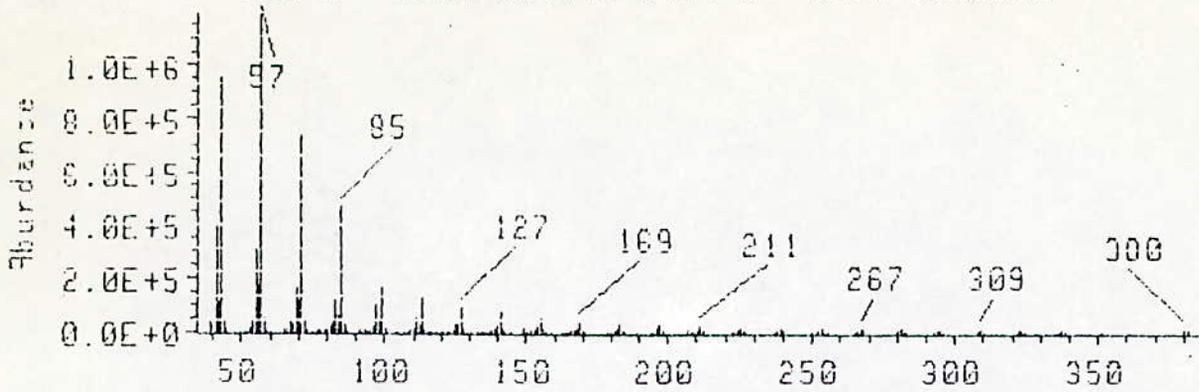
(1878) Scan 34.265 min. of DATA:NIGEL.D



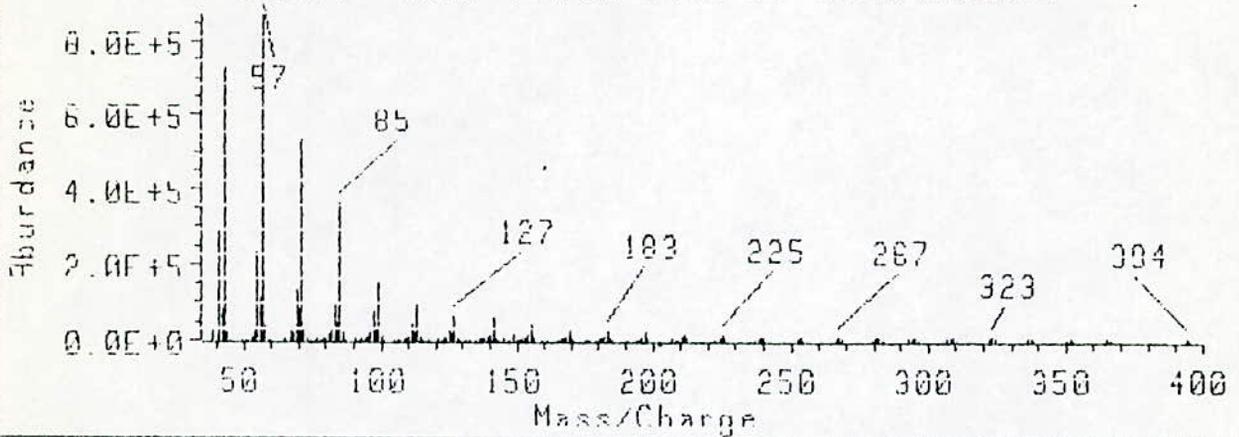
(1965) Scan 36.131 min. of DATA:NIGEL.D



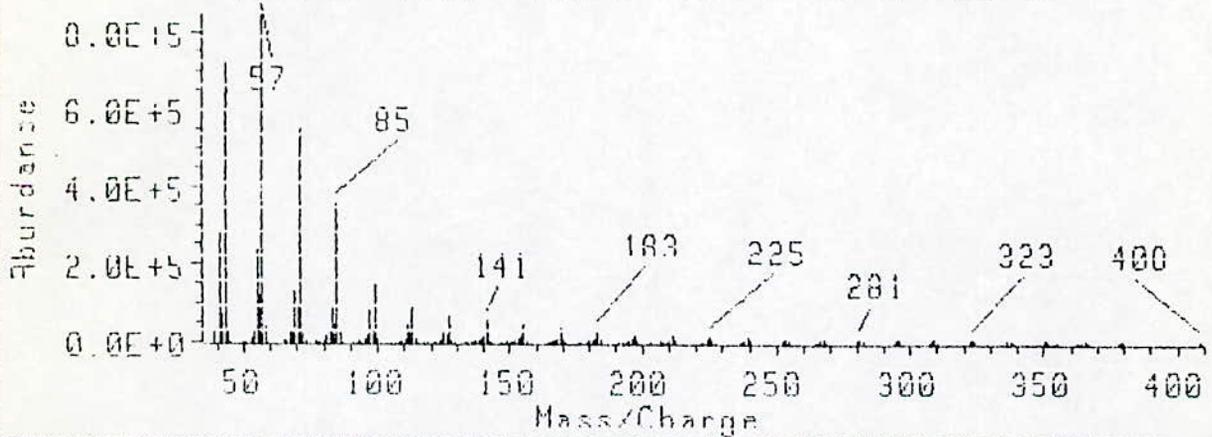
