

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Génie des Procédés

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EXTRACTION DES HUILES

ESSENTIELLES ET DES CONCRETES DE DEUX ESPECES

DE MENTHE : “ *Mentha pulegium* & *Mentha rotundifolia* ”.

ETUDE CINETIQUE ET ANALYTIQUE.

Par

BRADA Moussa

Devant le jury composé de :

H. KHALAF	Professeur	U. de Blida	Président
D. ACHOUR	Professeur	UHBB Chlef	Examineur
A.Y. BADJAH HADJ AHMED	Professeur	U.S.T. H.B	Examineur
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur	CU de Médéa	Examineur
M. EL-HATTAB	M.C.	U. de Blida	Examineur
M. BEZZINA	Professeur	U. de Blida	Directeur de thèse

Blida, Novembre 2007

ملخص

هذه المذكرة خصصت لاستخلاص الزيوت الطيارة من نوعين من النعناع: النعناع الجبلي و النعناع ذو الأوراق المستديرة.

الجزء الأول يهدف إلى حوصلة معطيات المراجع فيما يخص النعناع باختلاف انواعه، زيوته الطيارة و طرق الاستخلاص.

الجزء الثاني يخص العمل التجريبي و يشمل دراسة بعض طرق الاستخلاص و تطبيقاتها للحصول على المستخلصات للنوعين من النعناع وهي الجر ببخار الماء و التقطير البخاري بالماء و الاستخلاص بواسطة المذيبات.

دراسة التركيبية الكيميائية بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية المزدوجة مع مطيافية الكتلة و كذا الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمستخلصات وضحت ميزات النباتات من خلال التجارب على جهاز الجر ببخار الماء مستوى شبه نموذجي اومتوسط.

تمت عملية ضبط الشروط المثالية لبعض العوامل التقنية المؤثرة كما و نوعا على المستخلصات.

دراسة بعض العوامل الخارجية مثل منطقة الجني، وقت الجني وتخزين النباتات أوضحت كذلك مدى تأثيرها على كمية ونوعية المستخلصات.

دراسة التقطير البخاري بالماء سمحت بإجراء مقارنة مع الجر ببخار الماء على المستخلصات على صعيد كمي و نوعي.

دراسة الاستخلاص عن طريق المذيبات بين مدى التأثير النوعي و الكمي لبعض العوامل (نوع المذيب، كمية النبات المستعملة...) على المستخلصات.

دراسة حركية الاستخلاص للجر ببخار الماء، التقطير البخاري بالماء والاستخلاص بواسطة المذيبات شكلت محور لتطوير نموذج رياضي.

RESUME

Ce mémoire est consacré à l'extraction de l'huile essentielle et de la concrète de deux espèces de menthes locales : *Mentha pulegium* et *Mentha rotundifolia*. La première partie a pour objet la synthèse des données bibliographiques sur les menthes, leurs huiles essentielles et les procédés d'extraction. La deuxième partie de ce mémoire est réservée au travail expérimental effectué et porte sur l'étude des différents procédés d'extraction et leur application à la récupération des extraits des deux espèces de menthe en l'occurrence, l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'extraction par solvants volatils.

L'étude de la composition chimique par CG et CG/SM et des caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles et des concrètes de ces labiacées a mis en évidence les particularités de ces plantes.

A travers des essais effectués à l'échelle semi-pilote, on a abordé certains aspects technologiques de l'entraînement à la vapeur d'eau. L'optimisation paramétrique et par planification des expériences des paramètres du procédé accessibles expérimentalement, a permis d'une part, d'étudier l'incidence de leurs variations sur le rendement et la composition des extraits et d'autre part, d'atteindre les conditions optimales de fonctionnement de l'installation utilisée lors de nos expériences.

L'étude de l'influence sur l'huile essentielle de la période de cueillette, de la région de récolte et du stockage de la plante a mis en évidence des variations importantes du rendement et de la composition de l'huile extraite.

L'étude de l'hydrodistillation a permis d'effectuer une étude comparative avec l'entraînement à la vapeur d'eau sur le plan qualitatif et quantitatif des huiles extraites.

L'extraction par solvants a permis d'élucider l'influence qualitative et quantitative de certains paramètres (nature du solvant, hauteur du lit, ...) sur les concrètes obtenues.

Les données cinétiques de l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'extraction par solvants volatils ont fait l'objet d'une modélisation mathématique.

ABSTRACT

This thesis is devoted to the study of the extraction of essential oils and concrete of two local mint species: *Mentha pulegium* and *Mentha rotundifolia*. The first part of the thesis has as an aim the review of data in the open literature on essential mints, their oils and the related processes of extraction. The second part is reserved for experimental work which was done and it deals with the study of various processes of extraction and their application to the recovery of the extracts of the two mint species, in particular the steam distillation, the hydrodistillation and the solvent extraction of volatile components.

The study of the chemical composition by GC and GC/MS and of the physico-chemical characteristics of essential oils and concretes of these labiaceae highlighted the characteristics of these plants and a new chemotype is obtained for *M. rotundifolia*.

Through the tests carried out in pilot plant, important technological aspects of the steam distillation have been accomplished. Parametric optimization, through the planning of the experimental testing of the accessible process parameters, allowed us on one hand to study their effects on the process output and the composition of the extracts, and on the other hand, to reach the optimal operating conditions of the experimental setup used in this study.

The study of the region of harvest, the pickup period and period of storage of the plant on the quality of essential oils has highlighted important variations of the process output and composition of the extracted oil. The study of the vapor distillation made it possible to carry out a comparative study with the drive with the steam on the qualitative and quantitative level of extracted oils. The solvent extraction made it possible to elucidate the qualitative and quantitative influence of certain parameters such as nature of solvent, height of the bed and so forth on the concretes obtained. The kinetic data of the steam distillation, the hydrodistillation and the solvent extraction of more volatile components were mathematically modeled.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur le Président ainsi qu'à Messieurs les membres du jury :

Monsieur Hussein KHALAF, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida,

Monsieur Djillali ACHOUR, Professeur à l'Université Hassiba Ben Bouali de Chlef,

Monsieur Ahmed Yacine BADJAH HADJ AHMED, Professeur à l'U.S.T. H.B.,

Monsieur Nadji MOULAI-MOSTEFA, Professeur au Centre Universitaire de Médéa,

Monsieur Mohamed EL-HATTAB, M.C. à l'Université Saad Dahleb de Blida,

Monsieur Mohamed BEZZINA, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida,

Qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein des laboratoires L.A.F.P.C de l'Université de Blida, de Biologie Végétale de l'Université de Chlef et du Laboratoire de Biologie du Centre Universitaire de Khemis Miliana respectivement sous la direction du Professeur Mohamed Bezzina, Professeur Djillali Achour et du Professeur Mohamed Meddi. Je voudrais leur exprimer ici ma profonde gratitude pour leur confiance et leurs encouragements. Qu'ils soient assurés de mon amitié respectueuse et de ma profonde reconnaissance.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement Monsieur Michel Marlier, Professeur à la Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux, d'avoir eu l'amabilité de m'accueillir dans son laboratoire de Chimie Organique et Générale pour effectuer des analyses relatives au thème de la thèse, et qui a mis à mon entière disposition le matériel et les équipements de son laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Georges Lognay, Professeur à la Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux, qui m'a initié à l'utilisation de la CG/SM, ainsi que pour son aide dans le domaine analytique des huiles essentielles et son enthousiasme.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Danny Trisman, Technicien au Laboratoire de Chimie Organique et Générale de la FUSAGx pour son aide efficace et sa grande disponibilité et serviabilité dont il a toujours fait preuve.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à réaliser ce travail, en particulier Mr M. Benbouali et Mme A. Hadj Sadok.

Je ne saurai oublier tous mes collègues du Centre Universitaire de Khemis Miliana, de l'Université de Chlef et de l'Université de Blida pour leurs soutiens et leurs encouragements.

A

la mémoire de mon père

ma mère

ma femme

mes enfants : Souad, Khaoula, Mohamed et Abdelhadi

mes sœurs et mes frères

A tous ceux qui me sont chers.

TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX	8
INTRODUCTION	16
1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	18
1.1. La matière végétale : la menthe	18
1.2. Les huiles essentielles de menthe	21
1.3. Procédés d'extraction des huiles essentielles	26
2. LA DISTILLATION A LA VAPEUR	
2.1 L'entraînement à la vapeur d'eau	30
2.2. L'hydrodistillation	82
3. L'EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILS	101
3.1. Matériel et méthodes	101
3.2. Résultats et discussion	104
3.3. Etude comparative des procédés	119
4. ETUDE DES PHENOMENES DU TRANSFERT DE MATIERE	125
4.1. Transfert de masse	126
4.2. Modélisation de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau	135
4.3. Modélisation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation	143
4.4. Modélisation de la cinétique d'extraction par solvants	147
CONCLUSION	153
APPENDICES	156
REFERENCES	187

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. <i>Mentha rotundifolia</i>	19
Figure 1.2. <i>Mentha pulegium</i>	19
Figure 2.1. Schéma du dispositif expérimental de l'entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire	31
Figure 2.2. Schéma descriptif de l'installation semi pilote d'entraînement à la vapeur d'eau	33
Figure 2.3. Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> obtenue par entraînement à la vapeur d'eau	42
Figure 2.4. Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> obtenue par entraînement à la vapeur d'eau	46
Figure 2.5. Variation de l'hydrosolubilité de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> et de <i>M. rotundifolia</i> en fonction de la température	49
Figure 2.6. Evaporation des huiles essentielles de <i>M. pulegium</i> et de <i>M. rotundifolia</i> en fonction de la température	51
Figure 2.7. Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle	52
Figure 2.8. Evolution de la teneur des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> en fonction du temps au cours de l'extraction	54
Figure 2.9. Evolution de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de Chlef en fonction du temps	54
Figure 2.10. Cinétique de dégradation de l'oxyde de pipériténone	55
Figure 2.12 : Diagramme d'interaction entre deux facteurs	60
Figure 2.12.a : Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale et de la pression de la vapeur d'eau	61

Figure 2.12.b: Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale et de la température d'extraction	62
Figure 2.12.c : Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale et du nombre de répartiteurs	63
Figure 2. 12.d : Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau et de la température d'extraction	64
Figure 2. 12.e : Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau et du nombre de répartiteurs	65
Figure 2. 12.f : Diagramme d'interaction de la température d'extraction T et du nombre de répartiteurs N_p	65
Figure 2.13. Evolution du rendement de l'huile de <i>M. pulegium</i> en fonction de la durée du stockage sous forme de touffes	71
Figure 2.14. Evolution du rendement de l'huile de <i>M. pulegium</i> en fonction de la durée du stockage sous forme étalée	72
Figure 2.15. Evolution du rendement des huiles essentielles de menthe en fonction de la durée du stockage, sous forme de touffes à l'ombre	73
Figure 2.16. Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> en fonction de la durée du stockage	74
Figure 2.17. Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> en fonction de la durée de stockage	74
Figure 2.18: Influence de la période de récolte sur le rendement de l'huile essentielle des deux espèces de menthe	75
Figure 2.19. Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> en fonction de la période de récolte	76
Figure 2.20. Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> en fonction de la durée du stockage	77
Figure 2.21. Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de Rouina	80
Figure 2.22. Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de Miliana	81
Figure 2.23. Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de Chlef	82
Figure 2.24.Schéma d'un appareil d'extraction de type Lickens-Nickerson	85
Figure 2.25. Chromatogramme de l'huile essentielle des feuilles <i>M. pulegium</i>	89
Figure 2.26 Chromatogramme de l'huile essentielle des feuilles <i>M. rotundifolia</i> de Miliana	90

Figures 2.27 Chromatogramme de l'huile essentielle des feuilles <i>M. rotundifolia</i> de Rouina	91
Figure 2.28. Chromatogramme de l'huile essentielle <i>M. pulegium</i> obtenue par hydrodistillation, à l'échelle semi pilote	95
Figure 2.29 Chromatogramme de l'huile essentielle <i>M. rotundifolia</i> de Rouina obtenue par hydrodistillation, à l'échelle semi pilote	98
Figure 2.30 Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle de menthe au cours de l'hydrodistillation	99
Figure 2.31 Evolution de la teneur des composés majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> en fonction du temps au cours de l'hydrodistillation	100
Figure 2.32 Evolution de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> en fonction du temps au cours de l'hydrodistillation	101
Figure 3.1 : Schéma descriptif de l'installation d'extraction par solvant volatil	104
Figure 3.2 Chromatogramme de la concrète de <i>M. pulegium</i> , solvant :heptane	108
Figure 3.3. Chromatogramme de la concrète de <i>M. rotundifolia</i> , solvant: heptane	110
Figure 3.4. Chromatogramme de la concrète de <i>M. rotundifolia</i> , solvant: éther de pétrole	111
Figure 3.5. Chromatogramme de la concrète de <i>M. rotundifolia</i> , solvant: chloroforme	112
Figure 3.6. Chromatogramme de la concrète de <i>M. rotundifolia</i> , solvant: hexane	113
Figure 3.7: Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète de <i>M. rotundifolia</i> et de <i>M. pulegium</i>	114
Figure 3.8: Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction	115
Figure 3.9. Evolution de la teneur des composés majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> en fonction du temps	116
Figure 3.10. Evolution de la teneur des composés majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> en fonction du temps	117
Figure 3.11: Evolution du rendement en concrète en fonction de la masse	118
Figure 3.12: Influence du facteur de volume sur le rendement	118
Figure 3.13: Influence de l'humidité sur le rendement	119
Figure 4.1 : Courbe d'extraction	136
Figure 4.2 : Evolution de la quantité d'huile essentielle de menthe dans le végétal au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau	137
Figure 4.3 : Evolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle de menthe par entraînement à la vapeur d'eau	139

Figure 4.4: Variation de Ln M* des huiles essentielles des deux espèces de menthe en fonction du temps au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau	142
Figure 4.5 : Evolution de la quantité d'huile essentielle de menthe dans le végétal au cours de l'hydrodistillation	144
Figure 4.6: Evolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle de menthe par hydrodistillation	145
Figure 4.7 : Variation de Ln M* des huiles essentielles des deux espèces de menthe en fonction du temps au cours de l'hydrodistillation	146
Figure 4.8 : Evolution de la quantité de la concrète de menthe au cours de l'extraction	148
Figure 4.9 : Evolution de la vitesse d'extraction de la concrète de menthe au cours de l'extraction	149
Figure 4.10 : Variation du rapport $\frac{Mt}{M\infty}$ en fonction de la racine carrée du temps	150
Figure 4.11: Variations de Ln M* de la concrète des deux espèces de menthe en fonction du temps	151

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Propriétés physicochimiques de l'huile essentielle de <i>Mentha piperita</i>	22
Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques de certaines espèces de menthe	22
Tableau 1.3. Propriétés physico-chimiques des feuilles de <i>Mentha arvensis</i> de Chine et de <i>Mentha piperita</i> d'Amérique	23
Tableau 1.4. Teneur des composés majoritaires des huiles essentielles des feuilles de <i>Mentha arvensis</i> de Chine et de <i>Mentha piperita</i> d'Amérique	23
Tableau 1.5. Teneur des composés majoritaires des huiles essentielles des feuilles de <i>Mentha piperita</i> de certains pays d'Afrique	23
Tableau 2.1. Conditions opératoires de l'étude paramétrique	35
Tableau 2.2. Domaine de variation des paramètres pour l'étude par le plan d'expériences factoriel 2 ⁴	36
Tableau 2.3. Conditions opératoires du plan factoriel 2 ⁴	37
Tableau 2.4. Composition chimique de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.	41
Tableau 2.5. Principaux constituants des huiles essentielles de <i>M. pulegium</i> des divers pays	43

Tableau 2.6. Composition chimique de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de Chlef obtenue par entraînement à la vapeur d'eau	44
Tableau 2.7. Teneurs des composés majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de différents pays	45
Tableau 2.8. Caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles de menthe	47
Tableau 2.9. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles de menthes	47
Tableau 2.10. Influence de la pression de la vapeur d'eau	57
Tableau 2.11. Influence de la température de la vapeur d'eau	57
Tableau 2.12. Influence de la masse de matière végétale	58
Tableau 2.13. Influence du nombre de répartiteurs	58
Tableau 2.14. Rendements en huile essentielle obtenus pour les essais programmés par le plan factoriel 2 ⁴	59
Tableau 2.15. Valeurs des effets et conclusion de test	60
Tableau 2.16 : Choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M,P,T,N _P	65
Tableau 2. 17. Incidence des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau sur la teneur relative des constituants de <i>M. pulegium</i>	67
Tableau 2. 18. Incidence des conditions opératoires de l'extraction sur la teneur relative des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i>	68
Tableau 2. 19. Incidence des conditions opératoires de l'extraction sur la teneur relative de certains constituants de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i>	68
Tableau 2.20 : Valeurs des réponses de Y ₃ et Y ₄	69
Tableau 2.21 : Valeurs des effets et conclusion de test	70
Tableau 2.22 : Choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M,P,T,N _P	71
Tableau 2.23. Composition chimique des huiles essentielles de <i>M. rotundifolia</i> provenant de trois régions du nord d'Algérie	78
Tableau 2.24. Composition chimique des huiles essentielles des feuilles de <i>M. pulegium</i>	88
Tableau 2.25. Composition chimique des huiles essentielles des feuilles de <i>M. rotundifolia</i> provenant de deux localités du nord de l'Algérie	92
Tableau 2.26. Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Mentha pulegium</i> obtenue par hydrodistillation, à l'échelle semi pilote	94
Tableau 2.27. Composition chimique de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de Rouina obtenue par hydrodistillation	97
Tableau 3.1. Composition chimique des concrètes de <i>M. pulegium</i>	107
Tableau 3.2. Composition chimique des concrètes de <i>M. rotundifolia</i>	109

Tableau 3.3. Composition chimique des extraits de <i>M. pulegium</i> obtenus par différents procédés d'extraction	121
Tableau 3.4. Composition chimique des extraits de <i>M. rotundifolia</i> de Rouina obtenus par différents procédés d'extraction	122
Tableau 4.1: Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> par entraînement à la vapeur d'eau, à l'échelle semi pilote (H =20.2%)	137
Tableau 4.2 : Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de <i>M. pulegium</i> par entraînement à la vapeur d'eau, échelle semi pilote (H =20.8%)	138
Tableau 4.3 : Paramètres de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur	143
Tableau 4.4: Paramètres de la cinétique d'extraction de la concrète de menthe	151

INTRODUCTION

Depuis son existence, l'homme n'a cessé d'utiliser les plantes pour se nourrir, se vêtir et se soigner. Il est tout à fait remarquable qu'il existe une harmonie entre le monde végétal et le monde humain. Les extraits de plantes étaient déjà connus et utilisés par les égyptiens, les perses et les grecs pour leurs propriétés aromatisantes et médicinales.

Les huiles essentielles représentent une importance économique considérable, vu leurs applications dans les domaines variés, allant des industries alimentaires, aux industries pharmaceutiques en passant par les industries des parfums et des cosmétiques.

L'Algérie recèle d'importantes potentialités en matières de plantes aromatiques et médicinales, malheureusement elles ne sont pas exploitées. La valorisation de cette flore demeure un sujet de grande importance pour notre pays. Aussi, le développement et la mise en œuvre des procédés d'extraction, ainsi que la maîtrise des différentes étapes allant de la mise en exploitation à l'analyse des produits finis, sont d'actualité.

Ce travail s'intègre dans le contexte plus global de la mise en valeur de la biodiversité des plantes aromatiques algériennes pour leurs propriétés tant médicinales qu'alimentaires. Dans cette optique et compte tenu des vertus thérapeutiques que présentent les menthes, nous avons entamé l'étude de l'huile essentielle et de la concrète de deux espèces de menthe : *Mentha rotundifolia* et *Mentha pulegium*. Notre intérêt s'est porté sur ces deux plantes car elles sont assez répandues en Algérie à l'état sauvage, communément utilisées dans les préparations culinaires et en médecine traditionnelle, en vue d'une exploitation ultérieure de leurs huiles essentielles et/ou de leurs concrètes. De plus, à notre connaissance, la composition de l'huile essentielle et de la concrète des espèces locales n'a pas été étudiée.

Les objectifs de ce travail sont :

- La caractérisation des huiles essentielles et des concrètes des deux espèces de menthe ;
- L'étude de l'aspect technologique des procédés utilisés et l'approche des conditions optimales d'extraction ;

- L'étude de l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques sur le rendement et la composition des extraits ;
- L'étude et la modélisation des cinétiques d'extraction de l'entraînement à la vapeur d'eau, de l'hydrodistillation et de l'extraction par solvants organiques volatils et la détermination des coefficients de diffusion des extraits obtenus.

Nous présentons ce mémoire en quatre chapitres. Le premier est consacré à une revue bibliographique portant sur les menthes et leurs huiles essentielles ainsi que les procédés d'extraction.

Le second chapitre est réservé à la distillation à la vapeur et deux procédés seront étudiés. Le premier traitera de l'entraînement à la vapeur d'eau. Il portera sur l'influence sur le rendement et la composition de l'huile de quelques paramètres liés à la matière végétale. L'influence des paramètres opératoires d'une installation semi-pilote sera estimée grâce à une étude paramétrique et par plan d'expériences et des conditions optimales d'extraction seront proposées. La caractérisation de l'huile essentielle récupérée sera effectuée par la détermination de sa composition chimique et de ses constantes physico chimiques.

Le second procédé traitera de l'hydrodistillation. L'étude réalisée à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi pilote portera sur la variation de la composition chimique de l'huile essentielle. La cinétique d'extraction sera également suivie.

Le troisième chapitre décrit l'étude de l'extraction par solvants organiques volatils. L'influence de quelques paramètres opératoires sur le rendement et la composition de la concrète de menthe sera évaluée et la cinétique d'extraction sera également suivie. Une étude comparative des différents procédés sera effectuée.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude des phénomènes du transfert de matière. Les résultats obtenus seront exploités afin d'expliquer les phénomènes régissant les procédés d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et par solvants organiques volatils. Une modélisation de ces phénomènes sera proposée et les coefficients de diffusion des extraits seront calculés .

CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. La matière végétale: les menthes

Les menthes (Lamiaceae) sont des plantes herbacées, vivaces, très odorantes que l'on trouve particulièrement dans les milieux humides [1]. Il existe de nombreuses espèces de menthe dont certaines, telles *M. pulegium* et *M. rotundifolia*, poussent spontanément en Algérie. Ce sont des plantes aromatiques très utilisées en médecine traditionnelle, dans les préparations culinaires, les confiseries, en cosmétique et parfumerie.

Mentha rotundifolia, dont le nom vernaculaire est « *timarssat* » en Algérie, est un hybride de *Mentha longifolia* et de *Mentha suaveolens* [2-3] alors que pour d'autres auteurs *Mentha rotundifolia* et *Mentha suaveolens* correspondent à la même espèce [4]. *Mentha pulegium* est très bien connue sous son nom vernaculaire "fliou" au Maghreb.

1.1.1. Classification botanique

La classification botanique place *Mentha rotundifolia* et *Mentha pulegium* dans :

- Embranchement: Phanérogames.
- Sous embranchement: Angiospermes.
- Classe: Dicotylédones.
- Sous classe: Gamopétales.
- Famille: Labiées, Labiacées ou Lamiacées.
- Espèces: *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium*.

Les labiées constituent une vaste famille (3000 espèces environ) d'angiospermes dicotylédones à fleurs gamopétales irrégulières, qui groupe surtout des plantes herbacées et sous arbustives. Réparties dans le monde entier, mais avec une prépondérance pour les régions méditerranéennes. Mais, elles sont rares dans les régions arctiques et en haute montagne. Elles forment une famille exceptionnellement homogène et sont facilement reconnues. Les labiées sont caractérisées par une tige à section carrée; des feuilles opposées et dentées; des fleurs

irrégulières: calice à cinq pétales coudés, corolles en tube se terminant par deux lèvres écartées, quatre étamines (deux grandes et deux petites); Ovaire à quatre loges chacune un ovule [5].

1.1.2. Description botanique

Les menthes sont des plantes herbacées ne dépassant pas un mètre, à tiges quadrangulaires, feuilles pétiolées ou sessiles, arrondies ou ovales, plus ou moins dentées, à fleurs presque régulières mauves, roses ou blanches [6]. Les quatre parties du fruit sont ovoïdes, parfois verruqueuses, l'odeur est forte, agréable, plus au moins fine à tiges terminées par des fleurs inflorescentes en têtes arrondies [7].



Figure 1.1. *Mentha rotundifolia*



Figure 1.2. *Mentha pulegium*

1.1.3. Les différentes espèces de menthe

A partir des espèces spontanées, souvent très variables, de nombreux types hybrides ont été sélectionnés dans le bassin méditerranéen. On distingue plusieurs espèces de menthe parmi lesquelles nous citons la menthe verte (*Mentha viridis* L.), la menthe aquatique (*Mentha aquatica* L.), la menthe des champs (*Mentha arvensis*), la menthe crépue (*Mentha spicata*), la menthe de bergamote (*Mentha citrata*), la menthe sauvage (*Mentha sativa* L.), la menthe poivrée (*Mentha piperita* L.), la menthe à feuilles rondes (*Mentha rotundifolia* L) et la menthe pouliot (*Mentha pulegium*). Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux deux dernières espèces de menthe.

1.1.4. Lieux de végétation et culture

Les menthes sont des plantes vivaces, susceptibles de se produire à partir de rhizomes et par marcottage. Dans leur ensemble, les menthes apprécient des situations fraîche, moyennement éclairées, des soles riches en bases et en éléments nutritifs, plutôt de pH neutre. La menthe ne peut se multiplier par l'intermédiaire de ses stolons. Il faut donc se procurer une plante qu'on place quelques heures dans l'eau avant la plantation, en continuant à la maintenir bien humide par la suite. On peut aussi avoir du succès avec des morceaux de racines d'au moins 10cm de longueur et portant trois boutons de feuilles. Au cours des mois de Mars et Avril, on les plante à 5cm de profondeur à un emplacement mi ombrage mais bien aéré. Si les pousses sont trop serrées, il se produit la rouille de la menthe, une maladie cryptogamique que l'on combat par la suppression totale des parties aériennes de la plante. La plante fleurit en Juin, on la taille peu avant, pour faire sécher les feuilles sur les tiges, et les détacher par la suite. Comme on peut cueillir les feuilles fraîches pour les utiliser dans plusieurs domaines.

1.1.5. Utilisation des menthes

1.1.5.1. Utilisation en parfumerie et cosmétique

Depuis l'antiquité, on utilise la menthe pour parfumer le corps et les temples. Les Grecs utilisaient cette plante comme étant un signe de bienvenue. En Inde, elle est utilisée comme un symbole des marchands de parfum. Actuellement, elle est utilisée dans la fabrication des dentifrices, des déodorants, des parfums, des eaux de parfums et des savons de toilette.

1.1.5.2. Utilisation dans la pharmacopée traditionnelle

La menthe est utilisée en infusion comme analgésique, antiseptique des voies respiratoires et digestives, contre la grippe et le rhume, les nausées, les maux de dents et les piqûres d'insectes. *M. pulegium* est utilisée en médecine traditionnelle en tant qu'antispasmodique, carminative, diaphorétique, emménagogue, sédative, aromatique, stimulant et stomachique [8-9]. Vu son odeur très agréable, l'huile essentielle de *M. pulegium* est utilisée en cosmétique. Si elle est avalée, elle peut être toxique et causer des nausées, vomissements, diarrées, dépression, stimulations et convulsions. L'essence de *Mentha pulegium* est utilisée comme aromatisant et pour son parfum (savons, dentifrice, etc.) ainsi que comme répulsif d'insectes (shampooings et poudres pour animaux, essence pure, etc.). La pulégone, composé majoritaire de *Mentha pulegium*, est utilisée comme matière première pour la synthèse du menthol [10].

1.1.5.3 Utilisations culinaires

Les menthes sont utilisées dans les boissons : alcools, liqueurs, sirops, vinaigres, aromatisant le vin, parfumant le thé en Afrique et au Moyen Orient.

- Condimentaire : grillades, salades, fromages frais, pâtes et accompagnement des viandes et des légumes.
- Dessert : accompagnement des fruits, glaces, aromatisant les confitures.
- Sauce : sauce à la menthe en Angleterre et sauces épicées en Inde.

1.2. Les huiles essentielles de menthe

Bien que la menthe est connue au moins de deux mille ans ainsi qu'elle est cultivée et utilisée actuellement dans le monde entier, elle occupe une place très appropriée chez les chercheurs scientifiques ainsi que chez les consommateurs. De nombreux travaux ont été effectués sur les différentes espèces de menthe pour connaître la composition chimique et les propriétés physico-chimiques de l'essence extraite. Nous donnons une revue bibliographique des principaux résultats obtenus.

1.2.1. Propriétés physico-chimiques et composition des huiles essentielles de menthe

A la température de 15°C toutes les essences de menthe sont liquides. L'odeur est particulièrement caractéristique; les essences fraîchement extraites ont généralement une odeur moins forte que celles qui ont déjà subi pendant quelques temps l'action de l'oxygène de l'air. La saveur est le plus souvent forte et aromatique laissant une sensation de fraîcheur. Par ailleurs, il est très difficile de formuler les limites de valeur pour les constantes physiques de l'essence de menthe vue l'existence de nombreuses variétés et l'influence de certains facteurs sur les caractères comme la saison de récolte, le degré de maturité et le mode d'extraction [11].

Selon Gildmeister et Hoffmann [13], les propriétés physicochimiques de *Mentha piperita* sont résumées dans le tableau 1.1. La densité varie selon la provenance de l'essence et elle augmente avec l'âge. A 15.6°C, la densité de l'essence de la menthe de Mitcham varie entre 0.903 - 0.908; celle de l'essence américaine entre 0.904 - 0.911 et celle de l'essence du Japon entre 0.896 - 0.900 [12]. Schimmel et coll. [13] indiquent des valeurs comprises entre 0.900 et 0.903 à 15°C d'une manière générale.

Tableau 1.1. Propriétés physicochimiques de l'huile essentielle de *Mentha piperita* [13].

Propriétés	L'huile de <i>Mentha piperita</i>			
	Américaine	Anglaise	Française	Italienne
d_{15}^{15}	0.900-0.920	0.901-0.912	0.910-0.927	0.902-0.926
α	-18°0' à -34°0'	-21°0' à -33°0'	-5°0' à -35°0'	-2°30' à -27°0'
I_r à 20°C	1.460 à 1.464	1.460 à 1.463	1.462 à 1.471	1.462 à 1.470
I_A	/	>1.6	/	> 0.6

En Inde, l'huile essentielle de *Mentha piperita* obtenue par hydrodistillation des tiges et des feuilles, et celle de *Mentha arvensis* obtenue par entraînement à la vapeur d'eau des sommités fleuries et ensuite démentholée par congélation ont les mêmes propriétés organoleptiques et presque les mêmes composés majoritaires (menthol, menthone). Par contre, l'huile essentielle obtenue par distillation à la vapeur d'eau des sommités fleuries de *Mentha spicata* de Chine suivie d'une rectification, renferme les constituants majeurs (carvone, limonène, terpinène-1ol 4)[14]. Les propriétés physico-chimiques et les principaux constituants des différentes espèces sont récapitulés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques de certaines espèces de menthe [14].

Plante	<i>Mentha piperita</i>	<i>Mentha spicata</i>	<i>Mentha arvensis</i>
Lieu de production	Inde	Chine	Inde
d_{20}	0,900 à 0,916	0,943 à 0,957	0,890 à 0,910
I_r	1, 457 à 1,467	1,490 à 1,498	1,456 à 1,465
α	-30 ° à -10 °	62° à - 48°	-10° à -30°

Selon les travaux de C. Marin, les propriétés physico-chimiques et la teneur des composés majoritaires des huiles essentielles des feuilles de *Mentha arvensis* de Chine et de *Mentha piperita* d'Amérique [14] sont représentés respectivement dans les tableaux 1.3 et 1.4.

Tableau 1.3. Propriétés physico-chimiques des feuilles de *Mentha arvensis* de Chine et de *Mentha piperita* d'Amérique [14].

Espèce botanique	d_{20}	I_r	α
<i>Mentha arvensis</i> (Chine)	0.888-0.900	1.456-1.466	-15° / -24°
<i>Mentha piperita</i> (Amérique)	0.903-0.912	1.460-1.464	-17° / -28°

Tableau 1.4. Teneur des composés majoritaires des huiles essentielles des feuilles de *Mentha arvensis* de Chine et de *Mentha piperita* d'Amérique [14]

Composés	<i>Mentha arvensis</i> de Chine	<i>Mentha piperita</i> d'Amérique
Menthol	33.0 – 40	39.0 – 42
Menthone	21.0 – 27.0	20.0 – 22.5
Isomenthone	6.0 – 9.0	3.0
Néomenthol	4.0 – 6.0	3.0 – 4.0

Les résultats obtenus (tableau 1.5) de l'étude comparative de la composition chimique des huiles essentielles de *Mentha piperita* du Rwanda et celle du Togo [15] d'une part, et celle du Ghana et de Guinée d'autre part, montrent que la variété rwandaise est riche en menthol (57%), isomenthone (15%) et acétate de menthyl (10 %). Par contre, celle du Togo est riche en menthofurane (26 – 35 %), en menthol (22 – 27.5%) et acétate de menthyl (14 – 15 %). Le menthofurane est le constituant majoritaire de la variété togolaise alors qu'il est absent dans celle du Rwanda. L'isomenthone, deuxième constituant majoritaire de la variété rwandaise, est absent dans l'espèce du Togo.

Tableau 1.5. Teneur des composés majoritaires des huiles essentielles des feuilles de *Mentha piperita* de certains pays d'Afrique [15].

Composé	Rwanda	Togo	Ghana	Guinée
Menthol	57	22-27.5	48	55
Isomenthone	15	/	20	15
Menthyl Acétate	10	14-15	15	10
Menthofuran	/	26-35	/	8

Selon l'étude effectuée par N. Gloma et G. Weah [15] sur *Mentha piperita* cultivée au Ghana et en Guinée, l'huile essentielle de la menthe Ghanéenne est constituée principalement de menthol (48%), isomenthone (20%) et acétate de menthyl (15 %). Celle de la Guinée est constituée principalement de menthol (55%), isomenthone (15%), acétate de menthyl (10%) et de menthofurane (8%). On constate que le menthol est le constituant principal des deux menthes avec une teneur élevée chez la menthe Guinéenne. Cette dernière contient du menthofurane qui est absent dans celle du Ghana.

La composition chimique des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* a fait l'objet de nombreux travaux et différents chémotypes ont été définis [16-26]. L'un d'eux est particulièrement riche en oxyde de pipériténone. Ce monoterpène oxygéné possède des effets biologiques très intéressants. Il présente des effets cardiovasculaires (activité hypotensive, vasodilatateur, bradycardie), une activité sur les centres nerveux sympathiques (relaxant, stimulant, dépressant), des propriétés antibactériennes et antifongiques, et agit aussi comme agent retardant la reproduction du vecteur de malaria *Anaphelis stephensis* [27-33]. L'oxyde de pipériténone est également intéressant pour la synthèse des hétérocycles, de pyrazoles, de pyrazolines et d'alcools allyliques [34].

Baser et coll. ont étudié les différentes espèces de menthe de Turquie et ont obtenu plusieurs chémotypes. Les variations des différents chémotypes sont basées sur les résultats de l'analyse de leurs huiles essentielles. 28 composés ont été déterminés (R_{HE} : 0.7%). L'oxyde de pipériténone (47%) et le trans oxyde de pipéritone (26%) sont les composés majoritaires dans une huile essentielle de *M. rotundifolia* de Turquie [3].

