

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

12/94

وزارة التربية الوطنية  
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Genie Chimique*  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

*Application des différents procédés  
d'extraction aux graines de  
coriandre.*

Proposé par :  
M E.H. BENVOUSSEF

Etudié par :  
M<sup>re</sup> Hocine MAMOUNI

Dirigé par :  
M<sup>re</sup> E.H. BENVOUSSEF

PROMOTION  
*Juillet 1994*

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Genie Chimique*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

*Application des différents procédés  
d'extraction aux graines de  
coriandre.*

Proposé par ;  
M E.H. BENVOUSSEF

Etudié par :  
M<sup>r</sup> Hocine MAMOUNI

Dirigé par :  
M<sup>r</sup> E.H. BENVOUSSEF

PROMOTION  
*Juillet 1994*

## DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

- Ma mère et à mon père.
- Mes frères et soeurs.
- et à tous ceux qui me sont chers.

## REMERCIEMENTS

Que monsieur E.H. BENYOUSSEF trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements et de ma profonde reconnaissance pour l'aide, le suivi et l'intérêt constants qu'il m'a apporté durant mon travail.

J'exprime également mes remerciements aux membres de jury :

- |                          |                   |      |               |
|--------------------------|-------------------|------|---------------|
| - Monsieur R. BELABBES   | Professeur        | ENP. | Président.    |
| - Monsieur T. AHMED ZAID | Maître assistant  | ENP. | Examineur.    |
| - Madame S. CHARCHARI    | Docteur d'état    | ENP. | Examinatrice. |
| - Melle C. BOUTEKDJIRET  | Maître assistante | ENP. | Examinatrice. |
- d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie aussi Melle N. BEDDEK pour l'importante documentation qu'elle m'a offerte, comme je remercie tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail, je cite en particulier Monsieur ALLALOU pour la mise à ma disposition de ses moyens informatiques.

## ملخص

يهدف هذا العمل الى تطبيق طرق مختلفة للإستخلاص على بذور الكسبرة. هذه الطرق تتمثل في الأخذ ببخار الماء. التقطير المائي و الإستخلاص بواسطة المذيبات  
كما يدرس تأثير بعض العوامل العملية على مردود الزيوت الأساسية باستعمال طريقة التخطيط العامل للتحارب.

## Résumé :

Ce travail consiste en une application de quelques procédés d'extraction tels que l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'extraction par solvant aux graines de coriandre. il consiste également en une étude de l'influence de quelques paramètres opératoires sur le rendement en huile essentielle par planification factorielle des expériences.

## Abstract :

Our work consist to applicate some methodés of extraction as the steam distillation, water distillation and solvent extraction for coriander seeds. Secondly, we studie the influence of some operatory parameters on the essential oil's efficiency by factorial planification of experiance.



## LISTE DES FIGURES

	page
FIGURE 1 : Graine de coriandre entière et coupée. . . . .	7
FIGURE 2 : Schéma directeur des principales étapes d'extraction. . . . .	26
FIGURE 3 : Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau. . . . .	27
FIGURE 4 : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'entraînement à la vapeur d'eau . . . . .	30
FIGURE 5 : Vitesse instantanée d'entraînement à la vapeur d'eau. . . . .	30
FIGURE 6 : Montage d'extraction par circulation continue de solvant. . . . .	33
FIGURE 7 : Evolution du rendement en concrète au cours de l'extraction par solvant . . . . .	34
FIGURE 8 : Vitesse d'extraction par solvant. . . . .	34
FIGURE 9 : Montage de l'hydrodistillation. . . . .	36
FIGURE 10 : Evolution de rendement en huile essentielle au cours de l'hydrodistillation. . . . .	37
FIGURE 11 : Vitesse d'hydrodistillation. . . . .	37
FIGURE 12 : Evolution des rendements en huile essentielle en fonction du temps. . . . .	43
FIGURE 13 : Evolution des effets individuels et conjugués en fonction du temps sur le rendement en huile essentielle . . . . .	46
FIGURE 14 : Appareil de DEAN & STARK. . . . .	50

## SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION .....	1
<b>Chapitre I : GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES</b> .....	<b>2</b>
I-1- Introduction et caractéristiques .....	2
I-2- Matériel végétal .....	3
I-3- Formation des huiles essentielles .....	3
I-4- Composition chimique .....	3
I-5- Localisation des huiles essentielles .....	5
I-6- Variabilité des huiles essentielles .....	5
<b>Chapitre II : MATIERE VEGETALE</b> .....	<b>6</b>
II-1- Aperçu botanique .....	6
II-1-1- Description .....	6
II-1-2- Caractères botanique de la coriandre .....	6
II-1-3- Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de coriandre .....	7
II-1-4- Usage des huiles essentielles de coriandre .....	7
II-2- Travaux antérieurs relatifs au fruit de coriandre .....	8
<b>Chapitre III : PROCEDES D'EXTRACTION</b> .....	<b>11</b>
III-1- Introduction .....	11
III-2- Théorie et éléments de la distillation .....	12
III-3- Modes de distillation .....	15
III-3-1- Hydrodistillation .....	15
III-3-2- Distillation mixte .....	15
III-3-3- Entraînement à la vapeur d'eau .....	15
III- 4- Autres procédés d'extraction .....	16
III- 4-1- Expression à froid .....	16
III- 4-2- Enfleurage .....	16
III- 4-3- Macération et digestion .....	17
III- 4-4- Extraction par solvants volatils .....	17
III- 4-5- Extraction par CO <sub>2</sub> liquide ou supercritique .....	18
III- 4-6- Extraction au forane 113 .....	19

<b>Chapitre IV : PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES</b> . . . . .	20
IV-1- Introduction . . . . .	20
IV-1-1- Méthode classique . . . . .	20
IV-1-2- Planification des expériences . . . . .	20
IV-2- Notions sur la planification des expériences . . . . .	21
IV-2-1- Plan d'expérience . . . . .	22
IV-2-2- Plan factoriel . . . . .	22
IV-2-3- Effets principaux et interaction de deux paramètres . . . . .	24
<b>Chapitre V : EXTRACTION</b> . . . . .	25
V-1- Application des différents procédés d'extraction au graine de coriandre . . . . .	25
V-1-1- Entraînement à la vapeur d'eau . . . . .	25
V-1-2- Extraction par solvant . . . . .	31
V-1-3- Hydrodistillation . . . . .	35
V-2- Influence de la fermentation sur le rendement en huile essentielle	38
V-2-1- Mode opératoire . . . . .	38
V-2-2- Résultats et discussion . . . . .	38
V-3- Planification factorielle de expériences . . . . .	39
V-3-1- Définition du domaine expérimental . . . . .	39
V-3-2- Résultats et discussion . . . . .	42
V-3-3- Détermination des effets des paramètres . . . . .	44
<b>CONCLUSIONS</b> . . . . .	48
<b>ANNEXES</b> . . . . .	49
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> . . . . .	51

## INTRODUCTION

Depuis la haute antiquité, l'homme a toujours cherché à se servir des ressources naturelles, en locurence, les plantes et les épices pour se soigner et s'alimenter.

L'une des valorisations possibles de ces espèces végétales que nous avons envisagé, est l'extraction de leurs huiles essentielles, dont l'importance économique est considérable, tant il est vrai qu'elles trouvent des applications dans les domaines les plus variés allant des industries alimentaires aux industries pharmaceutiques en passant par les cosmétiques et les parfums.

Notre intérêt est porté sur le fruit de coriandre (*coriandrum sativum* Linée), vu sa relative abondance en Algérie ; et la haute valeur ajoutée de ces extraits utilisés en médecine traditionnelle, en industries alimentaires, ainsi que dans l'industrie du tabac et du parfum<sup>(1)</sup>.

Les essences contenues dans les tissus végétaux du fruit de coriandre peuvent être extraites aussi bien par épuisement de la matière végétale dans des solvants organiques, que par entraînement à la vapeur d'eau ou par hydrodistillation.

Notre travail s'intéresse à l'application de ces différents procédés pour la récupération de l'essence des graines de coriandre.

L'optimisation du procédé nécessite :

- L'étude de l'influence des paramètres accessibles et contrôlables expérimentalement tels que, la masse de la matière végétale à traiter, le broyage et le débit de distillation sur le rendement en huile essentielle extraites.
- D'autre part nous tenterons d'étudier l'influence de la fermentation des graines sur ce rendement.

## GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES

### I - 1 - Introduction et caractéristiques :

Les huiles essentielles sont ordinairement liquides à la température ordinaire, celles fraîchement extraites, ont généralement une odeur moins forte que celles qui ont subi pendant quelques temps l'action de l'oxygène de l'air, d'où il serait permis de conclure que l'oxydation de l'essence ou de l'un de ces constituants influe sur la formation ou au moins, sur l'intensité d'émanation du parfum. Cependant, lorsque l'oxydation atteint un certain degré, le parfum s'altère et perd sa finesse.

Les huiles essentielles sont généralement volatiles, incolores ou jaunâtres, elles sont solubles dans la plupart des solvants organiques tels que l'éther éthylique, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, l'hexane etc. La solubilité dans l'alcool fournie pour certaines essences un critère de pureté. La plupart des essences sont plus légères que l'eau, avec une densité qui se situe entre 0.85 et 0.98.

Les huiles essentielles ne sont pas miscibles à l'eau, et ne s'y dissolvent qu'en très faibles proportions. Cependant, malgré cette faible solubilité, elles communiquent à l'eau après un contact plus ou moins prolongé, une odeur plus ou moins intense.

On différencie généralement entre les huiles essentielles, autant par leurs compositions que par leurs propriétés physico-chimiques<sup>(2)</sup>.

## **1 - 2 - Matériel végétal :**

Les recherches scientifiques témoignent des modifications de la teneur en divers constituants chimiques d'une essence, suivant les étapes de développement de la plante. Ainsi au premier stade de végétation, la plante est riche en composés alcooliques, ceux-ci s'esterifient aux dépens des acides formés pendant la floraison, à mesure que celle-ci progresse.

Ces modifications dans la constitution de l'huile essentielle est apportée par différents facteurs, qu'ils soient écologiques, géographiques, l'âge du végétal, la période de récolte ou autres.

## **1 - 3 - Formation des huiles essentielles :**

La plupart des plantes et des épices odorantes donnent leur parfum à un mélange de combinaisons différentes, rarement à un corps unique. Pour certaines d'entre-elles, l'huile essentielle contient parfois, un élément prédominant<sup>(3)</sup> qui ôte toute importance aux autres.

Presque toutes les familles des plantes participent à la production des huiles essentielles bien que toutes les parties de la plante puissent les produire. Celles-ci s'accumulent de préférence, dans un organe déterminé ( fleurs, fruits, feuilles etc. ).

## **1 - 4 - Composition chimique :**

Les huiles essentielles sont des liquides aromatiques produites et emmagasinées dans les différents organes de certaines plantes, elles sont des mélanges ordinairement complexes, constituées de composés organiques. Leurs constituants majoritaires sont généralement, les monoterpènes, les diterpènes, les sesquiterpènes et les dérivés oxygénés de ces composés<sup>(4)</sup> ( alcools, aldéhydes, acides, cétones ).

Au cours du dernier siècle, des centaines de composés organiques ont été identifiés parmi les constituants naturels des huiles essentielles ; quelques uns de ces composés sont extrêmement rares, se trouvant seulement dans une huile, d'autres sont communs et peuvent être observés dans un nombre important des huiles<sup>(2)</sup>.

Bien que la quantité totale des huiles essentielles produite par les industries chimiques standards est faible, elle constitue la matière première la plus importante pour les industries du parfums<sup>(2)</sup>.

Au sein d'une huile essentielle, on trouve un grand nombre de molécules en proportions variables. Ces molécules sont généralement :

#### ***1-4-1- Les monoterpènes ( composés en C<sub>10</sub> ) :***

Ce sont des hydrocarbures cycliques et volatils de formule brute C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, se trouvant dans les essences naturelles. Ils sont en grande partie responsables de l'odeur âcre des plantes, Quelques uns sont employés en parfumerie.

A ces monoterpènes, se rattachent leurs produits d'hydrogénation C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> et C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>, ainsi qu'un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales notamment, les alcools, les aldéhydes et les cétones. On rattache aussi à cette série isoprénique, des composés acycliques.

#### ***1-4-2- Les sesquiterpènes ( composés en C<sub>15</sub> ) :***

Ce sont des composés de formule brute C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> ou C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> constitués de trois éléments isopréniques, disposés de façon à donner des structures aliphatiques mono ou polycycliques. Ils se trouvent dans divers essences naturelles.

#### ***1-4-3- Les diterpènes ( composés en C<sub>20</sub> ) :***

Ils sont généralement composés de quatre éléments isopréniques, cycliques et acycliques.

#### **1-4-4- Les tritérpènes ( composés en C<sub>30</sub> ) :**

Ils comprennent six éléments isopréniques, aliphatiques ou polycycliques.

#### **1-4-5- Les tétratérpènes ( composés en C<sub>40</sub> ) :**

Les tétratérpènes les plus connus sont les hydrocarbures colorés, ils sont importants de point de vue biochimique ( Carotène ), comme ils sont très réponsus dans les légumes et les graisses animales. Ces composés se caractérisent par une longue chaîne à doubles liaisons conjuguées responsables de leur couleur<sup>(5,6)</sup>.

#### **1-5 - Localisation des huiles essentielles :**

Les huiles essentielles sont largement réponsues dans le règne végétal avec des familles à haute teneur en matières odorantes. Elles peuvent être localisées dans des cellules sécrétrices isolées, mais on les trouve le plus souvent, dans des organes sécréteurs spécialement différenciés et variables suivant les familles botaniques.