(2074) Scan 38.449 min. of DATA:NIGEL.D



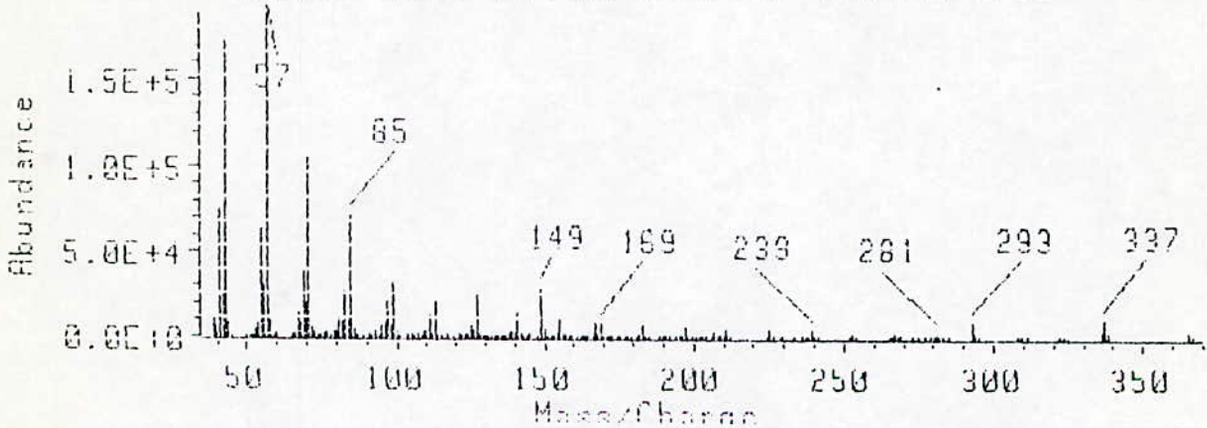
(2207) Scan 41.262 min. of DATA:NIGEL.D



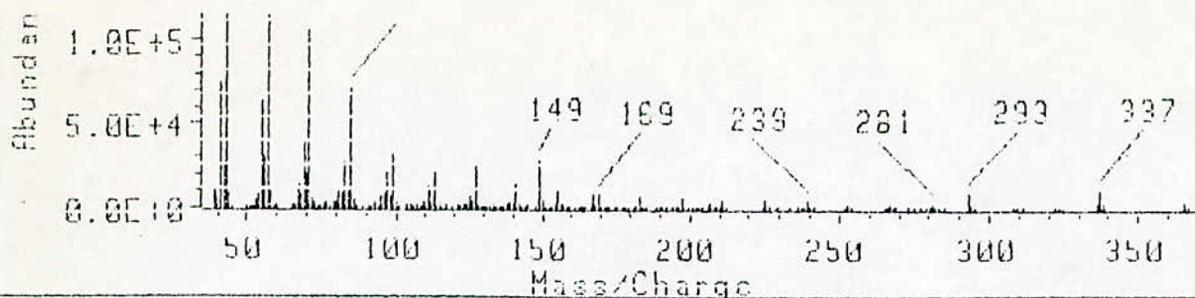
(2388) Scan 44.934 min. of DATA:NIGEL.D



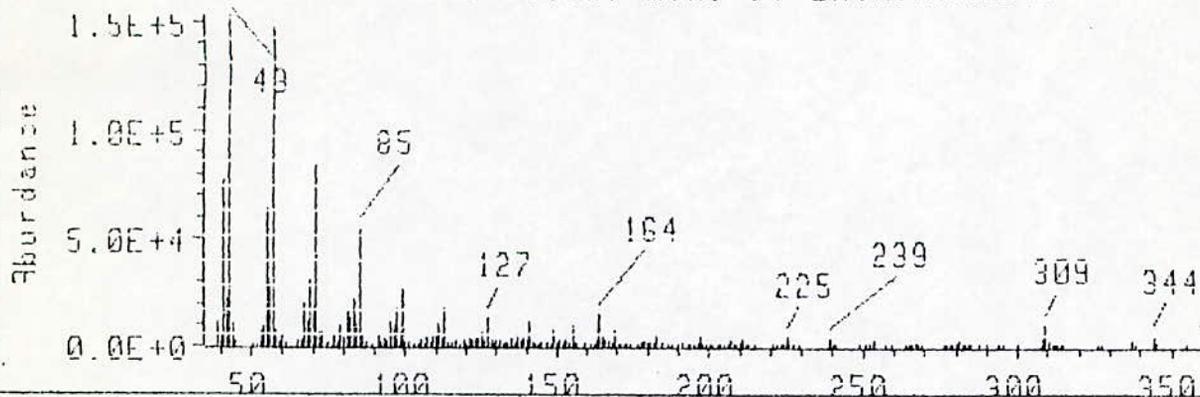