Dans d'autres travaux, l'oxyde de pipériténone a été obtenu comme composé majoritaire dans l'ensemble des huiles essentielles de *M. rotundifolia* étudiées. Sa teneur est de 82% dans une huile d'Allemagne [20]; 80.8% dans celle de l'Uruguay [2]. En plus, plusieurs chémotypes ont été rencontrés [35]. Lawrence [25] identifia trois chémotypes qui sont riches en:

- trans oxyde de pipéritone / oxyde de pipériténone / 1,2-epoxy néomenthyl acétate
- carvone
- dihydrocarvone

En 1989, deux chémotypes ont été identifiés dans les huiles essentielles de *M. rotundifolia* du Maroc [26] avec comme constituants majoritaires:

- la pulégone (50%),

- l'oxyde de pipériténone (trace- 87%) / oxyde de pipéritone (trace- 48%).

En 2003, El-Arch a obtenu une huile essentielle de *M. rotundifolia* du Maroc contenant 85% de pulégone [27];

Selon les travaux de Kokkini et coll. sur les huiles essentielles de *M. rotundifolia* de Grèce, deux chémotypes ont été identifiés [16]. Les composés majoritaires sont:

- l'oxyde de pipéritone (60.8-62.5%) pour le chémotype 1.
- l'acétate de menthyl (51.6%) pour le chémotype 2.

Lawrence [25] rapporte que la carvone ou la dihydrocarvone sont les principaux composés dans les huiles essentielles de *Mentha rotundifolia*.

Hendricks et coll. [19] indiquent que les huiles essentielles obtenues sont caractérisées par le composés majoritaires oxyde de pipéritone et dihydrocarvone.

Nagell et coll. [20] rapportent que l'huile essentielle de menthe obtenue du croisement entre *Mentha rotundifolia* (pipériténone – composé majoritaire) x *Mentha longifolia* (oxyde de pipéritone-composé majoritaire) est caractérisée par les principaux composés cis-oxyde de pipéritone et trans-oxyde de pipéritone.

L'oxyde de pipéritone, l'oxyde de pipériténone et le 1,2-epoxy néomenthyl acétate sont les principaux constituants des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* du Japon [36-38].

La composition chimique des huiles essentielles de *M. pulegium* a fait l'objet de plusieurs travaux [2-3, 39-40] et la pulégone a été obtenu comme constituant majoritaire avec un pourcentage variant de 25-92%. Les propriétés biologiques de cet important monoterpène oxygéné ont été étudiés [51-56].

Douze specimens de *M. pulegium* du nord de la Turquie [3] sont distillés et les huiles essentielles sont obtenues avec un rendement variant de 0.3% - 1.2 %. Dans tous les échantillons analysés, trois composés oxygénés sont obtenus comme constituants majoritaires. Dans trois échantillons, la pipéritone (77-87%) est le constituant principal en absence de pulégone et une petite quantité de menthone (0.1-0.9%). Tous les autres échantillons contiennent la pulégone (25 – 51%), la menthone (5-59%), l'isomenthone (3-52%) et le néomenthol (0.6-1.9%). Ils peuvent être divisé en trois sous groupes :

- menthone/ pulégone/néomenthol (36% / 25% / 19%)
- menthone/ pulégone (25 - 59% / 27-51%)
- isomenthone/ pulégone (42-52% / 32 - 44%)

Huit autres specimens de *M. pulegium* de Turquie, collectés à différentes périodes de récolte, sont distillés et le rendement des huiles essentielles obtenus est de 3.3% avec la pulégone (53-78%) comme constituant majoritaire dans sept échantillons. Parmi les huit spécimens examinés, un seul échantillon possède un pourcentage élevé d'isomenthone (69%) avec seulement 15% de pulégone [3].

En se basant sur les travaux de Frazao [41] sur les huiles essentielles de *M. pulegium* du Portugal et après étude des diverses populations, Lawrence [25] propose une classification de *Mentha pulegium* dans les trois chémotypes suivants :

- Chémotype 1 (type - pulégone): huiles riches en pulégone, avec différentes quantités de menthone et isomenthone.
- Chémotype 2 (type - pipériténone/pipéritone): huiles riches en pipériténone ou piperitone, avec différentes quantités de pulégone, menthone et isomenthone.
- Chémotype 3 (type - isomenthone/néoisomenthol): huiles riches en isomenthone et néoisomenthol avec différentes quantités de pulégone et de menthone.

1.3. Les procédés d'extraction

Il existe différentes techniques d'exploitation des plantes aromatiques: l'expression à froid, l'enfleurage, l'extraction par gaz liquéfiée, par fluide à l'état supercritique, l'extraction par solvants organiques et enfin la distillation à la vapeur d'eau.

1.3.1. Procédés mettant en jeu la vapeur d'eau

1.3.1.1. L'entraînement à la vapeur d'eau

Ce procédé d'entraînement direct à la vapeur d'eau consiste à récupérer l'huile essentielle de végétaux, en faisant passer un courant de vapeur d'eau à travers la matière végétale sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés organiques volatils sont condensées, ceux-ci sont ensuite récupérés par décantation. Ce procédé permet de traiter les matières végétales sensibles qui pourraient souffrir d'une ébullition prolongée.

1.3.1.2. L'hydrodistillation :

Ce procédé consiste à immerger directement la matière végétale dans l'eau portée à ébullition. Les composés volatils entraînés par la vapeur sont recueillis après condensation et décantation. On peut travailler dans des conditions de pression atmosphérique, pression réduite ou bien surpression.

1.3.1.3. L'hydrodistillation sous micro-ondes :

Le principe d'extraction par les micro-ondes est basé sur l'entraînement à la vapeur dans lequel l'énergie thermique est apportée par les micro-ondes. Cette technique a été expérimentée sur les feuilles de *Lippia sidoides* par Craveiro et coll. [48] et par Pare [49] sur la menthe poivrée et le persil commun.

L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation (ramenée à quelques minutes). Il semble que ce procédé n'est pas appliqué à grande échelle en raison des difficultés de mise en œuvre d'un générateur de rayonnement haute fréquence susceptible d'irradier un volume important. Le nombre d'expérimentations stipulent l'intervention conjointe d'un solvant organique (tétrachlorure de carbone, dichlorométhane, hexane, éthanol).

1.3.2. Extraction par solvants organiques volatils :

Ce procédé consiste à épuiser la matière végétale de ses constituants odorants au moyen d'un solvant, puis à l'éliminer de l'extrait par évaporation sous vide. Le produit obtenu est appelé "concrète" ressemblant à une cire grasseuse. Le traitement des plantes aromatiques par des solvants organiques volatils est assurément une activité ancienne. Pourtant les appareillages utilisés ont peu évolué jusqu'à ces dernières années. Certes, l'emploi de solvants à l'état supercritique pour le traitement de plantes aromatiques se développe en Allemagne et aux U.S.A. depuis deux décennies. Bien que sur les plans quantitatifs et qualitatifs cette méthode apporte satisfaction, elle est peu divulguée en raison de son coût très élevé lié au niveau de pression mis en œuvre. Elle est de ce fait réservée à l'heure actuelle aux traitements de masse (café, thé, houblon...) ou à l'extraction de produits thermosensibles à très forte valeur ajoutée. En ce sens, l'utilisation de solvants organiques reste une solution alternative pour le traitement des plantes aromatiques.

De nos jours, il est admis par tous que l'extraction par solvant est le moyen le plus efficace d'obtenir des huiles aussi bien végétales qu'animales [50-51]. Les extracteurs les plus couramment utilisés peuvent être classés en trois catégories :

- les extracteurs discontinus,
- les extracteurs semi continus,
- les extracteurs continus.

1. Les extracteurs discontinus

Les précurseurs utilisent le simple principe du bain. Ils peuvent être soit statiques verticaux, soit mobiles horizontaux. Il en va de même des plantes aromatiques. Ce sont des appareils de ce type qu'employa Massignon [50]. L'extracteur est alors un simple réservoir dans lequel on charge le produit à extraire; puis on ajoute le solvant de manière à couvrir la matière végétale [52]. On laisse en contact pendant un temps donné durant lequel a lieu la diffusion afin d'obtenir un équilibre des concentrations entre les phases solide et liquide. On évacue ensuite le miscella qui est substitué par du solvant frais. On renouvelle les opérations jusqu'à ce que la charge végétale soit pratiquement épuisée. Les inconvénients d'une telle méthode sont par conséquent:

- une durée d'extraction très longue car on n'intervient pas sur l'homogénéisation du système (on augmente ainsi les étapes de diffusion),
- la mise en œuvre de volumes de solvant très élevés,
- la très faible productivité de l'installation [52].

Une des premières améliorations technologiques est l'extracteur à filtre flottant du type statique vertical, utilisé dans l'industrie aromatique [50].

Une autre innovation fut l'invention de l'appareil rotatif. C'est Garnier qui, le premier, créa en 1902 un équipement de ce type dans l'industrie des parfums.

Dans l'industrie des arômes, les extracteurs statiques sont réservés aux matières fragiles. On estime que la rotation de l'extracteur mobile altère leur structure. Ils sont appliqués aussi au traitement des matières premières de granulométrie hétérogène. Dans ce cas, comme dans celui de matières ayant tendance à se prendre en masse, on préfère l'extracteur à filtre flottant.

2. Les extracteurs semi -continus

Afin de diminuer la consommation de solvant, les frais inhérents à la régénération de celui-ci et à la concentration du miscella, on s'est orienté vers des procédés plus économes en solvant. Pour ce faire, les extracteurs semi-continus mettent en œuvre une batterie de plusieurs compartiments dans lesquels sont conditionnées des charges de matière végétale [53]. Le solvant circule en continu à travers les extracteurs successifs de telle sorte qu'il entre tout d'abord en contact avec la matière végétale la plus pauvre en huiles qui a été précédemment épuisée partiellement. Le miscella est sous tiré de l'extracteur dont la charge végétale est traitée en première intention. Ce procédé d'enrichissement progressif permettant d'accroître le

niveau de saturation du solvant est le précurseur du procédé d'extraction continue à contre courant. L'industrie aromatique n'a pas utilisé ce type d'installation.

3. Les extracteurs continus.

Malgré les améliorations apportées, les nombreuses manutentions que les précédents types d'appareillage exigent ont conduit à la recherche de procédés continus.

En 1990, à l'occasion des 9^{èmes} Journées Internationales des Huiles Essentielles [54], trois sociétés ont présenté des dispositifs applicables à l'industrie des parfums. Il s'agit de:

- L'extracteur du type à immersion de Biolandes,
- L'extracteur continu multi étage à vis convoyeuse de Vatron-Mau,
- L'extracteur continu rotatif (ECR) de Tournaire.

Ces procédés sont particulièrement adaptés aux industries des huiles essentielles, de l'aromatique et des plantes médicinales qui privilégient productivité et qualité plus que rendement.

Une meilleure extraction permet toujours d'obtenir une huile essentielle de haute qualité, sans provoquer les dégradations de certains composants très volatils, existant sous forme de traces, car un arôme naturel est un ensemble complexe et équilibré de substances, et cet équilibre est faussé par la perte totale ou partielle d'un ou de plusieurs constituants. De très nombreuses méthodes existent, chacune donnant une image différente de la composition de l'huile essentielle.

CHAPITRE 2

LA DISTILLATION A LA VAPEUR

1. L ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D EAU

2.1. L'entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est le plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux. Il consiste à récupérer l'huile essentielle des végétaux, en faisant passer un courant de vapeur d'eau à travers la matière végétale sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés organiques volatils sont condensées, ceux-ci sont ensuite récupérés par décantation. Ce procédé permet de traiter les matières végétales sensibles qui pourraient souffrir d'une ébullition prolongée.

Ce procédé est encore, de nos jours, le plus utilisé car sa mise en œuvre facile et l'utilisation de la vapeur d'eau, disponible et à bas prix constituent ses principaux avantages. Cependant, il faut tenir compte du fait que la température de la vapeur d'eau varie au cours de l'entraînement de l'huile ; elle est légèrement basse au début de l'extraction et la vapeur d'eau ne peut entraîner que les constituants très volatils, elle augmente graduellement et les constituants à points d'ébullition élevés sont entraînés. La composition de l'huile obtenue en fin du processus d'extraction est alors différente de celle obtenue au début. Parmi les inconvénients de ce procédé, on note la formation d'artefacts et la difficulté d'extraire les produits odorants peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau.

Depuis son élaboration par Ibn-Sina, la technologie de ce procédé n'a pratiquement pas évolué. Cependant, la recherche dans ce domaine s'est orientée vers la maîtrise et l'optimisation des paramètres liés aussi bien aux particularités du matériel végétal qu'au procédé lui-même.

Dans ce contexte, nous avons abordé l'extraction des huiles essentielles de menthe par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi pilote. Les essais d'extraction ont été menés sur deux espèces de menthe (*Mentha pulegium* & *Mentha rotundifolia*) provenant de deux régions du centre du pays (Chlef et Ain-Defla).

2.1.1. Matériel et méthode

L'huile essentielle de menthe est extraite, par entraînement à la vapeur d'eau, à l'aide de deux appareillages: l'un à l'échelle laboratoire et l'autre à l'échelle semi pilote.

2.1.1.1. Echelle laboratoire

La récupération d'échantillons d'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau a été effectuée à l'échelle de laboratoire. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure 2.1. Il est constitué d'un ballon d'une capacité d'un litre, contenant la matière végétale et relié d'une part, à un ballon dans lequel est produite la vapeur d'eau et d'autre part, à un réfrigérant. Le distillat est récupéré dans un flacon de recette.

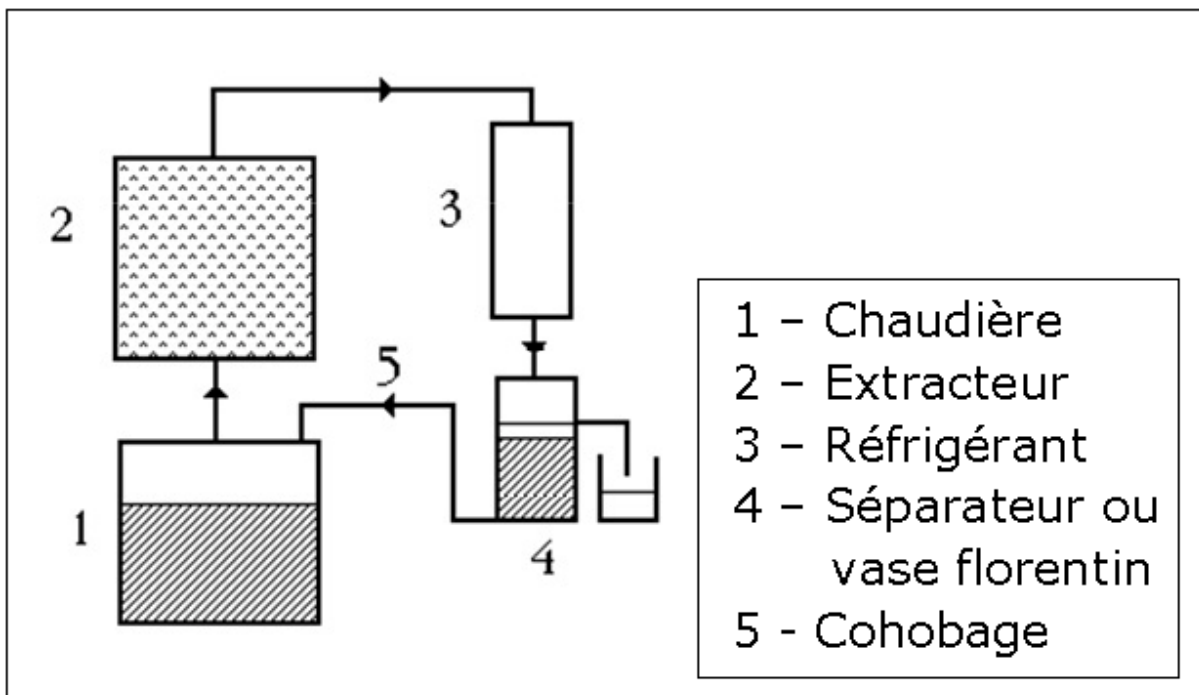


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental de l'entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire.

2.1.1.2. Echelle semi pilote

L'installation d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, à l'échelle semi pilote, représentée par la figure 2.2, est composée de trois parties essentielles : une chaudière, un alambic et un condenseur. La chaudière et le distillateur forment un seul récipient de forme cylindrique de hauteur égale à 800 mm et d'un diamètre de 300 mm fabriqué en acier inox à double enveloppe, et sont séparés par une plaque perforée. Le niveau d'eau, dans la chaudière,

est contrôlé par un tube en verre fixé le long de la paroi latérale du bac. La vapeur produite à l'aide d'un chauffage électrique s'échappe par un trou situé au centre de la plaque supérieure qui sépare la chaudière du distillateur. La chaudière est munie d'un robinet de purge à sa partie inférieure.

L'alambic ou distillateur est un bac cylindrique de 500 mm de hauteur et de 300 mm de diamètre ; sur le fond est placé un support constitué de plusieurs trous afin d'homogénéiser la vapeur d'eau reçue de la chaudière. L'alambic se termine à sa partie supérieure par un couvercle, sur lequel est fixé un manomètre pour contrôler la pression qui règne à l'intérieur de l'enceinte et une vanne commandant la sortie de la vapeur d'eau saturée d'huiles essentielles. La vapeur d'eau qui circule (de bas en haut) à travers la matière végétale en extrait les huiles essentielles puis s'échappe par un tube fixé au sommet du récipient.

Le condenseur est un échangeur de chaleur servant à convertir toute vapeur en liquide provenant de l'alambic. C'est un bac de forme cylindrique constitué d'une base de 400 mm de diamètre et de hauteur de 600 mm fabriqué en plaques d'acier. A l'intérieur de ce bac, baigne un long tube en cuivre en forme de serpent. La paroi externe comporte une entrée et une sortie d'eau de réfrigération. La température du condenseur est contrôlée par un thermomètre. Une série de récipients sert de receveur de distillat.

Légende :

1-corps extérieur de l'appareil	13-tuyau de décharge
2-corps intérieur de l'appareil	14-indicateur de pression
3-distillateur	15-fermeture marginale
4-chaudière	16-lampe témoin
5-couvercle	17-interrupteur
6-fond intérieur perforé	18-vanne de sortie
7-chauffage électrique	19-serpentin
8-tuyau d'alimentation	20-bac d'eau
9-indicateur de niveau d'eau	21-support du condenseur
10-thermomètre	22-flacon de récupération
11-thermostat	23-eau
12-vanne de tuyau de décharge	

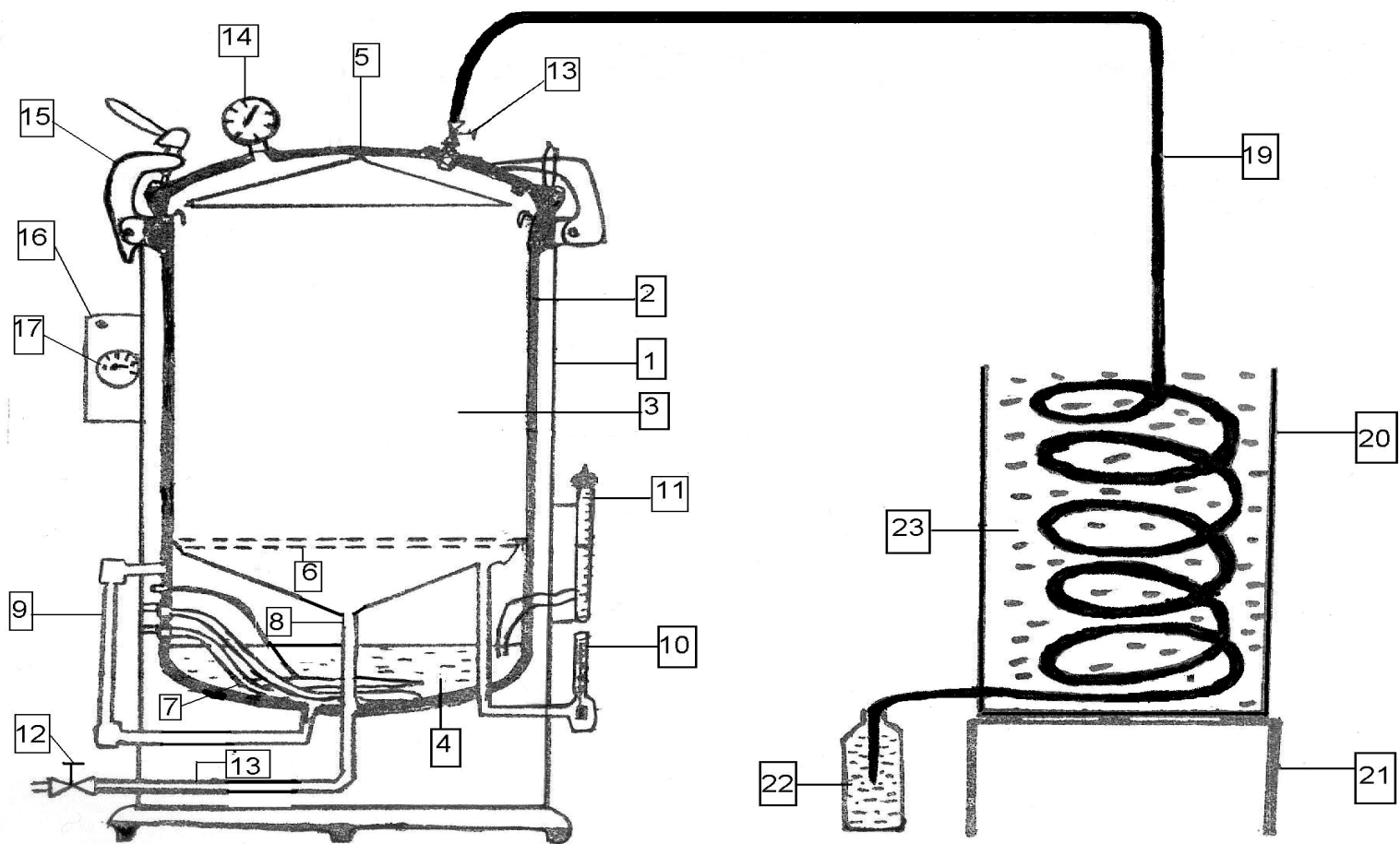


Figure 2.2. Schéma descriptif de l'installation semi – pilote d'entraînement à la vapeur d'eau

2.1.2. Paramètres intervenant dans l'entraînement à la vapeur d'eau

Un système chimique ou physique peut être considéré comme étant une relation entre des causes (variables d'entrée) et des réponses (variables de sortie). Etudier un tel système consiste à estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou à une variation des grandeurs d'entrée [55].

2.1.2.1. Les variables d'entrée

Les variables d'entrée pouvant influencer sur l'entraînement à la vapeur d'eau sont de deux types:

- Les paramètres opératoires : ils sont liés au procédé d'extraction. Nous pouvons citer : la durée de l'extraction, la pression, la température, la masse de matière végétale à traiter et sa répartition.
- Les paramètres intrinsèques: ils sont liés à la matière végétale. Nous pouvons citer : la nature du végétal (racine, tige, feuille, fleur, fruit), l'âge de la plante, la période de récolte, la région ou le lieu de récolte et le stockage du végétal.

2.1.2.2. Les variables de sortie

Les variables de sortie ou paramètres réponse de l'entraînement à la vapeur d'eau sont de deux types :

- les paramètres quantitatifs : ils sont représentés par le rendement R_{HE} en huiles essentielles qui est défini comme étant le rapport entre la masse de l'huile essentielle (M_{HE}) obtenu et la masse de matière végétale sèche (M_S) ou humide (M_H). Il est exprimé en pourcentage et donné respectivement par les relations suivantes :

$$R_{HE} (\%) = \frac{M_{HE}}{M_S} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq.1}$$

$$R_{HE} (\%) = \frac{M_{HE}}{M_H} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq.2}$$

- les paramètres qualitatifs : ils sont représentés par les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle (densité, indice de réfraction, indice d'acide, indice d'ester etc.) et la composition chimique.

2.1.3. Influence des paramètres opératoires

A l'instar de plusieurs facteurs (géologiques, climatiques, ontogéniques,...) les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau affectent sensiblement le rendement et la composition de l'huile essentielle. A travers des essais effectués à l'échelle semi-pilote, nous avons procédé à l'optimisation de quatre paramètres expérimentalement accessibles. Il s'agit

de la masse M de matière végétale à traiter, du nombre N d'étages nécessaires à la répartition de la matière végétale à l'intérieur de la cucurbité, de la pression de vapeur d'eau P et de la température d'extraction T . A cet effet, deux méthodes d'usage industrielle sont utilisées: la méthode classique et la méthode par planification des expériences.

2.1.3.1. Etude paramétrique

Cette méthode consiste à faire varier un des paramètres étudiés, en gardant les autres constants et à estimer l'influence de ses variations sur la réponse du système. Bien que facile à réaliser, cette méthode a pour inconvénient le nombre élevé d'essais à effectuer pour atteindre les conditions optimales. Elle ne permet d'évaluer que les effets individuels des paramètres étudiés sur l'évolution du phénomène étudié.

L'étude paramétrique a été réalisée à l'échelle semi pilote ; elle a porté sur l'évaluation de l'influence sur le rendement en huile essentielle de la masse de matière végétale à traiter, sa répartition sur des plateaux à l'intérieur de l'alambic et la pression de vapeur d'eau. Le domaine de variation de ces paramètres est donné dans le tableau 2.1. Les essais ont été réalisés avec différents lots des deux espèces de menthe.

Tableau 2.1. Conditions opératoires de l'étude paramétrique

M_{MV} (gr)	N_p	P (bar)
200- 2000	1-3	1-2

On note que le domaine de variation de ces paramètres est limité par les capacités de l'installation. La durée d'extraction et la température du distillat sont fixées respectivement à 2h et 20°C.

2.1.3.2. Optimisation par planification des expériences

La méthode d'optimisation par planification des expériences consiste à élaborer un programme, fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser, pour étudier le comportement d'un système. Cette méthode permet d'évaluer les relations qui existent entre les variables d'entrée et la réponse du système, avec une précision appréciable, moyennant un nombre réduit d'essais. Le plan des expériences prévoit la variation simultanée de l'ensemble des paramètres étudiés dans le domaine expérimental choisi, de manière à recueillir le maximum d'informations sur le comportement du système et d'établir un modèle mathématique [56].

Nous avons opté pour le plan factoriel à deux niveaux de quatre variables en l'occurrence, la masse M de matière végétale à traiter, le nombre N d'étages nécessaires à la répartition de la matière végétale à l'intérieur de la cucurbité, la pression P de vapeur d'eau et la température T

d'extraction. La méthodologie [57] consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des paramètres et à effectuer seize essais, correspondant au nombre total de combinaisons des deux niveaux à quatre variables.

Nous présentons ici la démarche adoptée pour l'élaboration du plan des expériences, l'établissement et l'exploitation du modèle mathématique. Les essais ont été effectués avec des échantillons représentatifs des deux espèces de menthe.

Sur la base des résultats de l'optimisation classique, nous avons fixé les niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres étudiés, comme mentionnés dans le tableau ci dessous.

Tableau 2.2. Domaine de variation des paramètres pour l'étude par le plan d'expériences factoriel 2^4 .

Paramètres étudiés	Niveau inférieur	Niveau supérieur
M_{MV} (gr)	200	1500
N	1	3
P (bar)	1	1.6
T (°C)	100	115

Nous avons choisi de représenter le rendement R_{HE} en huile essentielle par une fonction polynomiale, notée Y, du premier ordre en X_1, X_2, X_3, X_4 .

$$\begin{aligned}
 Y = & A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{14}X_1X_4 + A_{23}X_2X_3 + \\
 & + A_{24}X_2X_4 + A_{34}X_3X_4 + A_{123}X_1X_2X_3 + A_{124}X_1X_2X_4 + A_{134}X_1X_3X_4 + A_{234}X_2X_3X_4 + \\
 & + A_{1234}X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 3}$$

Avec X_1, X_2, X_3 et X_4 sont les variables réduites définies précédemment ;

A_1, A_2, A_3, A_4 : les effets individuels des paramètres étudiés ;

$A_{12}, A_{13}, A_{14}, A_{23}, A_{24}, A_{34}$ les effets d'interaction des deux paramètres ;

$A_{123}, A_{134}, A_{124}, A_{234}$ les effets d'interaction des trois paramètres ;

A_{1234} les effets d'interaction des quatre paramètres.

Les essais programmés par le plan d'expériences factoriel 2^4 ont été menés sur un lot des deux espèces de menthe. Les conditions opératoires du plan factoriel sont données dans le tableau

2.3

Tableau 2.3. Conditions opératoires du plan factoriel 2⁴

Essai	Coordonnées réduites				Coordonnées réelles			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	M	P	T	N
1	-	-	-	-	200	1	100	1
2	-	-	-	+	200	1	100	3
3	-	-	+	-	200	1	115	1
4	-	+	-	-	200	1.6	100	1
5	-	-	+	+	200	1	115	3
6	-	+	+	-	200	1.6	115	1
7	-	+	-	+	200	1.6	100	3
	-	+	+	+	200	1.6	115	3
9	+	-	-	-	1500	1	100	1
10	+	-	-	+	1500	1	100	3
11	+	-	+	-	1500	1	115	1
12	+	-	+	+	1500	1	115	3
13	+	+	-	-	1500	1.6	100	1
14	+	+	-	+	1500	1.6	100	3
15	+	+	+	-	1500	1.6	115	1
16	+	+	+	+	1500	1.6	115	3

2.1.4. Influence des paramètres intrinsèques

Une huile essentielle est variable dans sa composition, sur laquelle intervient un grand nombre de paramètres qu'ils soient d'ordre naturel, intrinsèque (génétique, localisation, maturité), extrinsèque (sol, climat,...) ou technologique c'est à dire liés au mode d'exploitation du matériel végétal [58]. Au cours du cycle végétal, des modifications importantes dans la composition des essences peuvent être relevées. Les caractéristiques écologiques ont un effet déterminant sur la composition des huiles essentielles : facteurs géographiques (altitude, latitude...), nature du sol, climat (ensoleillement, température, pluviométrie...) sont autant de paramètres responsables de variations [59]. Enfin une huile essentielle peut subir de profondes modifications lors de son exploitation : récolte, séchage, stockage du matériel végétal et conditionnement. De nouvelles molécules odorantes peuvent

apparaître lors d'un séchage violent. Des modifications d'origine enzymatique peuvent survenir lors du stockage [60].

Parmi les différents paramètres liés à la matière végétale, nous avons évalué l'influence du mode et de la durée du stockage, celle de la période de récolte et de la région de récolte sur le rendement et la composition de l'huile essentielle de menthe.

2.1.4.1. Le stockage

Lorsque la matière végétale est récoltée en des lieux éloignés des unités de distillation, son stockage s'avère nécessaire. Afin d'éviter la périodicité du procédé et assurer une production régulière de l'huile essentielle, il est important de connaître les conditions de conservation de chaque espèce végétale. La nature, le mode et la durée du stockage sont étudiés.

2.1.4.1.1. Influence de la durée de stockage

L'étude de l'effet de la durée de stockage a été réalisée en extrayant l'huile essentielle de la matière végétale fraîche et de celle stockée à l'air libre pendant plusieurs jours.

2.1.4.1.2. Influence du mode de stockage

L'influence de ce paramètre a été évaluée en réalisant l'entraînement à la vapeur d'eau de la plante conservée de deux manières différentes : sous forme de touffes et étalés à l'air libre; à l'ombre et au soleil.

2.1.4.2. La période de récolte

Les processus biologiques de synthèse au sein des cellules sont fréquemment modifiés au cours du cycle végétatif d'une plante et particulièrement en période de floraison. Ces modifications ont une répercussion directe sur la composition de l'huile essentielle extraite. De nombreux travaux ont été menés, dans ce sens, sur différentes plantes [61-62].

Dans le but d'une exploitation économique de nos menthes, nous avons jugé nécessaire d'étudier l'influence de la période de récolte sur le rendement et la composition de l'huile extraite afin de déterminer la meilleure période de récolte.

Pour la réalisation de cette étude, des lots importants de ces deux espèces de menthe ont été récoltés. L'extraction de l'huile essentielle a été menée à l'échelle semi pilote.

2.1.4.3. Effet de la région de récolte

L'influence de ce paramètre a été évaluée en réalisant l'extraction des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* récoltée de trois régions différentes du centre du pays.

2.1.5. Protocole expérimental

Un lot de plante, récolté à la même période de végétation et conservé dans les mêmes conditions, a été utilisé pour chaque série d'essais dans le but d'éliminer l'influence sur le rendement en huile des paramètres autres que celui étudié.

L'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de menthe a été réalisé à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi pilote; les protocoles relatifs à chaque dispositif seront décrits ultérieurement. Le rendement en huile essentielle a été déterminé par rapport à la matière végétale sèche et calculé par la relation Eq.1.

2.1.5.1. Echelle laboratoire

Le ballon contenant la plante est relié, d'une part, au ballon générateur de vapeur et d'autre part, au réfrigérant. La matière végétale, constituée des parties aérienne de la plante, est traversée par le flux de vapeur d'eau. Le mélange des vapeurs d'huile essentielle et d'eau est refroidi et condensé dans le réfrigérant, puis recueilli dans un ballon de recette. L'huile essentielle est séparée des eaux de condensation par l'éther de pétrole et est récupérée après évaporation de ce dernier. Elle est conservée dans un flacon bien fermé.

2.1.5.2. Echelle semi pilote

Après avoir remplie la chaudière d'eau distillée, les parties aériennes de la plante grossièrement coupées, préalablement pesées, sont introduites et uniformément réparties à l'intérieur de la cucurbit. Après la fermeture de l'alambic, à l'aide d'un chauffage électrique, la vapeur est mise en circulation; chargée d'huile essentielle, elle passe dans le condenseur où elle est condensée. Le distillat est récupéré à des intervalles de temps réguliers. L'huile essentielle est séparée de l'eau du distillat par décantation.

2.1.6. Méthodes d'analyse de l'huile essentielle

L'huile essentielle a été caractérisée par sa composition chimique et par quelques unes de ses constantes physico-chimiques.

2.1.6.1. Identification des constituants des huiles essentielles de menthe

- Analyse chromatographique en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme GC-FID : L'analyse chimique des huiles essentielles est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP GC 6890A, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne capillaire 5% Phenyl Methyl Siloxane possède les caractéristiques suivantes (longueur: 30m, diamètre interne : 0,25mm ; épaisseur du film : 0,25µm). Les conditions opératoires sont : la température de l'injecteur splitless : 280°C ; la température du détecteur FID 300°C ; la programmation de température de 40°C (1min) à 200°C à raison de 6°C/min puis de 200 à 280°C à 30°C/min et maintien à 280°C pendant 2 min; le gaz vecteur : He à 1 ml/min (vitesse

linéaire moyenne = 33 cm/sec).

- Analyse GC/MS: Le spectromètre de masse, Agilent 5973 à quadripole est couplé à un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890. La colonne utilisée est identique à celle mentionnée ci-dessus. Les conditions opératoires sont: la température de l'injecteur splitless 250°C ; la programmation de température: de 40°C à 250°C à raison de 6°C/ min, le gaz vecteur: He à 1 ml/min (vitesse linéaire moyenne = 36 cm/sec). Les températures de la source et du quadripole sont fixées à 230°C et 150°C respectivement ; énergie d'ionisation 70 eV, gamme de masse : 35 à 400 uma. L'identification des différents constituants est réalisée à partir de leurs spectres de masse en comparaison avec ceux des composés standard de la banque de données informatisées (Wiley 275.L, Adams 2001). Pour les hydrocarbures terpéniques diverses confirmations sont obtenues par comparaison des spectres de masse et de leurs indices de rétention selon Kovats donnés par la littérature [63-64].

2.1.6.2. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de menthe

Nous avons procédé à la détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle: la densité, l'indice de réfraction et l'indice d'acide. La mesure de ces constantes a été effectuée selon les méthodes normalisées [65].