Selon la situation des huiles essentielles dans les végétaux, on distingue deux dépôts ; exogènes et endogènes. Les dépôts exogènes se trouvent à la surface des organes du végétal, qui durant la végétation, produisent l'huile essentielle qui donne l'arôme caractéristique du végétal, alors que les dépôts endogènes se trouvent à l'intérieur de ces organes. Certains sont constitués de cellules vivantes, d'autres sont formés de cellules mortes. Les espèces ayant des dépôts endogènes sont plus riches en huile essentielle et peuvent être séchées et stockées longtemps avant l'extraction de leurs essences.

#### **1-6 - Variabilité des huiles essentielles :**

Une huile essentielle est très fluctuante dans sa composition sur laquelle, intervient un grand nombre de paramètres qu'ils soient d'ordre naturel, d'origine intrinsèque ( génétique, localisation, maturité ), d'origine extrinsèque ( sol, climat ), ou d'ordre technologique, c'est-à-dire liés aux modes d'exploitation du matériel végétal<sup>(7)</sup>.

## MATIERE VEGETALE

### **II - 1 - Aperçu botanique :**

#### ***II - 1 - 1 - Description :***

La coriandre est une des rares épices suffisamment robustes pour supporter les climats tempérés<sup>(8)</sup>. Elle provient surtout de la Hollande et des pays méditerranéens. Elle est originaire du Caucase ; c'est un annuel poussant à l'état sauvage et cultivé, on le sème de préférence en Automne, en terrain léger, profond, bien travaillé et exposé en plein soleil.

On récolte le fruit (les graines) en Août-Septembre, qu'on utilise en cuisine pour aromatiser les viandes, les poissons, les cornichons, les confitures, le pain et les gâteaux. L'essence sert en liquoristerie<sup>(9,10)</sup>.

#### ***II - 1 - 2 - Caractères botaniques de la coriandre :***

La coriandre est une ombellifère annuelle qui peut atteindre jusqu'à un mètre de haut, avec des feuilles pointues et de petites sombelles blanches ou mauves pâles.

La graine (fruit caractéristique de coriandre appelé schizocarpe) est ronde et petite, d'un jaune brunâtre à jaune paille suivant les variétés. Elle a un diamètre de 3 à 5 millimètres.

Les deux péricarpes restent adhérents, ils sont couronnés par les styles divergents. Ils présentent les côtes primaires ondulées, peu apparentes avec quatre côtes secondaires plus marquées ( voir figure II-1).

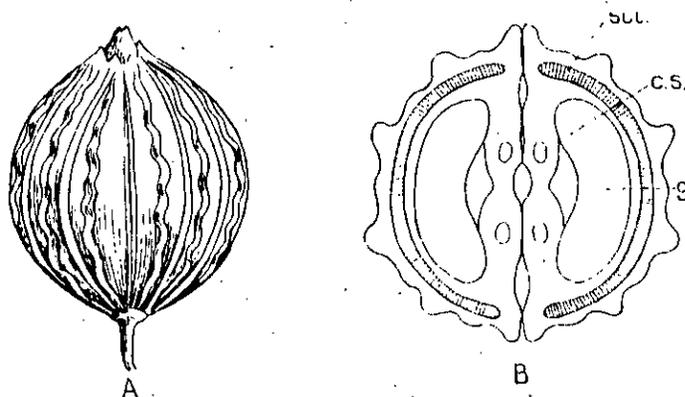


FIGURE 1 : Graine de coriandre entière et coupée<sup>(11)</sup>.

La plante entière ( feuilles, fleurs et graines ) dégage une odeur pétide et désagréable lorsqu'elle est verte, d'où l'origine de son nom " KORIS " en grec signifiant pûnaise. Une fois sèche, la fine assise du péricarpe disparaît, la graine dégage alors une odeur agréable<sup>(8,12,13)</sup>. La graine ( fruit ), improprement appelé " semence " constitue la partie la plus utilisée de la plante.

### **II - 1 - 3 - Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de coriandre :**

La biosynthèse des constituants de l'huile essentielle de coriandre se fait dans deux sortes de canaux, les uns, périphériques disparaissent lorsque le fruit est mûr, alors que les autres, internes apparaissent au cours de la maturation.

Certains composés oxygénés se forment dans les canaux périphériques, tandis que les alcools et les terpènes sont élaborés dans les canaux internes. L'accumulation du linalol est achevée quand les fruits sont mûrs .

### **II - 1 - 4 - Usage des huiles essentielles de coriandre :**

L'huile essentielle obtenue par extraction est utilisée dans les industries alimentaires, en pharmacie et en parfumerie.

Elle est essentiellement utilisée comme condiment, comme elle entre dans la fabrication de certains liqueurs. Elle est considérée également comme carminatif peu puissant ou un stomachique, son action est favorable dans les crampes d'estomac<sup>(14)</sup>.

## **II-2- Travaux antérieurs relatifs au fruit de coriandre :**

L'huile essentielle issue du fruit de coriandre (*coriandrum sativum*) a donné lieu à de nombreuses études sur sa composition chimique en raison de ses multiples applications dans les domaines les plus variés cités auparavant.

Parmi les travaux effectués dans les années 60, nous citons ceux qui ont permis d'élaborer la liste des principaux monoterpènes rencontrés dans l'huile essentielle de coriandre (hydrocarbures et molécules fonctionnalisées), ainsi que leurs proportions relatives<sup>(15)</sup>. A la même époque Schratz et Quadry<sup>(16)</sup> ont effectué une étude sur la biosynthèse des constituants volatils dans les différents organes de la plante par analyse des huiles essentielles extraites successivement au cours de la maturation. A partir de cette étude, ils ont pu déterminer l'influence du stockage sur la composition de l'huile essentielle produite à partir du fruit.

Par la suite, des chercheurs<sup>(17)</sup> ont comparé les isolats obtenus par entraînement à la vapeur d'eau et ceux obtenus en distillat alcoolique, alors que d'autres ont mené une démarche semblable en considérant les variations entre les divers isolats produits par hydrodistillation, par extraction à l'éther ou au dioxyde de carbone à l'état supercritique.

Dans une étude similaire, Karim et Coll<sup>(18)</sup> ont réalisés des analyses sur deux lots de fruit et sur la plante entière à deux stades de végétation (avant et pendant floraison), où ils ont montré que effectivement, les composés volatils odorants sont principalement biosynthétisés au niveau du fruit, leur rendement se situe entre 0.3 et 0.5 %, alors que celui de la plante entière est de l'ordre de 0.01 %.

Ces chercheurs ont constaté que l'huile essentielle du fruit de coriandre est bien caractérisée par sa forte proportion de linalol (environ 70 %) et que celle de la plante entière se distingue par la présence d'aldéhyde et d'alcool aliphatique (nonanal, 2-dodecanol) représentant 34 à 58 %. Ils ont constaté aussi que la proportion relative à la plante entière augmente au cours de la floraison.

Une analyse faite sur le fruit indien par Gupta et Coll<sup>(19)</sup> n'a identifié que 41 % de linalol, alors que pour l'acétate de linalyl, cette analyse a identifié plus de 21 %. Les autres terpènes fonctionnalisés significatifs qui ont été également identifiés par cette analyse sont le thymol (7 %), bornéol (2.7 %), 1,8-cineol, cétronellol, acétate de géranyle (1.5 à 2 %), géraniol, oxyde de caryophyllène et élémol (< 1 %). Le 6-caryophyllène (5.5 %),  $\alpha$ -pinène (5 %), limonène et 6-phellandrène (2 %) constituent les principaux hydrocarbures terpéniques identifiés.

L'analyse de Lawrence<sup>(20)</sup>, celle de Formacek et Kubeczka<sup>(21)</sup> et celle de Lamparsky et Klimes<sup>(22)</sup> constituent des aromagrammes de référence. A ces analyses on peut ajouter celle de Beddek<sup>(23)</sup>. Leurs résultats sont présentés dans le tableau II-1 suivant :

N°	Composition	Analyse de référence			
		Lawrence <sup>(20)</sup>	Formacek Kubeczka <sup>(21)</sup>	Lamparsky Klimes <sup>(22)</sup>	Beddek <sup>(23)</sup>
1	$\alpha$ - Pinène	3.90	3.46	3.60	0.09
2	Camphène	0.70	0.68	0.87	---
3	$\beta$ - Pinène	0.40	0.72	0.28	---
4	Sabinène	0.40	0.10	0.17	---
5	Myrcène	0.90	0.41	1.35	0.17
6	Limonène	1.60	6.20	1.90	---
7	$\gamma$ - Terpinène	6.90	7.77	4.70	0.60
8	$\beta$ -cymène	2.10	3.89	1.70	0.18
9	Terpinolène	---	0.25	---	---
10	Camphre	7.70	4.12	5.20	1.82
11	Linalol	70.00	69.33	69.10	70.20
12	Terpin-1-èn-4-ol	0.50	---	0.28	0.48
13	$\alpha$ - Terpinéol	0.40	0.33	0.59	0.20
14	Géraniol	0.80	1.06	0.90	---
15	Acétate de géranyl	2.30	1.01	4.70	1.62

TABLEAU II-1 : Caractérisation chimique des huiles essentielles de référence.

En 1991, F.Perineau, L.Ganou et S.M.Bessiere<sup>(1)</sup> ont réalisé une série d'expériences en utilisant le procédé d'hydrodistillation afin de déterminer l'influence des conditions opératoires sur le rendement et sur la composition de l'huile essentielle de coriandre. Ils ont constaté que ces deux facteurs sont influencés par le débit de distillation, l'agitation, le broyage et le rapport graine/eau. Ainsi ils ont pu identifier 93 % des constituants de référence. Ces expérimentations ont été effectuées sur le coriandre Bulgare et Argentin.

Noton que des travaux menés par N. Beddek et s'intéressant à l'obtention de l'essence des graines de coriandre par différents procédés, ont montré que l'huile essentielle de coriandre d'Algérie est comme les autres coriandes où le composé majoritaire est le linalol ( voir tableau II-1).

## PROCEDES D'EXTRACTION

### III-1- Introduction :

La distillation peut être définie comme étant un procédé de séparation des composés d'un mélange de deux ou de plusieurs constituants liquides, elle est basée sur la différence virtuelle des pressions de vapeur de ces constituants<sup>(24)</sup>.

La distillation des huiles essentielles est habituellement menée de deux manières ; la récupération et le fractionnement. La première opération a consisté en la séparation de l'huile dans sa globalité à partir de la matière végétale dans laquelle elle se trouve, tandis que la deuxième trouve son application dans la séparation des composés à partir du mélange constituant l'huile<sup>(25)</sup>.

Pour élaborer une théorie de distillation conformément à la pratique, on doit tenir compte de certains facteurs, entre autres ; le temps, les taux de diffusion dans la matière. Nous présenterons par la suite, une théorie simplifiée utilisant l'équilibre liquide-vapeur. Dans un second lieu, Nous introduirons les modifications qui prennent en compte les considérations pratiques et techniques ainsi que quelques aspects de génie chimique.

### III-2- Théorie et éléments de la distillation :

Bien que les huiles sont des mélanges fort complexes ; constitués de plusieurs constituants, il est souvent, non nécessaire de les traiter comme des systèmes multicomposés.

En effet, la distillation des huiles essentielles s'effectuent habituellement à petite échelle en assurant l'application des méthodes continues. De ce fait, la théorie des mélanges binaires semble être convenable pour expliquer ce phénomène.

Selon le critère de miscibilité, deux types de distillation peuvent être envisagés<sup>(26)</sup>

- 1- La distillation du mélange des liquides non-miscibles formés de deux phases s'applique à la rectification ou au fractionnement des huiles essentielles ou encors pour extraire les huiles volatiles des plantes aromatiques par entraînement à la vapeur.
- 2- La distillation du mélange des liquides miscibles en toute proportion ou formés d'une seule phase liquide.

La différence entre ces deux types de distillations peut s'expliquer en considérant le phénomène lors de l'ébullition.

Rappelons que le point d'ébullition peut être défini comme étant la température à laquelle la pression de vapeur du liquide devient égale à celle de l'extérieur sous pression atmosphérique ou sous toute autre pression de vapeur spécifique. En d'autres termes, c'est la température à laquelle le liquide se transforme en vapeur.

Le nombre total des molécules présentes dans l'espace de vapeur, au dessus du mélange liquide à deux phases à une température donnée, sera égal à la somme des nombres de molécules de chacun des constituants pris séparément. Ainsi, la composition de la vapeur à une température donnée ne dépendra pas de la composition du liquide mais uniquement des pressions de vapeur de chacun des constituants de ce mélange.

Dans le cas des mélanges complètement miscibles formant une seule phase liquide et homogène, les constituants obéissent à la loi de Raoult

$$P_i = P_i^{\circ} \cdot X_i \quad (\text{III - 1})$$

où :  $P_i$  : La pression partielle du constituant  $i$ .

$P_i^{\circ}$  : La pression du constituant pur  $i$ .

$X_i$  : La fraction molaire du constituant  $i$  en phase liquide.

En d'autres termes, la pression partielle de chaque constituant de la solution est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide. D'après la loi de Dalton, la pression de vapeur de la solution est la somme des pressions partielles de tous les constituants.

$$P = \sum P_i \quad (\text{III - 2})$$

Ainsi, le nombre de molécules de chaque constituant du mélange homogène présent dans la phase vapeur sera nécessairement plus petit que celui des molécules dans le même constituant si le liquide pur est vaporisé.

En assimilant les mélanges hétérogènes, tels que les huiles essentielles à un mélange binaire de liquides non miscibles, l'application de la règle des phases conduit à un système univariant. Par conséquent, si on fixe la pression, le système devenant invariant, bouillera à une température constante et donnera une vapeur de composition fixe, à condition que le système soit bien agité et que les deux phases liquides soient présentes.