(2026) Scan 37.422 min. of DATA:NIGEL.D



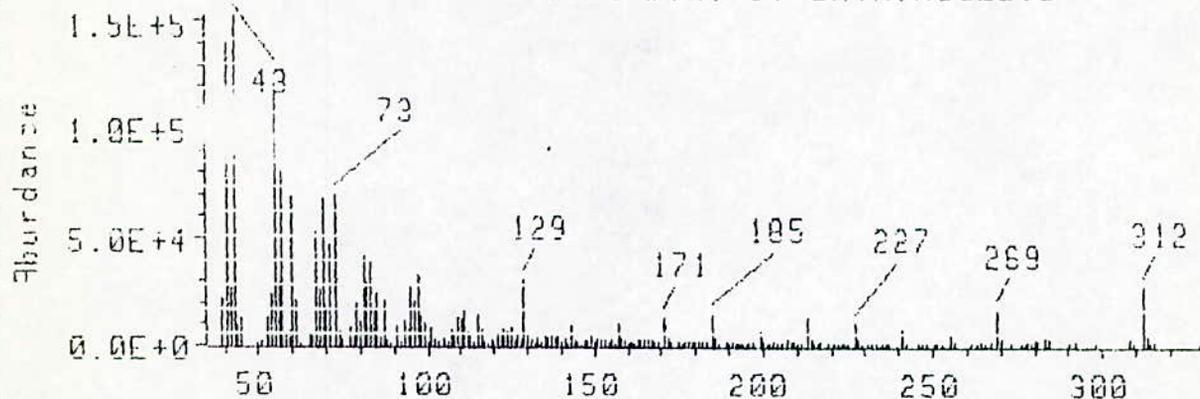
(1846) Scan 33.577 min. of DATA:NIGEL.D



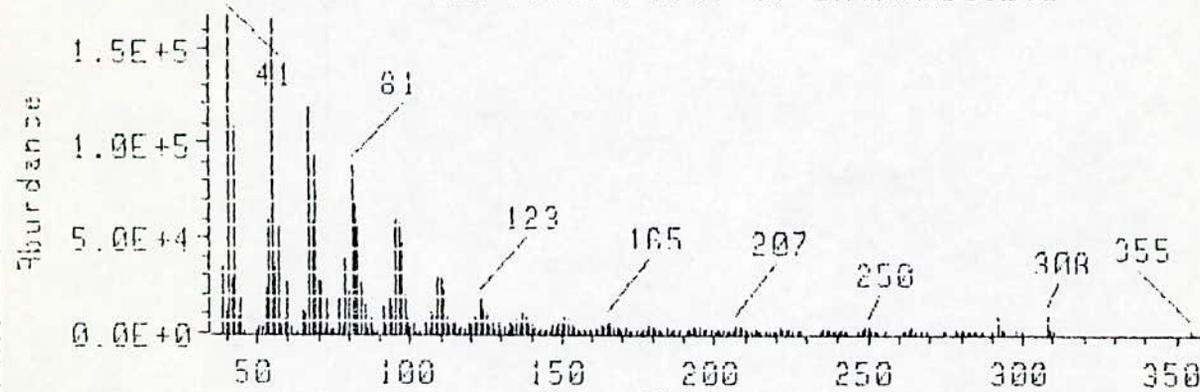
(1846) Scan 33.577 min. of DATA:NIGEL.D