2.2. Résultats et discussion

2.2.1. Analyse de l'huile essentielle

2.2.1.1. Identification des constituants de l'huile essentielle de *Mentha pulegium*

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* a permis d'identifier 25 constituants représentant plus de 98% de l'huile. Les teneurs relatives des différents composés ont été évaluées à partir des chromatogrammes obtenus par détection par ionisation de flamme. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.4 et le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 2.3. L'examen de ce tableau montre que la composition chimique de l'huile essentielle est caractérisée par des taux élevés en pulégone (75.4 %), pipériténone (8.9%) et en menthone (6.3%). Ces monoterpènes oxygénés (93.5%) forment le groupe des constituants majoritaires. Selon la classification proposée par Lawrence [25], l'huile essentielle de *M. pulegium* d'Algérie appartient au chémotype 1.

Tableau 2.4. Composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

Constituants	IK	Aire (%)
α Pinène	930	tr
Sabinène	970	tr
β Pinène	973	0,1
3-Octanone	983	0,2
3-Octanol	993	tr
Limonène	1026	0,1
3-Octyl acétate	1122	0,1
Menthone	1157	6,3
Isomenthone	1161	0,2
Néomenthol	1169	1,9
cis-Isopulégone	1177	1,5
Menthol	1188	0,2
Pulégone	1245	75,4
Pipéritone	1260	tr
Néomenthyl acétate	1278	0,8
8-Hydroxy. δ -4(5)-p-menthen-3-one	1290	0,6
Thymol	1295	0,6
Menthyl acétate	1309	0,1
Pipériténone	1346	8,9
Oxyde de pipériténone	1371	1,1
β Caryophyllène	1424	0,2
α Humulène	1459	0,1
Germacrène D	1485	0,3
δ Cadinène	1540	0,1
Oxyde de caryophyllène	1588	0,1

La composition chimique des huiles essentielles de *M. pulegium* varie beaucoup [2, 39, 40].

Ces variations peuvent être dues à :

- des conditions climatiques et environnementales ;
- l'âge et les parties de la plante ;
- la période de cueillette de la plante ;
- le prétraitement de la plante
- la méthode d'extraction

Comparativement à celle des autres pays, tableau 2.5, la composition chimique des huiles essentielles de *M. pulegium* d'Algérie se rapproche légèrement de celles du Maroc et de l'Uruguay.

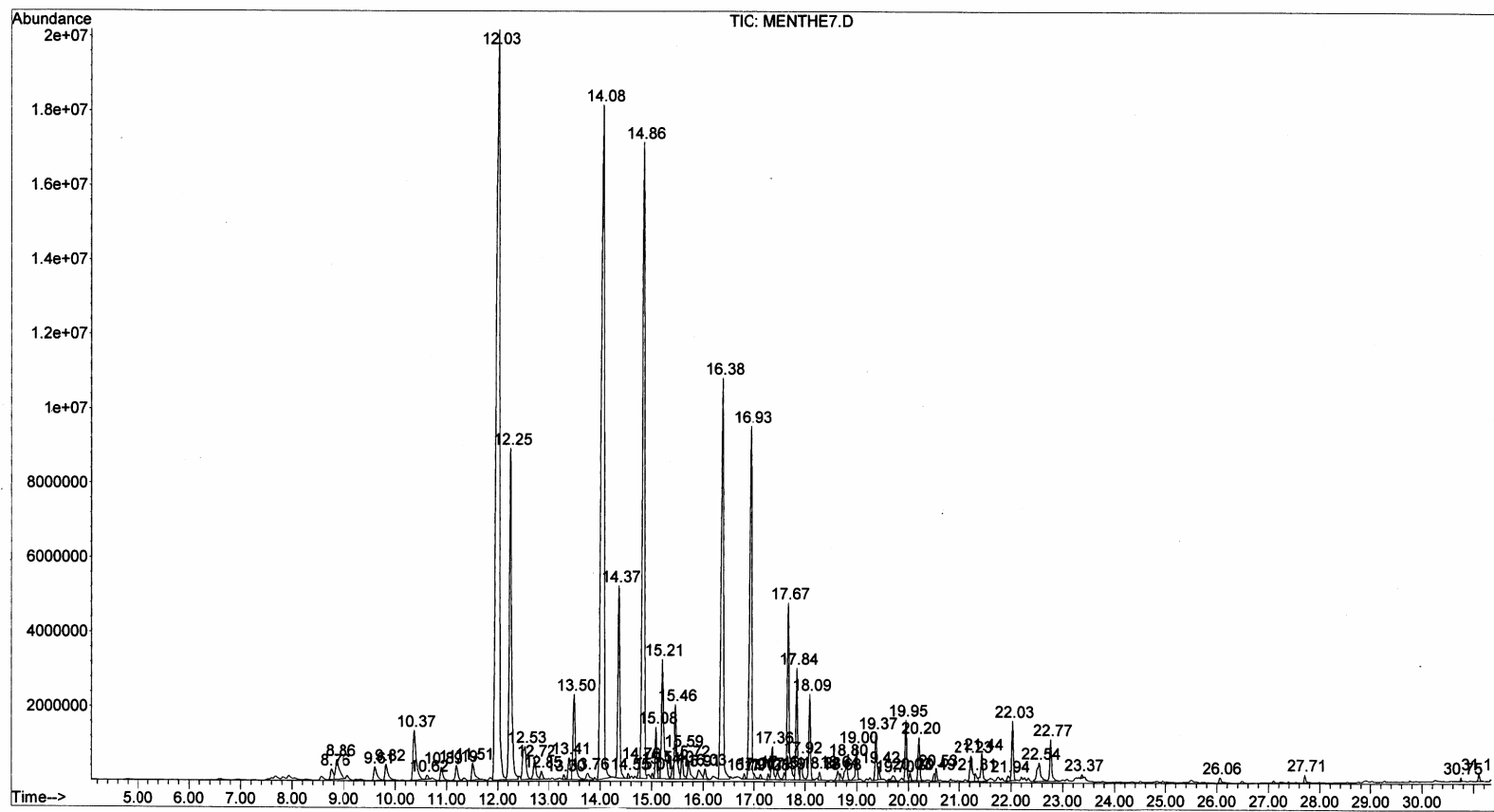


Figure 2.3. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

Tableau 2.5. Principaux constituants des huiles essentielles de *M. pulegium* des divers pays [2, 3, 39, 40]

Composés majoritaires	Teneurs relatives des constituants (%)					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
p-Menthone	6.3	0.2-53.4	30.9	3.6	6.29	/
Isomenthone	/	0.1-5.1	5.5	12.9	9.73	/
Néomenthol	3.4	/	13.8	1.7	1.86	/
Néoisomenthol	/	/	/	0.8	20.68	/
Néomenthyl acétate	/	/	4.3	/	0.28	/
Néoisomenthyl acétate	/	/	/	/	6.24	/
Pulégone	75.5	0.1-90.7	14.1	73.4	25.14	85.4
Pipéritone	/	tr - 97.2	3.4	0.1	1.02	/
Isopipériténone	/	tr - 23.5	/	/	/	/
Pipériténone	8.9	0.1-39.8	/	0.9	2.39	1.0

Légende : Huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* de différentes régions.

(1): Algérie; (2) : Grèce; (3) : Yougoslavie; (4): Uruguay; (5): Cuba; (6): Maroc

2.2.1.2. Identification des constituants de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*

Les parties aériennes de *M. rotundifolia* ont été récoltées à Sandjas (W. Chlef), durant le mois de Novembre 2004. L'analyse par CPG et par GC/MS de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* a permis d'identifier 48 constituants représentant plus de 95% de l'huile. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2.6 et le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 2.4. Les constituants majoritaires sont la pipériténone (54.9%) et l'oxyde de pipériténone (17.6%). L'oxyde de pipériténone a été rapporté comme constituant caractéristique des huiles volatiles de quelques chémotypes de *M. rotundifolia* [2, 20], *M. spicata* [24], *M. longifolia* [66-67] et *M. villosa* [68]. Des travaux antérieurs à la présente étude ont porté sur la variation de la composition chimique des huiles essentielles de *M. rotundifolia* poussant dans des différents pays et ont révélé l'existence de chémotypes particuliers avec comme composés majoritaires l'acétate de menthyle [16], la dihydrocarvone [19], le 2,4(8), 6-p-menthatrien-2,3 diol [4] et la pulégone [26-27].

A notre connaissance, la pipériténone n'a jamais été rapportée comme constituant majoritaire de *Mentha rotundifolia* et l'échantillon provenant de Chlef représente, selon toute vraisemblance, un nouveau chémotype typique du Nord de l'Algérie [70] et dont les propriétés fonctionnelles sont en cours d'étude.

Tableau 2.6. Composition chimique de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Chlef obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

Composés	IK	(Aire %)
α -Thujène	923	Tr
α -Pinène	930	Tr
Camphène	944	Tr
Sabinène	970	0,10 \pm 0,01
β -Pinène	973	Tr
1-Octen-3-ol	977	0,21 \pm 0,01
β -Myrcène	988	Tr
α -Terpinène	1015	0,08 \pm 0,01
Limonène	1028	0,62 \pm 0,01
cis-Ocimène	1037	Tr
trans- β -Ocimène	1048	Tr
γ -Terpinène	1060	0,08 \pm 0,01
cis-Sabinène hydrate	1069	0,26 \pm 0,01
α -Terpinolène	1091	Tr
p-Cyménène	1093	0,06 \pm 0,01
trans-Sabinène hydrate	1103	0,08 \pm 0,01
1-Octen-3-yl acétate	1116	1,06 \pm 0,04
Allo-Ocimène	1134	0,25 \pm 0,01
Bornéol	1175	5,07 \pm 0,02
Terpinen -4-ol	1186	2,96 \pm 0,02
p-Cymen-8-ol	1194	Tr
α -Terpinéol	1200	Tr
Pulégone	1227	Tr
Furan, 2-methyl-5-(3-methyl-1, 3-butadienyl)	1229	0,59 \pm 0,01
Carvotanacétone	1238	0,55 \pm 0,01
Pipéritone	1265	1,86 \pm 0,02
Oxyde de Pipéritone	1271	0,10 \pm 0,01
Inconnu 1	1274	0,22 \pm 0,01
Isopipériténone	1276	0,15 \pm 0,01
Bornyl acétate	1297	1,50 \pm 0,01
2-Undécanone	1303	0,14 \pm 0,01
Thymol	1306	0,07 \pm 0,01
2-Hydroxypipéritone	1311	0,05 \pm 0,01
4-Hydroxypipéritone	1316	0,48 \pm 0,01
3-méthoxy Acétophénone	1319	0,61 \pm 0,03
Carvacrol	1326	0,32 \pm 0,02
Pipériténone	1351	54,91 \pm 0,01
Oxyde de Pipériténone	1380	17,55 \pm 0,25
cis-Jasmone	1399	0,30 \pm 0,01

Inconnu 2	1408	5,76 ± 0,08
Inconnu 3	1420	Tr
β-Caryophyllène	1427	1,40 ± 0,03
trans-β- Farnésène	1453	Tr
α-Humulène	1456	0,16 ± 0,01
1,2-Epoxy Menthyl acétate	1465	Tr
Bicyclosquiphellandrène	1473	0,52 ± 0,01
Germacrène D	1482	0,50 ± 0,01
γ-Cadinène	1506	0,30 ± 0,01
cis-Calaménène	1517	0,28 ± 0,01
α-Caryophyllenyl alcool	1563	0,08 ± 0,01
Oxyde de Caryophyllène	1565	0,67 ± 0,01
Inconnu 4	1577	0,10 ± 0,01

Comparativement à celle des autres pays (tableau 2.7) la composition chimique des huiles essentielles de *M. rotundifolia* est totalement différente. A notre connaissance, la pipériténone n'a jamais été rapportée comme constituant majoritaire de *Mentha rotundifolia* et l'échantillon provenant de Chlef représente, selon toute vraisemblance, un nouveau chémotype typique du Nord de l'Algérie et dont les propriétés fonctionnelles sont en cours d'étude.

Tableau 2.7. Teneurs des composés majoritaires de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de différents pays [2, 3, 4, 16, 26, 27, 70].

Composés majoritaires	Teneurs des composés de l'huile essentielle de <i>M. rotundifolia</i> de différents pays					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
oxyde de pipéritone	0.1	0.2	/	62.4	26	/
oxyde de pipériténone	17.6	/	80.8	1.5	47	/
pipériténone	54.9	/	/	0.6	/	/
2,4(8),6-p-menthatriène	/	14.5	/	/	/	/
germacrène	/	12.4	/	/	/	/
pulégone	/	/	/	/	/	83

Légende : Huiles essentielles de différentes régions.

(1): Algérie; (2) : Cuba; (3) : Uruguay; (4): Grèce; (5): Turquie; (6): Maroc

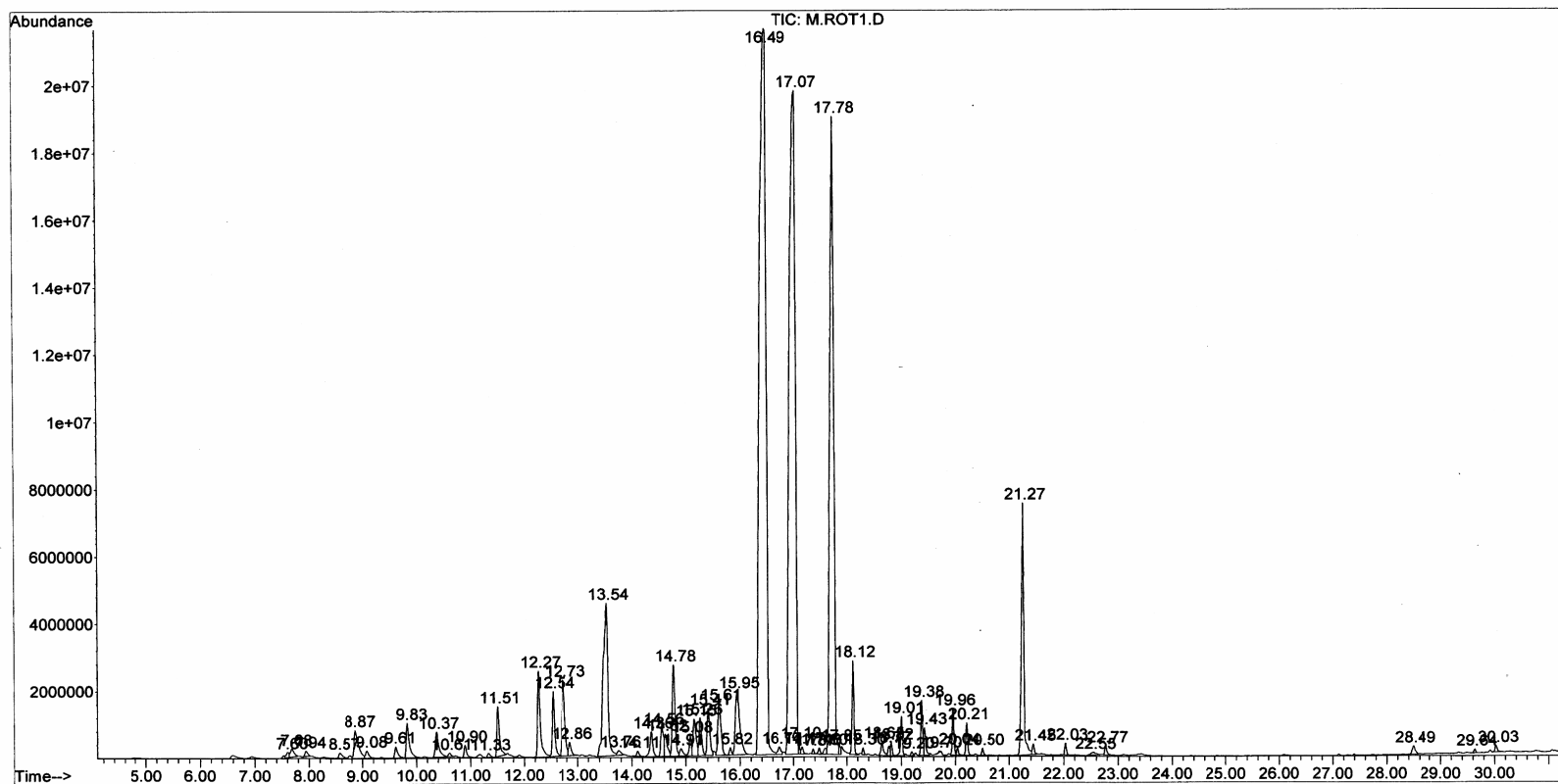


Figure 2.4. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Chlef obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

2.2.2. Caractérisation des huiles essentielles des deux espèces de menthe

2.2.2.1. Caractéristiques organoleptiques et propriétés physico chimiques

Les caractéristiques organoleptiques et les propriétés physico chimiques des huiles essentielles des deux espèces de menthe sont regroupées dans les tableaux 2.8 et 2.9.

Tableau 2.8. Caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles de menthe

Caractéristiques	<i>Mentha pulegium</i>	<i>Mentha rotundifolia</i>
Couleur	Jaune	Jaune foncé
Aspect	Liquide	Liquide
Odeur	Propre à la matière	Propre à la matière

Du point de vue organoleptique, nous avons constaté que tous les échantillons restituent l'odeur caractéristique de la plante dont ils sont extraits.

Tableau 2.9. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles de menthes

Caractéristiques	<i>M.pulegium</i>	<i>M. rotundifolia</i>	AFNOR [65]
d _{20°C}	0.932 - 0.934	0.938 - 0.942	0.930-0.944
I _A	1.23 - 1.68	1.85 - 2.02	/
I _R	1.485 - 1.501	1.503 - 1.514	1.480-1.490
Miscibilité à l'éthanol	à 70% : 2.5 - 3V	à 70%: 2.5 - 3V	à 70% : 3V

L'examen des résultats obtenus montre que, de manière générale, les caractéristiques physico-chimiques de nos huiles sont assez proches des valeurs de référence.

2.2.2.2. Hydrosolubilité et Volatilité des huiles essentielles de *Mentha pulegium* et *Mentha rotundifolia*.

L'hydrosolubilité S et la volatilité V sont deux propriétés physico-chimiques des huiles essentielles qui méritent une attention particulière, lors de la mise en œuvre de l'entraînement à la vapeur d'eau. Ces deux propriétés interviennent au cours de la séparation et de la récupération de l'huile des eaux de distillation.

Comme la plupart des propriétés physico-chimiques, l'hydrosolubilité et la volatilité des huiles essentielles sont plus au moins affectées par la température. Il est important de connaître l'évolution de ces deux propriétés en fonction de la température afin de maîtriser la température du distillat.

2.2.2.2.1. Evolution de l'Hydrosolubilité des huiles essentielles de menthe en fonction de la température

L'hydrosolubilité des huiles essentielles désigne aussi bien la solubilité colloïdale de l'huile que la solubilité moléculaire de ses constituants. Généralement, l'augmentation de la température provoque une diminution de la solubilité colloïdale, par contre elle favorise la solubilité moléculaire.

La compétition entre ces deux types de solubilité est à l'origine de trois cas de comportements des huiles essentielles dans l'eau en fonction de la température [71-73]:

- L'hydrosolubilité demeure constante dans un intervalle assez large de température (cas de l'huile essentielle de *Foeniculum officinale*);
- L'hydrosolubilité passe par une valeur minimale lorsque la température augmente (cas de la lavande) ;
- L'hydrosolubilité passe par une valeur maximale lorsque la température augmente (cas de la cannelle).

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

L'Hydrosolubilité de nos huiles est déterminée en adoptant le protocole expérimental proposé par Gueorguiev [73]. Dans une ampoule à décanter sont introduites l'huile et l'eau distillée dans le rapport volumique 1:25. Après agitation rigoureuse, l'ampoule est placée dans un bain-marie à une température fixe pendant deux heures, les deux phases sont ensuite séparées par décantation. L'huile essentielle solubilisée dans la phase aqueuse est récupérée par extractions successives à l'éther de pétrole. La masse d'huile essentielle solubilisée est rapportée ensuite à 100 ml d'eau.

Les mesures de concentration d'huile solubilisée dans l'eau sont effectuées respectivement à 10°, 20°, 30°, 40° et 50°C. Les essais sont répétés trois fois pour chaque température. Les valeurs moyennes d'hydrosolubilité S des deux espèces de menthe sont présentées sur la figure 2.5

Tableau 2.11. Variation de l'Hydrosolubilité S des huiles essentielles de *Mentha pulegium* et de *Mentha rotundifolia*

Espèce	Température (°C)	10	20	30	40	50
<i>M. pulegium</i>	S ₁ (mg/100ml d'eau)	271	238	243	249	254
<i>M. rotundifolia</i>	S ₂ (mg/100 ml d'eau)	261	240	243	251	256

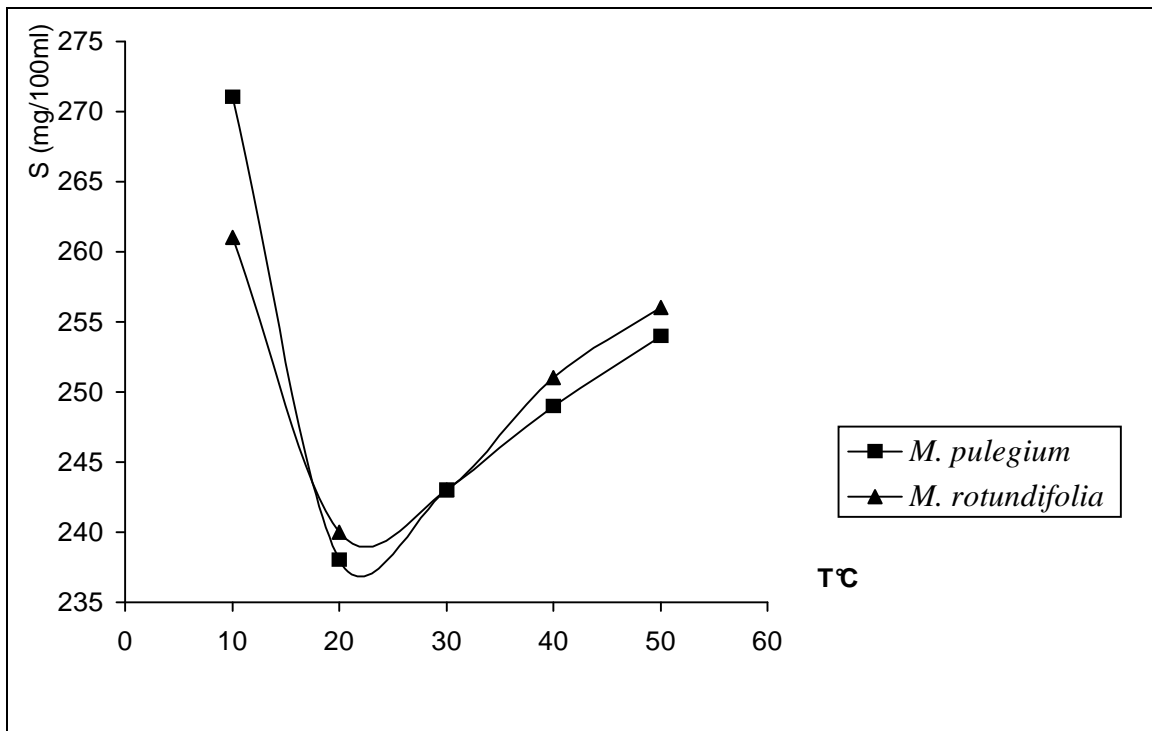


Figure 2.5: Variation de l'hydrosolubilité de l'huile essentielle de *M. pulegium* et de *M. rotundifolia* en fonction de la température

L'hydrosolubilité de nos huiles diminue dans l'intervalle de température de 10° - 22°C et augmente dans l'intervalle de 22°C-50°C. Notre huile présente une valeur minimale d'hydrosolubilité correspondant à une température de 22°C. Au-delà de cette température, les micelles sont détruites et l'hydrosolubilité résulte de la seule solubilité moléculaire de ses constituants qui augmente avec la température.

Le traitement mathématique de ces résultats a permis d'établir des équations exprimant la variation de l'hydrosolubilité S en fonction de la température T. Les équations (Eq.3 et Eq.4) semblent représenter correctement cette variation.

Pour l'huile essentielle de *Mentha pulegium*, l'équation s'écrit :

$$S_1 = 1044.7 e^{-0.32X} + 0.6 X + 225.1 \quad (\text{Eq.3})$$

Pour l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* l'équation s'écrit :

$$S_2 = 306.4 e^{-0.23X} + 0.7X + 223.7 \quad (\text{Eq.4})$$

Les expressions (3) et (4) sont les équations exponentielles représentées sur la figure 2.5, donnant un minimum de solubilité à 22°C. Les branches de gauche traduisent la diminution de la solubilité colloïdale de l'huile, alors que celles de droite décrivent l'augmentation de la solubilité moléculaire de l'ensemble des constituants de l'huile.

La valeur minimale de l'hydrosolubilité observée laisse espérer une diminution des pertes en huile solubilisée dans les eaux de distillation, si au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, la température du distillat soit maintenue à 22°C.

2.2.2.2.2. Evaporation des huiles essentielles de menthe en fonction de la température

L'évaporation des huiles essentielles augmente avec la température et dépend également de la durée de son action, de la surface d'évaporation et enfin de la composition chimique de ces huiles. Elle est appréciée par un critère de volatilité V exprimant la masse d'huile, en grammes, évaporée en une heure par unité de surface. Selon la valeur de leur évaporation à 20°C, les huiles essentielles sont réparties en quatre catégories [74]:

- Huiles très volatiles : $V \geq 30 \text{ g/h.m}^2$
- Huiles de volatilité moyenne: $V = 10 - 30 \text{ g/h.m}^2$
- Huiles peu volatiles : $V = 5 - 10 \text{ g/h.m}^2$
- Huiles non volatiles : $V < 5 \text{ g/h.m}^2$

L'évaporation des huiles essentielles des deux espèces de menthe est déterminée respectivement à 10°, 20°, 30°, 40° et 50°C en utilisant le protocole expérimental proposé par E. Gueorguiev [74].

Un gramme d'huile est introduit dans un cristalliseur de forme cylindrique de 3,5cm de diamètre et 3cm de hauteur, muni d'un couvercle rodé. Le cristalliseur contenant l'huile sans son couvercle est placée dans un bain-marie à une température fixe, pendant deux heures, la masse d'huile évaporée est déterminée par pesée et rapportée à l'unité de temps et de surface. Trois essais répétitifs ont été effectués pour chacune de ces valeurs de température, les résultats expérimentaux sont rapportés dans le tableau 2.12 et représentés par la figure 2.6.

Tableau 2.12. Evaporation des huiles essentielles de *M. pulegium* et de *M. rotundifolia* en fonction de la température.

Espèce	T (°C)	10	20	30	40	50
<i>M. pulegium</i>	$V_1 \text{ (g/h.m}^2\text{)}$	15,1	19,5	107,0	209,8	298,8
<i>M. rotundifolia</i>	$V_2 \text{ (g/h.m}^2\text{)}$	16,9	22,6	105,3	210,2	295,9

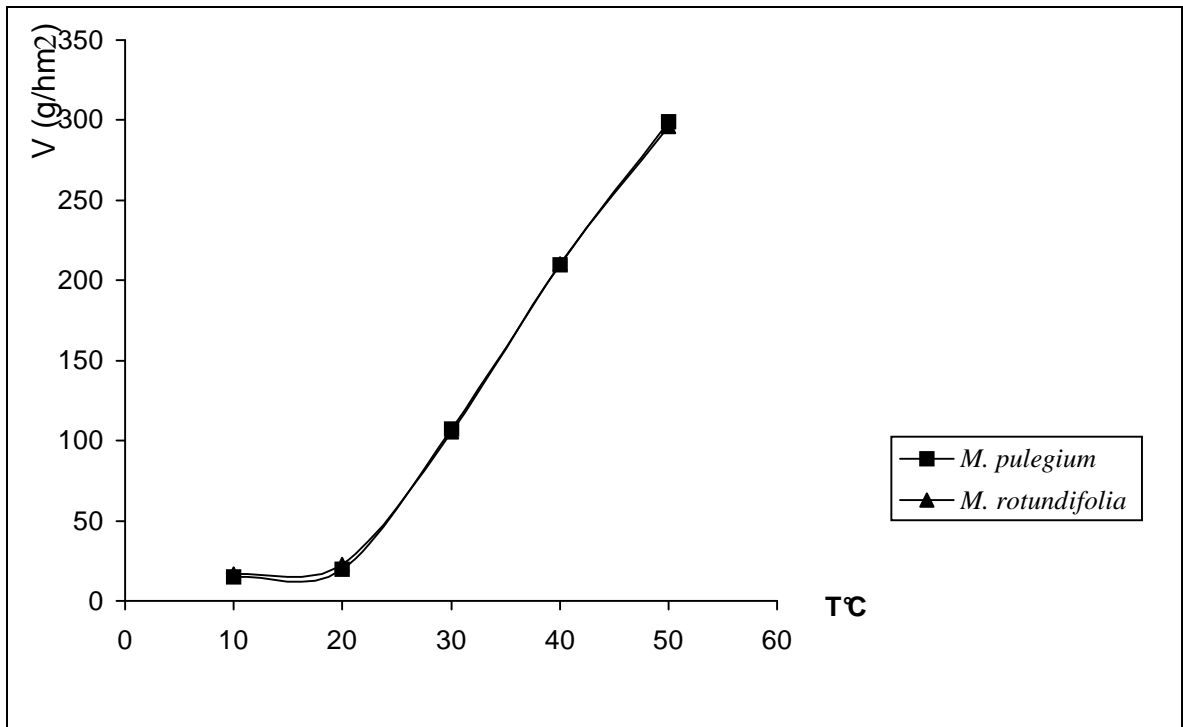


Figure 2.6. Evaporation des huiles essentielles de *M. pulegium* et de *M. rotundifolia* en fonction de la température.

Les résultats obtenus montrent que les deux courbes exprimant la volatilité des huiles essentielles des deux espèces de menthe sont superposées. La valeur de la volatilité de nos huiles estimée à 20°C permet de les classer parmi celles de volatilité moyenne. D'autre part, nous constatons que la valeur de l'évaporation augmente très rapidement dans l'intervalle de température de 30° - 50°C et vérifie l'équation suivante :

$$V = 0.1301T^2 - 0.3496T - 2.464 \quad (\text{Eq.5})$$

Les variations de l'hydrosolubilité et de la volatilité de nos huiles observées dans l'intervalle de température étudié laissent prévoir une influence importante de la température du distillat sur le rendement en huiles lors de l'entraînement à la vapeur d'eau. Les valeurs minimales de la solubilité et de l'évaporation observées à la température fixée nous ont permis de fixer celle du distillat à 20°C afin de minimiser les pertes des huiles essentielles.

2.2.3. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'huile essentielle de menthe

2.2.3.1. Influence de la durée d'extraction

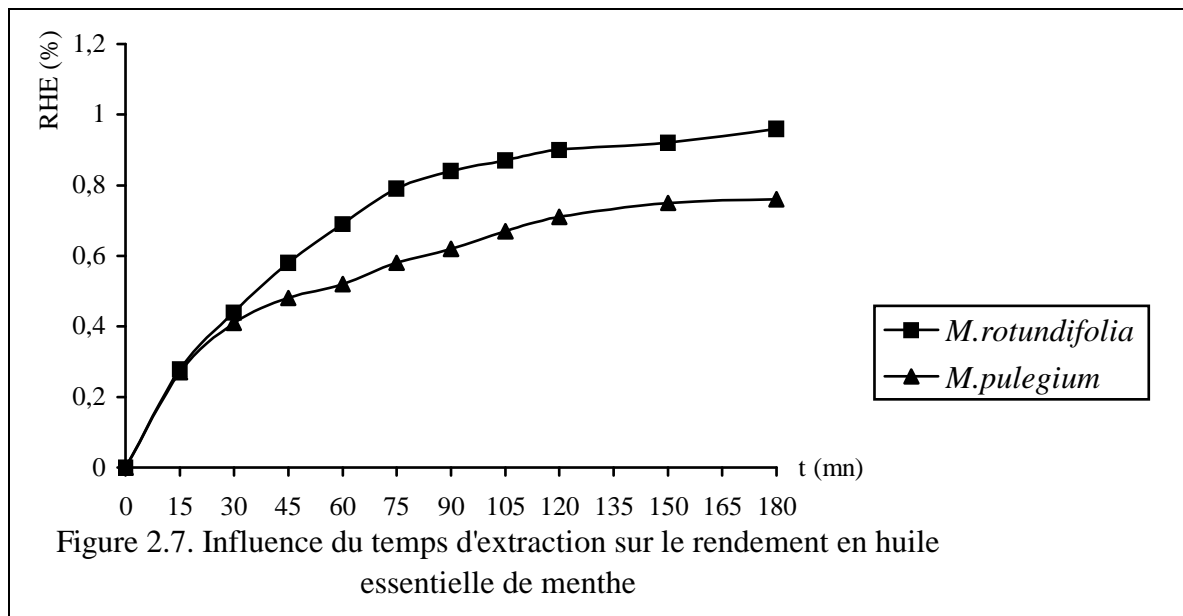
Théoriquement, la durée d'extraction est le temps nécessaire à la récupération totale de l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Mais en pratique, l'extraction est arrêtée au moment où l'on n'observe plus de gouttes d'huile essentielle dans le receveur du distillat. Cet instant correspond à la fin réelle du processus. L'extraction peut être arrêtée,

pour des raisons économiques, avant la fin réelle du processus si la qualité de l'huile extraite après un certain temps n'est pas conforme aux normes internationales ou lorsque sa valeur est inférieure au coût de fonctionnement de l'installation.

2.2.3.1.1. Influence de la durée d'extraction sur le rendement en huile essentielle

Le rendement en huile essentielle obtenu par entraînement à la vapeur d'eau est de 0.7-0.8% pour *M. pulegium* et 0.9-1.1% pour *M. rotundifolia*. Le rendement des huiles essentielles varie d'une espèce à une autre. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Baser et coll. [3] pour la menthe de Turquie (*M. rotundifolia*: 0.7%; *M. pulegium*: 0.3-1.3%).

Les courbes de distillation, illustrées par la figure 2.7, montrent que la durée d'extraction est relativement courte et la fin réelle du processus intervient au terme de deux heures d'extraction. Le rendement augmente durant les trente premières minutes où plus de 55% de l'huile sont extraites, son évolution devient plus lente par la suite [75].



L'interprétation de l'allure des courbes de distillation nous amène à faire référence aussi bien à la localisation des structures sécrétrices des huiles qu'au mécanisme d'entraînement à la vapeur d'eau. La courbe ascendante durant la première demi heure concerne l'extraction de l'huile superficielle, située à la surface de la matière végétale. La deuxième partie, au-delà de trente minutes, correspondrait à la récupération de l'huile emmagasinée dans les sites internes. L'allure des courbes suggère que le processus d'extraction est régi par au moins deux lois physiques. Nous essayerons d'apporter des explications à ces hypothèses lors de l'étude des phénomènes de transfert.