En effet, si chaque constituant peut se vaporiser sans contrainte, la pression de vapeur du système sera égale à la somme des pressions de vapeurs des constituants purs. Ainsi, la température d'ébullition du mélange sera inférieure à celle de chaque liquide seul.

$$P = \sum P_i^{\circ} \quad (\text{III - 3})$$

En distillant un composé liquide insoluble dans l'eau de point d'ébullition inférieur à celui de l'eau, le volume d'eau recueilli en distillat est inférieur à celui de composé insoluble. Par contre, en hydrodistillant un composé liquide insoluble de point d'ébullition élevé, la phase majoritaire en distillat est celle de l'eau. Ainsi, lors de la distillation d'un composé insoluble dans l'eau, la présence de celui-ci en distillat varie inversement avec son point d'ébullition. Cependant, cette variation diffère d'une substance à une autre.

En effet, plusieurs substances de points d'ébullition très voisins apparaîtront dans le distillat avec des proportions différentes, par contre, les substances présentant des différences de points d'ébullition marquées peuvent s'observer dans le distillat avec des proportions quasi-identiques. Ces anomalies sont principalement dues à la diversité des structures chimiques et à la réactivité des constituants de l'huile essentielle.

La règle d'hydrodistillation des substances volatiles insolubles telles que les huiles essentielles peut être exprimée par la relation suivante :

$$\frac{m_w}{m_h} = \frac{P^{\circ}_w}{P^{\circ}_h} \frac{M_w}{M_h} \quad (\text{III - 4})$$

- où  $m_w$  : La masse de l'eau.  
 $m_h$  : La masse de l'huile.  
 $P^{\circ}_w$  : La pression de vapeur de l'eau pure.  
 $P^{\circ}_h$  : La pression de vapeur de l'huile pure.  
 $M_w$  : La masse moléculaire de l'eau.  
 $M_h$  : La masse moléculaire de l'huile.

La masse ( $m$ ) de chaque constituant dans le distillat dépend de sa masse moléculaire ( $M$ ) et de sa tension de vapeur ( $P^{\circ}$ ). Si on considère que l'eau et l'huile ne sont pas miscibles, le nombre de moles ( $n$ ) de chaque constituant en phase vapeur est proportionnel à sa tension de vapeur selon la loi des gaz parfaits.

Lors de la distillation, il est possible de modifier partiellement le rapport eau/huile dans le condensat en changeant la pression de travail.

### **III-3 - Modes de distillation :**

IL est communément admis que la vapeur pénètre dans les tissus de la matière végétale et vaporise toutes les substances volatiles. Dans l'industrie des huiles essentielles, on distingue trois types de distillations :

- L'hydrodistillation ou la distillation à l'eau.
- La distillation mixte.
- La distillation à la vapeur d'eau.

#### **III-3-1- Hydrodistillation .**

Le principe de ce mode consiste à mettre la matière végétale en contact direct avec l'eau bouillante. Elle peut être soit flottante, soit complètement immergée selon sa densité ou sa quantité. L'avantage principal de cette méthode réside dans le contact direct entre la plante et l'eau bouillante .

#### **III-3-2 Distillation mixte .**

Dans ce cas de distillation, la matière végétale n'est pas en contact direct avec l'eau de l'appareil distillatoire, mais plutôt avec la vapeur. Cette dernière, produite par une génératrice de vapeur externe, traverse l'eau afin de la chauffer avant qu'elle arrive au niveau de la charge. Ceci peut présenter un avantage, notamment pour les huiles dont les constituants possèdent une certaine fragilité thermique, puisque la vapeur arrivant au contact de la matière est totalement saturée.

#### **III-3-3 Entraînement à la vapeur d'eau :**

L'entraînement à la vapeur d'eau est un procédé industriel d'extraction des huiles essentielles à partir des matières végétales .

ce procédé d'entraînement des matières odorantes des plantes est très ancien , il s'est répandu progressivement au cours des siècles dans des différents pays. La vapeur fraîche, saturée ou surchauffée , généralement sous des pressions plus hautes que la pression atmosphérique, est introduite au dessous de la charge végétale, placée sur un plateau perforé.

Une partie de l'huile essentielle présente à la surface de la plante est immédiatement extraite par la vapeur, le reste arrive à la surface une fois que la vapeur diffuse à travers la couche de tissu de la plante.

Ce procédé est régi essentiellement par le phénomène de diffusion ainsi que par le phénomène d'osmos. Les produits ainsi extraits sont séparés par une simple décantation<sup>(28)</sup>.

### **III- 4 Autres procédés d'extraction :**

#### **III- 4-1 L'expression à froid :**

Cette technique concerne uniquement les huiles essentielles d'agrumes (hespérides) tels que le citron, l'orange douce et amère, la mandarine etc . En effet, les huiles essentielles facilement peroxydables, ne supportent pas une préparation à chaud comme elles sont altérables par la vapeur d'eau. Elles sont extraites du péricarpe frais des agrumes par différents modes d'expression.

Dans l'industrie, on procède par scarification mécanique ou par entraînement de l'huile essentielle par un courant d'eau. L'essence est ensuite séparée par décantation<sup>(29)</sup>.

#### **III- 4-2 L'enfleurage :**

C'est la mise en contact plus ou moins prolongé à froid d'un solide dans un solvant en vue d'extraire les parties solubles.

L'extraction à froid par enfleurage est celle qui conduit aux matières odorantes les plus fines, elle donne le meilleur rendement avec certaines fleurs comme le jasmin, les tubéreuses dont le parfum continue de se produire après la récolte<sup>(30)</sup>.

Les fleurs sont délicatement déposées une à une sur des plaques de verre recouvertes de matière grasse. A la fin de l'opération, on obtient une graisse saturée en huile essentielle appelée pommade.

### **III- 4-3 Macération ou digestion :**

Il s'agit d'un enflourage à chaud. Le principe consiste à introduire les fleurs à épuiser dans la matière grasse fondue vers 50 à 70°. En remuant constamment, on laisse les fleurs en contact 12 à 48 heures et on renouvelle la charge de fleur 10 à 15 fois jusqu'à ce que la pommade aurait la richesse désirée. finalement la pommade est décantée de l'eau de végétation apportée par les fleurs ; ces dernières fleurs épuisées sont passées à la presse ou traitées par solvants volatils<sup>(31)</sup>.

### **III- 4- 4 Extraction par solvants volatils :**

L'extraction des matières végétales par solvant pour l'obtention les produits aromatique est un processus assez complexe basé sur le phénomène de transfert de matière. La forme simplifiée d'un tel processus peut être résumé en quatre étapes.

- Pénétration du solvant dans le tissu végétal.
- Dissolution des substances se trouvant à la surface.
- Transfert de la matière extraite à travers les membranes cellulaires
- Diffusion de la matière extraite de la surface du végétal vers le solvant non saturé<sup>(32,33)</sup>.

En étudiant l'extraction par solvant des oléagineuses, Angelidis et Coll<sup>(34)</sup> decrive le mécanisme d'extraction comme suite :

- La première étape comprend la dissolution de l'huile située à la surface et au voisinage immédiat de la surface par le solvant.
- La seconde est contrôlée par la diffusion de l'huile à l'intérieur des pores, lesquels entre temps ont été remplis de solvant. Pendant cette étape d'entrée du solvant dans les pores est plus important que la vitesse de diffusion et la quantité extraite depend de cette dernière.
- La troisième phase consiste en un écoulement du solvant contenu dans les espaces vides restants des pores capillaires. Leurs dimensions étaient très petites, l'écoulement est lent et par conséquent c'est celui qui controle la vitesse du processus durant cette phase et non la diffusion.

### III- 4- 5 Extraction par dioxyde de carbone liquide ou super critique

Il s'agit d'un procédé qui utilise le dioxyde de carbone sous deux états ; liquide ou supercritique. Cette technique décrite récemment<sup>(35,36,37)</sup>, dont ses applications partielles sont utilisées dans l'industrie des arômes et des parfums, est basée sur le fait que certains gaz, notamment le dioxyde de carbone qui présentent, dans des conditions de pression dites critiques ou supercritiques, un pouvoir de dissolution accru vis à vis de divers composés tels que les huiles essentielles, les arômes, les colorants naturels ...etc.

Le diagramme des phases pression/température du dioxyde de carbone traduit l'état d'équilibre des trois phases (ou point triple). Au delà du point critique (31.4°C, 73 bars), le dioxyde de carbone ne peut plus être liquifié ; il est considéré qu'il est en état supercritique. Sa densité est alors voisine des liquides et ses qualités dissolvante sont plus ou moins sélectives selon la température, la pression et la nature des solutés. Les industries l'utilisent actuellement sous ses deux états ; liquide ou supercritique selon un même schéma de fonctionnement où seules les pressions diffèrent.

Il est possible également de jouer sur la pression et le taux d'hydratation de la matière extraite pour séparer non seulement une huile essentielle d'un extrait végétal, mais aussi un composé odorant particulier. Il s'agit donc d'un procédé très sélectif qui présente un avenir promoteur. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'exiger des pressions élevées, donc une technologie sophistiquée. Son coût, tant au niveau de l'investissement qu'au fonctionnement, limite l'intérêt de cette technique aux productions à très gros chiffres d'affaire. Elle donne en outre des compositions de nature différente des productions traditionnelles qui perturbent donc les habitudes des industries consommatrices. En conséquence, les produits ne sont pas toujours bien acceptés.

L'extraction par gaz à l'état supercritique ou liquide conduit à une composition à laquelle la normalisation n'a pas encore attribué l'appellation précise.

### **III- 4-6 Extraction au forane 113 :**

L'application du concept de raffinage végétal définie comme une technique de séparation des différents constituants d'une plante a permis de mettre au point une technologie originale d'extraction dont les coproduits sont :

- Les huiles végétales et les cires
- Le support solide constitué de polysaccharides .

Le protocole opératoire de ce procédé d'extraction au forane 113 est simple dans son principe. Il se compose de trois étapes :

- 1- L'extraction proprement dite qui permet une double valorisation du végétal en une seule étape . A l'issue de cette étape, on récupère un résidu végétal sec , donc stable et valorisable par ailleurs , car le forane 113 entraîne également l'eau .
- 2- Le recyclage du solvant vers le réacteur d'extraction par distillation . Cette seconde étape produit une concrète, c'est à dire un mélange d'huile lipidique et d'huile essentielle.
- 3- La séparation de l'huile essentielle peut être pratiquée par un simple entrainement à la vapeur des composés aromatiques .

Ce procédé présente un triple avantage sur l'entrainement à la vapeur d'eau et à l'hydrodistillation ;

- L'exploitation optimale de la matière première.
- La diminution des rejets lipides et solides.
- La réduction de la consommation énergétique.

## CHAPITRE IV

### PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES

#### **IV-1- Introduction :**

En entamant une étude d'un procédé industriel, le chercheur doit aboutir aux meilleurs résultats possibles. Cela revient à effectuer une optimisation du procédé utilisé pour atteindre ses conditions optimales dans le but de déterminer celles qui affectent l'efficacité:

Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées :

- La méthode classique.
- La planification des expériences.

#### **IV-1-1- Méthode classique :**

La méthode classique est considérée comme étant l'étape initiale lors d'une étude d'optimisation. Son principe consiste à faire varier un des paramètres intervenant dans l'étude du procédé tout en gardant les autres paramètres constants et à estimer l'influence de ces variations sur le système. Les résultats donnés par cette méthode peuvent être pris en compte pour une optimisation par planification des expériences<sup>(38,39)</sup>.

#### **IV-1-2- Planification des expériences :**

La planification des expériences a pour but de structurer judicieusement les expériences de telle sorte qu'à partir d'un petit nombre d'expériences, il serait possible de tester l'existence (présence ou absence) de l'effet des divers facteurs intervenants dans ces expériences. La description et les détails de cette méthode sont donnés dans ce qui suit<sup>(38)</sup>.

## **IV-2 Notions sur la planification des expériences :**

L'étude d'un système physique ou chimique consiste à prévoir son comportement, c'est-à-dire estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou à une variation des grandeurs d'entrée.

Pour décrire ces comportements, les trois types de modèles suivants sont couramment utilisés<sup>(39)</sup> :

- Le modèle homologique.
- Le modèle analogique.
- Le modèle mathématique.

### **a - Modèle homologique :**

Dans ce type de modèles, il n'y a pas de transposition des variables ; à titre d'exemple, en hydrodynamique le débit de gaz ou de liquide dans le processus est représenté par un débit de gaz ou de liquide dans le modèle correspondant.

### **b- Modèle analogique :**

dans ce type de modèles la transposition des variables existe, on peut ainsi construire des modèles électriques, électromagnétiques, pneumatiques ou mécaniques. L'analogie la plus familière est "hydraulique-électrique" pour laquelle, une hauteur de chute d'eau peut être représentée par une différence de potentiel électrique et réciproquement, une différence de potentiel électrique peut être représentée par une hauteur de chute d'eau.

### **c- Modèle mathématique :**

C'est le modèle vers lequel tendent tous les autres modèles ; il doit avoir la forme la plus générale et la plus facilement utilisable. Le modèle mathématique est souvent préféré, car il représente le système étudié par un ensemble de relations mathématiques simples donnant la possibilité de prévoir son évolution, de formuler des recommandations et donc d'aborder les problèmes d'optimisation.

L'établissement d'un modèle, aussi simple soit-il, requiert des résultats expérimentaux. Le problème est de connaître le nombre, la précision et la localisation des résultats nécessaires à l'établissement du modèle.

#### **IV-2-1- Plan d'expérience :**

L'expérimentateur a trois types de problèmes suivants :

- 1- Tester l'existence de l'effet des facteurs.
- 2- Rechercher les niveaux des facteurs qui donnent le maximum d'une fonction.
- 3- Prédire à partir des expériences faites, d'autres expériences qu'il n'a pas été possible de les faire. Souvent, l'expérimentateur connaît les facteurs qui ont des effets, ce qu'il lui reste à chercher consiste alors à chiffrer les effets par quelques expériences et à les extrapoler par la suite. Dans ce cas, il n'est pas indispensable de faire un plan très raffiné, car le raffinement n'a d'intérêt que pour l'analyse de variance ; c'est-à-dire, pour tester l'existence de l'effet, on peut rechercher le modèle puis à partir des résultats de l'expérience on peut faire une régression<sup>(38)</sup>.