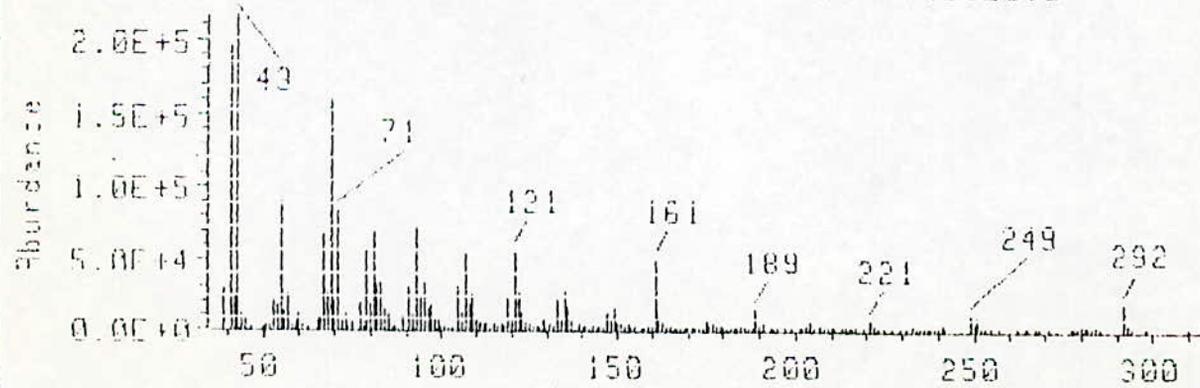
(1766) Scan 31.850 min. of DATA:NIGEL.D

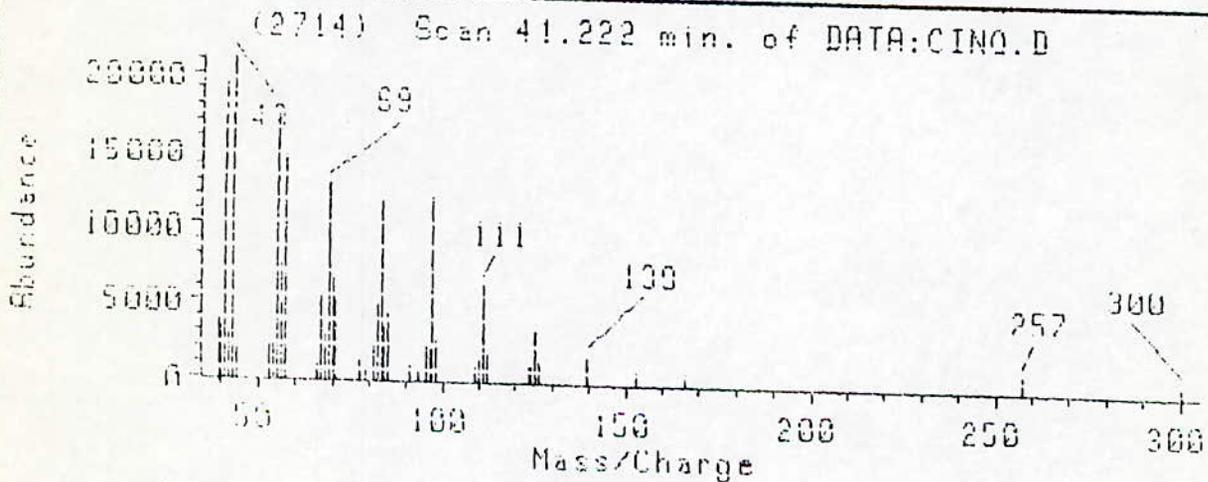
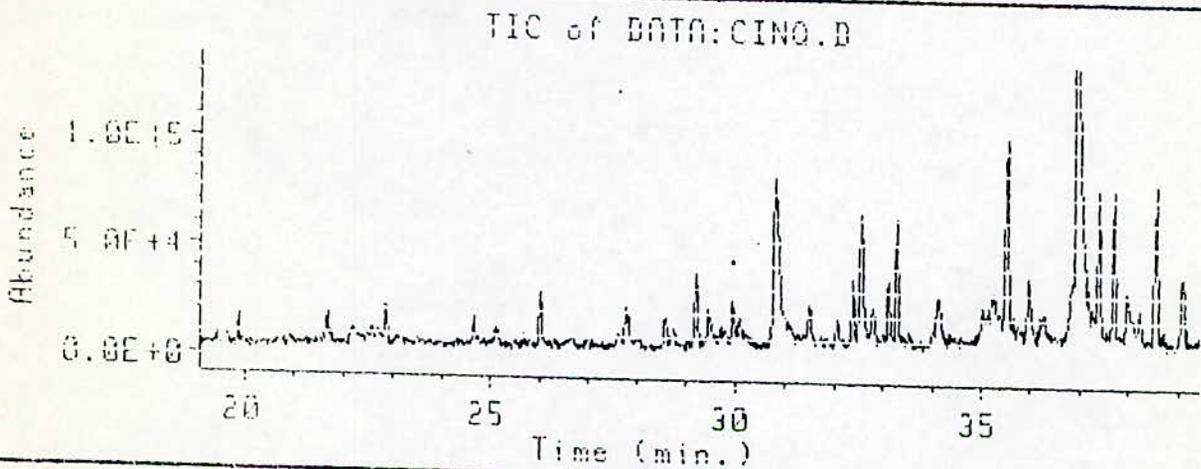
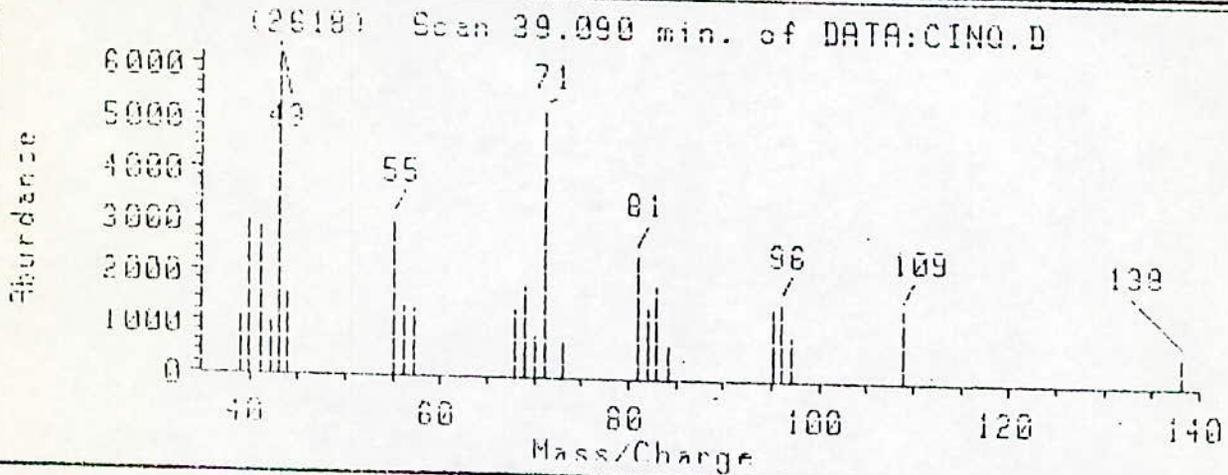
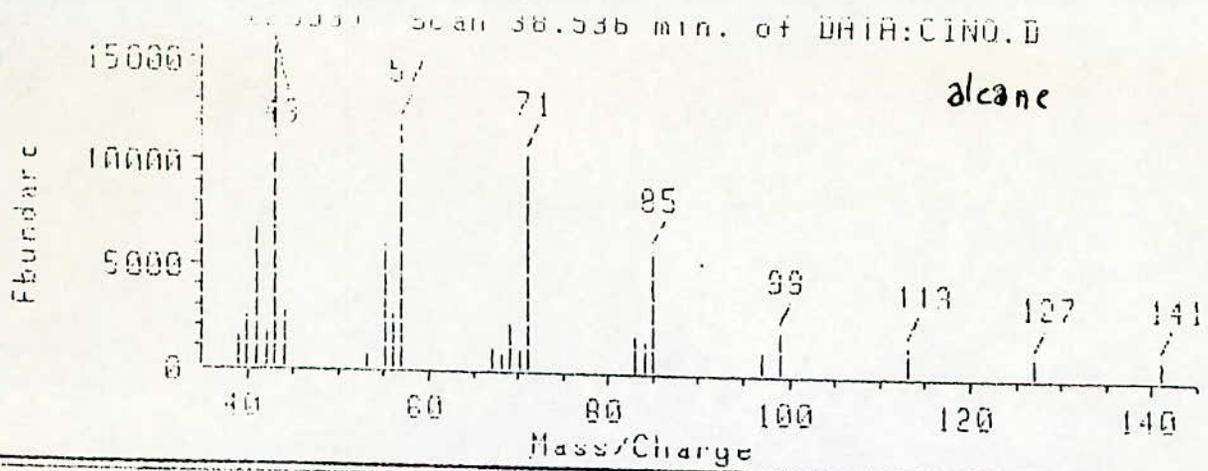