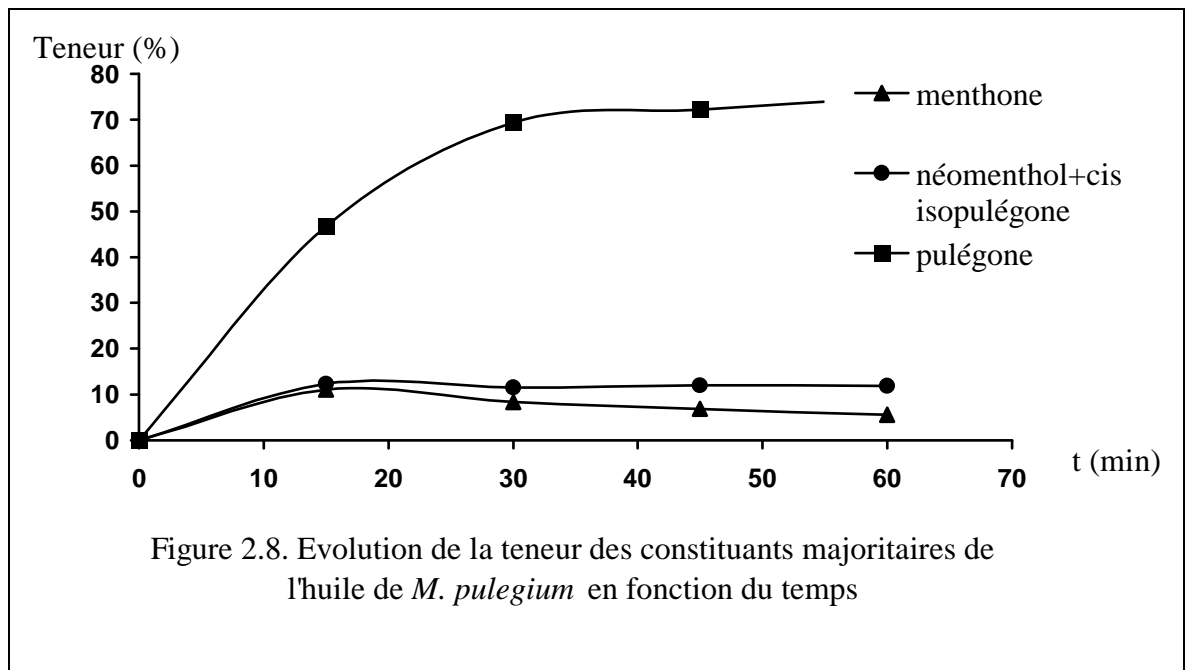
2.2.3.1.2. Influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle

L'étude analytique a mis en évidence la composition fort complexe des huiles essentielles de *M. pulegium* et de *M. rotundifolia*.

2.2.3.1.2.1. Evolution de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de *M. pulegium* en fonction du temps

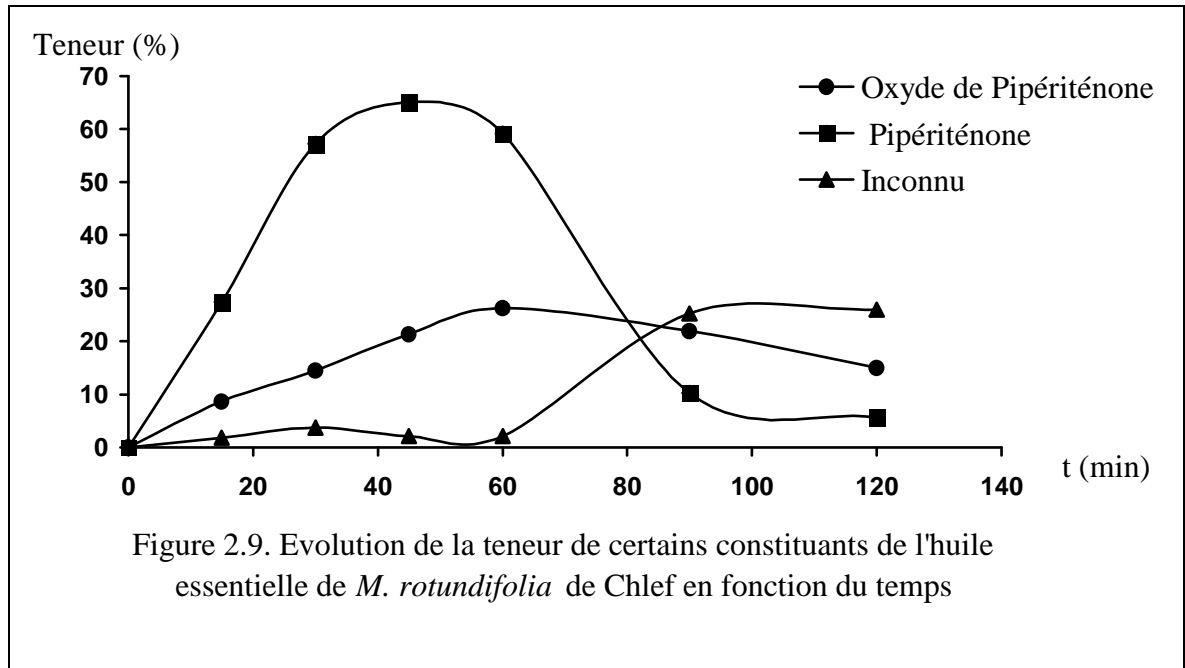
L'analyse par CPG des fractions d'huiles, recueillies toutes les quinze minutes, au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, permet de suivre l'évolution de la teneur des composés identifiés de ces huiles en fonction du temps. Les chromatogrammes des différentes fractions sont présentés en annexe 1 (figures 2.8-a. – 2.8-f).

Nous remarquons que dans les fractions d'huiles de *M. pulegium* (figure 2.8) récupérées pendant le premier quart d'heure, la teneur en hydrocarbures est faible, les cétones et les alcools sont prédominants. La teneur en menthone, cis-isopulégone et néomenthol est maximale dans la fraction recueillie à quinze minutes. Par contre la pulégone n'atteint sa teneur maximale que dans la fraction récupérée après une heure d'extraction. L'augmentation rapide de la teneur de ces constituants durant les premières minutes du processus correspondrait probablement à l'extraction de l'huile essentielle située à la surface du végétal.



2.2.3.1.2.2. Evolution de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* en fonction du temps.

Les variations en fonction du temps de la teneur relative de quelques constituants majoritaires de l'huile de *M. rotundifolia* de Chlef à savoir la pipériténone, l'oxyde de pipériténone et le composé inconnu sont représentées respectivement par la figure 2.9.



L'examen de la figure 2.9 montre d'une part une évolution rapide des principaux constituants considérés, et d'autre part que ceux-ci sont récupérés dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition.

Lors de l'extraction, la pipériténone est récupérée en majorité pendant les quarante premières minutes du processus suivi de l'oxyde de pipériténone qui atteint son maximum au terme d'une heure. Nous constatons qu'après une heure d'extraction, la teneur de l'oxyde de pipériténone diminue rapidement alors que celle du composé inconnu augmente. Ce nouveau composé inconnu pourrait être le produit de dégradation de l'oxyde de pipériténone. Les figures (2.10-a – 2.10-e) représentent la cinétique de dégradation de l'oxyde de pipériténone, constituant majoritaire de *M. rotundifolia* provenant de la région de Rouina (W. Ain Defla), nous y reviendrons plus loin.

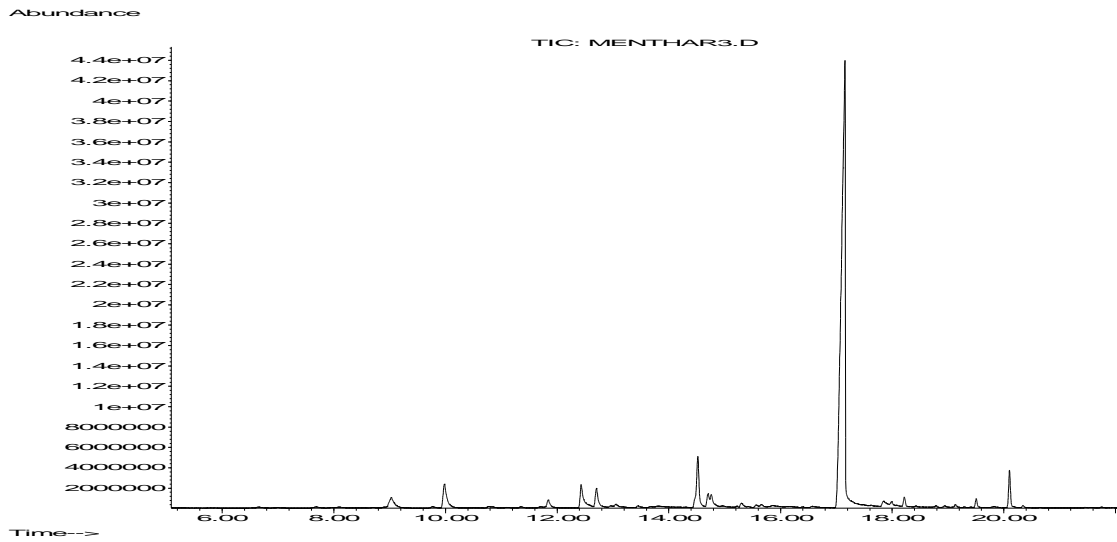


Figure 2.10-a. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à t = 30mn

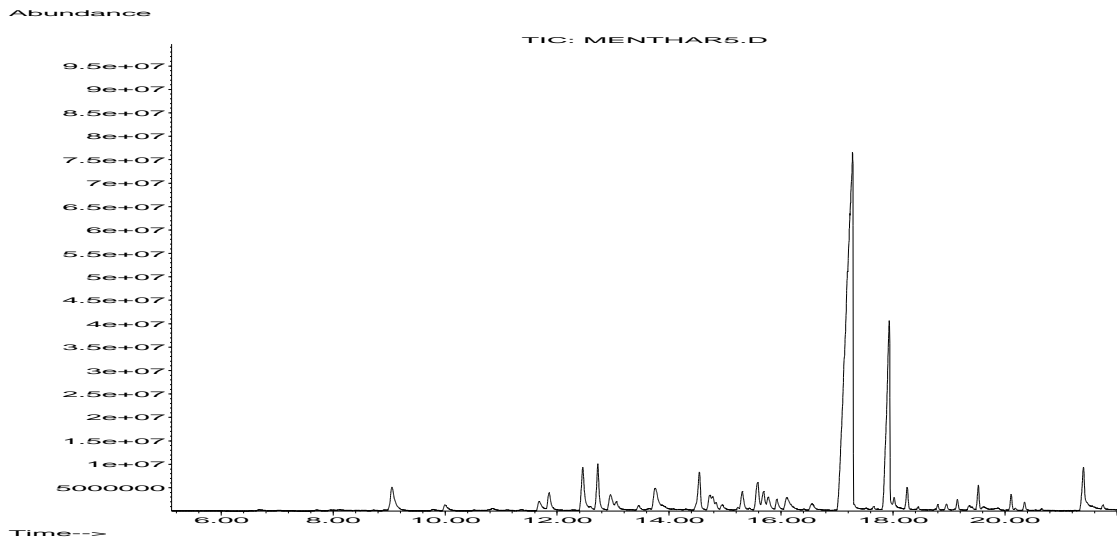


Figure 2.10-b. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à t = 45mn

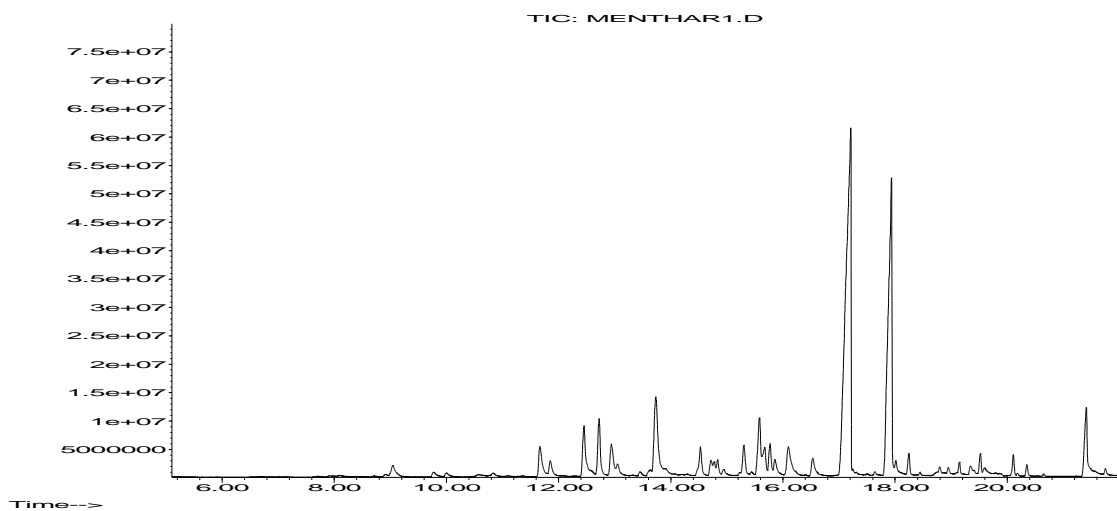


Figure 2.10-c: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à t = 1h

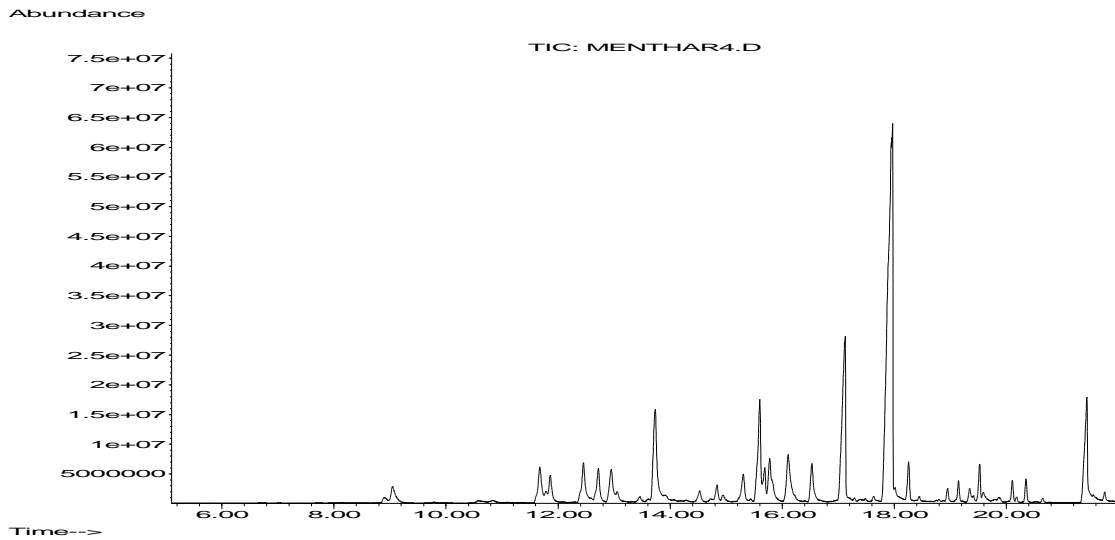


Figure 2.10-d: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t_r = 1h30$

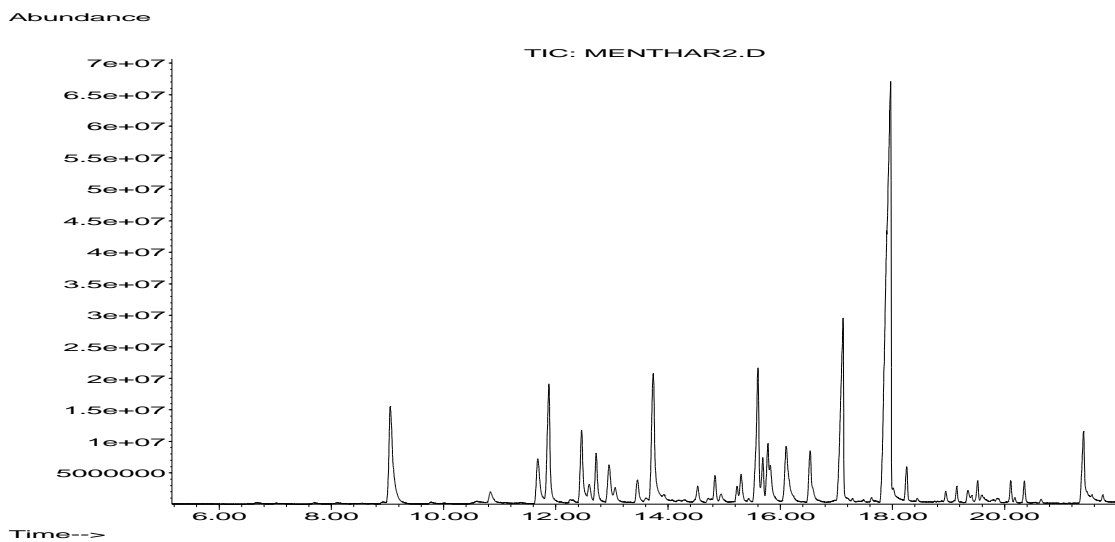


Figure 2.10-e: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t = 2h$

Les résultats de cette étude présentent un intérêt pratique. En effet, cette manière de mener l'extraction offre la possibilité d'obtenir une huile essentielle de différentes qualités, particulièrement enrichie en certains constituants.

2.2.4. Optimisation des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau

2.2.4.1. Etude paramétrique :

Nous présentons ici les résultats obtenus concernant les trois paramètres étudiés [76-77]. Les essais sont effectués avec des lots de *M. rotundifolia*. La durée d'extraction et la température du distillat sont fixées respectivement à deux heures et 20°C.

2.2.4.1.1. Influence de la pression de la vapeur d'eau :

En utilisant 200gr de matière végétale, plusieurs essais sont effectués en faisant varier la pression de 1 à 2 bars. Les résultats présentés au tableau 2.10 montrent que le rendement

maximal est obtenu pour une pression de 1.2 bar. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la pression de la vapeur d'eau provoque une diminution appréciable du rendement R_{HE} , liée probablement à la création de chemins préférentiels pour la vapeur d'eau.

Tableau 2.10. Influence de la pression de la vapeur d'eau dans les conditions opératoires suivantes: $t_{ext} = 2h$; $N = 1$, $T_{distillat} = 20^{\circ}C$

P (bar)	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
R_{HE} (%)	0.75	0.80	0.65	0.60	0.50	0.45

2.2.4.1.2. Influence de la masse de matière végétale :

En fixant P et T à leurs valeurs optimales, des essais sont effectués en utilisant des quantités variables de 200-2000 gr de matière végétale. Cette dernière valeur correspond à un tassement maximal ; les résultats sont présentés dans le tableau 2.12.

Tableau 2.12. Influence de la masse de matière végétale à $P = 1.2$ bar ; $T_{distillat} = 20^{\circ}C$; $t_{ext} = 2h$; $N=1$

Masse (gr)	200	300	400	500	600	700	800
R_{HE} (%)	1.20	1.31	1.46	1.38	1.12	0.91	0.60

On constate une variation importante du R_{HE} en fonction de la masse de la matière végétale traitée, qu'on attribue au degré de tassement de la plante (hauteur du lit formé). Un tassement non approprié, insuffisant ou excessif, oblige la vapeur à emprunter des chemins préférentiels et, le flux de vapeur ne traverse qu'une partie de la matière végétale soumise à l'entraînement. Le rendement maximal est obtenu pour 360gr, correspondant à 11kg de plante par m^3 de la cucurbite.

2.2.4.1.3. Influence du nombre N_p de répartiteurs:

En fixant P et M à leurs valeurs optimales, nous avons réparti la matière végétale à l'intérieur de la cucurbite respectivement sur un, deux et trois répartiteurs.

Les résultats réunis dans le tableau 2.13 montrent que le rendement s'est légèrement amélioré par l'insertion de répartiteurs. Ceci est dû, à notre avis, au meilleur contact plante-vapeur et à la destruction des chemins préférentiels empruntés par cette dernière et sa libre circulation à travers la matière végétale.

Tableau 2.13. Influence du nombre de répartiteurs N_p à $P = 1.2$ bar.

Nombre de répartiteurs (N_p)	1	2	3
R_{HE} (%)	1.57	1.65	1.68

Les résultats réunis dans le tableau 2.13 montrent que le rendement s'est légèrement

amélioré par l'insertion de répartiteurs. Ceci est dû, à notre avis, au meilleur contact plante-vapeur et à la destruction des chemins préférentiels empruntés par cette dernière et sa libre circulation à travers la matière végétale. Au vu de ces résultats, les valeurs optimales des paramètres étudiés se résument comme suit:

Pression de vapeur: 1.2 bar; Masse de matière végétale: 360gr; Nombre de répartiteurs: 3.

Rappelons que cette méthode ne permet d'évaluer que l'effet individuel de chacun des paramètres sur le rendement sans tenir compte de leurs interactions, d'où la nécessité d'une étude par les plans d'expériences.

2.2.4.2. Etude par planification des expériences

Les essais programmés par le plan d'expériences factoriel 2^4 ont été menés sur des lots des deux espèces de menthe. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.14.

Tableau 2.14. Rendements en huile essentielle obtenus pour les essais programmés par le plan factoriel 2^4 .

N° d'essai	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ₁	Y ₂
1	-	-	-	-	0,81	0.25
2	-	-	-	+	0,55	0.40
3	-	-	+	-	0,60	0.30
4	-	-	+	+	0,85	0.24
5	-	+	-	-	0,45	0.65
6	-	+	-	+	0,73	0.20
7	-	+	+	-	0,55	0.85
8	-	+	+	+	0,41	0.45
9	+	-	-	-	0,22	0.16
10	+	-	-	+	0,10	0.43
11	+	-	+	-	0,13	0.13
12	+	-	+	+	0,05	0.41
13	+	+	-	-	0,24	0.21
14	+	+	-	+	0,11	0.34
15	+	+	+	-	0,25	0.17
16	+	+	+	+	0,06	0.37

Y₁ : rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia*

Y₂ : rendement en huiles essentielles de *Mentha pulegium*

Tableau 2.15. Valeurs des effets et conclusion de test.

Facteurs	Effets		Conclusions	
	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂
X ₁	-0,299	-0,132	S	S
X ₂	-0,031	0,005	S	NS
X ₃	-0,018	-0,011	S	NS
X ₄	-0,024	0,14	S	S
X ₁ X ₄	-0,041	-0,031	S	S
X ₁ X ₃	-0,003	0,005	NS	NS
X ₁ X ₂	0,052	-0,0112	S	NS
X ₃ X ₄	0,004	-0,0075	NS	NS
X ₂ X ₄	0,001	0,0112	NS	NS
X ₂ X ₃	-0,012	-0,0425	NS	S
X ₁ X ₂ X ₃	0,026	0,048	S	S
X ₁ X ₂ X ₄	-0,016	-0,035	S	S
X ₂ X ₃ X ₄	-0,063	-0,0312	S	S
X ₁ X ₃ X ₄	-0,006	0,013	NS	NS
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	0,051	0,04	S	S
B ₀	0,380	0,34625		
S(b)	S(b) = ±0,0044	± 0,0103		

Il est également intéressant de connaître la variance des coefficients $S(b)^2$. On peut alors écrire les modèles conduisant aux réponses Y₁, Y₂. Un exemple de calcul de la signification des effets est donné en Annexe 2.

- Rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* :

$$Y_1 = 0,380 - 0,299X_1 - 0,031 X_2 - 0,018X_3 - 0,024 X_4 - 0,041X_1X_4 + 0,052 X_1X_2 + 0,026 X_1X_2X_3 - 0,016X_1X_2X_4 - 0,063X_2X_3X_4 + 0,051X_1X_2X_3X_4 \quad (\text{Eq. 6})$$

Variance des coefficients $S(b) = \pm 0,0044$

- Rendement en huiles essentielles de *Mentha pulegium* :

$$Y_2 = 0,346 - 0,132X_1 + 0,14X_4 - 0,031X_1X_4 - 0,042X_2X_3 + 0,048X_1X_2X_3 - 0,035X_1X_2X_4 - 0,031 X_2X_3X_4 + 0,040 X_1X_2X_3X_4 \quad (\text{Eq. 7})$$

Variance des coefficients $S(b) = \pm 0,0103$

2.2.4.2.1. Effets principaux et effets d'interaction :

A partir de l'analyse des effets principaux par rapport à l'erreur expérimentale (tableau 2.15), nous pouvons faire ressortir quelques points importants :

* *La masse de la matière végétale M :*

Elle a un effet négatif (- 0,132) sur le rendement en huiles essentielles de *M. pulegium* ainsi que sur celui de *M. rotundifolia* (- 0,299).

* *La pression de la vapeur d'eau P :*

Elle a un effet positif faible (0,005) sur le rendement en huiles essentielles de *M. pulegium* et un effet négatif sur celui de *M. rotundifolia* (- 0,031).

* *La température d'extraction T :*

Elle a un effet négatif (-0,011) sur le rendement en huiles essentielles de *M. pulegium* ainsi que sur celui de *M. rotundifolia* (- 0,018).

* *Le nombre de répartiteurs N_P :*

Il a un effet positif (0,14) sur le rendement en huiles essentielles de *M. pulegium* et un effet négatif faible (- 0,025) sur celui des huiles essentielles de *M. rotundifolia*.

La contribution des effets principaux et des effets d'interaction sur le rendement en huiles essentielles des deux plantes peut être représentée à l'aide des diagrammes d'interactions entre deux facteurs pris séparément (figure 2.12).

Dans chaque cadran, est rapportée la moyenne des résultats obtenus pour les deux facteurs considérés à chaque combinaison de niveaux possibles (+, +) ; (+, -) ; (-, +) et (-, -).

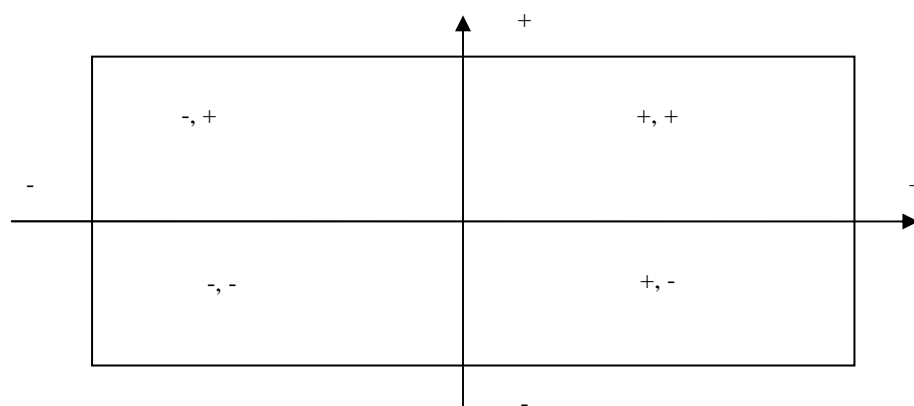


Figure 2.12 : Diagramme d'interaction entre deux facteurs pris séparément.

2.2.4.2.2. Influence des effets principaux et d'interactions du premier ordre des facteurs M, P, T et N_P sur le rendement en huiles essentielles de menthe

Nous avons développé le cas du rendement en huiles essentielles de *M. pulegium*.

L'interaction PT ne va pas dans le même sens que les effets principaux qui leurs sont associés :

MP = -0,011	M = -0,132	P = 0,005
MT = 0,005	M = -0,132	T = -0,011
MN _P = -0,031	M = -0,132	N _P = 0,14
PT = -0,042	P = 0,005	T = -0,011
PN _P = -0,011	P = 0,005	N _P = 0,14
TN _P = -0,007	T = -0,011	N _P = 0,14

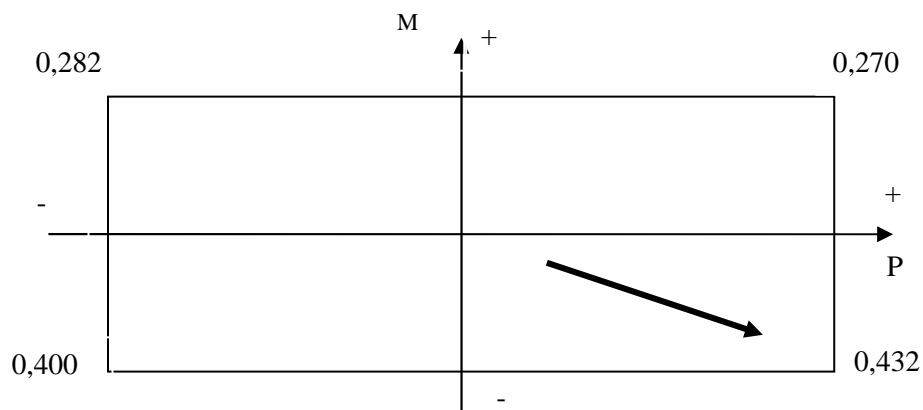


Figure 2.12-a : Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale M et de la pression de la vapeur d'eau P

- Exemple de calcul de l'interaction correspondant à la combinaison M (+).P (+)=0,270.

A partir du tableau 2.14, nous avons pour la combinaison M (+).P (+), les valeurs Y du rendement en huiles essentielles de *Mentha pulegium* qui sont :

N° d'essai	M (+)	P (+)	% Y
13	1500	1,6	0,20
14	1500	1,6	0,34
15	1500	1,6	0,17
16	1500	1,6	0,37

Ce qui donne la valeur de l'interaction correspondant à la combinaison

$$M(+).P(+) = \frac{\sum \%Y}{4} = \frac{1,08}{4} = 0,270$$

L'interaction de la masse de la matière végétale et la pression de la vapeur d'eau

($MP = -0,011$) va dans le même sens que chacun des deux facteurs ($M = - 0,132$; $P = 0,005$). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure 2.12-a) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). P (+) : 0,432.

Les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,270 et (+, -) : 0,282 étant pratiquement identiques, ainsi que les niveaux (-, -) : 0,400 et (-, +) : 0,432, on peut dire que le facteur dominant est la masse de la matière végétale (M).

Quel que soit le niveau du facteur P, une diminution du facteur M entraîne une augmentation du rendement en huiles essentielles (passant de 0,282 % à 0,432 % au niveau inférieur de P et de 0,270 % à 0,432% au niveau supérieur de P).

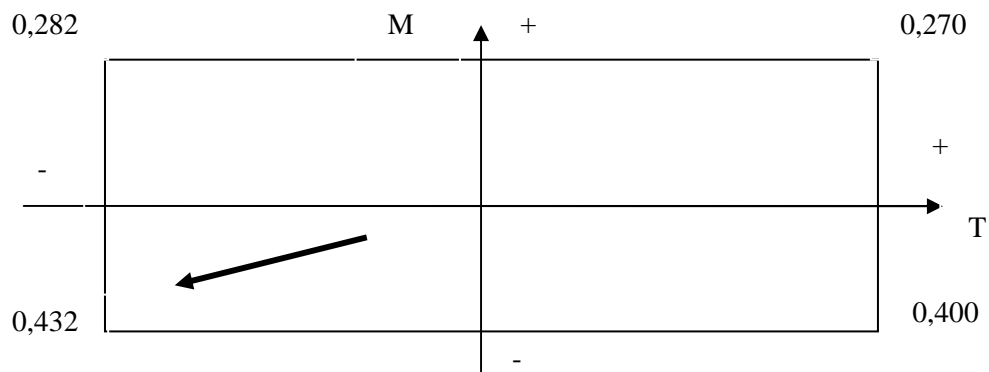


Figure 2.12-b: Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale et de la température d'extraction

L'interaction de la masse de la matière végétale et la température d'extraction ($MT = 0,005$) va dans le même sens que les effets principaux de chacun des deux facteurs ($M = - 0,132$; $T = -0,011$). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure 2.12-b) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). T (-) : 0,432.

De même, on constate que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,270 et (+, -) : 0,282 sont pratiquement égales, ainsi que celles des niveaux (-, -) : 0,432 et (-, +) : 0,44. Ceci signifie que la masse de la matière végétale est le facteur dominant. Pour un même niveau de T, une diminution du facteur entraîne une augmentation du rendement d'huile.

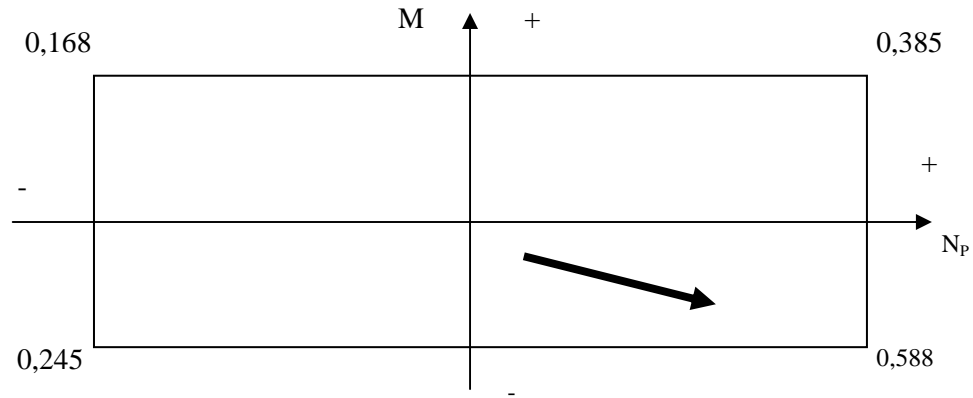


Figure 2.12-c. Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale et de nombre de répartiteurs

L'interaction de la masse de la matière végétale et du nombre de répartiteurs

($MN_p = -0,031$) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ($M = -0,132$; $N_p = 0,14$). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure 2.12-c) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). N_p (+) : 0,588.

De même, on constate que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,385 et (-, +) : 0,588 sont pratiquement égales, ainsi que celles des (-, -) : 0,245 et (-, +) : 0,168, on peut dire que le facteur N_p apparaît comme le facteur dominant.

Il ressort pour cette interaction MN_p que pour un même niveau du facteur M, une augmentation du facteur N_p entraîne une amélioration de la quantité des huiles essentielles.

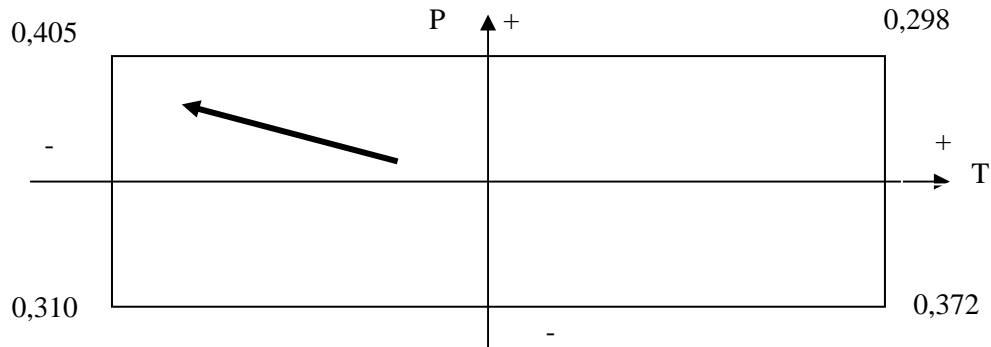


Figure 2.12-d : Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau P et de la température d'extraction T

L'interaction de la pression de la vapeur d'eau et de la température d'extraction

($PT = -0,042$) ne va pas dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ($P = 0,005$; $T = -0,011$). Ceci se traduit par une moyenne supérieure pour la combinaison P (+). T (-) : 0,405.

Etant donné que les valeurs moyennes au niveau (+, +) : 0,298 et (-, +) : 0,372 sont pratiquement identiques, on peut dire que le facteur dominant dans ce cas est la température d'extraction T.

Pour le niveau supérieur du facteur P, une diminution du facteur T entraîne une amélioration du rendement passant de 0,298 % à 0,405 %.

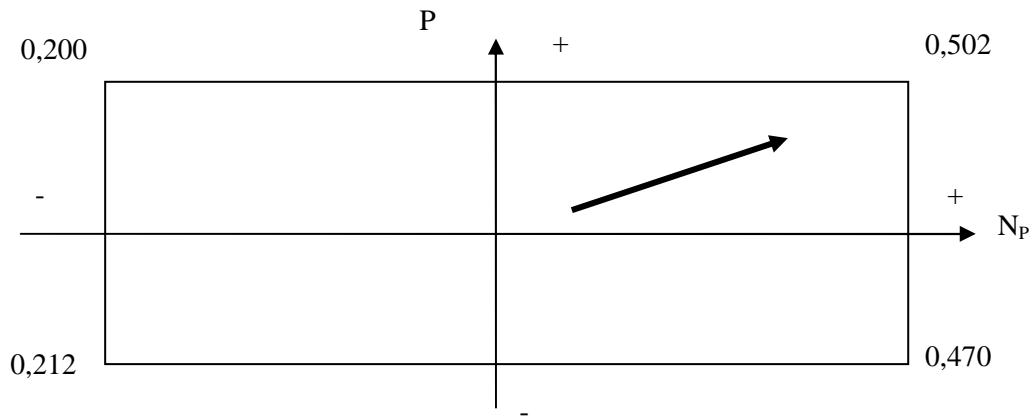


Figure 2.12-e: Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau et le nombre de répartiteurs

L'interaction de la pression de la vapeur d'eau et du nombre de plateaux ($PN_P = 0,011$) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ($P = 0,005$; $N_P = 0,140$). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure 2.12-e) par une moyenne supérieure pour la combinaison P (-), N_P (+) : 0,502

On remarque que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,57 et (-, +) : 0,470 sont sensiblement égales. Il en est de même pour les moyennes aux niveaux (+, -) : 0,200 et (-, -) : 0,212. Ceci nous amène à conclure donc que le nombre de répartiteurs N_P est le facteur dominant. Pour un même niveau du facteur (P), une augmentation du facteur N_P , améliore le rendement en huiles essentielles.