#### **IV-2-2- Plan factoriel :**

L'un des plans les plus utilisés est le plan factoriel d'expérience à deux niveaux, appelé généralement " plan factoriel  $2^n$  ". Ce plan d'expérience trouve une application très générale pour l'établissement des modèles formels. Sa mise en oeuvre nécessite  $2^n$  essais correspondants à la totalité des combinaisons des deux niveaux des  $n$  variables.

Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, on définit généralement un nouveau système de coordonnées qui a pour origine l'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

Soient :

- $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  : Les  $n$  variables.
- $x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}, \dots, x_{ni}$  : Leurs niveaux inférieurs.
- $x_{1s}, x_{2s}, x_{3s}, \dots, x_{ns}$  : Leurs niveaux supérieurs.

Le nouveau système de coordonnées a pour origine le point de coordonnées :

$$(x_{1i} + x_{1s})/2 = x_{1m} ; (x_{2i} + x_{2s})/2 = x_{2m} ; (x_{3i} + x_{3s})/2 = x_{3m} ; \dots ; (x_{ni} + x_{ns})/2 = x_{nm}$$

Les variables réduites s'écrivent sous la forme :

$$X_1 = (x_1 - x_{1m}) / \Delta x_1 ; X_2 = (x_2 - x_{2m}) / \Delta x_2 ; X_n = (x_n - x_{nm}) / \Delta x_n$$

Où :

$$\Delta x_1 = (x_{1s} - x_{1i}) / 2 ; \Delta x_2 = (x_{2s} - x_{2i}) / 2 ; \dots ; \Delta x_n = (x_{ns} - x_{ni}) / 2$$

Le domaine expérimental est alors transformé dans le nouveau système en un hypercube centré à l'origine (0,0,...,0) et dont les sommets ont pour coordonnées ( $\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1$ ).

On admet que la grandeur Y dont les variations (rendement, vitesse, etc.) sont étudiées peut être développée suivant une fonction polynomiale de  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de type :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \dots + a_{1n}x_1x_n + a_{23}x_2x_3 + \dots + a_{2n}x_2x_n + \dots + a_{123\dots n}x_1x_2x_3\dots x_n \quad (IV-1)$$

C'est le modèle du premier ordre.

Les  $2^n$  essais fournissent  $2^n$  valeurs de la grandeur Y et permettent la détermination des  $2^n$  coefficients de la fonction polynomiale, qui permet d'établir le modèle mathématique<sup>(39,40,41)</sup>

#### **IV-2-3- Effets principaux et Interaction de deux paramètres :**

On définit l'effet simple d'un paramètre comme étant la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce paramètre.

Dans un plan factoriel  $2^3$ , chaque paramètre présente quatre effets simples. La moyenne de ces quatre effets représente l'effet global moyen d'un paramètre et caractérise son influence individuelle.

Les interactions correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs paramètres ( 3 dans le plan  $2^3$  ). L'interaction du premier ordre entre deux paramètres peut être calculée à partir de la différence entre les effets principaux de l'un de ces deux paramètres pris respectivement au niveau supérieur et au niveau inférieur de l'autre paramètre.

Dans le plan  $2^3$  auquel on a trois paramètres  $x_1, x_2, x_3$ , il y'a trois interactions de deux paramètres.

E12 : Correspond aux interactions entre  $x_1$  et  $x_2$ .

E13 : Correspond aux interactions entre  $x_1$  et  $x_3$ .

E23 : Correspond aux interactions entre  $x_2$  et  $x_3$ .

Les effets simples ainsi que les interactions des paramètres peuvent être calculés par les relations suivantes :

Effets simples :

$$E_i = ( \sum x_{ij} Y_j ) / 8 \quad ; \quad i = 1, 2, 3 \quad ( IV - 2 )$$

Effets conjugués ou interaction de deux paramètres :

$$E_{ik} = ( \sum x_{ij} x_{kj} Y_j ) / 8 \quad ; \quad i = 1, 2, 3 \quad ( IV - 3 )$$

Les valeurs ainsi obtenues permettent de donner une appréciation sur l'influence des effets simples et conjugués sur le résultat ou la réponse du système étudié <sup>(40)</sup>.

## CHAPITRE V

### EXTRACTION

#### **V-1 Application des différents procédés d'extraction aux graines de coriandre :**

Cette section est consacrée à l'étude de l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre (*coriandrum sativum* L.) provenant de la région de Setif ; en utilisant trois procédés d'extraction .

- L'entraînement à la vapeur d'eau .
- L'extraction par solvant volatil .
- L'hydrodistillation.

#### **V-1-1 Entraînement à la vapeur d'eau :**

##### **V-1-1-1 Appareillage et mode opératoire :**

Après avoir pesé une quantité ( 60 grammes de graines sèches ) de la matière végétale de 9.5 % d'humidité, cette quantité est placée dans une colonne en verre avec support . La colonne en verre est reliée par son bas à un ballon en verre de 6 litres de volume contenant l'eau utilisée comme source de vapeur. Après avoir circulé dans la colonne du bas en haut , la vapeur passe à travers la matière végétale et se charge d'huile essentielle que contiennent les graines. La vapeur chargée passe dans le condensat, le distillat est récupéré à des intervalles de temps de une heure pendant une durée d'extraction de six heures.

L'huile essentielle est séparée du distillat par une simple décantation. La récupération complète de l'huile du distillat est effectuée par évaporation du tétrachlorure de méthane ( $\text{CCl}_4$ ), utilisé comme solvant de séparation. Ces caractéristiques sont :

Température d'ébullition :  $T_{eb} = 78.8 \text{ }^\circ\text{C}$

Densité :  $d = 1.595$

Point d'éclair (non inflammable).

Avant d'examiner les résultats nous présentons ci-dessous le schéma directeur des principales étapes suivies lors des extractions.

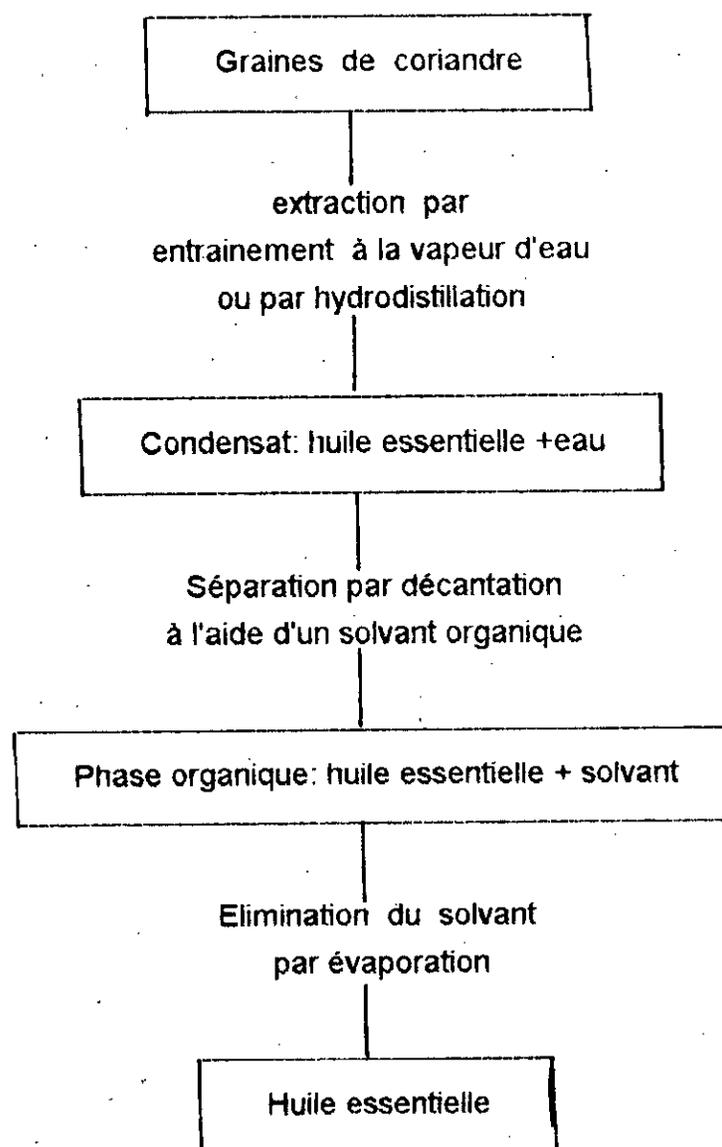


FIGURE 2 : Schéma directeur des principales étapes d'extraction.

- |                    |                        |
|--------------------|------------------------|
| 1 - Colonne        | 6 - Réfrigérant        |
| 2 - Ballon         | 7 - Eprouvette graduée |
| 3 - Chauffe ballon | 8 - Entrée d'eau       |
| 4 - Ampoule        | 9 - Sortie d'eau       |
| 5 - Coude          |                        |

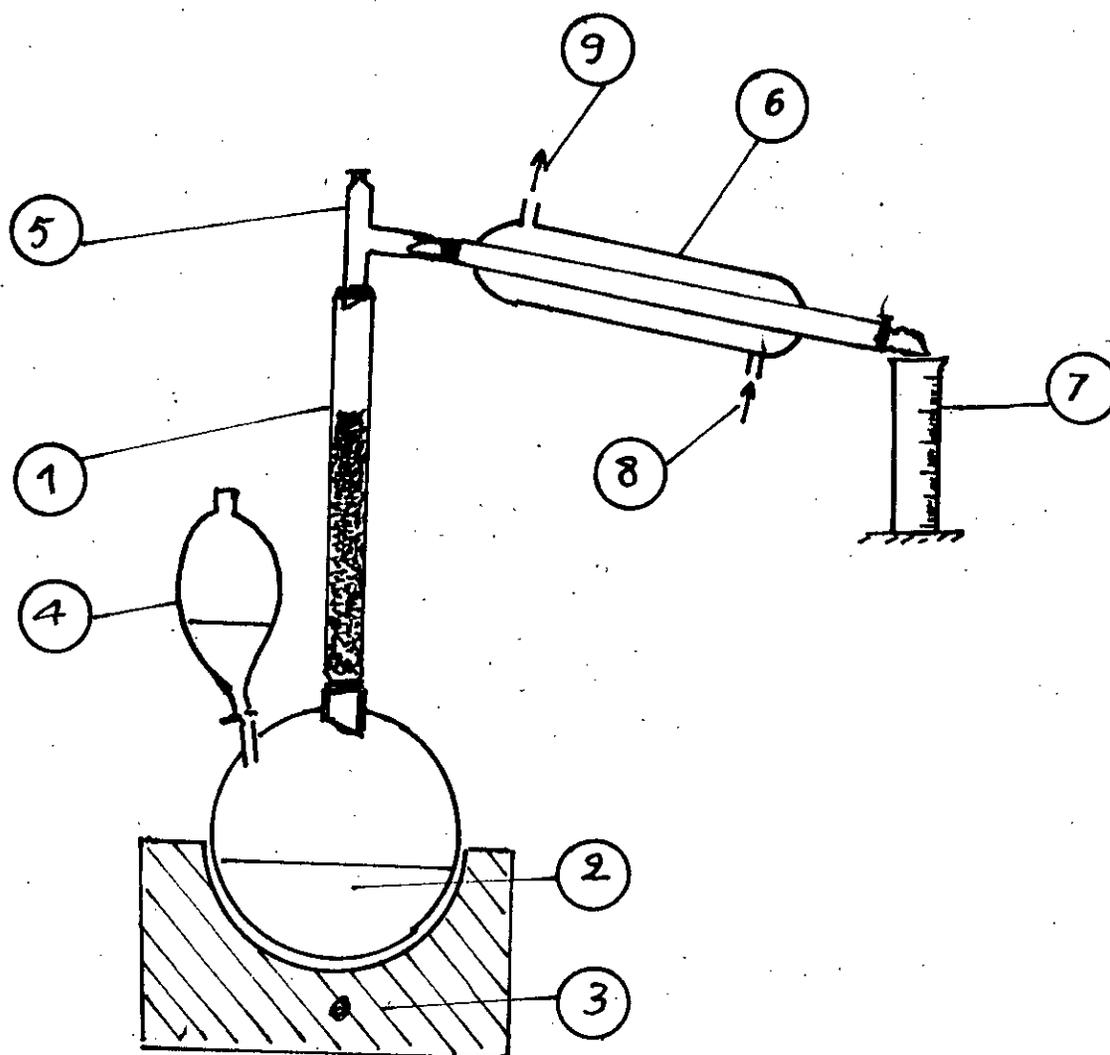


FIGURE 3 : Montage de l'entrainement à la vapeur d'eau.

### V-1-1-2- Résultats et discussion :

Les résultats obtenus lors de cet essai sont rapportés dans le tableau 2 et illustrés sur la figure 4.

Le rendement en extrait est calculé par :

$$R = 100 m / m_0 (\%) \quad (V-1)$$

Avec :  $m$  : La masse d'extrait (g).

$m_0$  : La masse de la matière végétale traitée (g).

Durée (h)	1	2	3	4	5	6
Rendement (%)	0.114	0.172	0.187	0.196	0.207	0.221

TABLEAU 2 : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'entraînement à la vapeur d'eau.

Les résultats obtenus montrent que la quantité d'extrait croît progressivement avec le temps pour atteindre un rendement de 0.221 % à la fin de l'expérience.