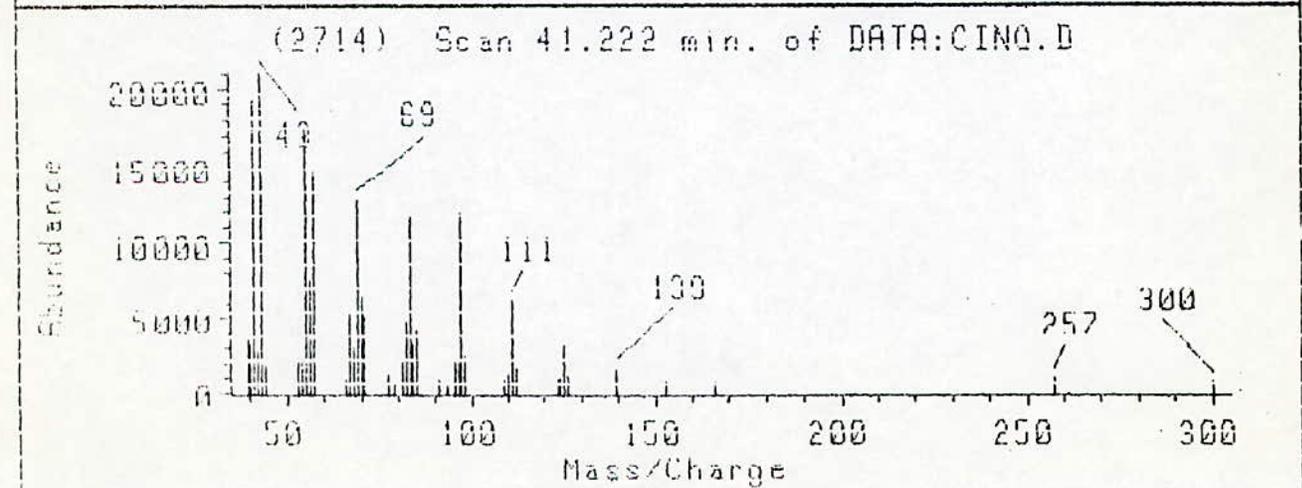
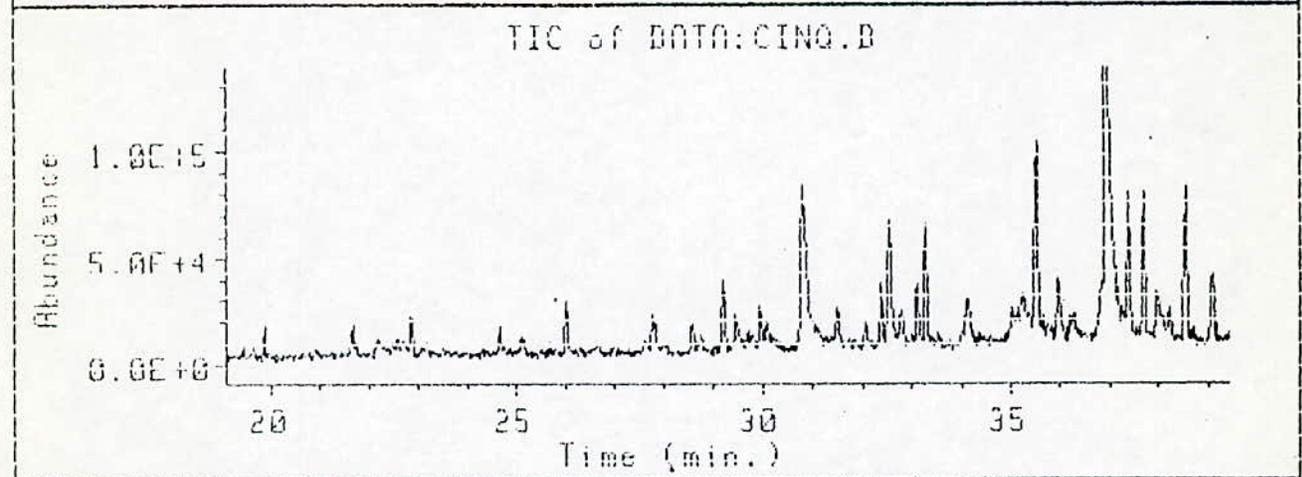
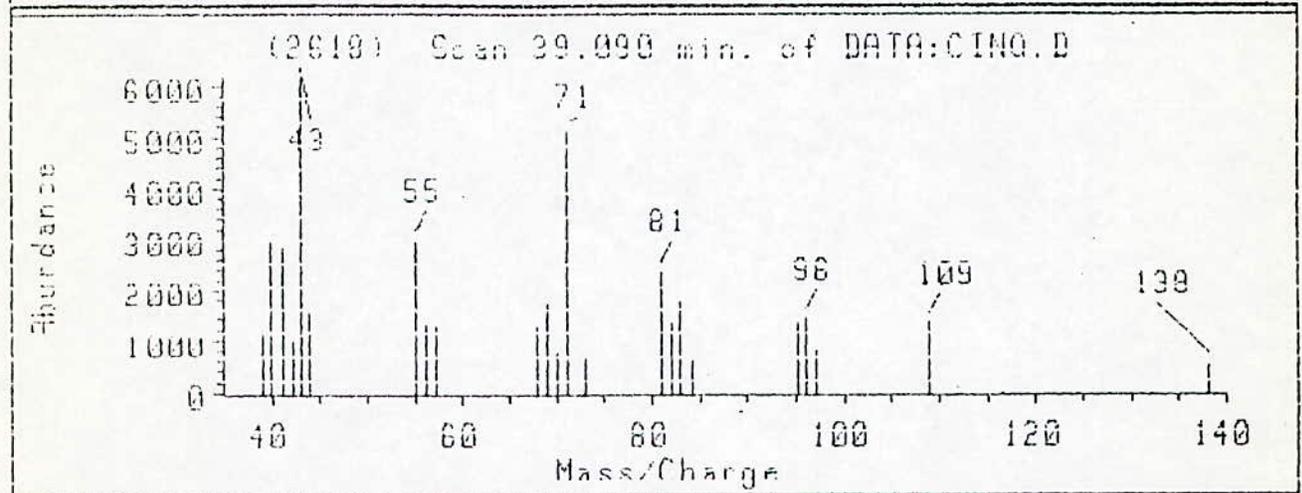
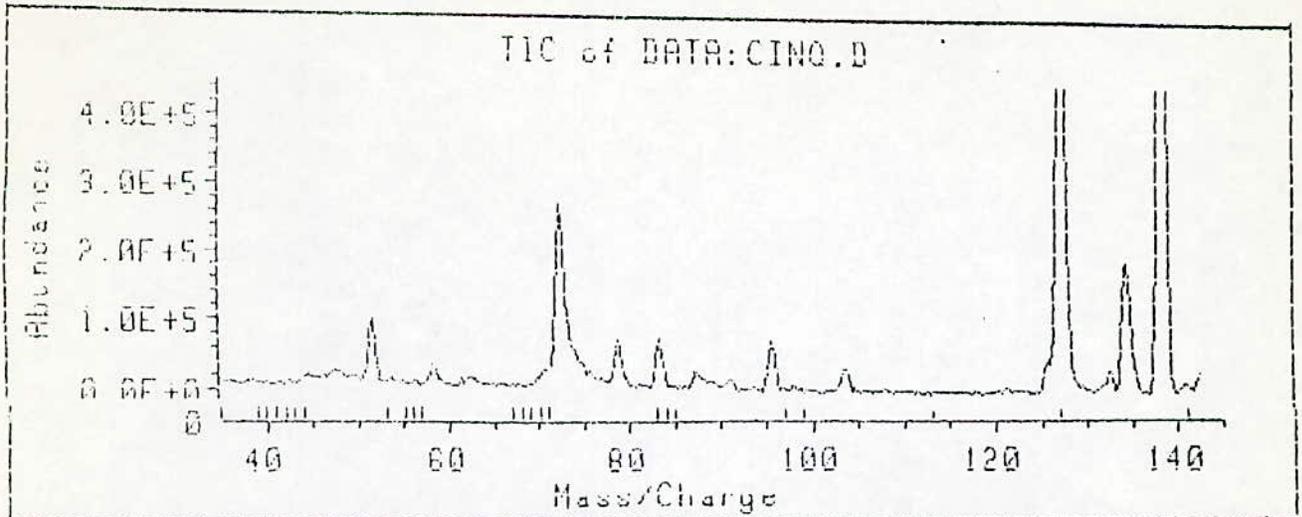
(1740) Scan 31.461 min. of DATA:NIGEL.D