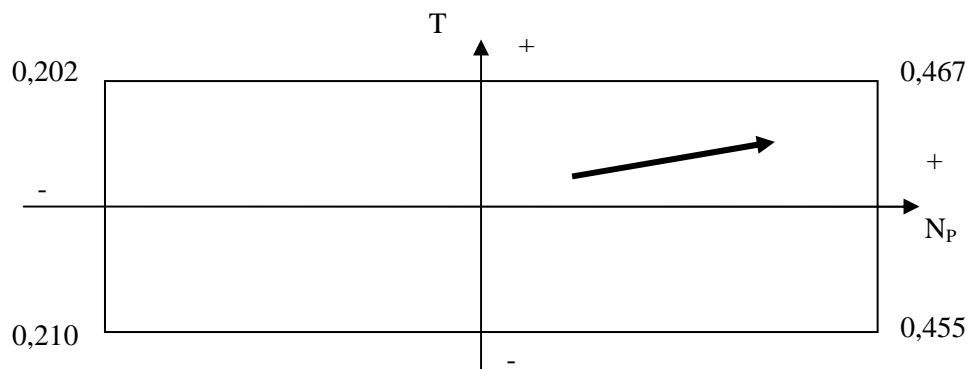


Figure 2.12-f : Diagramme d'interaction de la température d'extraction et du nombre de répartiteurs

L'interaction de la température d'extraction (T) et du nombre de répartiteurs (N_P), ($TN_P = -0,007$) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ($T = -0,011$; $N_P = 0,14$). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure 2.12-f) par une moyenne supérieure pour la combinaison T (+). N_P (+) : 0,467.

On remarque que les valeurs moyennes aux niveaux (-, -) : 0,210 et (+, -) : 0,202 sont pratiquement égales, il en est de même pour les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,467 et (-, +) : 0,455. Ceci nous amène à conclure donc que le nombre de répartiteurs N_P est le facteur dominant. Quel que soit le niveau du facteur T, une augmentation du facteur N_P , améliore le rendement en huiles essentielles.

Compte tenu de l'étude de l'influence des effets principaux et des effets d'interactions du premier ordre des facteurs M, P, T et N_P sur le rendement en huiles essentielles des deux espèces de menthe, on conclut que pour l'obtention d'une quantité élevée d'huile essentielle à partir des deux plantes, le choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et N_P se résume comme suit (tableau 2.16)

Tableau 2.16 : Choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et N_P

Niveaux des facteurs	M	P	T	N_P
R_{HE} de menthe (%)	-	-	-	+

L'interprétation des résultats du tableau 2.16 permet de tirer les conclusions suivantes :

- l'utilisation d'une hauteur de lit de matière végétale plus importante ne favorise pas l'entraînement de l'huile essentielle à cause de la mauvaise circulation de la vapeur d'eau à l'intérieur de l'autoclave qui renferme la plante.
- le fait d'augmenter la pression de la vapeur d'eau, les particules de la matière végétale s'approchent les unes des autres de façon à former une couche peu compacte traversée par la vapeur d'eau selon certains chemins ; ce qui réduit la surface de contact de cette dernière avec la matière végétale (agglutination de la charge végétale sous l'effet de la vapeur d'eau).
- l'utilisation d'une température plus importante à l'intérieur de l'autoclave présente d'une part, la dégradation de l'essence et la perte de composés volatils (cas de terpènes) et d'autre part favorise l'entraînement des composés lourds qui demandent des températures plus élevées (cas de phénols).
- la mauvaise répartition de la matière végétale à l'intérieur du distillateur ne favorise pas l'entraînement de l'huile essentielle, à cause de la circulation d'une partie de la vapeur d'eau sans contact avec la matière végétale.

2.2.4.2.2. Variation de la composition de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* en fonction des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau.

L'analyse, par CPG, des échantillons d'huile essentielle de *Mentha pulegium* récupérés lors des essais relatifs à la planification des expériences nous a permis d'observer et d'évaluer l'incidence des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau, sur la composition de l'huile essentielle obtenue. Les chromatogrammes des 16 extraits obtenus sont représentés en annexe C. Le tableau 2.17 réunit les diverses teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* observées pour l'ensemble des échantillons.

L'examen des résultats du tableau 2.17 permet de formuler les principales conclusions de cette étude:

- Le rendement est faible ($R_{HE} < 1$) pour tous les essais. Ceci est dû, à notre avis, à l'âge du matériel végétal car la récolte est effectuée au mois d'Avril et la plante est très jeune.
 - Les composés ayant des teneurs supérieures à 5% sont la pulégone > néomenthol + isopulégone > menthone.
 - Les teneurs en pulégone les plus élevées sont respectivement obtenues lors des essais N°12, 11 et 10 correspondant au niveau supérieur de la masse de matière végétale M (facteur dominant), au niveau inférieur de la pression de vapeur d'eau, au niveau inférieur de la température d'extraction et au niveau supérieur du nombre de plateaux. La teneur en pulégone, composé majoritaire de *Mentha pulegium*, est de 89.5%.
 - L'influence de la répartition du matériel végétal est significative sur le plan quantitatif ($R_{HE12} \gg R_{HE11}$). Par contre, sur le plan qualitatif la teneur en pulégone est identique $T_{12} = T_{11}$. Pour le même nombre de plateaux et à des températures d'extraction différentes, le rendement est identique ($R_{HE10} = R_{HE11}$) et la teneur en pulégone est légèrement inférieure $T_{10} < T_{12}$.
 - La composition de l'huile essentielle est fortement influencée par les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau. Les variations observées sont à attribuer notamment à la manière dont est assuré le contact intime entre matière végétale et vapeur d'eau. En répartissant la matière végétale sur plusieurs plateaux, le contact matière végétale - vapeur d'eau est amélioré et la vapeur traverse le lit de plante aisément et atteint tous les sites producteurs d'huiles essentielles. Les chemins préférentiels empruntés sont détruits par l'insertion des plateaux et le rendement est alors amélioré.
- Cependant, un compromis devrait être effectué entre la qualité et la quantité.

Tableau 2. 17. Incidence des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau sur la teneur relative de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha pulegium*.

N°d'essai	Menthone	Néomenthol + cis isopulégone	pulégone
1	5.85	8.54	76.93
2	5.06	6.87	80.8
3	6.87	8.20	75.2
4	4.89	7.24	79.0
5	4.83	7.27	78.9
6	4.78	6.83	78.0
7	5.98	6.06	79.7
8	10.87	9.02	72.0
9	4.68	7.41	81.0
10	2.83	3.97	88.2
11	2.35	5.01	89.3
12	2.09	3.89	89.5
13	2.88	5.04	85.5
14	3.74	4.90	85.8
15	2.95	5.37	86.7
16	3.64	4.83	83.6

2.2.4.2.3. Variation de la composition de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* en fonction des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Le tableau 2.18 réunit les diverses teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* observées pour l'ensemble des échantillons récupérés lors des essais relatifs à la planification des expériences. Les chromatogrammes des 16 extraits obtenus sont représentés en annexe D.

L'examen des résultats du tableau 2.18 montre que les teneurs relatives des constituants de l'huile varient dans un intervalle assez large selon les conditions opératoires de l'extraction. Le tableau 2.19 regroupe les constituants de *M. rotundifolia* ayant une teneur supérieure à 1%.

L'essai N°6, réalisé dans les conditions opératoires (M=200g, P=1,6 bar, T=100°C, Np=3), donne le meilleur rendement en pipériténone (51,7%).

Quant à l'essai N°8 réalisé dans les conditions opératoires (M=200g, P=1,6 bar, T=110°C, Np=3), il donne le meilleur rendement en oxyde de pipériténone (31,6%).

On conclut alors que la composition de l'huile essentielle est fortement influencée par les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Tableau 2. 18. Incidence des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau sur la teneur relative de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia*.

N°d'essai	Pipériténone	Oxyde de pipériténone	Inconnu
1	45.28	19.01	6.92
2	45.62	12.05	9.73
3	47.62	22.15	8.32
4	23.54	22.86	13.42
5	17.62	25.59	9.32
6	51.67	16.87	8.89
7	17.82	21.37	2.73
8	24.29	31.58	8.00
9	38.53	22.37	6.10
10	33.33	7.75	14.82
11	17.34	20.56	10.48
12	38.64	16.49	6.97
13	12.26	16.70	12.88
14	38.41	13.41	7.72
15	44.80	18.06	6.66
16	10.90	8.94	4.21

2.2.4.2.4. Influence de certains paramètres liés au procédé sur les teneurs des composés majoritaires de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* :

Pour étudier l'influence des conditions opératoires sur la teneur des constituants majoritaires de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*, la pipériténone et l'oxyde de pipériténone, nous avons utilisé la méthode du plan factoriel 2^4 citée précédemment. Le tableau 2.20 représente les valeurs des réponses Y_3 et Y_4 .

Y_3 : Teneur relative de la pipériténone (%).

Y_4 : Teneur relative de l'oxyde de pipériténone (%).

Tableau 2.20 : Valeurs des réponses de Y_3 et Y_4

Essai N°	Y_3 (%)	Y_4 (%)
1	45,280	19,013
2	45,845	12,056
3	47,625	22,155
4	23,541	22,864
5	17,628	25,593
6	51,679	16,876
7	23,453	23,095
8	45,625	20,155
9	38,543	22,357
10	33,330	7,752
11	35,948	13,925
12	38,649	16,490
13	12,266	16,708
14	38,414	13,414
15	44,880	18,065
16	18,562	26,730

Les différents effets principaux et les différents effets d'interactions calculés sont rassemblés dans le tableau 2.21. L'analyse de la variance nous a permis de déterminer si les valeurs trouvées sont significatives ou non.

Tableau 2.21 : Valeurs des effets et conclusion de test.

Facteurs	Effets		Conclusions	
	Y ₃	Y ₄	Y ₃	Y ₄
M	-2,517	-1,660	S	S
P	-3,515	1,501	S	NS
T	-0,293	1,857	NS	S
N _P	1,876	-1,536	S	NS
MN _P	-2,211	0,702	S	NS
MT	2,229	0,015	S	NS
MP	-0,527	0,297	NS	NS
TN _P	-5,067	2,660	S	S
PN _P	5,130	0,749	S	NS
PT	1,860	0,075	S	NS
MPT	-0,605	1,720	NS	S
MPN _P	-4,837	1,426	S	NS
PTN _P	-2,975	-0,443	S	NS
TN _P M	-0,501	0,980	NS	NS
MPTN _P	-4,571	-0,207	S	NS
B ₀	35,079	18,577		
S (b)	$S(b) = \pm 0,495$	$S(b) = \pm 0,541$		

On peut alors écrire les modèles conduisant aux réponses Y₃, Y₄ et Y₅.

Un exemple de calcul de la signification des effets est donné en annexe (3.3).

- Teneur relative de la pipériténone (%):

$$Y_3 = 35,079 - 2,517M - 3,515 P + 1,876N_P - 2,211MN_P - 2,229 MT - 5,0671TN_P + 5,130PN_P + 1,860PT - 4,837MPN_P - 2,975PTN_P - 4,571MPTN_P$$

$$\text{Variance des coefficients } S(b) = \pm 0,495$$

- Teneur relative de l'oxyde de pipériténone (%):

$$Y_4 = 18,577 - 1,660M + 1,857T + 2,660 TN_P + 1,720 MPT.$$

$$\text{Variance des coefficients } S(b) = \pm 0,541$$

On conclut que pour l'obtention d'une teneur élevée des constituant majoritaires de *M. rotundifolia*, le choix des niveaux supérieurs ou inférieurs des facteurs M, P, T, N_P se résume comme suit (tableau 2.22)

Tableau 2.22 : Choix des niveaux supérieurs ou inférieurs des facteurs M, P, T, N_P

Composés majoritaires	Niveaux des facteurs			
	M	P	T	N _P
Teneur en pipériténone	-	-	-	+
Teneur en oxyde de pipériténone	-	+	+	-

2.2.5. Influence des paramètres intrinsèques sur l'huile essentielle de menthe

2.2.5.1. Influence du mode et de la durée du stockage sur le rendement

L'étude de l'influence du stockage de la matière végétale a porté sur le rendement et aussi sur la composition de l'huile essentielle extraite de celle ci. Pour la réalisation de cette étude, des échantillons de *M. pulegium* et de *M. rotundifolia* ont été récoltés. Une partie a été stockée à l'ombre et l'autre a été exposée au soleil. La matière végétale est conservée sous forme de touffes et étalée à l'air libre en couche d'environ cinq centimètres d'épaisseur. L'extraction est effectuée, dans les mêmes conditions opératoires, sur les différents échantillons de matière végétale. Les résultats obtenus sont représentés par les figures ci dessous.

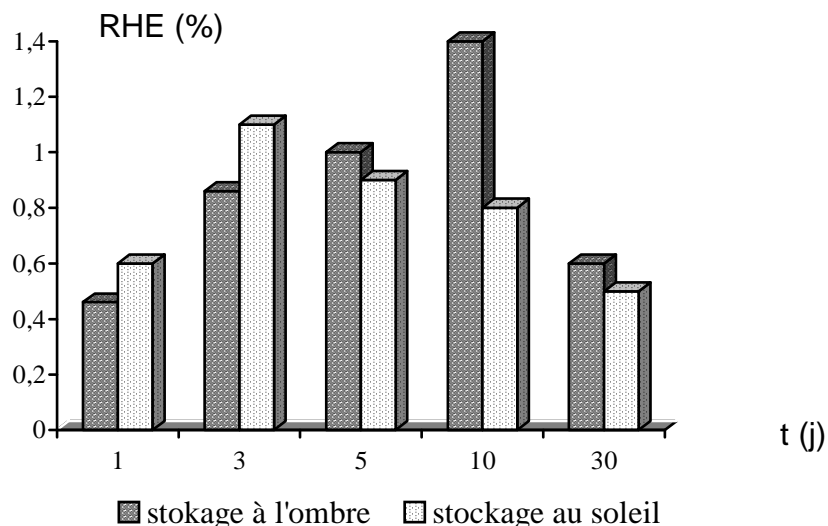


Figure 2.13. Evolution du rendement de l'huile de *M. pulegium* en fonction de la durée du stockage sous forme de touffes.

Les figures 2.13 et 2.14 montrent que le rendement croît au début du stockage, durant les trois premiers jours, puis diminue ensuite pour la plante stockée au soleil, qu'elle soit sous forme de touffes ou étalée à l'air libre. Par contre, pour celle stockée sous forme de touffes,

le rendement croît jusqu'à dix jours et diminue par la suite. Ce résultat obtenu est lié probablement au fait que la matière végétale stockée sous forme de touffes se dessèche plus lentement d'où, une faible évaporation de l'humidité et de l'huile superficielle et par conséquent les constituants volatils.

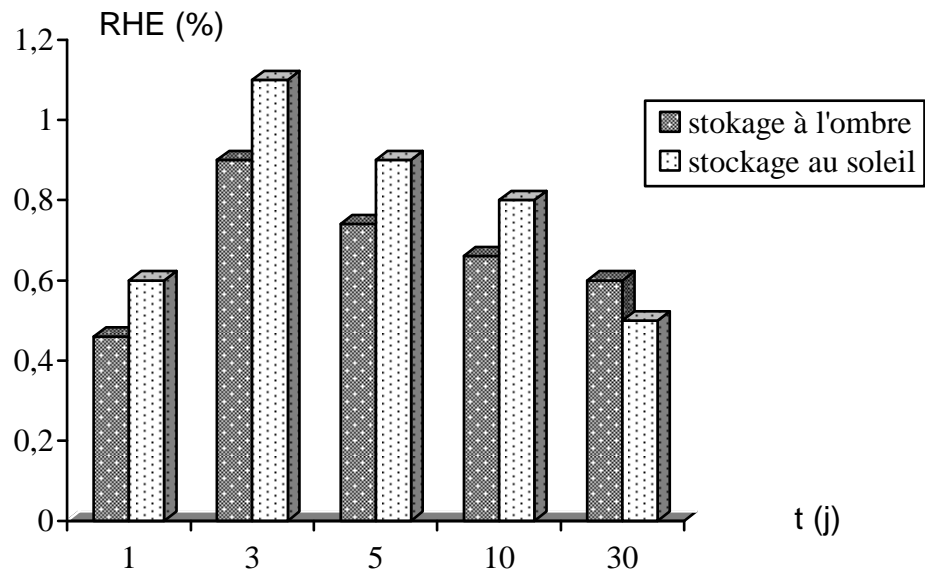


Figure 2.14. Evolution du rendement de l'huile de *M. pulegium* en fonction de la durée du stockage sous forme étalée.

Sur le plan quantitatif, le meilleur mode de stockage est celui sous forme de touffes et la meilleure durée est celle de 10 jours à l'ombre.

On note par ailleurs que, lors du stockage pour plusieurs semaines, certaines plantes continuent à produire de l'huile essentielle. Ce phénomène est attribué au fait que les cellules sécrétrices continuent à produire des terpènes grâce à l'assimilation et au métabolisme des glucosides contenus dans le tissu végétal. Cette fonction particulière des cellules sécrétrices de l'huile essentielle est appelée respiration terpénique [78].

Les résultats expérimentaux, illustrés par la figure 2.15, montrent l'évolution du rendement des huiles essentielles des deux espèces de menthe en fonction de la durée du stockage, sous forme de touffes à l'ombre. Le rendement optimal obtenu est de 5 jours pour *M. pulegium* et de 10 jours pour *M. rotundifolia*.

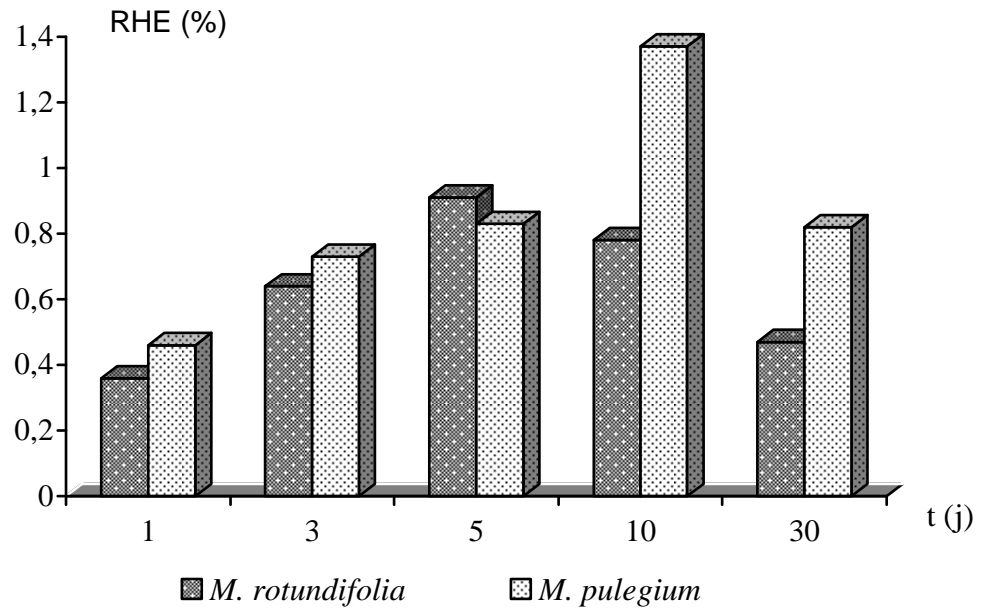


Figure 2.15. Evolution du rendement des huiles essentielles de menthe en fonction de la durée du stockage, sous forme de touffes à l'ombre.

2.2.5.2. Influence du stockage sur la composition des huiles essentielles de menthe

Les teneurs relatives de certains constituants déterminées, sont représentées par les figures 2.16 et 2.17. L'examen des chromatogrammes nous a permis d'observer également une variation de la composition de l'huile essentielle, et plus précisément une évolution de la teneur de ses constituants au cours de la durée du stockage de la plante.

Sur le plan qualitatif, la pulégone est le composé dominant dans l'huile essentielle de *M. pulegium* quelle que soit la durée du stockage (figure 2.16). Les variations de la teneur en pulégone peuvent être attribuées à une évaporation partielle des constituants volatils de l'huile essentielle pendant le stockage, conduisant ainsi à une augmentation apparente des produits lourds.

La pipériténone et l'oxyde de pipériténone sont les constituants prépondérants dans l'huile de *M. rotundifolia* du début de la cueillette jusqu'au stockage de trente jours. On remarque que durant les dix premiers jours de stockage, le composé majoritaire est la pipériténone mais, après 30 jours de stockage, le composé majoritaire devient l'oxyde de pipériténone (figure 2.17).

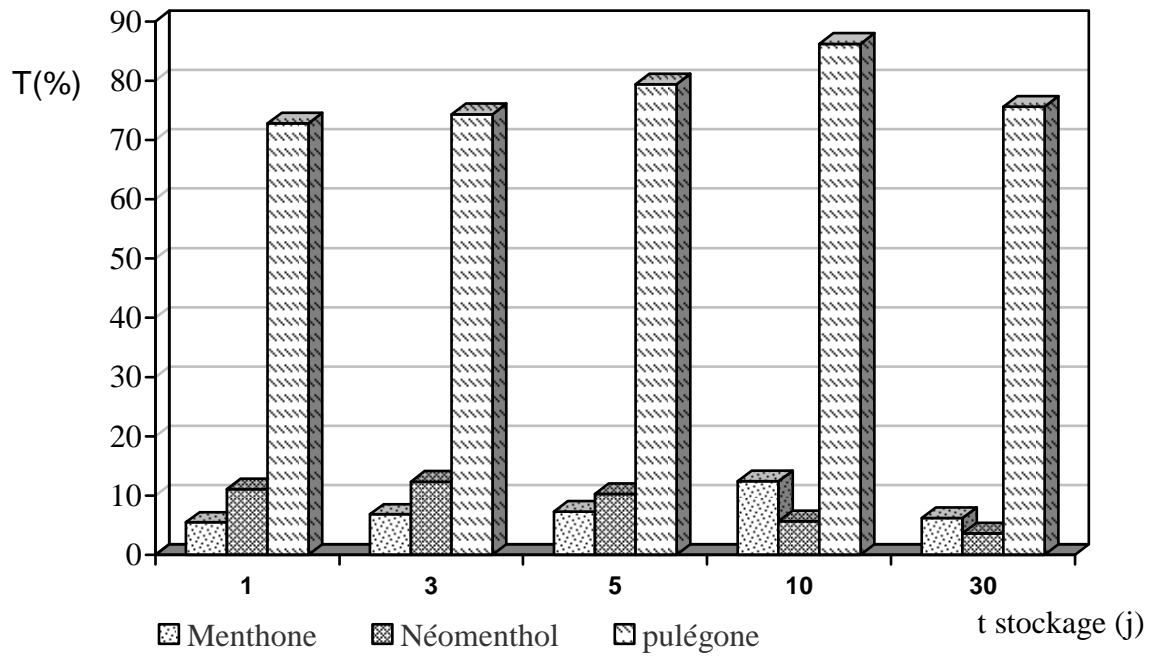


Figure 2.16. Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de *M. pulegium* en fonction de la durée du stockage.

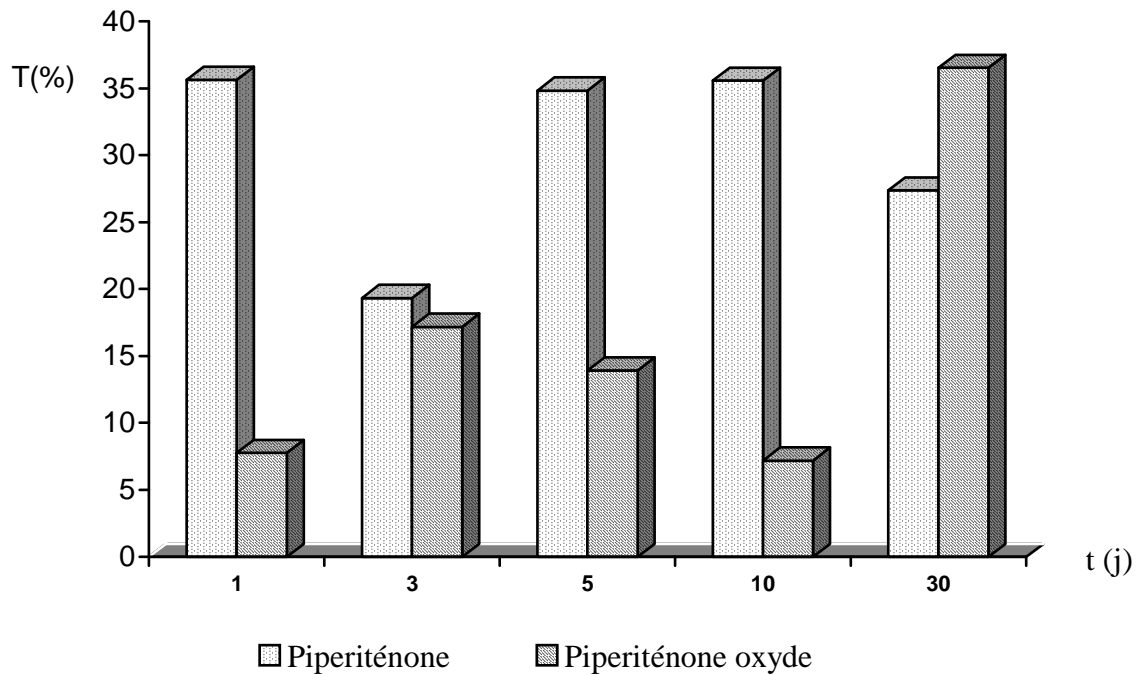
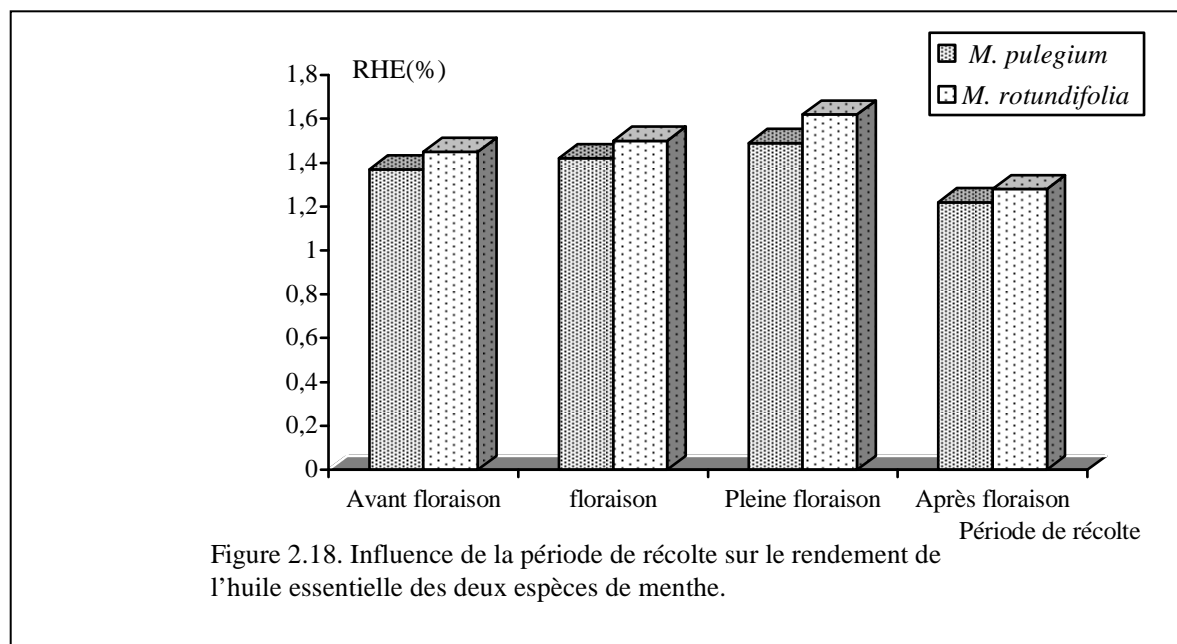


Figure 2.17. Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* en fonction de la durée de stockage.

En examinant les deux figures ci dessus, une remarque très importante s'impose, le constituant majoritaire de l'huile essentielle n'est pas toujours le même pendant la durée du stockage de la plante. De telles variations de la composition de l'huile essentielle reflètent les changements importants qui se produisent dans la plante au cours de son traitement. En conséquence, le séchage de la plante en vue de l'extraction de son huile essentielle se fait pendant une durée précise, selon la qualité recherchée. Dans ce cas, un compromis entre la composition et le rendement de l'huile doit être envisagé. Les résultats de cette étude présentent un intérêt pratique. En effet, cette manière de mener l'extraction offre la possibilité d'obtenir une huile essentielle de différentes qualités, particulièrement enrichie en certains constituants.

2.2.6. Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle

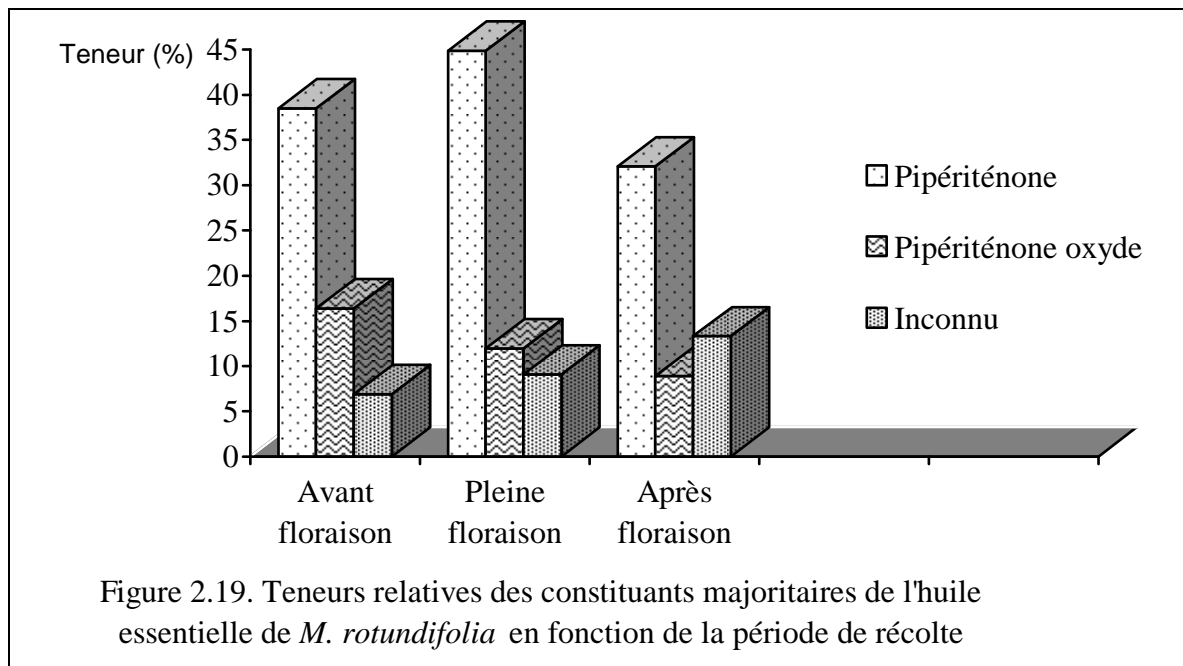
Dans cette partie, on étudie l'influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle. Pour la réalisation de cette étude, des échantillons de matière végétale sont récoltés à différentes périodes du cycle végétal. Les résultats obtenus dans les mêmes conditions opératoires optimales, précédemment définies, sont présentés sur la figure 2.18.



Sur le plan quantitatif, le meilleur rendement est obtenu au mois de juin qui correspond à la période de pleine floraison. L'étude de la variation du rendement de l'huile essentielle, au cours du cycle végétatif des deux espèces de menthe nous a permis de situer la meilleure période de récolte, en vue de leurs exploitations économiques.

2.2.6.1. Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* pendant la période de récolte:

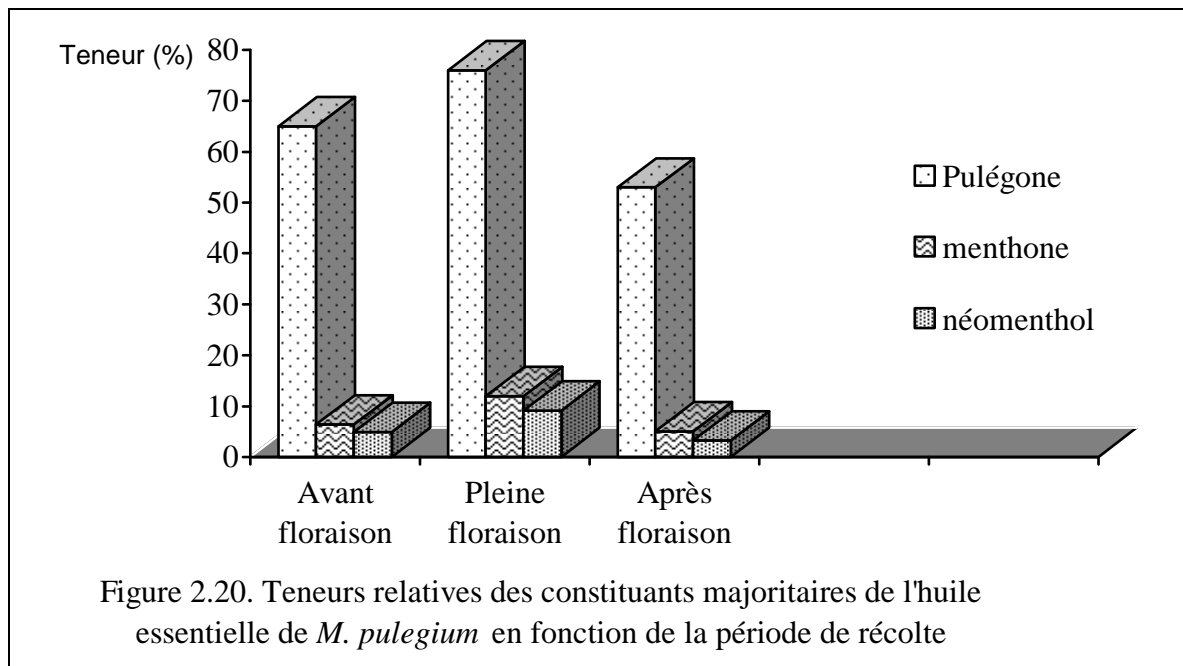
Au cours de cette étude, nous avons analysé l'huile essentielle extraite des échantillons provenant de la région de Sandjas de la Wilaya de Chlef (altitude : 500m) à différentes périodes de son cycle végétal. L'extraction de l'huile essentielle de chacun de ces échantillons a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires optimales. Les échantillons d'huile essentielle ont été analysés par CPG. Les teneurs relatives des constituants majoritaires sont représentées par la figure 2.19.



L'examen de la figure 2.19 nous a permis de constater d'une part que la teneur de la pipériténone est très importante entre la période du début de floraison et de la pleine floraison (38,5- 44,9 %), puis elle diminue jusqu'à 32,5 % en fin de floraison. D'autre part, la teneur de l'oxyde de pipériténone est maximale au début de la floraison (16,4 %), légèrement faible en pleine de floraison (12,0 %), puis faible après la floraison (8,8 %). Quant au composé inconnu, sa teneur est faible au début de floraison (6,9%), elle est de (9,1%) en pleine floraison (9,1%), puis elle augmente jusqu'à 13,3 % en fin de floraison. On déduit que le produit inconnu évolue avec l'évolution de la plante.