Pour bien visualiser l'évolution de ce rendement au cours du temps, nous nous <sup>sommes</sup> ayons proposés de tracer les tangentes en un certain nombre de points de la courbe moyenne de rendement en fonction de la durée d'extraction, ainsi, nous avons obtenu les résultats du tableau 3 suivant :

Durée (mn)	30	60	120	180	240	300	360
Vitesse $10^{-3}$ (%/ mn)	2.00	1.87	1.07	0.67	0.41	0.33	0.27

TABLEAU 3 : Vitesses instantanées d'entraînement à la vapeur d'eau.

La courbe illustrant ces résultats se compose de trois étapes. La première est caractérisée par une faible diminution de la vitesse, cette dernière est observée au cours de la première heure de traitement et correspond probablement à l'entraînement des constituants de l'huile qui se trouvent au voisinage immédiat de la surface des graines. En suite la vitesse d'extraction chute considérablement dans la deuxième partie et par conséquent le processus d'entraînement s'effectue longtement, ceci peut être dû à la diffusion de la vapeur à l'intérieur des graines pour entraîner les constituants endogénés. Il peut être dû aussi au fait que la vapeur suit parfois des chemins préférentiels. Ainsi, elle ne pénètre pas dans toute la matière végétale. La troisième étape étant <sup>plus</sup> moins lente que celle qui la précède, elle peut être affectée à la diffusion des constituants endogénés.

#### **V-1-1-3 Conclusion**

Les résultats obtenus montrent que la majeure partie de l'huile essentielle est récupérée au cours des six heures d'extraction et que son rendement atteint une valeur proche à celle donnée par les références<sup>(18,23)</sup>.

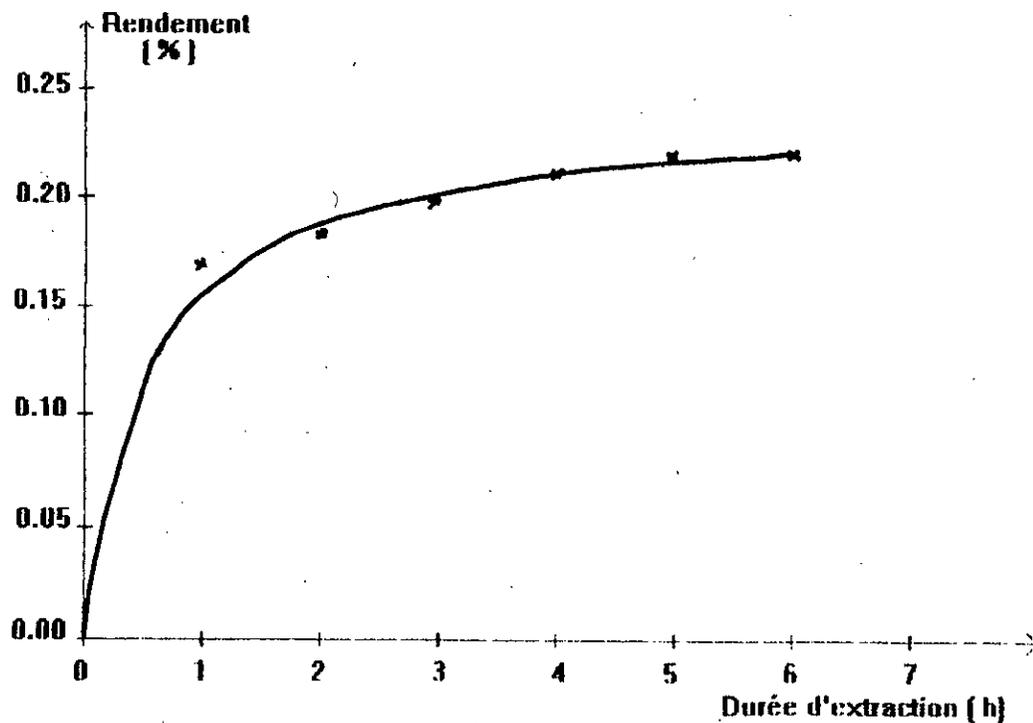


FIGURE 4 : Variation du rendement en huiles essentielle en fonction du temps d'extraction.

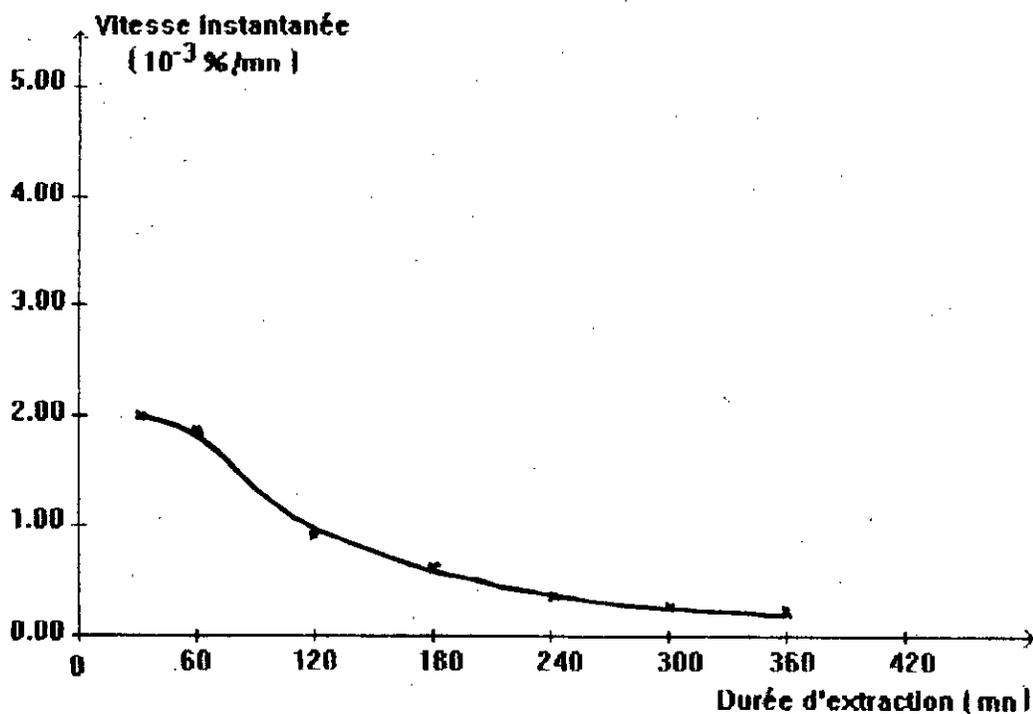


FIGURE 5 : Vitesse instantanée d'extraction.

## **V-1-2- Extraction par solvant :**

### **V-1-2-1- Application et mode opératoire :**

La matière végétale est placée dans une colonne en verre remplie du solvant. Le bas de la colonne est relié au ballon(1) par un tube muni d'un système de réglage du débit du miscella. Les deux ballon ( voir figure 6 ) , dont le second contient le solvant sont reliés par un tube en fer inox . Les vapeurs du solvant passent dans la colonne à vigreux et se condensent dans le réfrigérant. Le distillat traverse la matière végétale et se charge d'huile essentielle, ainsi le processus se poursuivra .

Le solvant d'épuisement utilisé est une coupe pétrolière (45 - 75) SRA à tendance hexano-pentanique constituée essentiellement de composés en C<sub>6</sub> et C<sub>5</sub> .

On note que le taux d'humidité des graines est égale à 9.5 % , le même taux est considéré pour tous les essais qui suivent.

Nous avons suivi l'évolution du rendement en concrète en fonction du temps, en mesurant la masse recueillie dans le ballon (1) ( voir figure 7 ) à chaque heure .

### **V-1-2-2 Résultats et interprétation :**

Les résultats sont résumés dans le tableau 4 suivant :

Durée (h)	1	2	3	4	5	6
Rendement(%)	0.273	0.449	0.570	0.681	0.754	0.800

**TABLEAU 4 :** *Variation du rendement en extrait en fonction du temps d'extraction par solvant.*

Les résultats obtenus et illustrés sur la figure 7 montrent que la matière végétale n'a pas été totalement épuisée du moment que le palier de la courbe n'est pas atteint au cours d'une durée de six heures .

Pour étudier l'évolution de la vitesse d'extraction au cours du temps, nous avons tracés les tangentes à la courbe moyenne rendement en concrète en fonction du temps, ces résultats reportés sur le tableau 5 et illustrés par la figure 8 nous ne permettent pas d'identifier les différentes étapes d'extraction énoncées par Angeledis et Coll.<sup>(34)</sup>

Durée (mn)	30	60	120	180	240	300	360
Vitesse ( $10^{-3}\%/mn$ )	4.80	3.53	2.80	1.67	1.13	0.87	0.67

TABLEAU 5 : *Vitesse d'extraction par solvant.*

- |                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| 1 - Ballon de recette | 6 - Coude           |
| 2 - Tube en fer inox  | 7 - Réfrigérant     |
| 3 - Ballon de solvant | 8 - Entrée d'eau    |
| 4 - Colonne à vigreux | 9 - Sortie d'eau    |
| 5 - Colonne           | 10 - Coude          |
|                       | 11 - Chauffe ballon |

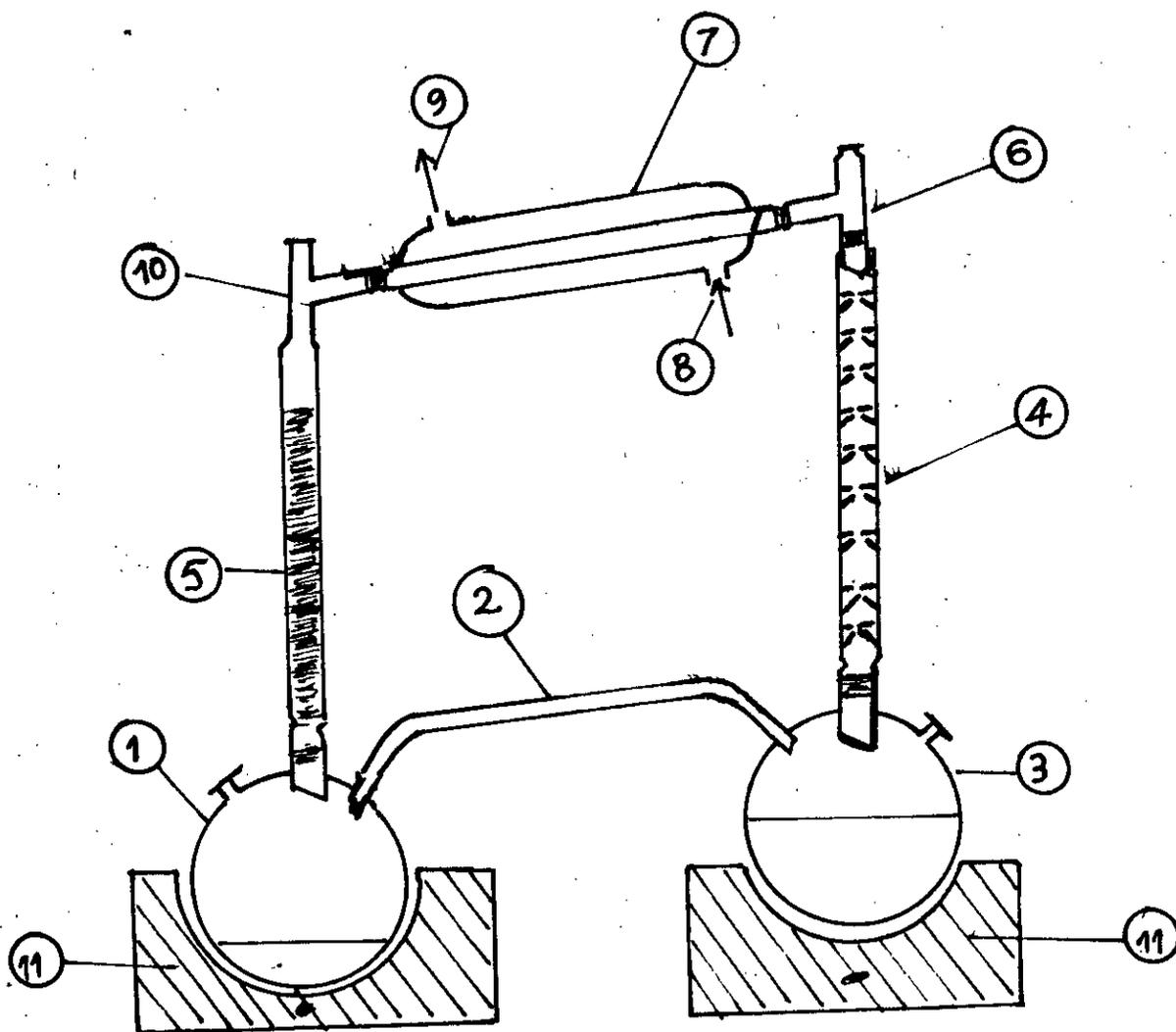


FIGURE 6 : Montage d'extraction par circulation continu du solvant.