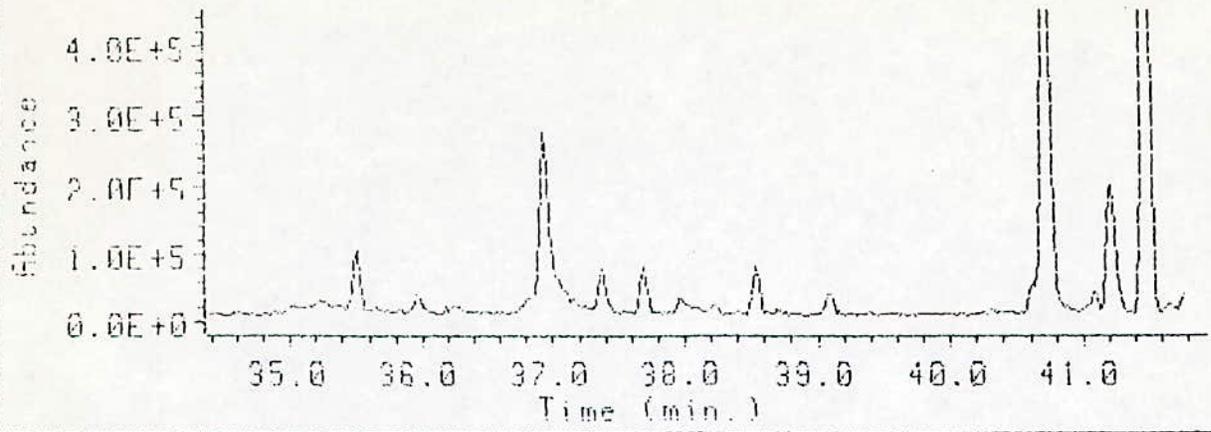
(1609) Scan 30.192 min. of DATA:NIGEL.D

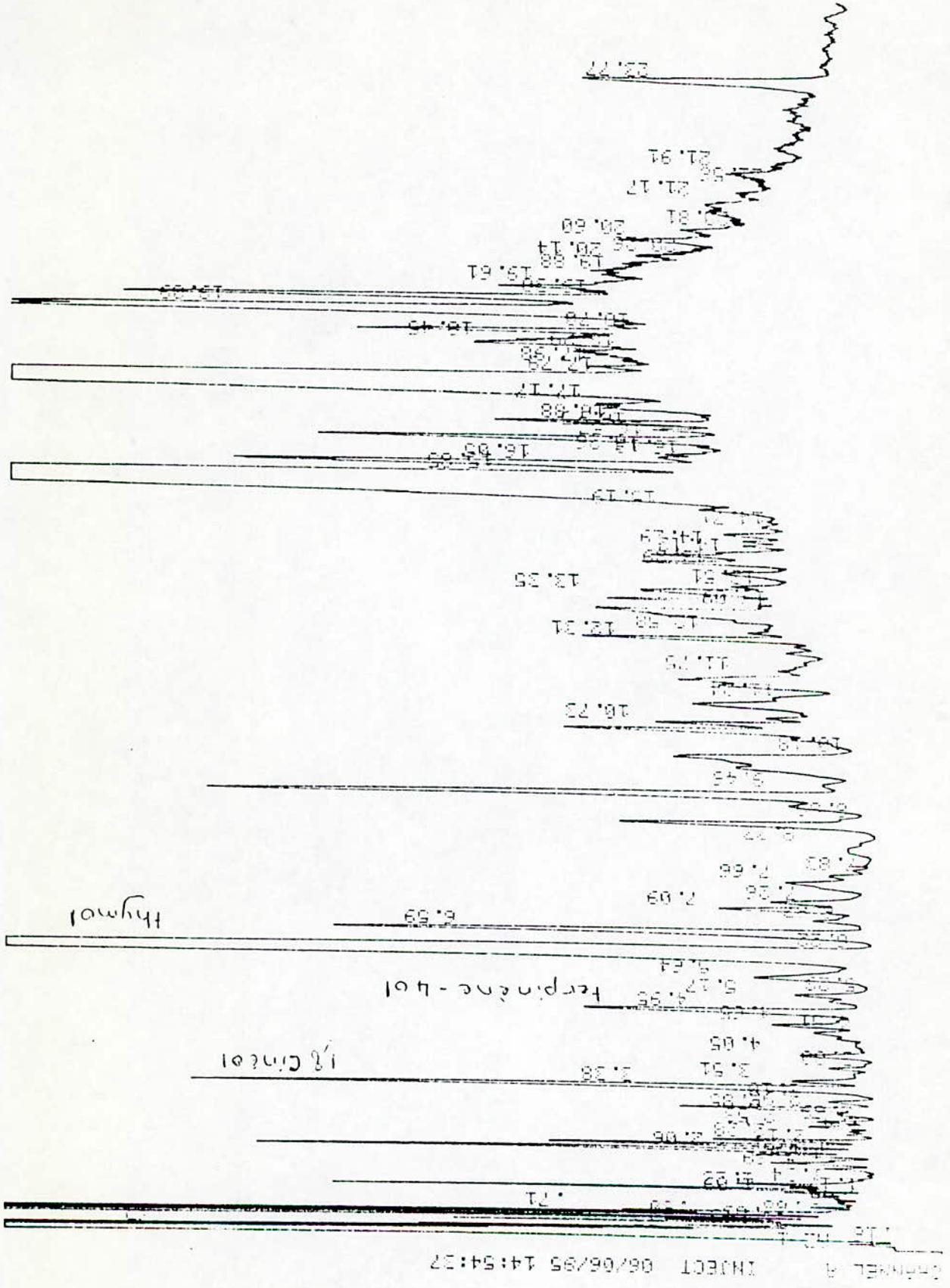




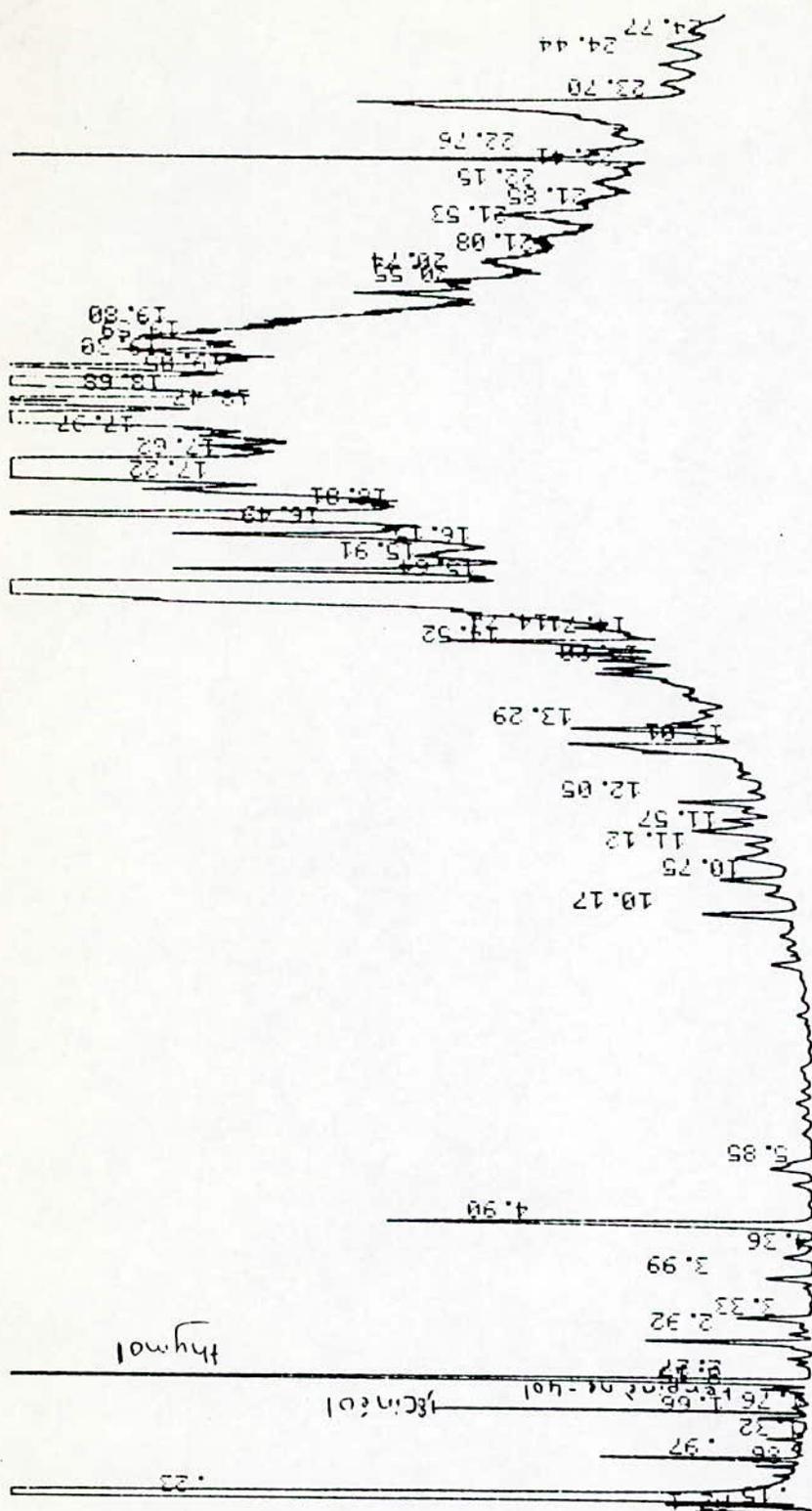