2.2.6.2. Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle de *M. pulegium* durant la période de récolte:

L'analyse par CPG des huiles de *M. pulegium* a montré que durant tout le cycle végétal, la pulégone est le constituant prépondérant mais à des teneurs différentes. Elle est relativement importante avant la floraison (65%), très importante en pleine floraison (76%) et devient légèrement faible après la floraison (53%).



2.2.7. Influence de la zone de récolte

Les parties aériennes de *M. rotundifolia* ont été récoltées dans trois localités du nord de l'Algérie : Sandjas (W. Chlef), Miliana et Rouina (W. Ain Defla) ayant pour altitude respectivement 500, 780 et 280m. Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés par les figures 2.21 - 2.23. Les composés identifiés dans les huiles essentielles provenant des trois régions mentionnées ci-dessus sont repris au tableau 2.23.

L'analyse par CPG et par GC/MS de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* a permis d'identifier quarante quatre composés pour l'échantillon provenant de Rouina et quarante cinq pour celui provenant de Miliana; les composés majoritaires sont l'oxyde de pipéritone (Miliana : 31.4%; Rouina : 19.7 %) et l'oxyde de piperiténone (Miliana : 27.8% ; Rouina : 29.4%) représentant le chémotype 1. Quarante huit constituants sont identifiés pour l'échantillon provenant de Chlef représentant plus de 95% de l'huile. Les molécules majoritaires sont la pipériténone (54.9%) et l'oxyde de pipériténone (17.6%) représentant le chémotype 2.

Tableau 2.23. Composition chimique des huiles essentielles de *M. rotundifolia* de trois régions du nord d'Algérie.

Composés	Aire %		
	Rouina	Miliana	Chlef
α -Thujène	Tr	/	Tr
α -Pinène	Tr	Tr	Tr
Camphène	Tr	0,11 \pm 0,01	Tr
Sabinène	Tr	0,16 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01
β -Pinène	Tr	Tr	Tr
1-Octen-3-ol	Tr	0,27 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01
β -Myrcène	/	0,07 \pm 0,01	Tr
α -Terpinène	Tr	0,05 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01
Limonène	0,18 \pm 0,01	0,61 \pm 0,03	0,62 \pm 0,01
cis-Ocimène	Tr	/	Tr
trans- β -Ocimène	/	/	Tr
γ -Terpinène	0,09 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01
Cis-Sabinène hydrate	0,94 \pm 0,01	2,27 \pm 0,01	0,26 \pm 0,01
α -Terpinolène	0,05 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01	Tr
p-Cyménène	0,13 \pm 0,01	0,52 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
trans-Sabinène hydrate	0,45 \pm 0,01	0,21 \pm 0,02	0,08 \pm 0,01
1-Octen-3-yl acétate	0,27 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01	1,06 \pm 0,04
Allo-Ocimène	0,40 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01	0,25 \pm 0,01
Bornéol	6,39 \pm 0,08	5,71 \pm 0,02	5,07 \pm 0,02
Terpinen -4-ol	3,95 \pm 0,01	3,5 \pm 0,02	2,96 \pm 0,02
p-Cymen-8-ol	0,56 \pm 0,01	0,25 \pm 0,01	Tr
α -Terpinéol	0,52 \pm 0,01	0,38 \pm 0,01	Tr
Pulégone	/	/	Tr
Furan, 2-methyl-5-(3-methyl-1, 3-butadienyl)	0,81 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01	0,59 \pm 0,01
Carvotanacétone	0,32 \pm 0,01	0,26 \pm 0,09	0,55 \pm 0,01
Pipéritone	0,81 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01	1,86 \pm 0,02
Oxyde de Pipéritone	19,72 \pm 0,08	31,4 \pm 0,06	0,10 \pm 0,01
Inconnu 1	0,41 \pm 0,01	/	0,22 \pm 0,01
Isopipériténone	1,30 \pm 0,01	0,54 \pm 0,03	0,15 \pm 0,01
Bornyl acétate	0,68 \pm 0,02	0,65 \pm 0,01	1,50 \pm 0,01
2-Undécane	0,37 \pm 0,03	0,43 \pm 0,01	0,14 \pm 0,01
Thymol	0,25 \pm 0,06	0,69 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01
2-Hydroxypipéritone	/	0,13 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01
4-Hydroxypipéritone	/	0,20 \pm 0,01	0,48 \pm 0,01
3-méthoxy Acétophénone	4,48 \pm 0,06	/	0,61 \pm 0,03
Carvacrol	5,97 \pm 0,09	1,06 \pm 0,01	0,32 \pm 0,02
Pipériténone	0,30 \pm 0,01	2,60 \pm 0,01	54,91 \pm 0,01
Oxyde de Pipériténone	29,36 \pm 0,09	27,79 \pm 0,16	17,55 \pm 0,25

β -Elémène	0,19 \pm 0,01	0,31 \pm 0,03	/
cis-Jasmone	Tr	0,61 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01
Inconnu 2	3,52 \pm 0,17	0,24 \pm 0,01	5,76 \pm 0,08
Inconnu 3	1,56 \pm 0,01	1,04 \pm 0,01	Tr
β -Caryophyllène	4,02 \pm 0,02	6,22 \pm 0,03	1,48 \pm 0,03
trans- β - Farnésène	0,40 \pm 0,01	0,53 \pm 0,01	Tr
α -Humulène	1,58 \pm 0,01	2,01 \pm 0,03	0,16 \pm 0,01
1,2-Epoxy Menthyl acétate	/	/	Tr
Bicyclosesquiphellandrène	2,49 \pm 0,08	0,49 \pm 0,01	0,52 \pm 0,01
Germacrène D	2,55 \pm 0,12	4,27 \pm 0,03	0,56 \pm 0,01
Bicyclogermacrène	0,10 \pm 0,01	0,23 \pm 0,06	/
γ -Cadinène	0,38 \pm 0,01	0,16 \pm 0,06	0,30 \pm 0,01
cis-Calaménène	0,63 \pm 0,01	0,77 \pm 0,01	0,28 \pm 0,01
α -Caryophyllenyl alcool	/	0,20 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01
Oxyde de Caryophyllène	0,91 \pm 0,01	0,41 \pm 0,01	0,67 \pm 0,01
Inconnu 4	0,99 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01
α - Cadinol	0,23 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	/

L'oxyde de pipéritone a été rapporté comme constituant majoritaire de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Grèce [1], d'Allemagne [6], du Japon [17] et d'Algérie [69-70]. La différence de composition constatée sur les huiles essentielles investiguées est vraisemblablement à mettre en rapport avec des facteurs abiotiques tels que le climat spécifique aux régions de provenance des échantillons, les facteurs géographiques comme l'altitude et la nature du sol.

Comparativement à celle des autres pays, *M. rotundifolia* provenant de la wilaya d'Ain-Defla (Algérie) se rapproche légèrement de celles de la Grèce et de la Turquie.

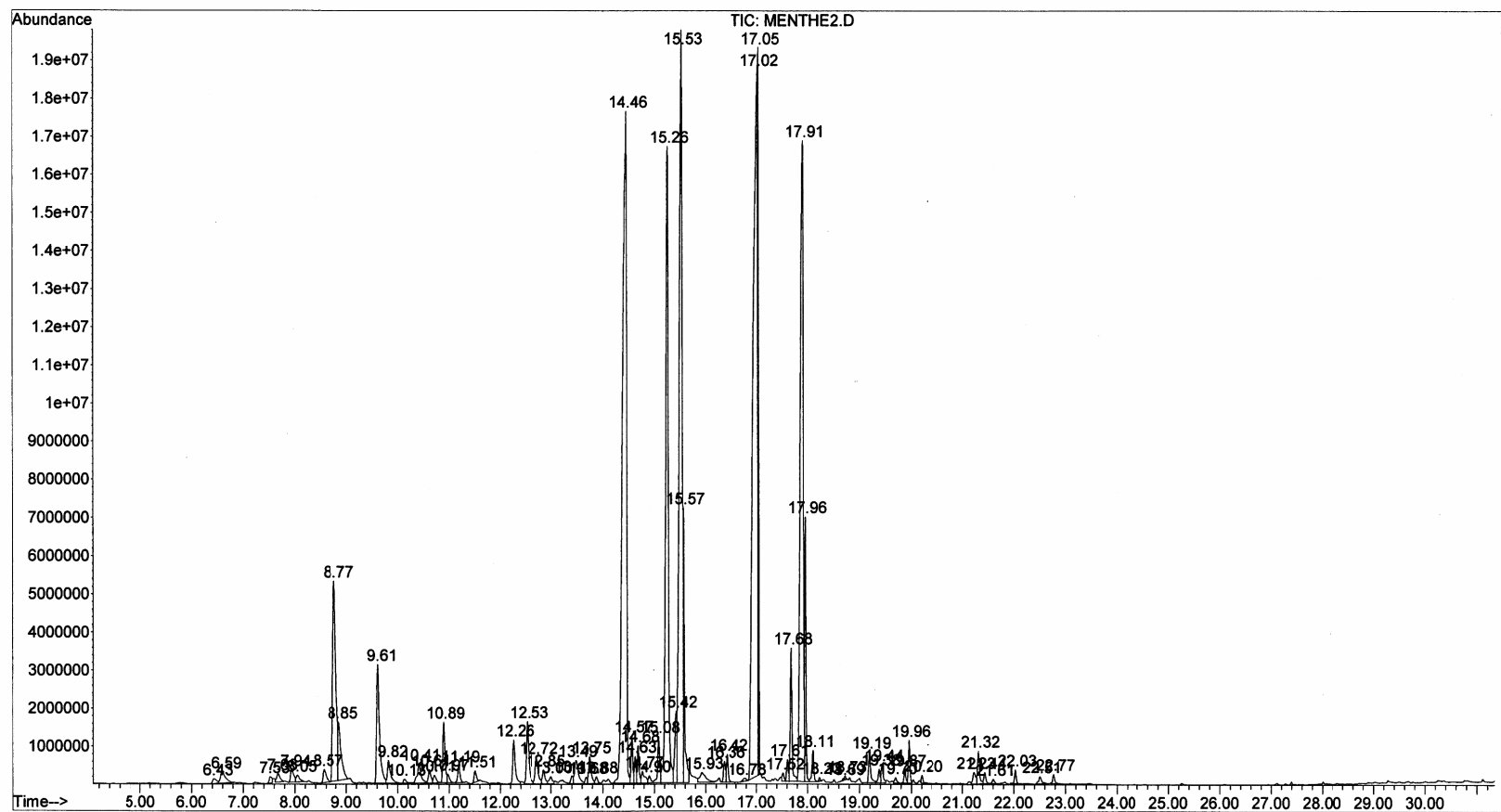


Figure 2.21. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Rouina obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

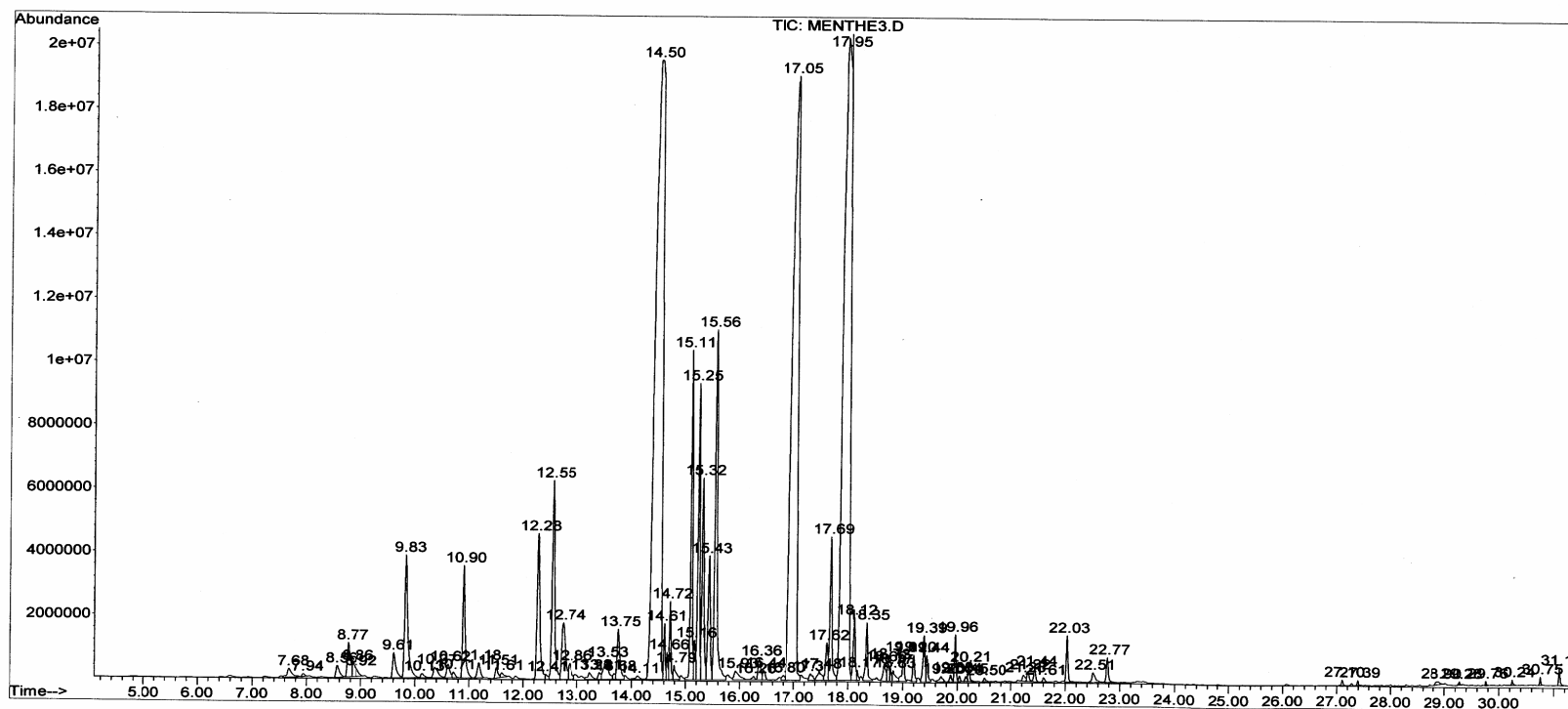


Figure 2.22. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Miliana obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

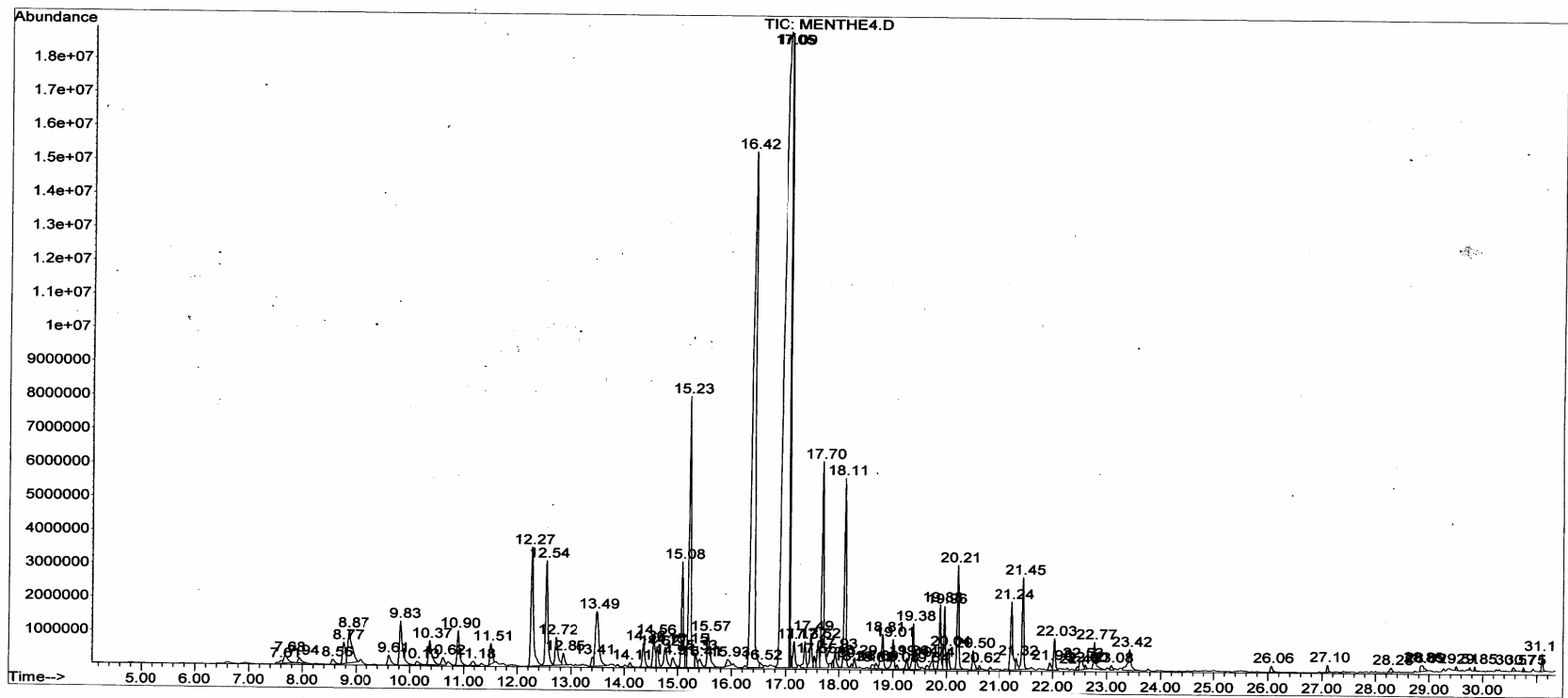


Figure 2.23. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Chlef obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

Conclusion

L'extraction de l'huile essentielle de menthe par entraînement à la vapeur d'eau a donné des rendements variables d'une espèce à une autre ; il est de 0.7-0.8% pour *M. pulegium* et 0.9-1.1% pour *M. rotundifolia*. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par les différents auteurs.

L'analyse par CPG et par GC/MS de l'huile essentielle a permis d'identifier 25 constituants de *M. pulegium* représentant plus de 98% de l'huile et 48 constituants de *M. rotundifolia* représentant plus de 95% de l'huile.

Un nouveau chémotype de *Mentha rotundifolia* du Nord de l'Algérie est obtenu pour la première fois : la pipériténone, constituant majoritaire de l'échantillon provenant de Chlef. Les caractéristiques physico-chimiques des huiles obtenues sont assez proches des valeurs de référence.

L'étude des variations de l'hydrosolubilité et de la volatilité de nos huiles nous a permis de fixer la température du distillat à 20°C afin de minimiser les pertes des huiles essentielles. Par ailleurs, les résultats obtenus nous ont permis de classer les huiles essentielles de nos menthes parmi les huiles de volatilité moyenne.

L'étude de l'influence de la durée d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle a montré que l'entraînement à la vapeur d'eau est relativement court et la fin réelle du processus intervient au terme de deux heures d'extraction. Par ailleurs, les constituants sont récupérés dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition. L'allure des courbes de distillation suggère que le processus d'extraction est régi par au moins deux lois physiques.

L'étude paramétrique nous a permis d'évaluer les effets individuels sur le rendement en huile essentielle des paramètres opératoires choisis (la pression de vapeur d'eau ; la température d'extraction ; la masse de matière végétale et le nombre de répartiteurs).

L'étude par plan d'expériences 2^4 nous a permis d'estimer les effets individuels et conjugués des paramètres opératoires sur le rendement en huile essentielle. Un modèle mathématique décrivant la variation du rendement en fonction de ces paramètres a été proposé. Elle nous a permis d'effectuer une meilleure approche des conditions optimales de fonctionnement de l'installation utilisée.

L'étude de l'influence sur l'huile essentielle de la période de cueillette, de la région de récolte et du stockage de la plante a mis en évidence des variations importantes du rendement et de la composition de l'huile extraite. Pour une même plante, la composition chimique de ses huiles essentielles est très différente. Elle varie selon la partie distillée,

la période de récolte, la provenance (pays, climat, altitude, sol ...), l'espèce exacte et la variété. Un compromis entre le rendement et la composition de l'huile essentielle doit être envisagé.

2. 3. L'HYDRODISTILLATION

L'hydrodistillation est basée sur le même principe que l'entraînement à la vapeur d'eau sauf que le matériel végétal est dans ce cas immergé dans l'eau portée à ébullition. Elle est généralement conduite à pression atmosphérique mais on peut améliorer le rapport d'entraînement (poids du corps entraîné/poids d'eau évaporée) en travaillant sous pression. Les huiles essentielles sont généralement extraites par entraînement à la vapeur d'eau. Cependant, elles peuvent être récupérées par hydrodistillation. Et, afin d'effectuer une étude comparative de ces deux procédés, nous avons réalisé l'extraction de l'huile essentielle de menthe par hydrodistillation à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi pilote.

2.3.1. Matériel et méthodes

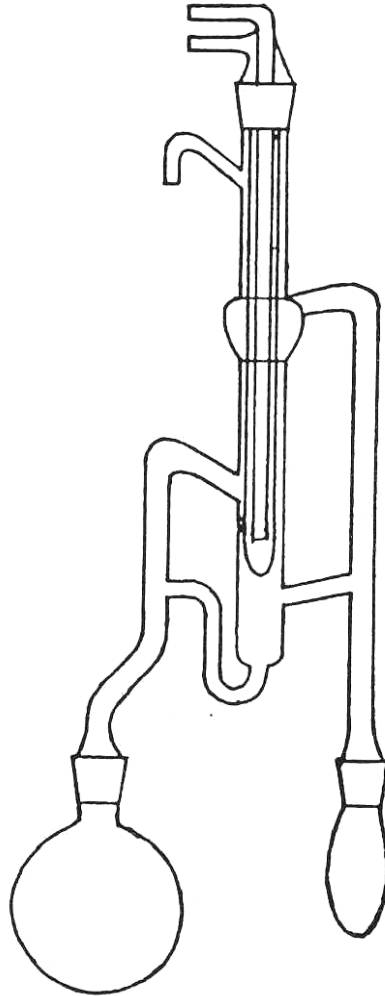
2.3.1.1. Description de l'appareillage

2.3.1.1.1. Echelle laboratoire

La récupération d'échantillons d'huile essentielle de menthe par hydrodistillation a été effectuée, à l'échelle laboratoire, à l'aide d'un appareil d'extraction de type Lickens-Nickerson. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé par la figure 2.24. Il comprend un ballon d'une capacité de 100 ml contenant la matière végétale baignant dans l'eau bouillante. Ce ballon est relié au corps de l'appareil auquel est raccordé un doigt réfrigérant. Celui-ci est alimenté en liquide réfrigérant par un cryostat pour condenser la vapeur d'eau enrichie d'huile essentielle extraite. Un deuxième ballon d'une capacité de 10 ml contenant l'éther diéthylique sert pour récupérer le distillat.

2.3.1.2. Echelle semi pilote .

L'installation d'extraction par hydrodistillation est identique à celle de l'entraînement à la vapeur d'eau à la seule différence que dans ce cas, la matière végétale est en contact direct avec l'eau bouillante.



1. Ballon avec l'échantillon de matière végétale ;
2. Ballon avec solvant;
3. Corps de l'appareil ;
4. Doigt réfrigérant.

Figure 2.24. Schéma d'un appareil d'extraction de type Lickens-Nickerson

2.3.2. Paramètres intervenant dans l'hydrodistillation

Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, nous avons des paramètres d'entrée et des paramètres de sortie.

2.3.2.1. Les paramètres d'entrée

L'étude a porté sur l'influence du temps d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile extraite des deux espèces de menthe.

2.3.2.2. Les paramètres de sortie

Les paramètres de sortie sont les mêmes que ceux choisis pour l'entraînement à la vapeur d'eau :

- le rendement en huile essentielle des deux espèces de menthe,
- la composition chimique de l'huile essentielle des deux espèces de menthe.

2.3.3. Protocole expérimental

2.3.3.1. Echelle laboratoire

On place 5 gr de feuilles de menthe, séchées et finement broyées, dans un ballon de 100 ml et on ajoute 50 ml d'eau distillée (ballon 1). Dans l'autre ballon, on place 3 ml d'éther diéthylique (ballon 2). Dans le corps de l'appareil (3), on place successivement 3 ml d'eau distillée et 2 ml d'éther diéthylique. On raccorde le doigt réfrigérant (4) qui est alimenté en liquide réfrigérant par un cryostat et on commence le chauffage. Le ballon contenant les feuilles de menthe est chauffé à 140°C tandis que le ballon qui contient l'éther est chauffé à 60°C. Les huiles essentielles se concentrent progressivement dans l'éther diéthylique.

2.3.3.2. Echelle semi pilote

L'extraction de l'huile essentielle des deux espèces de menthe a été réalisée par hydrodistillation, à l'échelle semi pilote, dans les mêmes conditions que celles fixées pour l'entraînement à la vapeur d'eau. Les parties aériennes de la plante grossièrement coupées, préalablement pesées, sont introduites à l'intérieur de la cucurbitte contenant l'eau distillée. Après la fermeture de l'alambic, à l'aide d'un chauffage électrique, la vapeur est mise en circulation; chargée d'huile essentielle, elle passe dans le condenseur où elle est condensée. Le distillat est récupéré à des intervalles de temps réguliers. L'huile essentielle est séparée de l'eau du distillat par décantation.

2.3.4. Méthodes d'analyse de l'huile essentielle

L'huile essentielle récupérée par hydrodistillation est analysée par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans les mêmes conditions que celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. L'identification des différents constituants est réalisée à partir de leurs spectres de masse en comparaison avec ceux des composés standard de la banque de données informatisées (Wiley 275.L, Adams 2001). Pour les hydrocarbures terpéniques diverses confirmations sont obtenues par comparaison des spectres de masse et de leurs indices de rétention selon Kovats donnés par la littérature [63-64].

2.3.5. Résultats

2.3.5.1. Analyse de l'huile essentielle des feuilles de *M. pulegium*

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de l'huile essentielle des feuilles de *M. pulegium* extraite à l'échelle de laboratoire, a permis d'identifier 39 constituants représentant plus de 98% de l'huile. Les teneurs relatives des différents composés sont évaluées à partir des chromatogrammes obtenus par détection par ionisation de flamme. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2.24, le chromatogramme de l'huile essentielle des feuilles est représenté par la figure 2.25.

Le tableau 2.24 montre que les monoterpènes oxygénés (93.5%) représentent le groupe des constituants majeurs, le premier d'entre eux est la pulégone (35.7%) suivi de la menthone (30.4%), de l'acétate de néomenthyl (6.6 %) et de la pipéritone (5.1 %).

2.3.5.2. Identification des constituants de l'huile essentielle des feuilles de *M. rotundifolia*

L'analyse par CG et par CG/SM de l'huile essentielle des feuilles de *M. rotundifolia*, extraite à l'échelle de laboratoire, a permis d'identifier les différents constituants de l'huile. Le tableau 2.25 représente la composition chimique des huiles des feuilles de *M. rotundifolia* provenant de deux localités de la wilaya de Ain-Defla, Miliana (échantillon 1) et Rouina (échantillon 2). Les chromatogrammes des deux échantillons sont représentés sur les figures 2.26 et 2.27.

Trente neuf composés sont identifiés pour l'échantillon 1; le composé majoritaire est le cis oxyde de pipéritone (30.5%) suivi de l'oxyde de pipériténone (23.5%). L'oxyde de pipéritone a été rapporté comme constituant majoritaire dans les huiles essentielles de *M. rotundifolia* [1, 6, 24,]. De même, trente neuf composés sont identifiés pour l'échantillon 2. Cependant, le composé majoritaire est l'oxyde de pipériténone (38.5%) suivi de l'oxyde de pipéritone (28.1%). L'oxyde de pipériténone a été rapporté comme constituant caractéristique des huiles volatiles de quelques chémotypes de *M. rotundifolia* [2, 20]. Cette différence de composition de nos deux échantillons est due à notre avis à l'influence des paramètres extrinsèques (sol, ensoleillement, altitude).

Tableau 2.24. Composition chimique des huiles essentielles des feuilles de *M. pulegium*

Constituants	IK	Aire (%)
α Pinène	930	0,1
Sabinène	970	Tr
β Pinène	973	0,1
3-Octanone	983	0,1
3-Octanol	993	0,1
α Terpinène	1014	Tr
Limonène	1026	0,5
Benzène acétaldéhyde	1042	0,1
3-Octanyl acétate	1122	0,1
Menthone	1157	30,4
Isomenthone	1161	0,8
Néomenthol	1169	3,3
cis-Isopulégone	1177	1,5
Menthol	1188	0,8
α Terpinéol	1194	0,8
1-Ethyl-3-isopropylbenzène	1228	0,1
Pulégone	1245	35,7
Pipéritone	1260	5,1
Néomenthyl acétate	1278	6,6
Isopulégyl acétate	1284	Tr
Bornyl acétate	1288	Tr
8-Hydroxy. δ -4-(5)-p-menthen-3-one	1290	Tr
Thymol	1295	0,3
4-Hydroxypipéritone	1305	Tr
Menthyl acétate	1309	0,1
Pipériténone	1346	4,6
Oxyde de pipériténone	1371	3,2
(Unk1)	1413	0,1
β Caryophyllène	1424	2,1
(Unk 2)	1450	0,8
α Humulène	1459	1,2
Bicyclosésquiphellandrène	1467	0,2
Germacrène D	1485	0,5
cis Calaménène	1526	0,1
α Cadinène	1540	Tr
Oxyde de caryophyllène	1588	0,1
Humulène époxyde II	1614	0,1
(2R,5E)-caryophyll-5-en-12-al	1630	0,1
(2S,5E)-caryophyll-5-en-12-al	1645	0,2
Phytol	1962	0,3

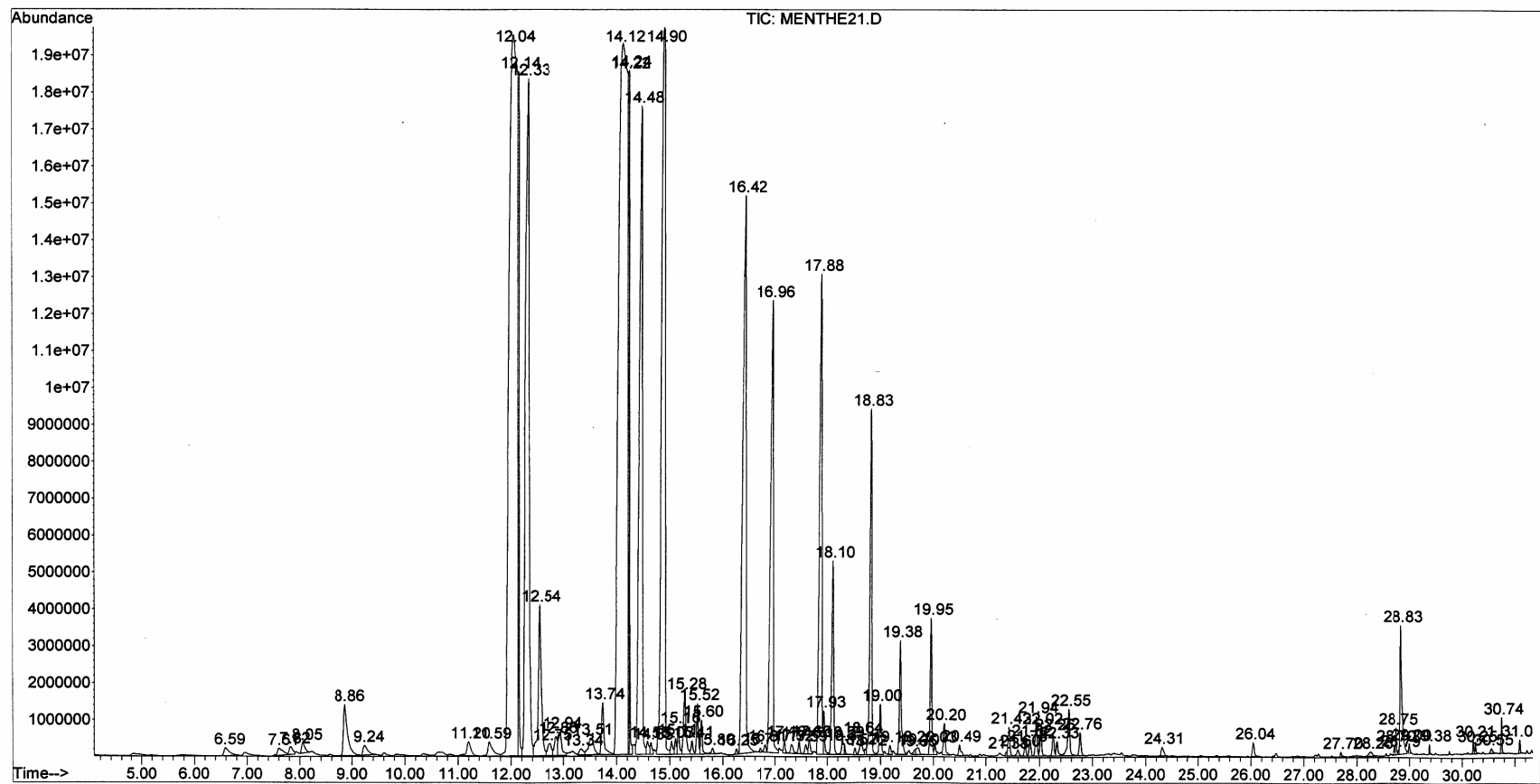


Figure 2.25. Chromatogramme de l'huile essentielle des feuilles de *M. pulegium* obtenue par hydrodistillation

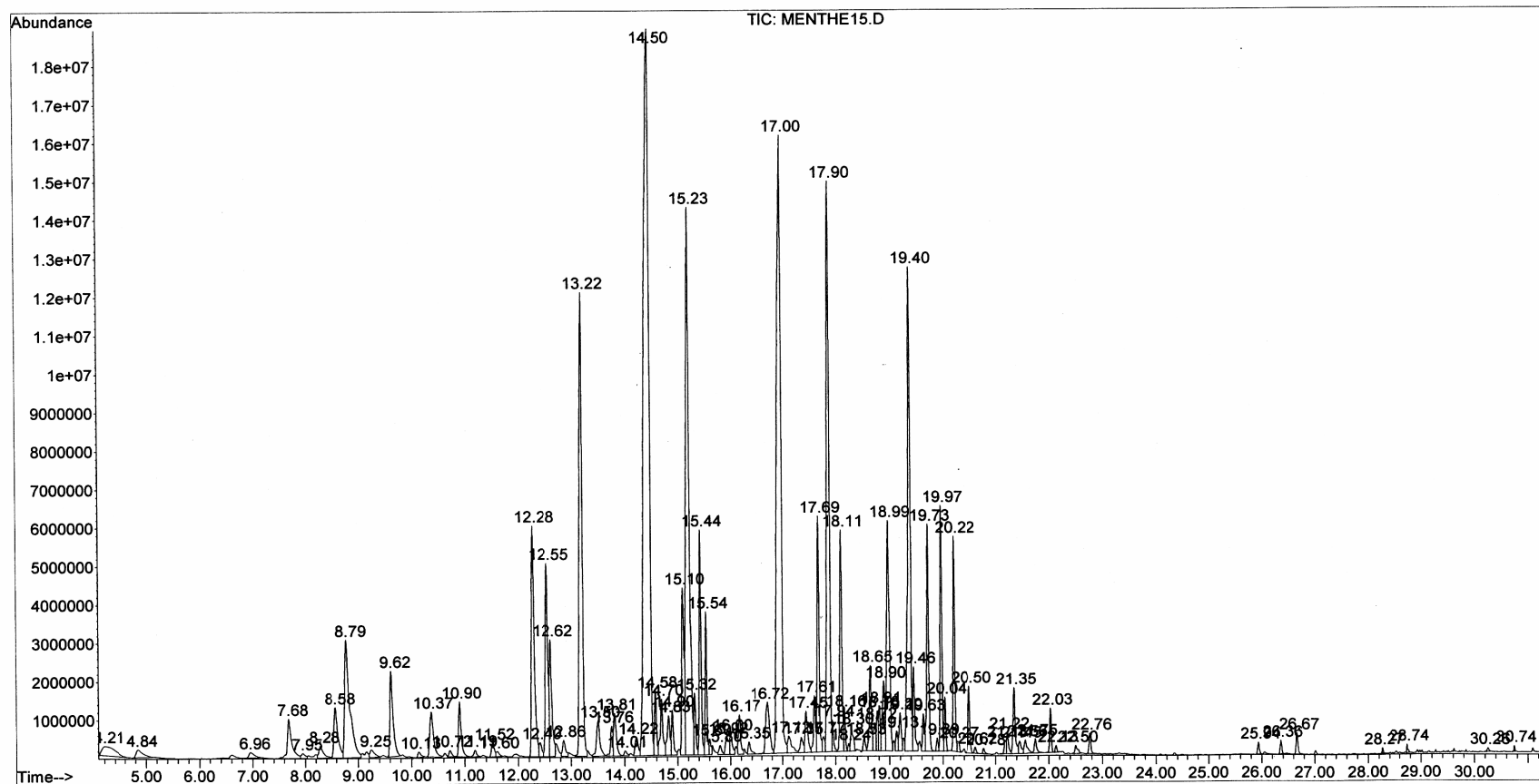


Figure 2.26. Chromatogramme de l'huile essentielle des feuilles de *M. rotundifolia* de Miliana obtenue par hydrodistillation