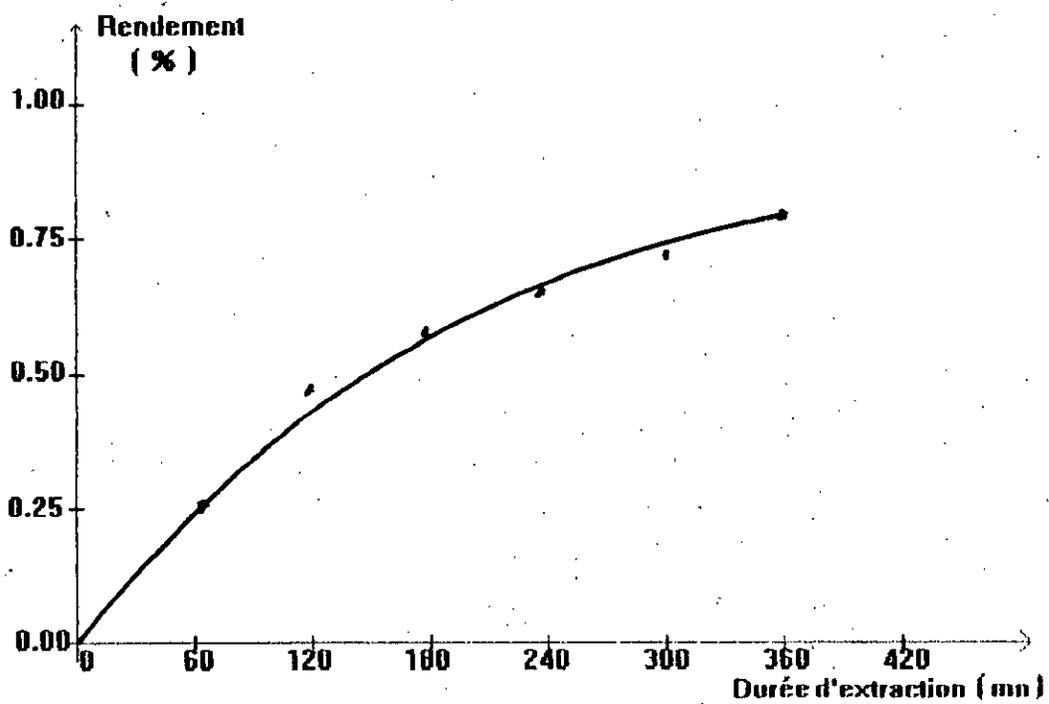


FIGURE 7 : Evolution du rendement en concrète au cours de l'extraction par solvant.

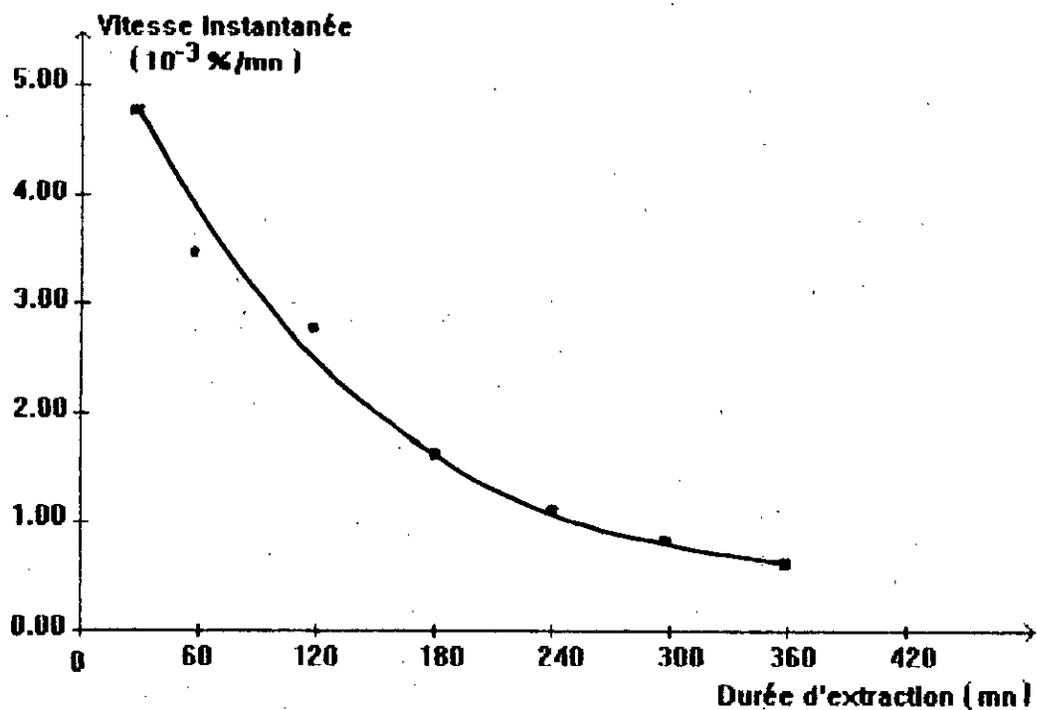


FIGURE 8 : Vitesse d'extraction par solvant.

### V-1-3- Hydrodistillation :

#### V-1-3-1- Appareillage et mode opératoire :

On procède au même mode opératoire décrit pour l'entraînement à la vapeur, sauf que la matière végétale ici est en contact direct avec l'eau qui de préférence soit bouillante afin d'éviter la création des mousses qui surmontent les graines et risquent de perturber l'extraction. Ce phénomène est le plus souvent observé lors des graines broyées ( voir figure 9 ). Le solvant de séparation utilisé est l'éther diéthylique caractérisé par :

La température d'ébullition :  $T_{eb} = 34.6 \text{ }^\circ\text{C}$

La densité :  $d = 0.715$

Le point d'éclair :  $PE = -40 \text{ }^\circ\text{C}$  ( très inflammable ).

Les résultats de l'hydrodistillation sont donnés dans le tableau 6 suivant :

Durée (h)	1	2	3	4	5	6
Rendement (%)	0.023	0.042	0.058	0.075	0.087	0.093

TABLEAU 6 : Evolution du rendement en huile essentielle au cours de l'hydrodistillation.

Les résultats obtenus et illustrés par la courbe de la figure 10 conduisent aux mêmes remarques que nous avons fait concernant la durée d'extraction pour l'entraînement à la vapeur d'eau, et l'extraction par solvant, ainsi l'huile continue à s'extraire jusqu'au delà de six heures, cela est dû au fait que la vitesse d'extraction ( voir figure 11 ) décroît considérablement au cours du temps.

Durée(mn)	30	60	120	180	240	300	360
Vitesse ( $10^{-3} \text{ } \%/mn$ )	3.67	3.33	2.87	2.87	2.53	1.67	1.00

TABLEAU 7 : Vitesse d'hydrodistillation.

- 1 - Ballon
- 2 - Chauffe ballon
- 3 - Coude
- 4 - Réfrigérant
- 5 - Epruvette graduée
- 6 - Ampoule à décanter
- 7 - Entrée d'eau
- 8 - Sortie d'eau
- 9 - Termomètre

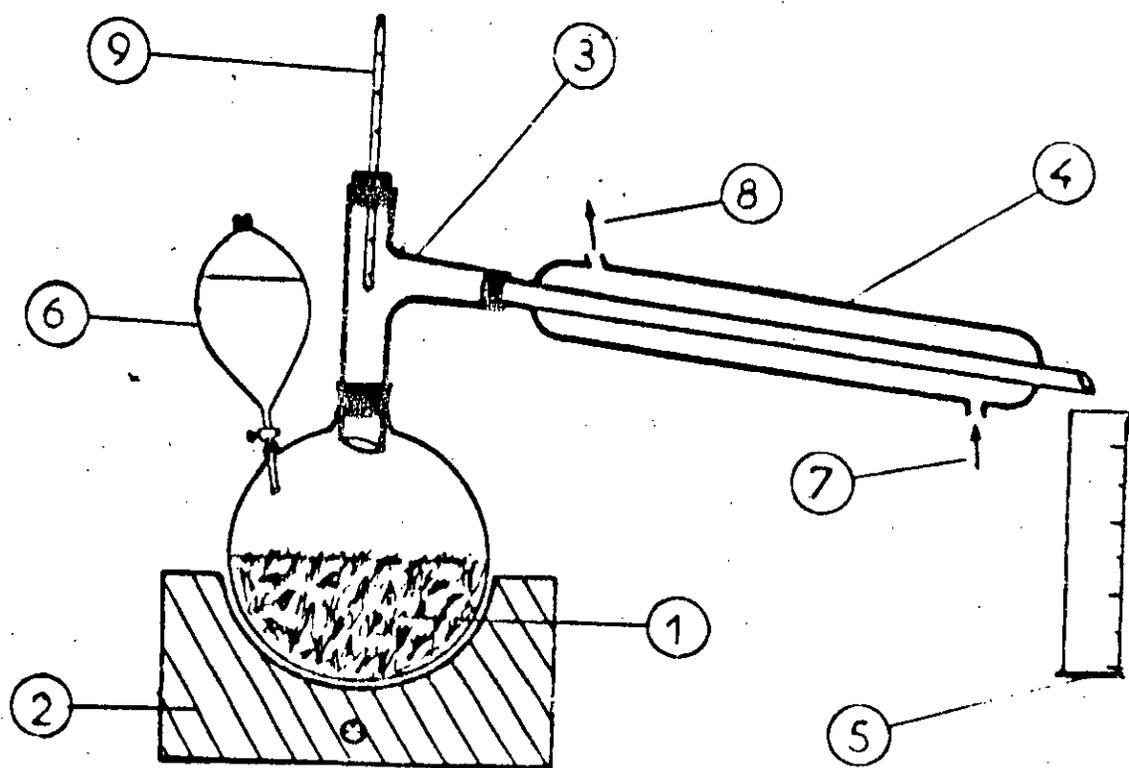


FIGURE 9 : Montage de l'hydrodistillation.

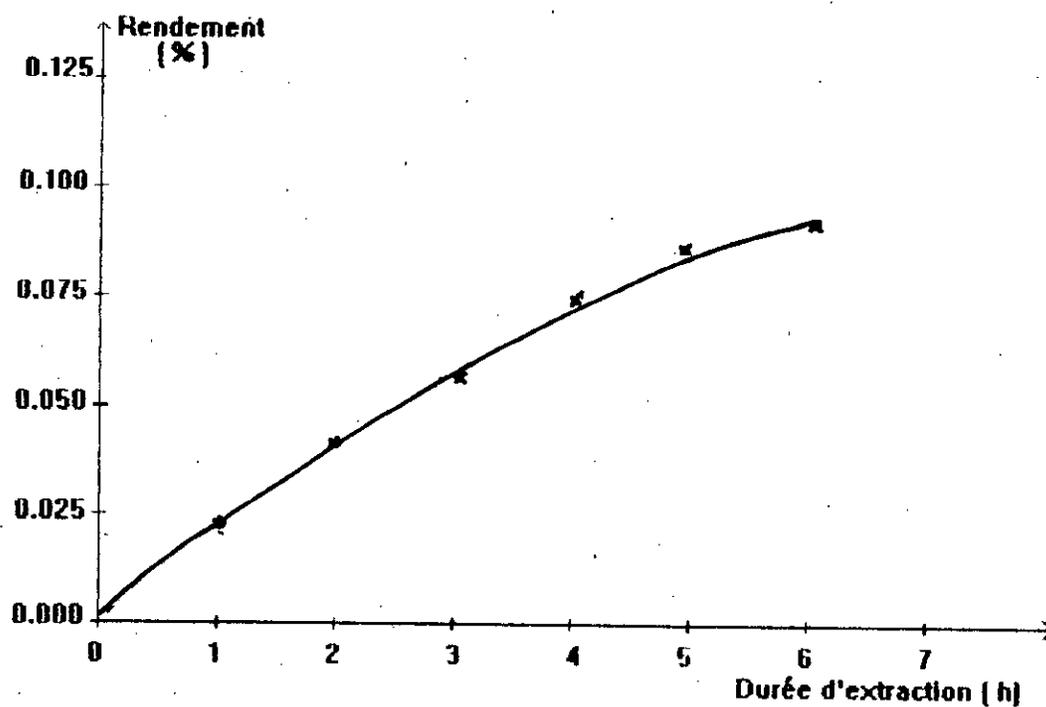


FIGURE 10 : Evolution du rendement en huile essentielle au cours de l'hydrodistillation

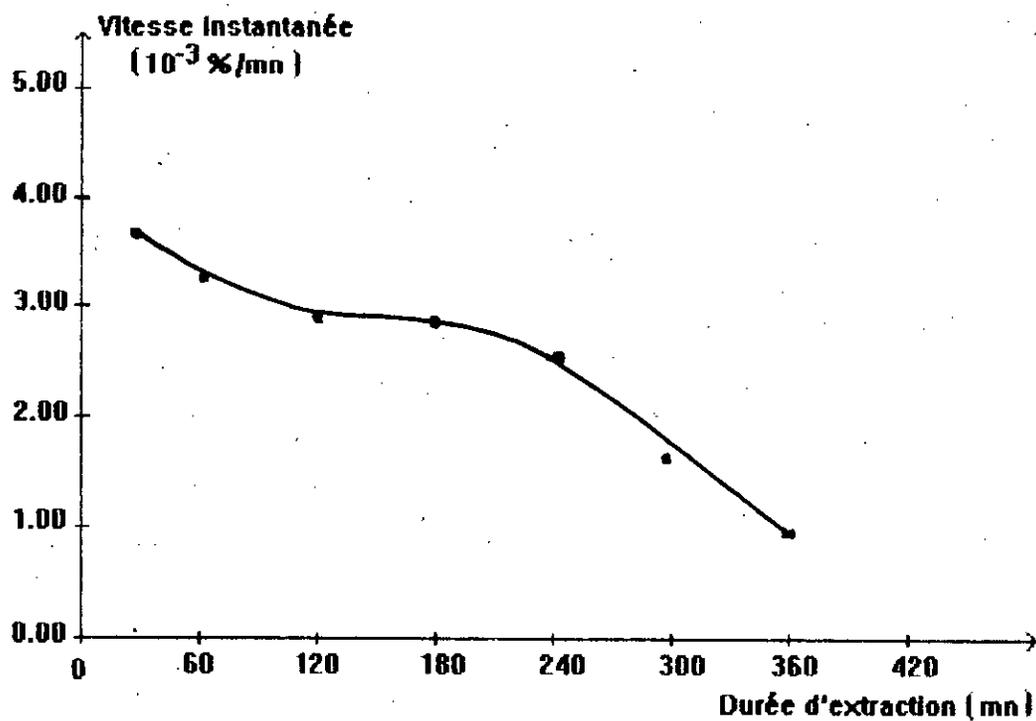


FIGURE 11 : Vitesse d'hydrodistillation.