TIC of DATA:CINO.D



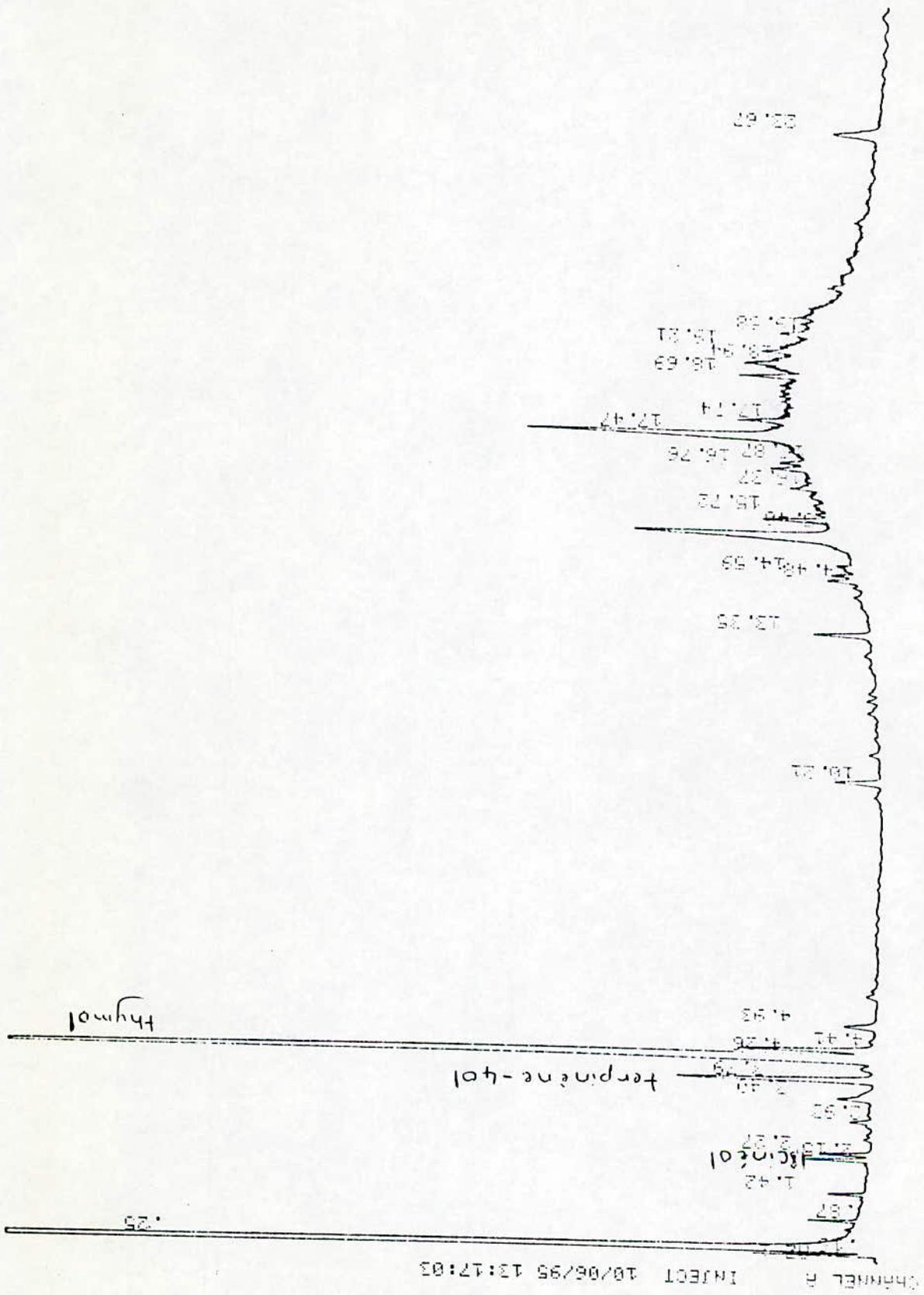


Annexe III-2 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (temps = 30 mn)