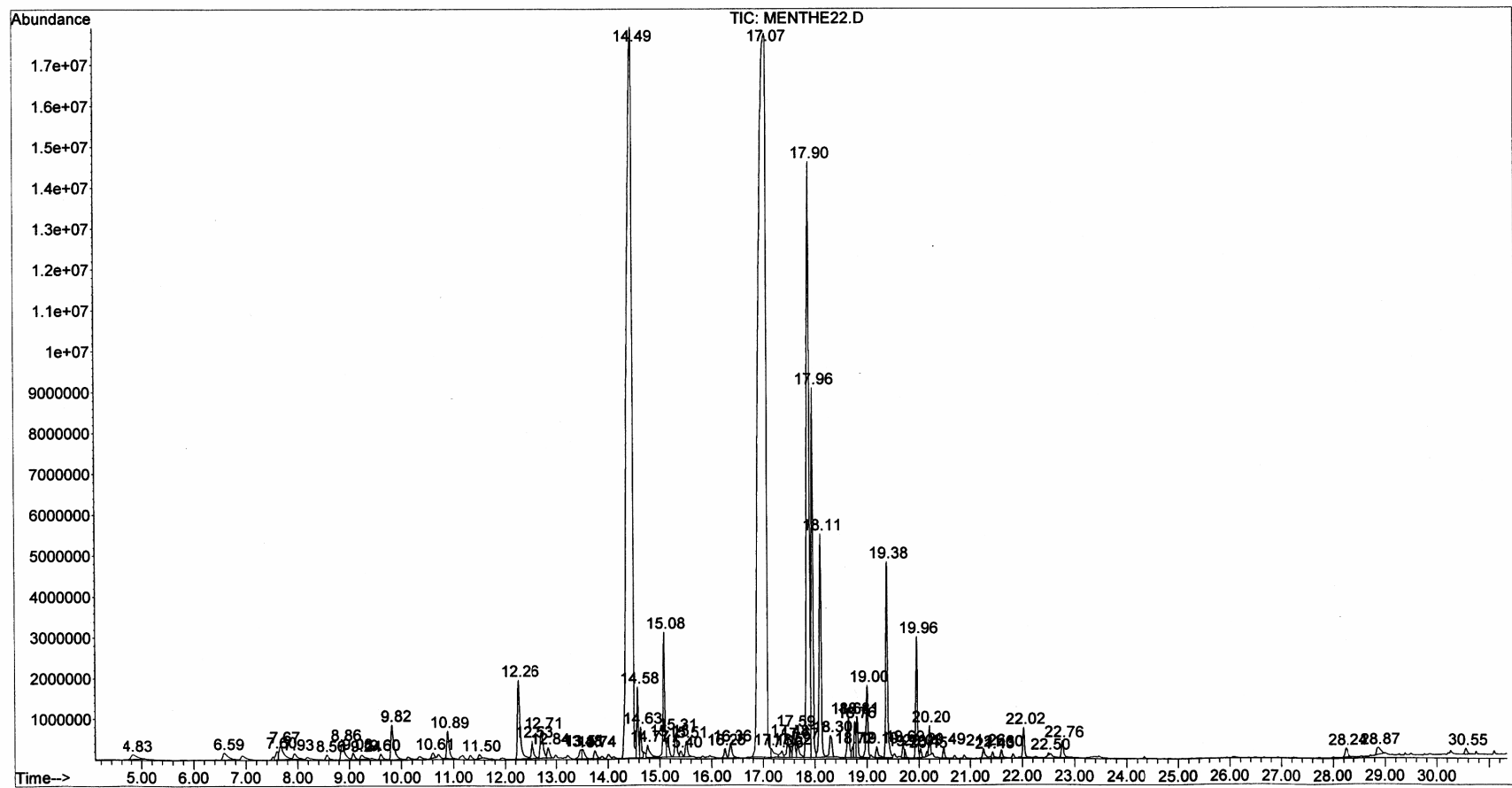


Figure 2.27. Chromatogramme de l'huile essentielle des feuilles de *M. rotundifolia* de Rouina obtenue par hydrodistillation

Tableau 2.25. Composition chimique des huiles essentielles des feuilles de *M. rotundifolia* provenant de deux localités du nord de l'Algérie.

Composés	IK	Aire (%)	
		Rouina	Miliana
α -Pinène	930	0,3	0,5
Camphène	945	tr	tr
Sabinène	970	tr	tr
β -Pinène	973	0,3	tr
1-Octen 3 ol	976	0,2	0,7
Myrcène	988	0,3	tr
α -Phellandrène	1002	/	tr
α -Terpinène	1014	tr	tr
p-Cymène	1023	/	0,5
Limonène	1026	0,4	/
(Z)- β -Ocimène	1035	tr	/
(E)- β -Ocimène	1046	0,2	/
γ -Terpinène	1057	tr	1,2
cis-Sabinène hydrate	1065	0,6	/
Terpinolène	1087	tr	/
p-Cyménène	1088	/	0,4
trans-Sabinène hydrate	1098	tr	/
Nonanal	1102	tr	/
1-Octen-3-yl acétate	1110	0,4	0,6
3-Octyl acétate	1122	tr	/
Allo-ocimène	1128	tr	/
Bornéol	1166	1	2,4
Terpinen -4-ol	1178	0,3	2,8
α -Terpinéol	1191	0,7	tr
Pulégone	1231	/	tr
Carvotanacétone	1249	/	tr
cis Oxyde de pipéritone	1261	28,1	30,5
Unk 1	1264	0,5	/
Bornyl acétate	1286	1	1,4
2-Undécanone	1293	/	0,4
2-Hydroxypipéritone	1302	/	0,4
4-Hydroxypipéritone	1307	/	0,5
Pipériténone	1347	0,2	1,6
Oxyde de pipériténone	1376	38,6	23,5
(Z)-Jasmone	1400	0,4	0,7
Unk 2	1405	8,5	17,4
Unk 3	1420	8	/
β -Caryophyllène	1424	4,4	1

Aromadendrène	1450	0,3	/
(E)- β -Farnésène	1456	0,3	0,8
α -Humulène	1458	0,4	/
1,2-Epoxy menthyl acétate	1466	/	1,8
Bicyclosesquiphellandrène	1467	0,6	/
Germacrène D	1485	2,4	4,7
δ -Sélinène	1494	/	tr
Cadina-1,4-diène	1497	/	tr
Bicyclogermacrène	1500	0,2	/
γ -Cadinène	1517	/	tr
Cis -calaménène	1526	0,3	0,7
α -Cadinène	1540	tr	tr
α -Calacorène	1545	/	tr
α -Caryophyllenyl Alcool	1572	/	tr
1,6-Germacradien-5-ol	1579	tr	/
Oxyde de caryophyllène	1580	/	1,8
Viridiflorol	1597	tr	/
Unk 4	1613	/	0,4
t-Muurolol	1648	0,3	0,6
α -Cadinol	1655	tr	/
Néophytadiène	1836	/	0,6

La présente étude démontre que la composition chimique des huiles essentielles des feuilles de *M. rotundifolia* provenant des deux régions de la wilaya de Ain-Defla est similaire à celles citées par la littérature.

2.3.5.3. Identification des constituants de l'huile essentielle des parties aériennes de *Mentha pulegium*

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) de l'huile essentielle de *Mentha pulegium*, extraite à l'échelle semi pilote, a permis d'identifier 24 constituants représentant plus de 96% de l'huile. Les teneurs relatives des différents composés ont été évaluées à partir des chromatogrammes obtenus par détection par ionisation de flamme. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2.26, le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 2.28.

Tableau 2.26. Composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* obtenue par hydrodistillation, à l'échelle semi pilote.

Constituants	Aire (%)
α Pinène	tr
3-Méthyl cyclohexanone	tr
Sabinène	tr
β Pinène	tr
3-Octanone	0,3
3-Octanol	0,3
Limonène	0,6
3-Octyl acétate	tr
Menthone	16,9
Isomenthone	1,5
Cis-isopulégone	1,7
Menthol	0,2
Pulegone	69,8
Pipéritone	1,5
Néomenthyl acetate	0,4
8-Hydroxy. δ -4(5)-p-menthen-3-one	1,7
Thymol	0,3
Pipériténone	4,9
Oxyde de pipériténone	0,3
β Caryophyllène	0,2
α Humulène	0,2
Germacrène D	0,3
Cis calaménène	0,3
Oxyde de caryophyllène	0,5

L'examen du tableau 2.26 montre que la composition chimique de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation est pratiquement identique, sur le plan qualitatif, à celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. Cependant des différences sont à relever concernant les teneurs des différents constituants identifiés. Nous remarquons que l'huile obtenue par hydrodistillation est caractérisée par de très faibles teneurs en hydrocarbures monoterpéniques (traces). Cependant le pourcentage des monoterpènes oxygénés est relativement élevé avec un total de 94%. La pulégone reste le constituant principal avec 69,8% suivi de la menthone avec 16,9%. Ces différences dans la composition chimique de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation pourrait être dues au contact prolongé, durant l'extraction, de la matière végétale avec l'eau bouillante qui a probablement entraîné des transformations chimiques suite à des réactions d'hydrolyse des monoterpènes.

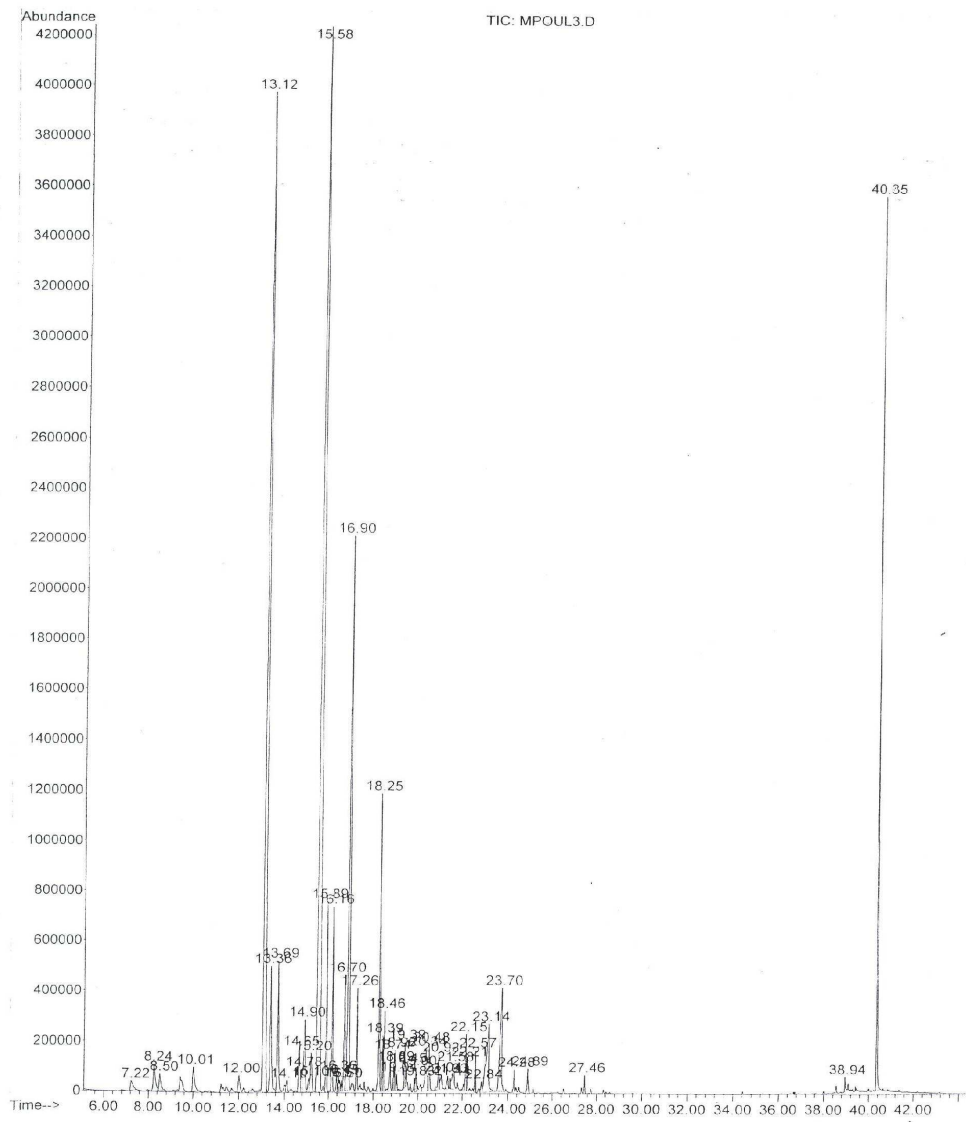


Figure 3. : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite par hydrodistillation à $t_{\text{ext}} = 45$ mn

En comparant la composition chimique des huiles essentielles obtenues à partir des feuilles et celle obtenue à partir des parties aériennes, nous notons qu'il y a une différence dans les teneurs des composés due à notre avis, à l'influence de la partie utilisée de la plante.

2.3.5.4. Identification des constituants de l'huile essentielle des parties aériennes de *Mentha rotundifolia*

L'analyse par CPG et par CG/MS de l'huile essentielle des parties aériennes de *M. rotundifolia* de la région de Rouina, extraite par hydrodistillation à l'échelle semi pilote, a permis d'identifier 40 constituants représentant plus de 97% de l'huile. Les teneurs relatives des différents composés sont rassemblées dans le tableau 2.27 et le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 2.29.

L'examen du tableau 2.27 montre que la composition chimique de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation est pratiquement identique, sur le plan qualitatif, à celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau avec quelques légères modifications. Cependant des différences sont à relever concernant les teneurs des différents constituants identifiés.

Nous remarquons que l'huile obtenue par hydrodistillation est caractérisée par de faibles teneurs en hydrocarbures monoterpéniques avec un total de 4,1%, les sesquiterpènes avec 2,6% et enfin les sesquiterpènes oxygénés avec 0,1% seulement. Cependant le pourcentage des monoterpènes oxygénés est relativement élevé avec un total de 90,8%.

L'oxyde de pipériténone reste le constituant principal avec 58,7% suivi de l'oxyde de pipéritone avec 15,9%. Ces différences dans la composition chimique de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation pourrait être dues au contact prolongé, durant l'extraction, de la matière végétale avec l'eau bouillante qui a probablement entraîné des transformations chimiques suite à des réactions d'hydrolyse des monoterpènes.

En comparant la composition chimique des huiles essentielles obtenues à partir des feuilles de *M. rotundifolia* et celle obtenue à partir des parties aériennes, nous notons qu'il y a une différence dans les teneurs des composés due à notre avis, à l'influence de la partie utilisée de la plante.

Tableau 2.27. Composition chimique de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Rouina obtenue par hydrodistillation

Composés	Aire %
α -Pinène	Tr
Camphène	0,3
Sabinène	Tr
β -Pinène	0,6
1-Octen-3-ol	0,5
β -Myrcène	0,5
α -Phellandrène	0,2
Limonène	1,5
cis- β -Ocimène	Tr
γ -Terpinène	0,8
Cis-Sabinène hydrate	0,4
α -Terpinolène	0,2
1-Octen-3-yl acétate	1,3
p- menthen-2-en-1 ol	0,3
trans-Sabinène hydrate	0,1
Isomenthone	0,7
Bornéol	0,8
Terpinen -4-ol	6,3
Furan, 2-methyl-5-(3-methyl-1, 3-butadienyl)	0,4
Cis hexenyl isovalérate	0,2
Pulégone	3,9
Oxyde de Pipéritone	15,9
Inconnu 1	0,5
Isopipériténone	0,3
Bornyl acétate	Tr
Thymol	Tr
2-Hydroxypipéritone	0,2
4-Hydroxypipéritone	0,6
Pipériténone	0,3
Oxyde de Pipériténone	58,7
Inconnu 2	0,8
β -Caryophyllène	1,2
Aromadendrène	0,5
trans- β - Farnésène	Tr
α -Humulène	Tr
Bicyclosesquiphellandrène	0,1
Germacrène D	0,2
cis-Calaménène	0,5
δ - Cadinène	0,1
t-Muurolol	0,1

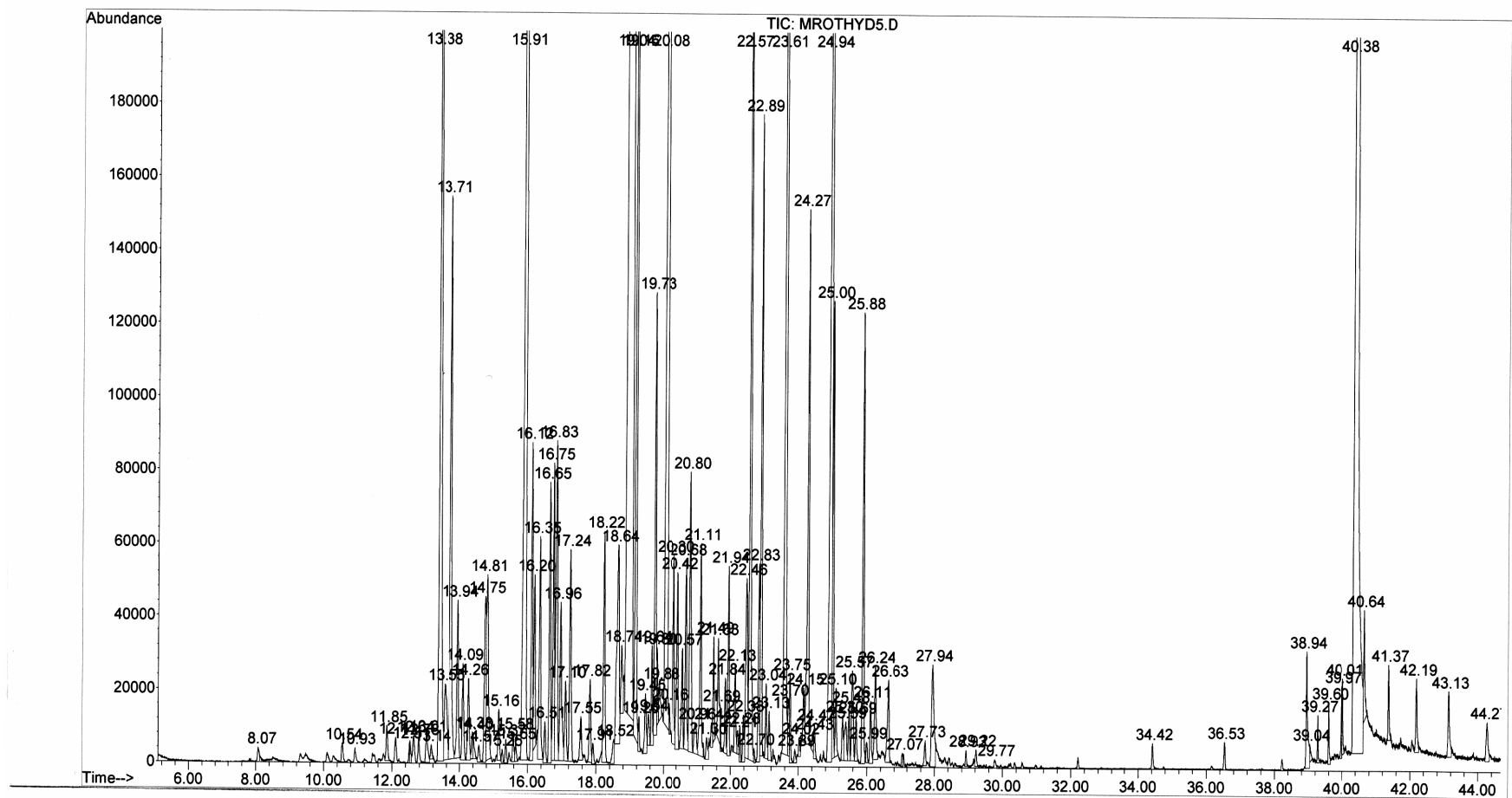


Figure 2.29. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* de Rouina obtenue par hydrodistillation à $t_{ext} = 60mn$

2.3.5.5. Influence de la durée d'extraction

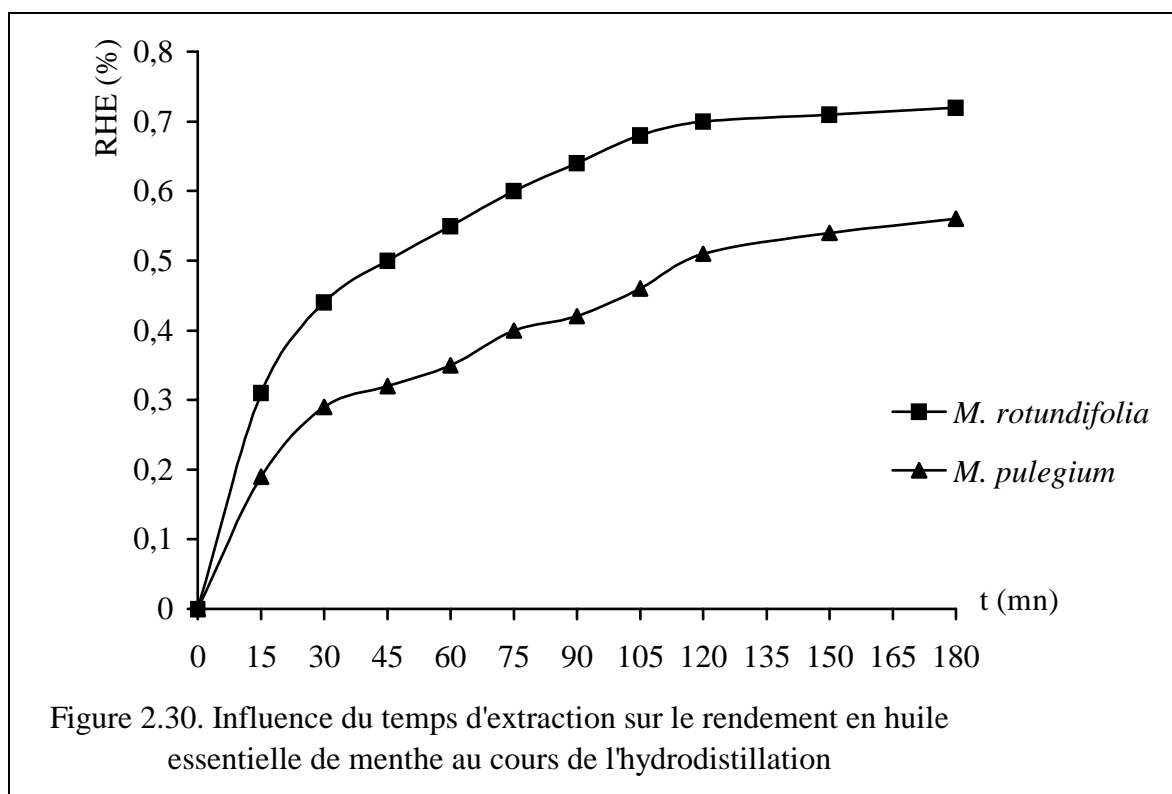
L'étude de l'influence de la durée d'extraction a porté sur le rendement et sur la composition de l'huile essentielle.

2.3.5.5.1. Influence de la durée d'extraction sur le rendement en huile

L'hydrodistillation des parties aériennes des deux espèces de menthe donne un rendement moyen en huile essentielle de 0.5% (*M. pulegium*) et 0.7 % (*M. rotundifolia*). Comparées à celle obtenues par entraînement à la vapeur d'eau, ces valeurs sont légèrement faibles.

Les variations du rendement en huiles essentielles illustrées par la figure 2.30 montrent que l'extraction peut être subdivisée en deux étapes :

- * une première étape, allant du début de l'extraction jusqu'à 30 minutes, caractérisée par une augmentation progressive mais assez rapide du rendement. Cette étape, où plus de 60% de l'huile sont récupérés, correspondrait à l'extraction de l'huile superficielle ;
- * une deuxième étape, plus lente qui va jusqu'à la fin du processus qui correspondrait à la récupération de l'huile située dans les sites endogènes.



2.3.5.5.2. Influence de la durée d'extraction sur la composition de l'huile essentielle de *M. pulegium*

Pour évaluer l'influence de la durée d'extraction sur la composition de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, les fractions d'huiles recueillies à des intervalles de temps

réguliers ont été analysées par CPG. L'étude du chromatogramme (appendice H) de chaque fraction fournit une image de la composition de l'huile essentielle qui distille entre deux intervalles de temps et, permet de suivre l'évolution de la teneur de chaque composé dans les différentes fractions. Nous avons suivi l'évolution de la teneur des deux composés majoritaires de l'huile à savoir : la menthone et la pulégone. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 2. 31.

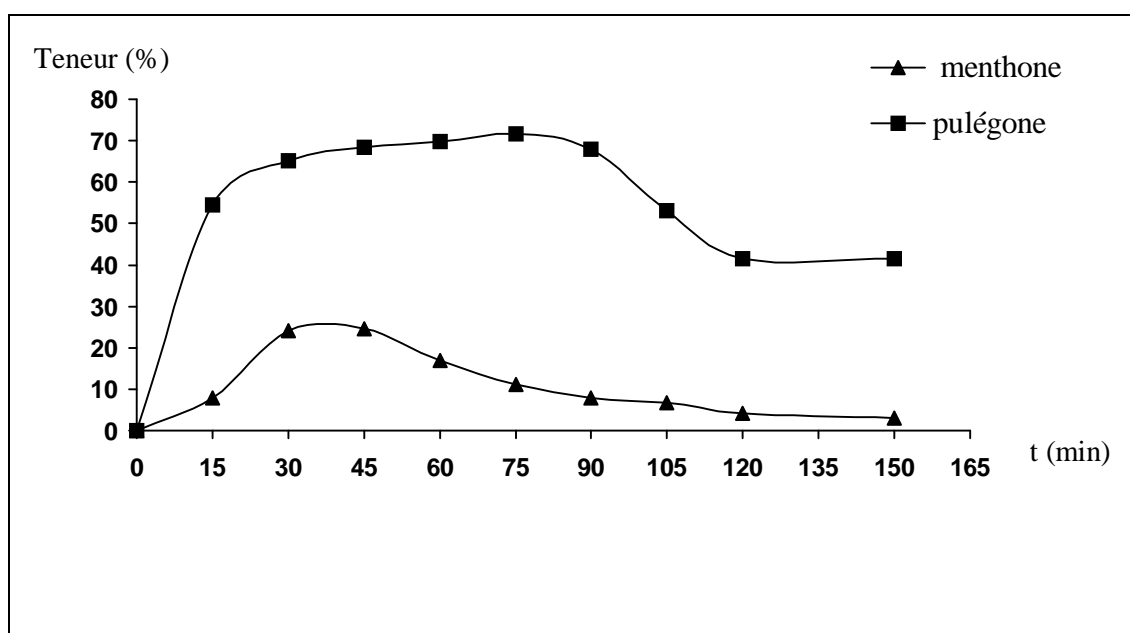


Figure 2.31. Evolution de la teneur des composés majoritaires de l'huile essentielle de *M. pulegium* en fonction du temps au cours de l'hydrodistillation.

L'examen de la figure 2.31 permet de constater que la teneur en pulégone croit rapidement durant le premier quart d'heure d'extraction et croit ensuite tout doucement pour atteindre la valeur optimale pendant soixante minutes d'extraction et diminue ensuite jusqu'à la fin de l'opération. La teneur en menthone croit au début de l'opération et atteint sa valeur optimale en trente minutes et diminue par la suite. Nous concluons que les composés présents dans l'huile essentielle évoluent différemment au cours de l'extraction.

2.3.5.5.3. Influence de la durée d'extraction sur la composition de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*

Pour évaluer l'influence de la durée d'extraction sur la composition de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, les fractions d'huiles, recueillies à des intervalles de temps réguliers ont été analysées par CPG. Nous avons suivi l'évolution de la teneur de quelques composés majoritaires de l'huile à savoir : l'oxyde de pipéritone, l'oxyde de pipériténone, le β caryophyllène et le composé inconnu. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 2.32 et les chromatogrammes en appendice I.

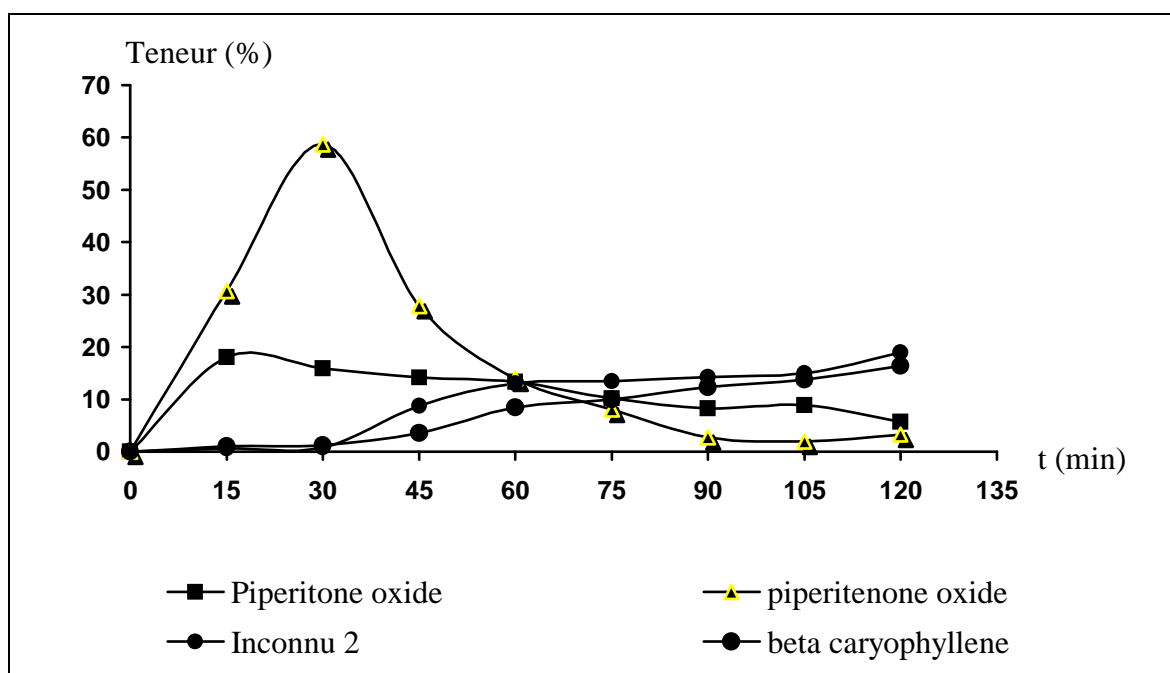


Figure 2.32. Evolution de la teneur des constituants majoritaires de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* en fonction du temps au cours de l'hydrodistillation.

L'examen de la figure 2.32 montre que la teneur de l'oxyde de pipéritone croît rapidement et atteint sa valeur optimale en quinze minutes et diminue doucement jusqu'à la fin du processus. Cependant, la teneur de l'oxyde de pipériténone croît rapidement au début de l'extraction pour atteindre sa valeur optimale en trente minutes ; elle décroît ensuite d'une façon remarquable jusqu'à la fin de l'extraction. Par contre, le composé non encore identifié « noté inconnu 2 » n'apparaît qu'après trente minutes d'extraction et sa teneur progresse avec la durée de l'extraction. Ce composé pourrait être le produit de dégradation de l'oxyde de pipériténone. Cette hypothèse devrait être confirmée par d'autres analyses telle que la RMN. On note également que le β caryophyllène croît dans le même sens et de la même manière que le composé inconnu.

Conclusion

L'hydrodistillation des huiles essentielles des deux espèces de menthe a donné des rendements plus faibles par rapport à ceux obtenus par entraînement à la vapeur d'eau.

L'analyse par CPG et par GC/MS de l'huile essentielle des feuilles de *M. pulegium* a permis d'identifier 39 constituants représentant plus de 98% de l'huile.

La composition chimique des huiles des feuilles de *M. rotundifolia* provenant de deux localités de la wilaya de Ain-Defla, Miliana (échantillon 1) et Rouina (échantillon 2) est effectuée. Trente neuf composés sont identifiés pour l'échantillon 1; le composé majoritaire est le cis oxyde de pipéritone (30.5%) suivi de l'oxyde de pipériténone (23.5%). De même, Trente neuf composés sont identifiés pour l'échantillon 2. Cependant, le composé majoritaire est l'oxyde de pipériténone (38.5%) suivi de l'oxyde de pipéritone (28.1%).

Aussi l'analyse de l'huile essentielle des parties aériennes a été effectuée et a permis d'identifier 24 constituants de *M. pulegium* représentant plus de 96% de l'huile et 40 constituants de *M. rotundifolia* représentant plus de 95% de l'huile.

La composition chimique de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation est pratiquement identique, sur le plan qualitatif, à celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. Cependant des différences sont à relever concernant les teneurs des différents constituants identifiés. L'huile obtenue par hydrodistillation est caractérisée par de très faibles teneurs en hydrocarbures monoterpéniques (traces). Cependant, le pourcentage des monoterpènes oxygénés est relativement élevé avec un total de 94%.

La pulégone reste le constituant principal suivi de la menthone pour *M. pulegium* et l'oxyde de pipériténone est le constituant principal suivi de l'oxyde de pipéritone pour *M. rotundifolia*.

Ces différences dans la composition chimique de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation pourrait être dues au contact prolongé, durant l'extraction, de la matière végétale avec l'eau bouillante qui a probablement entraîné des transformations chimiques suite à des réactions d'hydrolyse des monoterpènes.

En comparant la composition chimique des huiles essentielles obtenues à partir des feuilles et celle obtenue à partir des parties aériennes des deux espèces de menthe, nous notons qu'il y a une différence dans les teneurs des composés due à notre avis, à l'influence de la partie utilisée de la plante.

CHAPITRE 3.

L'EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILS

L'extraction par solvants volatils consiste à épuiser au maximum la matière première végétale de ses produits odorants au moyen d'un solvant puis à l'éliminer de l'extrait par évaporation. Le choix du solvant repose sur plusieurs critères et en tenant compte de plusieurs considérations. Nous citerons les plus importantes :

- l'usage du solvant doit être économique (prix d'achat, coût de distillation, pertes...);
- il doit extraire aisément l'ensemble des constituants odorants (sélectivité, pénétration cellulaire...);
- il doit être inerte chimiquement à l'égard du parfum et de l'appareillage;
- il faut tenir compte également de sa viscosité et de son inflammabilité.