## V-2- Influence de la fermentation sur le rendement en huile essentielle :

### V-2-1- Mode opératoire :

Nous avons procédé à l'hydrodistillation des graines fermentées. Pour faire cela, nous avons effectué trois essais en variant à chaque fois le milieu de la fermentation et en maintenant les autres paramètres opératoires constants. Ainsi, pour la première expérience nous avons traité une masse de 60 grammes des graines séchées. La même quantité des graines est laissée se fermenter pendant 24 heures dans un litre d'eau avant qu'elle soit traitée. Pour la troisième expérience, une quantité égale est fermentée dans un litre d'eau salée contenant 30 grammes de NaCl pendant le même temps de contact graines-eau. Le débit moyen de distillation est fixé à 2.9 ml/mn et la distillation est arrêtée à la sixième heure.

### V-2-2- Résultats et discussion :

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau 8

milieu de fermentation	Graines non fermentées	Graines fermentées à l'eau	Graines fermentée à l'eau salée
Rendement (%)	0.078	0.141	0.172

TABLEAU 8 : Influence de la fermentation sur le rendement global en extrait.

D'après ces résultats, on remarque que la fermentation améliore le rendement, cette amélioration est plus importante pour des graines fermentées dans l'eau salée que pour celles traitées à l'eau non salée. Ces résultats sont confirmés par Guergiev<sup>(43)</sup> effectués sur un autre type de graine.

### V-3- Planification factorielle des expériences :

#### V-3-1 Définition du domaine expérimental :

Nous avons procédé à l'hydrodistillation du même lot de graines précédant, en réalisant une série de neuf expériences. Le domaine des expériences est résumé dans le tableau 9.

Paramètres	Niveau inférieur	Niveau supérieur	coordonnées de centre
Masse ( g )	30	60	45
Débit de distillation (ml/mn)	3.1	8.5	5.1
Broyage	Non broyées ( $\phi_m = 4\text{mm}$ )	Broyées ( $\phi_m = 0.2\text{mm}$ )	Concassées ( $\phi_m = 1\text{mm}$ )

TABLEAU 9 : *Domaine expérimental*

Afin de simplifier l'exploitation des résultats, les variables réelles sont remplacées par des variables réduites calculées à l'aide des relations suivantes :

La masse :  $X_1 = (M - M_m) / \Delta M$  (V-2)

Le débit :  $X_2 = (D - D_m) / \Delta D$  (V-3)

Le broyage exprimé en diamètre de la graine :  $X_3 = (d - d_m) / \Delta d$  (V-4)

Avec :

$$M_m = (M_i + M_s) / 2 = (30 + 60) / 2 = 45 \quad (\text{g}) \quad (\text{V-5})$$

$$D_m = (D_i + D_s) / 2 = (3.1 + 8.5) / 2 = 5.8 \quad (\text{ml/mn}) \quad (\text{V-6})$$

$$d_m = (d_i + d_s) / 2 = (4.0 + 0.2) / 2 = 2.1 \quad (\text{mm}) \quad (\text{V-7})$$

$$\Delta M = (M_s - M_i) / 2 = (60 - 30) / 2 = 15 \quad (\text{g}) \quad (\text{V-8})$$

$$\Delta D = (D_s - D_i) / 2 = (8.5 - 3.1) / 2 = 2.7 \quad (\text{ml/mn}) \quad (\text{V-9})$$

$$\Delta d = (d_s - d_i) / 2 = (0.2 - 0.4) / 2 = -0.1 \quad (\text{mm}) \quad (\text{V-10})$$

Le domaine expérimental est alors décrit dans un repère orthonormé à trois dimensions, correspondant aux variables réduites ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ), par un cube centré à l'origine (0, 0, 0) dont les sommets ayant pour coordonnées (+1,+1,+1) ; (+1,+1,-1) ; (-1,+1,+1) ; (+1,-1,-1) ; (-1,+1,-1) ; (+1,-1,+1) ; (-1,-1,+1) , (-1,-1,-1) .

Après avoir délimité le domaine d'étude, nous avons réalisé les 8 essais que consiste le plan factoriel  $2^3$ , ces essais sont effectués dans des conditions opératoires correspondantes aux sommets du cube décrit précédemment. Le 9<sup>ème</sup> essai est réalisé dans les conditions qui correspondent au centre .

Les conditions opératoires dans lesquelles sont réalisées les 9 expériences sont résumées dans le tableau 10 suivant :

Expériences	Coordonnées réelles			Coordonnées réduites		
	Masse (g)	Débit (ml/mn)	Broyage	X1	X2	X3
1	60	3.1	non	+1	-1	-1
2	30	3.1	non	-1	-1	-1
3	60	3.1	oui	+1	-1	+1
4	30	3.1	oui	-1	-1	+1
5	60	8.5	non	+1	+1	-1
6	30	8.5	non	-1	+1	-1
7	60	8.5	oui	+1	+1	+1
8	30	8.5	oui	-1	+1	+1
9	45	5.1	concessée non	0	-0.26	0
Taux d'humidité = 9.5 %						

TABLEAU 10 : Conditions opératoires de la planification factorielle des expériences

Le rendement en huile essentielle obtenu pour chaque expérience est exprimé par une fonction polynomiale en  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ .

$$R_h = R_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3$$

( V - 11)

Où :  $a_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) ;  $a_{ij}$  ( $i = 1, 2, 3 ; j = 2, 3$ ) et  $a_{ijk}$  ( $i = 1, 2, 3 ; j = 2, 3 ; k = 3$ ) représentent respectivement, les effets individuels, les effets d'interaction de deux paramètres et les effets d'interaction de trois paramètres.

### V-3-2 - Résultats et discussion :

Les résultats issus de la planification des expériences de l'extraction par hydrodistillation des graines de coriandre sont rassemblés dans le tableau 11 et illustrés par la figure 12.

Au cours de ces expériences nous avons suivi la variation du rendement  $R_h$  en huile essentielle en fonction de la durée d'hydrodistillation.

N°	Durée d'hydrodistillation (heure)					
	1	2	3	4	5	6
1	0.023	0.042	0.058	0.075	0.087	0.093
2	0.020	0.039	0.052	0.072	0.085	0.091
3	0.130	0.152	0.196	0.207	0.215	0.219
4	0.125	0.191	0.202	0.212	0.214	0.215
5	0.029	0.053	0.078	0.099	0.124	0.127
6	0.035	0.069	0.095	0.112	0.133	0.144
7	0.047	0.069	0.102	0.127	0.135	0.139
8	0.142	0.191	0.207	0.219	0.225	0.226
9	0.119	0.148	0.152	0.165	0.168	0.179

TABLEAU 11 : Evolution horaire du rendement (%) en huile essentielle.

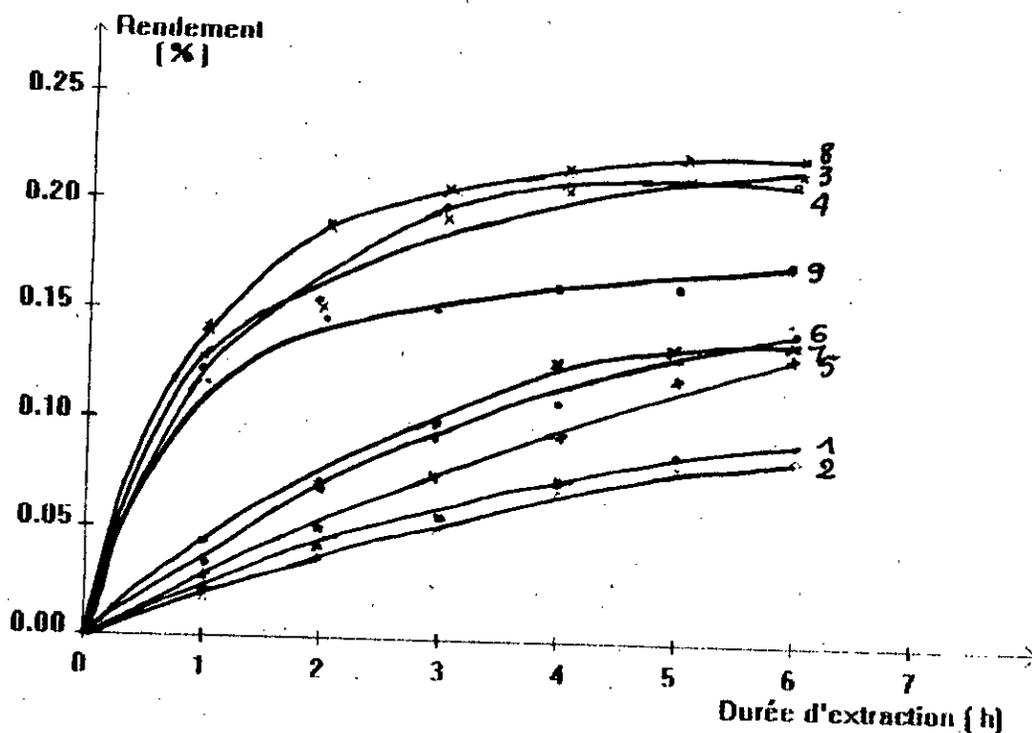


FIGURE 12 : Evolution des rendements en huile essentielle en fonction de la durée d'hydrodistillation.

Nous remarquons en général, que les graines broyées donnent un meilleur rendement en huile essentielle par rapport aux graines entières, cela est dû au fait que dans le premier cas, la surface d'échange est très importante. Ainsi le rendement maximal est obtenu sur l'un des sommets de cube qui correspond aux conditions opératoires de l'essai n°8 où les graines sont broyées.

A la première vue, nous pouvons dire que le paramètre qui a la plus grande influence sur le rendement en extrait est le broyage de la matière végétale, mais pour visualiser l'importance des effets simples et conjugués de ces paramètres au cours de l'hydrodistillation, nous nous sommes proposés de calculer ces effets à des temps différents et de tracer leurs évolutions.

### V-3-3- Détermination des effets des paramètres :

Comme il a déjà été mentionné, le plan factoriel  $2^3$  conduit au modèle de l'équation ( V - 11 ) précédente . Ceci permet d'exprimer le rendement en huile essentielle de chaque expérience.

Les valeurs du rendement à l'instant  $t$  au cours des essais numérotés de 1 à 8 dans le tableau 11 , permettent de déterminer les coefficients du polynôme à cet instant, après résolution du système des huit équations suivantes :

$$R_1(t) = R_0 + a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} \quad ( V - 12 )$$

$$R_2(t) = R_0 - a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} \quad ( V - 13 )$$

$$R_3(t) = R_0 + a_1 - a_2 + a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} - a_{123} \quad ( V - 14 )$$

$$R_4(t) = R_0 - a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} \quad ( V - 15 )$$

$$R_5(t) = R_0 + a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} \quad ( V - 16 )$$

$$R_6(t) = R_0 - a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} \quad ( V - 17 )$$

$$R_7(t) = R_0 + a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{123} \quad ( V - 18 )$$

$$R_8(t) = R_0 - a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} \quad ( V - 19 )$$

La résolution du système ci-dessus donne :

$$R_0 = ( \sum R_i ) / 8 \quad ( V - 20 )$$

$$a_1(t) = ( \sum X_{1i} R_i(t) ) / 8 \quad ( V - 21 )$$

$$a_2(t) = ( \sum X_{2i} R_i(t) ) / 8 \quad ( V - 22 )$$

$$a_3(t) = ( \sum X_{3i} R_i(t) ) / 8 \quad ( V - 23 )$$

$$a_{12}(t) = ( \sum X_{1i} X_{2i} R_i(t) ) / 8 \quad ( V - 24 )$$

$$a_{13}(t) = ( \sum X_{1i} X_{3i} R_i(t) ) / 8 \quad ( V - 25 )$$

$$a_{23}(t) = ( \sum X_{2i} X_{3i} R_i(t) ) / 8 \quad ( V - 26 )$$

$$a_{123}(t) = ( \sum X_{1i} X_{2i} X_{3i} R_i(t) ) / 8 \quad ( V - 27 )$$

Avec  $t = 1, \dots, 6$ .

La détermination des effets simples et conjugués de trois paramètres à chaque instant nous a permis d'obtenir les résultats du tableau 12. Ainsi, nous pouvons suivre l'évolution de ces effets au cours du temps d'expérience.

Effets ( $10^{-2}$ )	Durée d'hydrodistillation (heure)					
	1	2	3	4	5	6
$a_1$	-1.16	-2.17	-1.51	-1.34	-1.20	-1.15
$a_2$	-0.56	-0.52	-0.31	-0.11	+0.20	+0.30
$a_3$	+4.21	+5.00	+5.29	+5.09	+4.50	+4.22
$a_{12}$	-1.36	-1.27	-1.54	-1.40	-1.27	-1.30
$a_{13}$	-1.09	-1.85	-1.24	-1.04	-1.02	-0.92
$a_{23}$	-1.09	-1.55	-1.89	-1.71	-1.92	-2.02
$a_{123}$	-1.14	-0.80	-0.96	-0.89	-1.00	-0.97

TABEAU 12 : Evolution des effets des paramètres opératoire au cours de l'expérience.