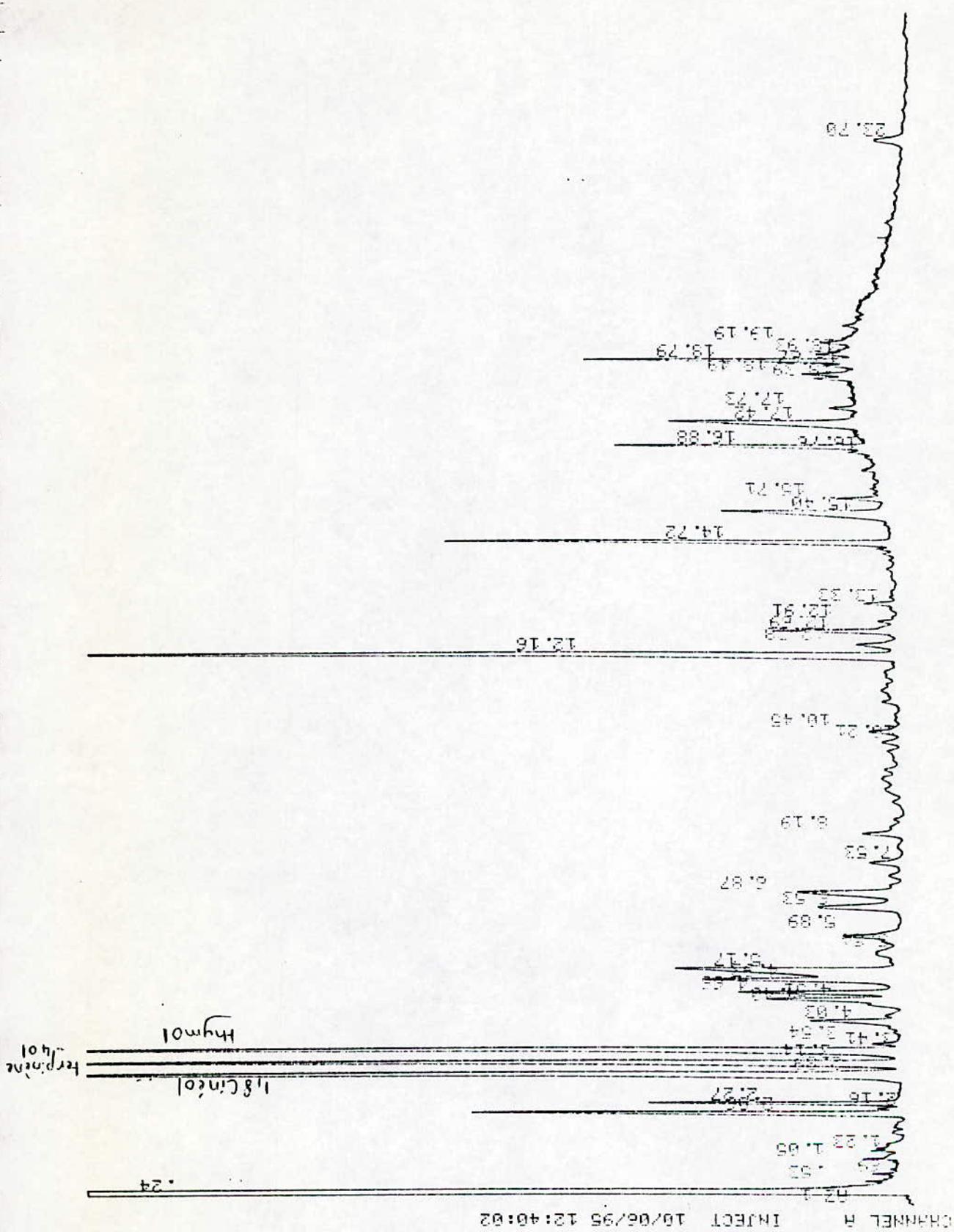
CHANNEL 4 INJECT 06/06/95 10:36:09

Annexe III-3 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (temps = 60 mn)

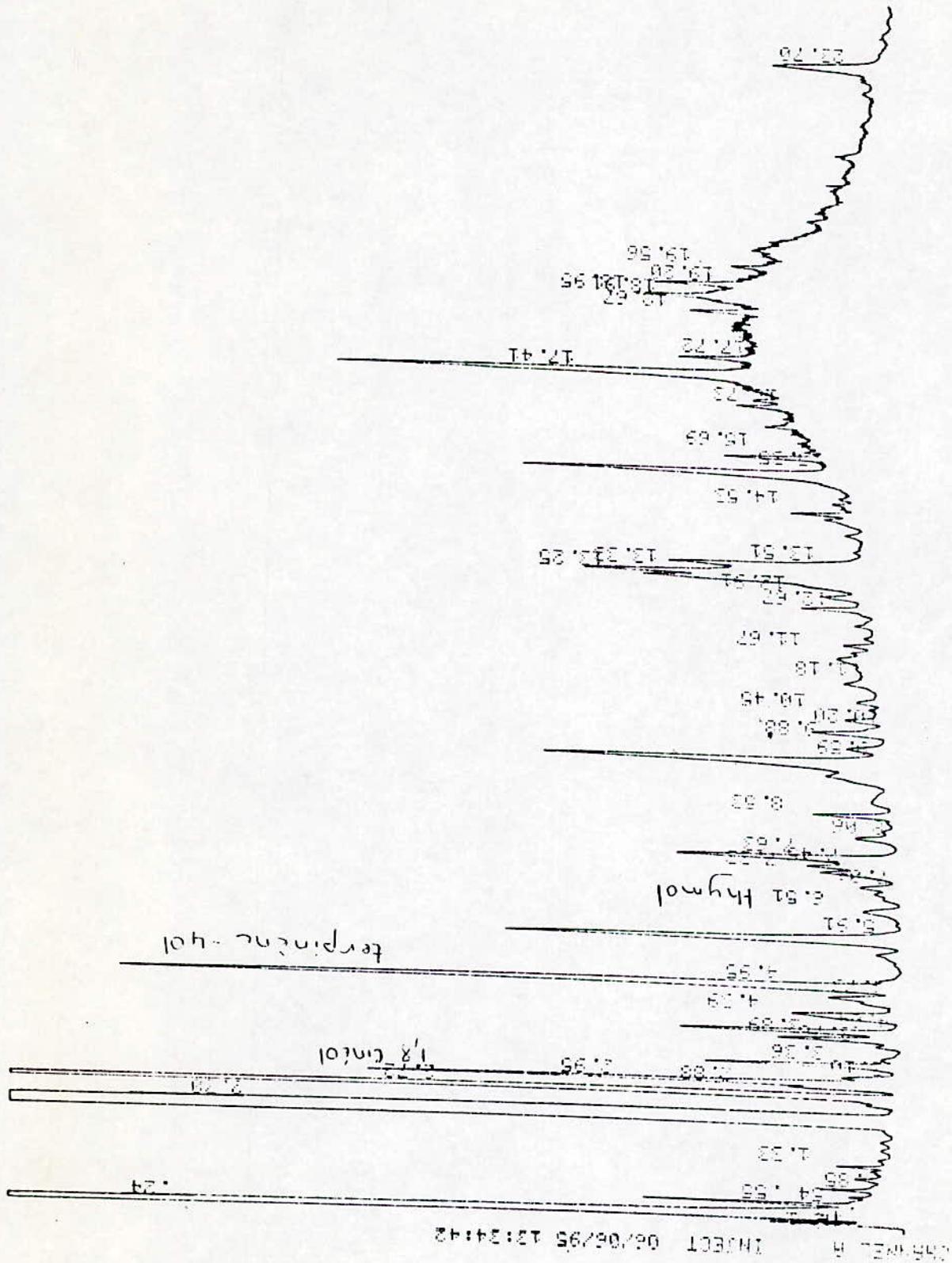


Annexe III-5 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (temps = 120 mn)

CHANNEL 8 INJECT 10/06/95 13:17:03



Annexe III-6 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (temps = 180 mn)



Annexe III-7 : Chromatogramme de l'HE obtenue par entrainement à la vapeur d'eau (temps = 240 mn)

CHANEL R INJECT 02/06/95 12:34:42