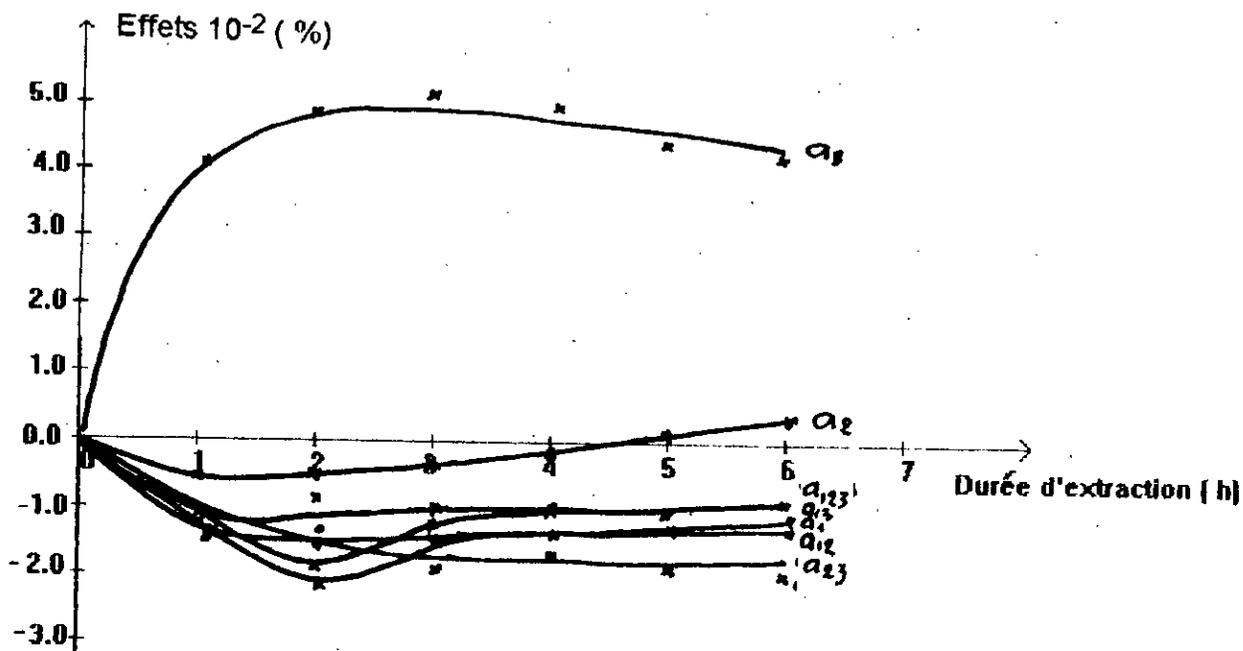


FIGURE 13 : Evolution des effets individuels et conjugués sur le rendement en huile essentielle au cours du temps.

Après observation de l'évolution des effets simples et conjugués de la masse des graines, du débit de distillation et du broyage en fonction du temps d'extraction, on constate qu'effectivement, l'effet le plus important est celui du broyage de la matière végétale et que son influence est positive sur le rendement. Les autres effets ont une influence plus faible et leur variation au cours du temps n'est pas très importante comparée à celle du broyage.

Notons que l'influence individuelle du débit de vapeur est négative au début d'hydrodistillation et positive au delà de la quatrième heure de traitement, ce comportement peut être dû au fait qu'un grand débit de vapeur n'offre pas un temps de séjour important et par conséquent ne favorise pas le contact intime vapeur-tissu végétal.

Ainsi, nous pouvons prédire que pour un débit de vapeur élevé, le régime permanent, correspondant à une bonne efficacité du procédé, n'est atteint qu'après un temps relativement long (supérieur à quatre heures).

## CONCLUSION

Afin de contribuer à une éventuelle valorisation de nos espèces végétales, nous avons mené l'étude de l'extraction des essences des graines de coriandre de la région de Sétif par différents procédés.

Après six heures d'extraction, nous avons pu récupérer des quantités d'huile essentielle proches de celles données par les références. Cette durée n'est pas suffisante pour l'épuisement total des graines. Les quantités récupérées diffèrent d'un procédé à un autre selon les conditions opératoires.

Nous avons également confirmé les résultats obtenus par Guergiev<sup>(43)</sup> concernant l'influence de la fermentation sur le rendement global en extrait. En effet, ce rendement est amélioré par la fermentation qui sera de plus, plus importante si les graines sont fermentées dans l'eau salée.

La planification factorielle des expériences nous a permis de déterminer les effets des paramètres opératoires tels que la masse de la matière végétale, le débit de distillation et le broyage des graines sur le rendement en huile essentielle. Ainsi, nous avons constaté que les graines broyées donnent un meilleur rendement, alors que les autres paramètres ont un effet plus faible.

Nous recommandons donc de travailler sur des graines réduites en poudres pendant une durée d'extraction supérieure à six heures. Dix heures, par exemple, peut être une durée suffisante pour avoir un résultat meilleur.

## ANNEXES

### DETERMINATION DU TAUX D'HUMIDITE

Pour ce faire, il faut se munir de l'appareil de DEAN & STARK, le réactif utilisé est le xylène ou le toluène. Nous procédons alors de la manière suivante :

Dans un ballon de 500 ml, nous introduisant 20 à 30 grammes (+0.001g) de matière végétale. Nous version ensuite, 200ml de xylène dans le ballon que nous surmontons d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué. Ensuite nous portons le mélange à reflux ( 2 à 4 gouttes par seconde ) jusqu'au moment où le niveau d'eau se stabilise et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide. Vers la fin du dosage, nous élevons le chauffage afin de récupérer toutes les gouttes déposées sur les parois du réfrigérant. Enfin, nous laissons le tout se refroidir et nous notons le volume d'eau dans le récipient.

La teneur en eau dans la matière végétale est calculée par la formule suivante :

$$H = ( V \cdot 0.998 ) 100 / G$$

Avec : H : La teneur en eau (%).

V : Le volume d'eau (ml).

G : La masse de la matière végétale(g).

1- Ballon de distribution  
2- Réfrigérant  
3- Sortie d'eau

4 - Chauffe ballon  
5 - Tube de recette  
6 - Entrée d'eau

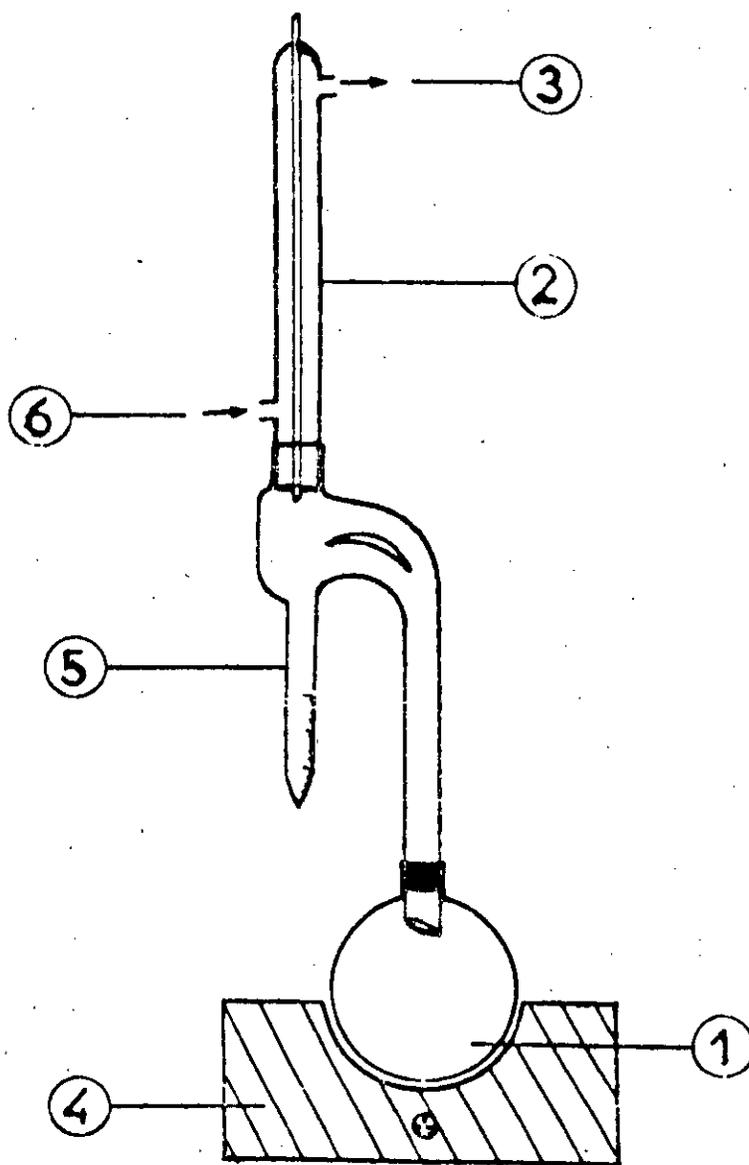


FIGURE 14 : Appareil de Dean & Stark.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - **F.PERINEAU , L.GANOU , J.M.BESSIERE**  
Parfums , Cosmétique , Aromes , n°98 ,pp 79-84 Avril-Mai 1991.
- 2 - **G.DIOURT**  
Projet de fin d'etudes , ENP , Alger , 1986.
- 3 - **T.BERNARD , F.PERINEAU , R.BRAVO , M.DELMA , A.GASET**  
Information chimie n°298 Octobre 1988.
- 4 - **G.R.BOUCARD , V.C.BOUCARD , R.W.SERTH , B.S.AINSWORTH**  
Recent advances in separation techniques.
- 5 - **D.J.GRAN , G.S.HAMMOND**  
Chimie organique,tome VII , ed. Gauthier villars , 1963.
- 6- **N.L.ALLINGER , M.P.CAVA , C.R.JOHNSON , D.C.DE JONGH ,  
N.A.LEBEL , C.L.STEVENS**  
Chimie organique tome III, Mc Graw Hill Paris 1975,1976,867.
- 7 - **E.GUEORGUIEV**  
Technologie de produits aromatiques , plodiv , 1980 , 7.
- 8 - **C.COLIN**  
Dictionnaire des herbes et des épices , ed. Denoel,1964,pp 34-36.
- 9 - **L.GRETI**  
Les plantes aromatiques et médicinales , comment les reconnaître et les utiliser , ed. Atlas , 1981 P9.
- 10- **L.BEZANGER , BEAUQUES , M.PIN**  
Plantes médicinales des régions tempérées , ed. Maloine , 1980,pp2-3
- 11- **H.MOYSE & R.R.PARIS**  
Matière médicinale , tome III, ed. Masson & Cie , 1976.
- 12- **H.RICHARD**  
Epices et aromates , ed. Lavoisier , 1992.
- 13- **P.FOURNIER**  
Plantes médicinales et vénéreuses de France , tome 1 ed. Paul Lechevalier, pp 9-12 , 1947.

- 14- **F.VERNON , H.RICARD**  
 Quelques épices et arômes et leurs huiles essentielles B.N.I.S.T, Paris, 1976.
- 15- **E.S.REDSHOW , F.W.HOUGEN , R.J.BAKER, J.AGRIC**  
 Food. Chim. , 19 , 1264 , 1971.
- 16- **E.SCHRATZ ,**  
 S.M.J.S ,Quadry planta , M ed. , 14 , 310 , 1966.
- 17- **J.TASKINEN , L.NYKANEN**  
 Acta chim scand , B29 , 425 , 1975.
- 18- **T.HIRVI , H.OKSANEN , H.HONKANEN**  
 Proc .16th intern.symp.essent.oils , pp111-116 , ed Brink , E.J.Gruyter Berlin , 1986.
- 19- **R.C.GUPTA**  
 Indian parfum 21-80 ,1977.
- 20- **B.M.LAWRENCE**  
 Parfum flavor , 5 ,(4) , 6 , 1980.
- 21- **V.FORMACEK , K.H.KUBECZKA**  
 Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 spectroscopy pp 62-72 , Wiley , Heyden , 1982.
- 22- **D.LAMPARSKY , I.KLIMES**  
 Parfum flavor , 13 (5) , 17 , 1988.
- 23- **N.BEDDĀK**  
 Thèse de magistère , ENP , Alger , (travaux en cours).
- 24- **S.MIALL**  
 A new dictionnary of chemistry , London , longmans green , 1940.
- 25- **A.L.BLOOMFIELD**  
 The perfumery and ess. oils , record , 3 , 1936.
- 26- **E.GUENTHER**  
 The essential oil , vol I , ed Kreiger , 3°ed , 1982.
- 27- **S.HACK**  
 Chemical dictionnary , Philadelphia , 1944.
- 28- **M.Y.BOUMGHAR**  
 Thèse de magister , ENP , Alger , 1988.
- 29- **F.BENKACI ALI**  
 Projet de fin d'étude , ENP , Alger , 1991.

- 30- **H.TATU**  
L'industrie moderne des parfums.
- 31- **CARREE**  
recis de technologie et de chimie industrielle , tome III , ed. Bailliere & fils , 1953.
- 32- **Y.R.NAVES**  
Les parfums naturels , pp 1-43 , ed Masson & Cie , Paris , 1974.
- 33- **V.VIGNON**  
Papier de la IV<sup>e</sup> conférence nationale N.T.S.C.P , Pharmachum . Vanna , 1982 (196) 211.
- 34- **O.M.ANGELIDIS**  
Revue des oléagineux , n°8,9 , Aout-Sept 1968.
- 35- **L.PEYRON**  
Labo.pharma.probl.tech , 32 (343) 471 , 1984.
- 36- **L.PEYRON**  
Parfums . cosmétiques . aromes , (55) 47 , 1984.
- 37- **M.PRUT**  
Information chimie , (272) 129 , 1986.
- 38- **H.MAURIN**  
Programmation linéaire appliquée , Paris , ed Technip , 1967.
- 39- **BENYAHIA**  
Projet de fin d'étude , ENP , Alger , 1989.
- 40- **C.BOUTEKDJIRET**  
Thèse de magister , ENP , Alger , 1990.
- 41- **EH.BENYOUSSEF**  
Thèse de magister , ENP , Alger , 1990.
- 42- **P.TRAMBOUSE & J.P.WAUQUIER**  
Le developpement des procédés de raffinage et petrochimie , ed. Technip , Paris , 1975.
- 43- **E.GUERGIEV & D.J.KUTCHKOVA**  
Rivista italiana E.P.P.O.S , Maggio , 1978.