Le premier solvant utilisé fut l'éthanol puis vint l'éther et enfin le sulfure de carbone, le benzène, le dichlorométhane...[50]. Les solvants les plus utilisés actuellement sont surtout l'hexane et l'éther de pétrole.

Contrairement à l'huile essentielle qui a été très étudiée, la concrète de menthe n'a fait l'objet d'aucun travail à notre connaissance. Nous nous sommes alors intéressés à l'étude du procédé d'extraction par solvants organiques volatils de la concrète de menthe. L'étude a aussi bien porté sur l'influence de certains paramètres sur le rendement et la composition des concrètes extraites que sur la cinétique d'extraction.

3.1. Matériel et méthodes

3.1.1. Description de l'appareillage

L'extraction des concrètes de menthe a été réalisée à l'échelle de laboratoire en utilisant le soxhlet. Celui-ci comprend essentiellement trois parties : le ballon, le réacteur et le réfrigérant (figure 3.1). Le ballon de 500ml sert à contenir le solvant pur au début de l'opération et comme récipient de récupération de l'extrait en fin de l'extraction. Le réacteur joue le rôle d'extracteur, c'est dans celui-ci que se passe l'extraction proprement dite, par le contact

matière végétale-solvant. Le réfrigérant situé en haut du réacteur, sert à condenser les vapeurs du solvant acheminées par le tube d'alimentation de solvant.

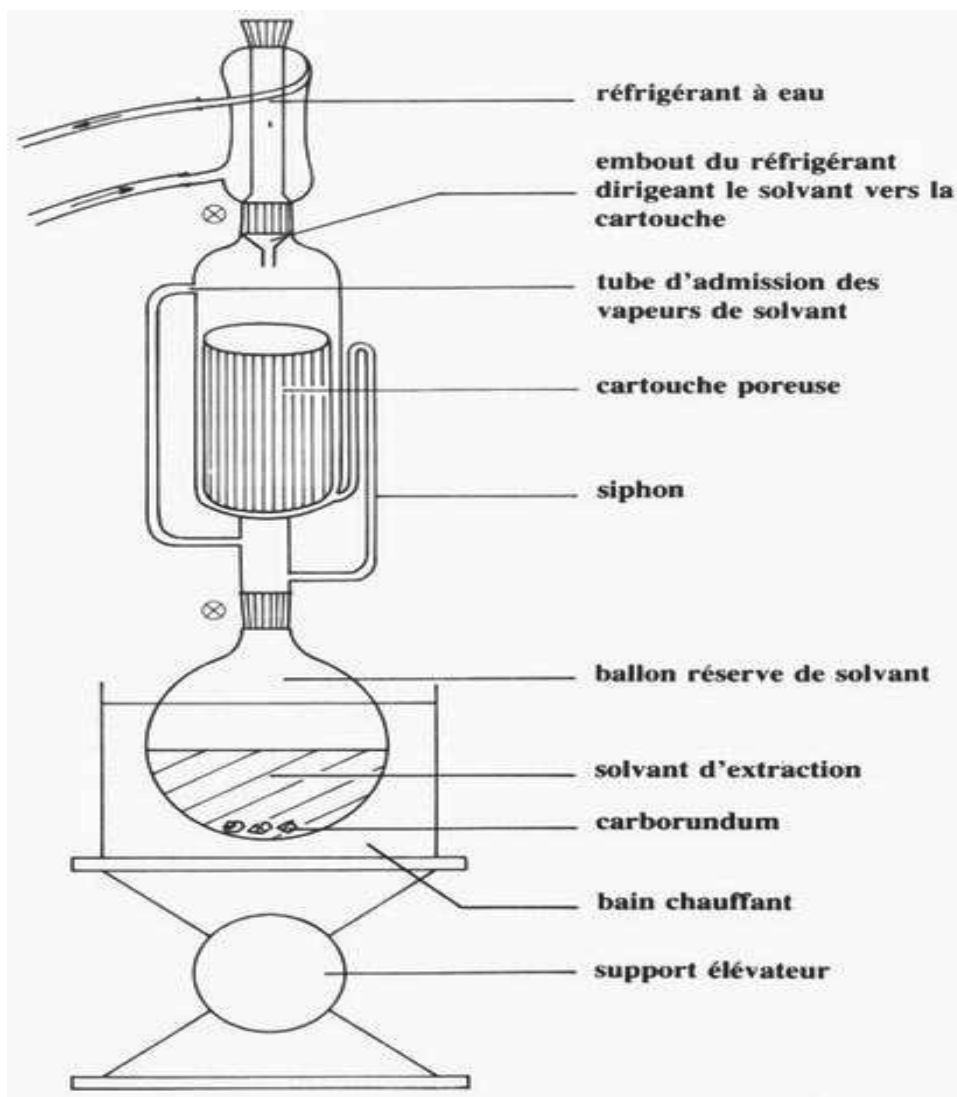


Figure 3.1 : Schéma descriptif de l'installation d'extraction par solvant volatil.

3.1.1.1. Extraction en soxhlet

Cet appareil est essentiellement utilisé en laboratoire dont les résultats ne peuvent être extrapolés; nous l'avons adopté d'une part en tant que technique de référence conduisant à des rendements cibles, d'autre part pour préciser l'influence de certains paramètres : durée de l'extraction, nature du solvant.

Le principe du soxhlet est de pratiquer l'extraction par la succession de deux opérations :

- l'imprégnation : la matière première est conditionnée dans un réacteur qui se remplit peu à peu de solvant distillé et chaud après condensation de vapeurs produites dans un bouilleur convexe. Lors de cette étape d'imprégnation, des phénomènes de diffusion et d'échanges s'établissent entre la matière solide et le solvant.

- le siphonnage: lorsque le réacteur d'extraction est plein, sa vidange a lieu par siphonnage. Ce mécanisme induit une aspiration violente et donc un lessivage efficace du solvant inhibant la matière extraite. Ce flux favorise les échanges entre phases solide et liquide ainsi qu'un taux de récupération élevé du solvant imprégnant la matière végétale.

3.1.2. Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction par solvant

3.1.2.1. Les paramètres d'entrée

Plusieurs paramètres d'entrée peuvent intervenir dans l'extraction de la concrète de menthe; ils sont liés soit au procédé soit à la matière végétale. Dans cette étude, on s'intéresse à l'influence de certains paramètres opératoires expérimentalement accessibles; il s'agit de la nature du solvant, du temps d'extraction, de l'humidité et de la hauteur du lit de matière végétale (quantité de matière végétale).

3.1.2.2. Les paramètres de sortie

Les paramètres de sortie représentent la réponse du système étudié. Ils peuvent avoir un aspect quantitatif et qualitatif.

Dans le cadre de cette étude, l'aspect quantitatif est caractérisé par le rendement en concrète noté R_c et défini par la relation suivante :

$$R_c (\%) = (M_C / M_{MV}) \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

M_C = masse de concrète

M_{MV} = masse de matière végétale sèche

L'aspect qualitatif a porté sur la quantification des variations de la teneur des constituants majoritaires de la fraction volatile des concrètes recueillies en fonction des différents paramètres étudiés.

3.1.3. Protocole expérimental

Les essais d'extraction par solvants volatils sont effectués sur des lots des deux espèces de menthe. Chaque série d'essais est réalisé sur un même lot de plante (de même période de végétation, conservé dans des conditions similaires) afin d'éliminer l'influence des paramètres autres que celui étudié.

Pour extraire les concrètes de menthe, la matière végétale constituée de feuilles de menthe est déposée dans la cartouche en verre du soxhlet.

Le ballon contenant le solvant relié à l'extracteur est porté à la température d'ébullition du solvant. Les vapeurs de ce dernier passent dans le réfrigérant où elles sont condensées et viennent s'écouler dans l'extracteur baignant ainsi la plante. La concrète est récupérée après évaporation du solvant.

3.1.4. Méthodes d'analyse des extraits

L'identification des constituants de la fraction volatile de la concrète de menthe a été réalisée suite à des analyses par CPG et par CG/MS de la concrète extraite par les divers solvants. Les conditions d'analyses sont similaires à celles utilisées pour l'analyse de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau (Chapitre 2).

Les différents constituants sont identifiés par comparaison de leurs spectres de masse avec ceux des composés standard de la banque de données informatisées (Wiley 275.L, Adams 2001). Pour les hydrocarbures terpéniques diverses confirmations sont obtenues par comparaison des spectres de masse et de leurs indices de rétention selon Kovats donnés par la littérature [63, 64]. Par ailleurs, l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des concrètes recueillie est quantifiée grâce à des analyses par GC.

3.2. Résultats et discussion

3.2.1. Identification des constituants de la concrète de menthe

Les analyses par CPG et par CG/SM des concrètes obtenus ont permis d'identifier 20 constituants de *M. pulegium* et 24 constituants de *M. rotundifolia*. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 3.1 et 3.2 et les chromatogrammes respectifs des concrètes de *M. pulegium* et de *M. rotundifolia* sont représentés par les figures (3.2) et (3.3 - 3.6).

L'examen du tableau 3.1 représentant la composition chimique des concrètes de *M. pulegium* montre que tous les composés ont été identifiés à l'exception des monoterpènes (β -Sabinène, β -Pinène) et des sesquiterpènes (β Caryophyllène, α Humulène, Germacrène D et δ Cadinène).

Tableau 3.1. Composition chimique des concrètes de *M. pulegium* (L.)

Constituants	Aire (%)
α Pinène	tr
Sabinène	0.1
β Pinène	0.1
3-Octanone	0.6
3-Octanol	0.6
α Terpinène	0.1
Limonène	1.0
Benzene acétaldéhyde	tr
3-Octanyl acétate	0.3
Menthone	14.4
Isomenthone	0.7
Néomenthol	1.5
cis-isopulégone	1.5
Pulégone	66.4
Pipéritone	0.8
Néomenthyl acétate	0.2
8-Hydroxy. δ -4(5)-p-menthen-3-one	0.7
Pipériténone	5.8
Oxyde de Pipériténone	tr
β Caryophyllène	0.3

L'examen du tableau 3.2 représentant la composition chimique des concrètes de *M. rotundifolia*, extraites par divers solvants, montre tous les composés ont été identifiés à l'exception de : l' α -thujène, du p-cyménène, de l' α -terpinéol, la pulégone, le p-cyménène, l'hydroxypipéritone, du β -élémane, du trans- β -farnésène, du 1,2-epoxy menthyl acétate, du bicyclogermacrène, du γ -cadinène, de l' α -caryophyllenyl alcool, de l'oxyde de caryophyllène.

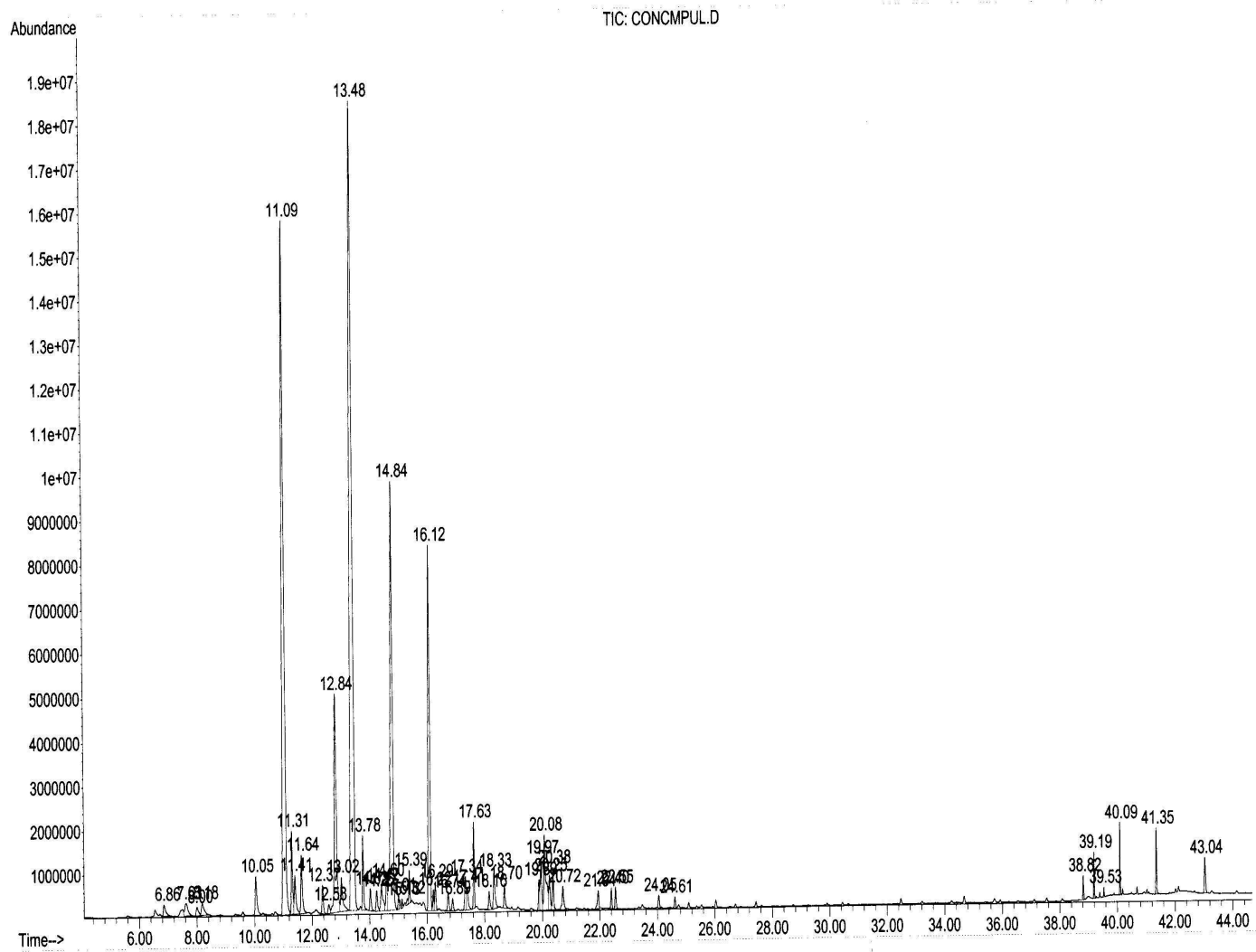


Figure 3.2. Chromatogramme de la concrète de *M. pulegium* solvant : heptane

Tableau 3.2. Composition chimique des concrètes de *M. rotundifolia*

Composés	Teneur relative (%)			
	Heptane	Ether de pétrole	Chloroforme	Hexane
α -Pinène	0.35	0.71	/	/
1-Octen-3-ol	0.22	0.73	/	/
β -Myrcène	tr	0.44	/	/
Limonène	5.1	1.1	1.09	1.43
γ -Terpinène	2.14	2.37	/	/
Cis-Sabinène hydrate	1.01	3.69	4.76	2.64
1-Octen-3-yl acétate	0.79	0.25	/	/
Allo-Ocimène	tr	/	0.86	0.57
Camphor	tr	/	/	0.95
Bornéol	0.66	2.06	1.41	1.62
Terpinen -4-ol	0.88	0.28	/	0.6
Furan, 2-méthyl-5-(3-méthyl-1, 3-butadienyl)	0.1	1.69	1.4	1.3
Pipéritone	/	0.91	2.13	2.3
Oxyde de pipéritone	15.94	/	/	/
2-Undécane	3.4	4.14	/	7.1
Thymol	/	0.81	/	1.18
Carvacrol	/	4.78	0.88	/
Pipériténone	9.68	17.52	30.1	27.1
Oxyde de Pipériténone	22.17	34.00	42.2	23.0
β -Elémène	/	/	/	0.37
cis-Jasmone	0.22	0.74	0.7	0.15
β -Caryophyllène	0.38	0.19	2.38	/
Cis-Calaménène	/	/	0.67	/
α - Cadinol	0.13	/	/	0.2
acide Linoléique	0.21	2.75	0.49	0.3
Heptacosane	0.2	1.34	/	0.8
Eicosane	0.3	0.32	0.82	0.7

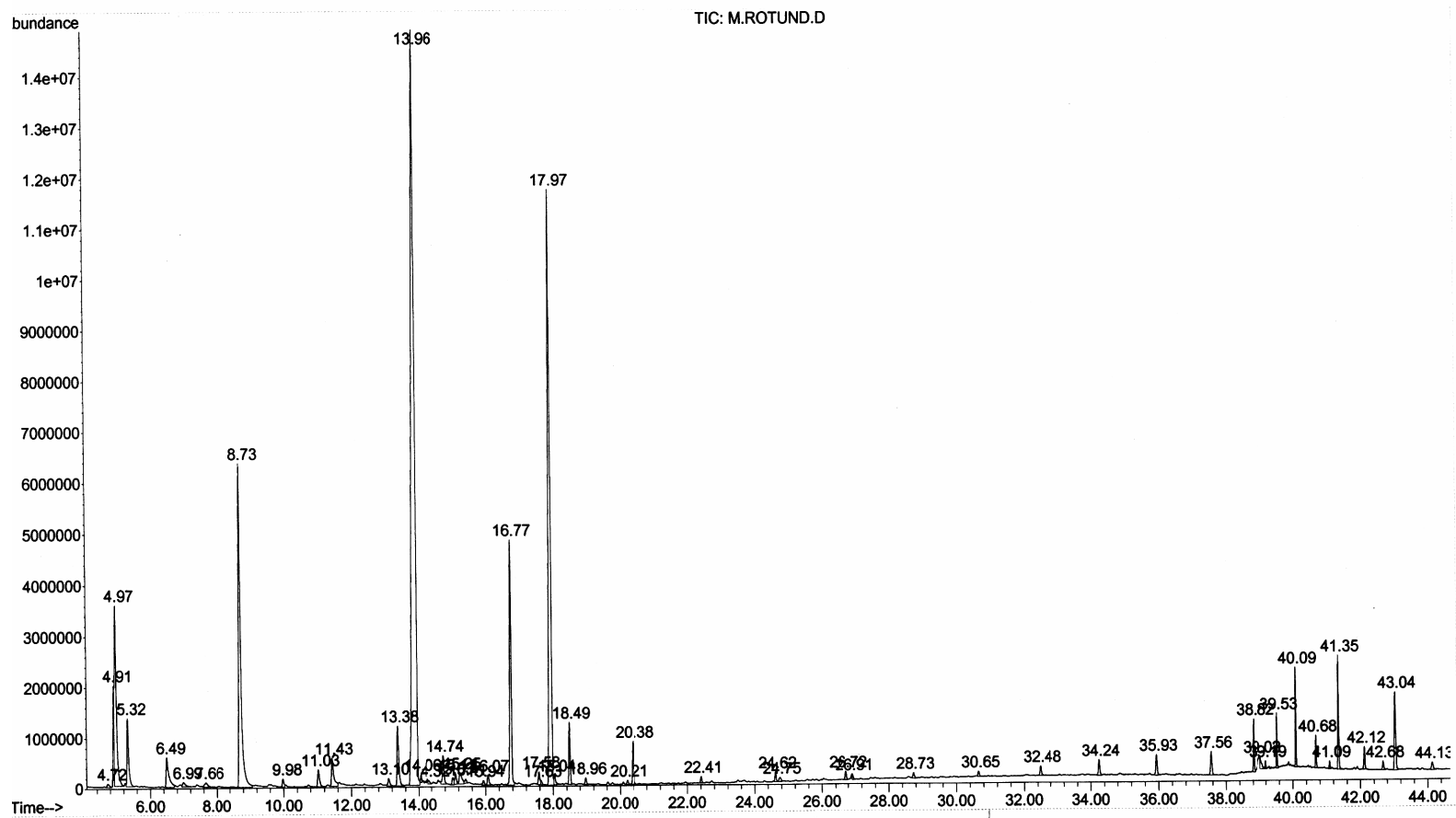


Figure 3.3. Chromatogramme de la concrète de *M. rotundifolia* solvant : heptane

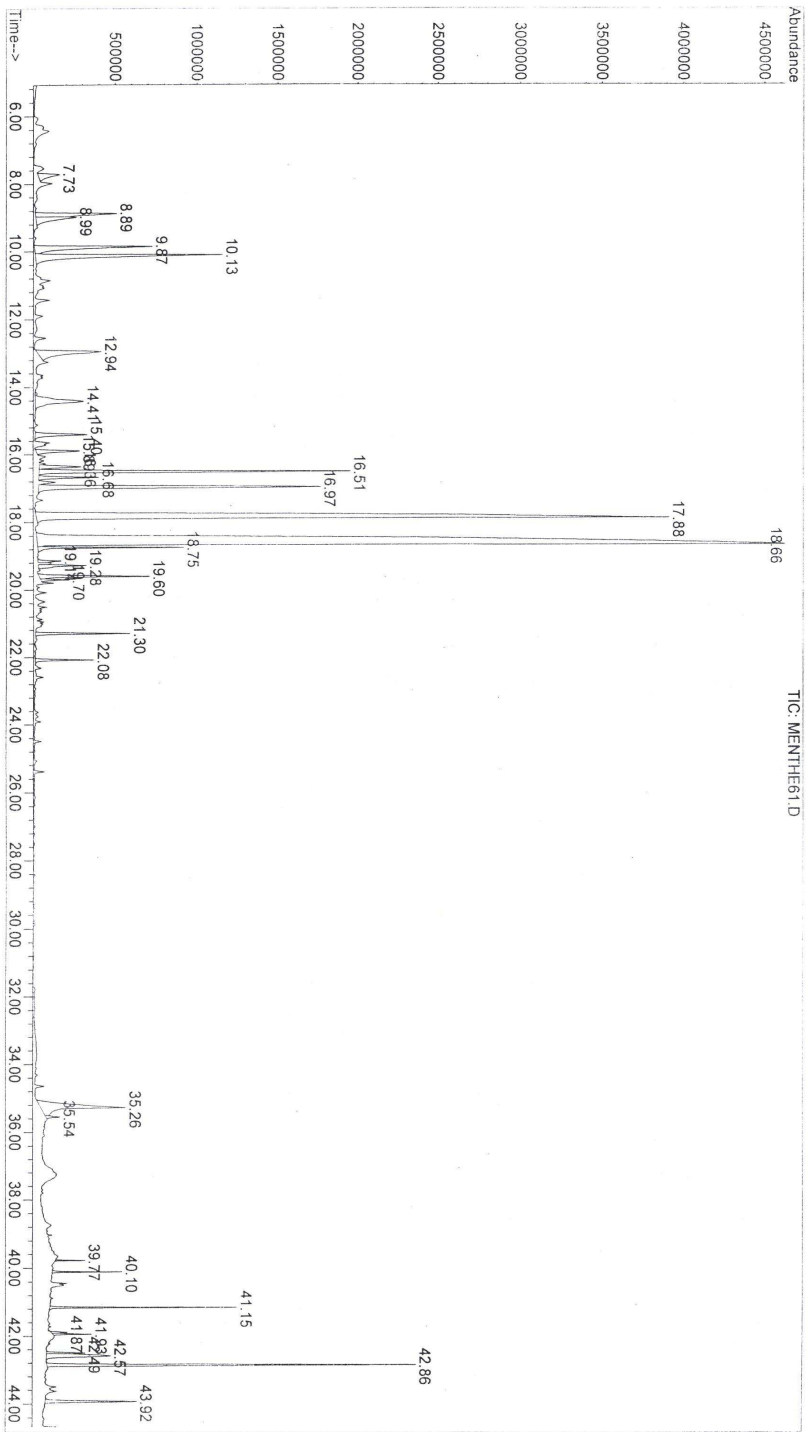


Figure 4 : Chromatogramme de la concrète de *M. rotundifolia*, solvant : éther de pétrole

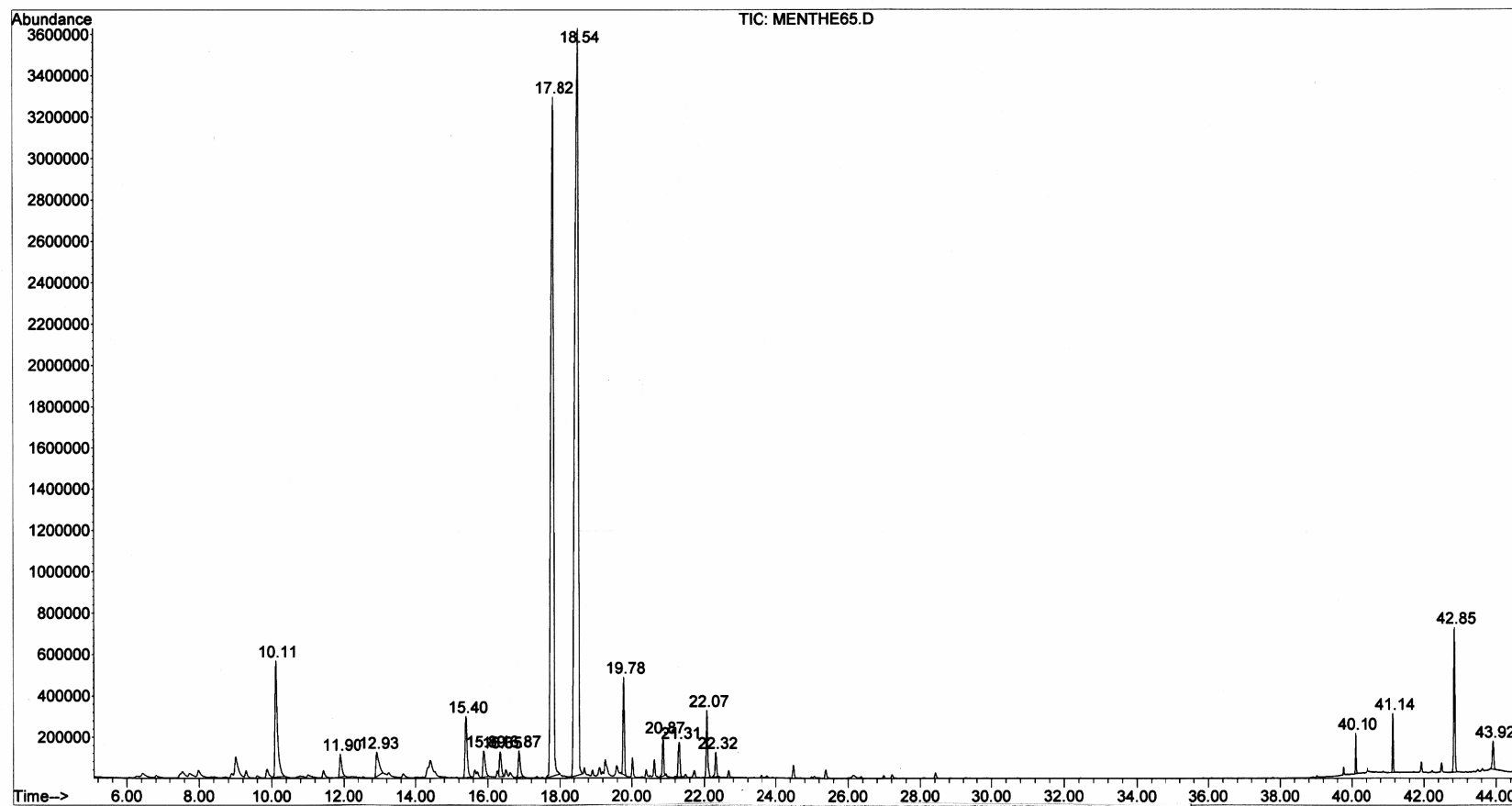


Figure 3.5. Chromatogramme de la concrète de *M. rotundifolia* ; Solvant : chloroforme

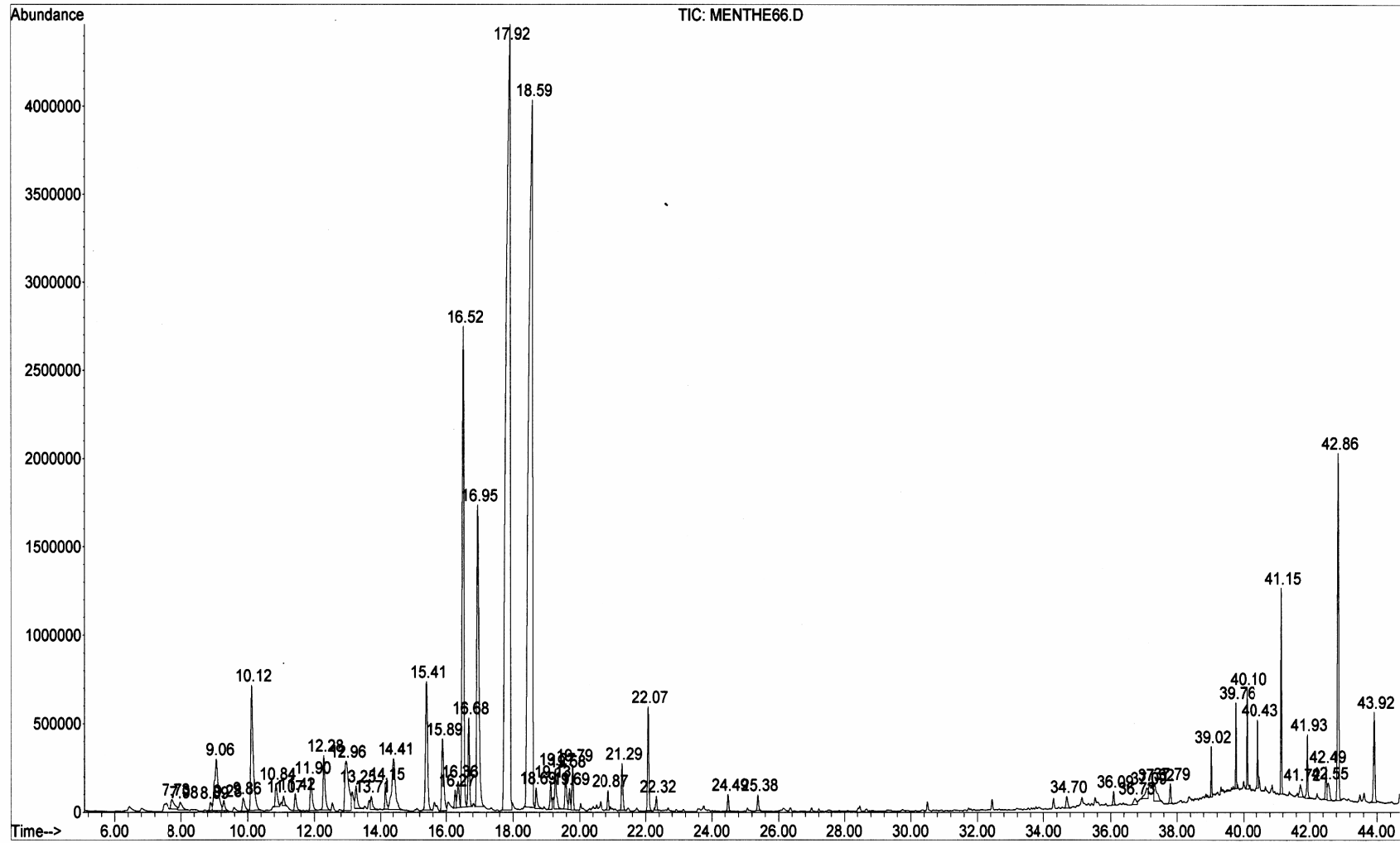


Figure 3.6. Chromatogramme de la concrète de *M. rotundifolia* solvant : hexane

3.2.2. Influence des paramètres opératoires

Les essais réalisés ont permis de quantifier l'influence des différents paramètres opératoires sur le rendement et la composition chimique de la fraction volatile des concrètes recueillies.

3.2.2.1 Influence de la nature du solvant

Dans le but d'évaluer l'influence de ce paramètre, des essais ont été menés selon le protocole expérimental précédemment décrit en utilisant de l'hexane, de l'éther de pétrole, du chloroforme et de l'heptane.

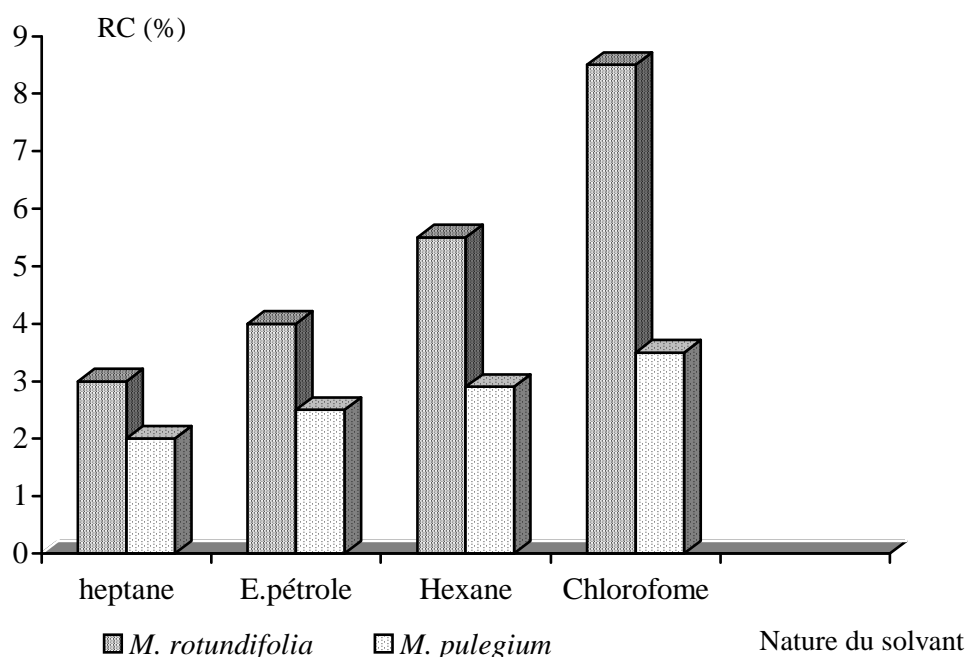


Figure 3.7: Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète de *M. rotundifolia* et de *M. pulegium* (à chaud)

Les résultats obtenus (figure 3.7) montrent que pour les deux plantes, le meilleur rendement est obtenu par le chloroforme, suivi de l'hexane, de l'éther de pétrole et enfin celui de l'heptane. Il semble que le chloroforme, qui est un solvant à large spectre de solubilisation, soit le solvant le plus approprié pour l'extraction des concrètes de menthe. Il conduit certes à des rendements élevés, mais à des produits peu appréciés, à cause de l'entraînement simultané d'un grand nombre de composés végétaux non odorants, donc indésirables tels que pigments, sucres, lipides... En outre, une forte polarité se traduit par une action directe du solvant sur les constituants polaires par une solubilisation prononcée qui peut atteindre même la matière végétale, il s'agit d'étudier le choix de solvant du point de vue quantitatif. Mais la couleur sombre à noir et l'odeur altérée des extraits obtenus par le chloroforme montrent leur

mauvaise qualité. En effet, le rendement en concrète ne peut constituer à lui seul un critère de choix, l'aspect qualitatif joue un rôle important dans le choix du solvant d'extraction.

Les résultats des analyses CG et CG/SM présentés dans le tableaux 3.2 montrent que les concrètes extraites à l'éther de pétrole et l'heptane sont caractérisés par la présence d'hydrocarbures monoterpéniques (α -Pinène, β -Myrcène, γ -Terpinène) alors qu'ils sont absents dans les deux autres solvants. Les monoterpènes oxygénés sont les principaux constituants des diverses concrètes. Quant aux sesquiterpènes et les sesquiterpènes oxygénés, ils sont en très faibles proportions.

Pour la suite de nos travaux, nous utiliserons selon leur disponibilité, l'hexane ou l'éther de pétrole comme solvant d'extraction.

3.2.2.2. Influence de la durée d'extraction:

L'étude de l'influence de la durée d'extraction sur le rendement et la composition de la concrète de menthe est réalisée en utilisant de l'éther de pétrole. Pour cela, des essais d'extraction sont menés sur les deux espèces de menthe pendant six heures et les extraits sont recueillis à des intervalles de temps réguliers.

3.2.2.2.1. Influence de la durée d'extraction sur le rendement:

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3.8.

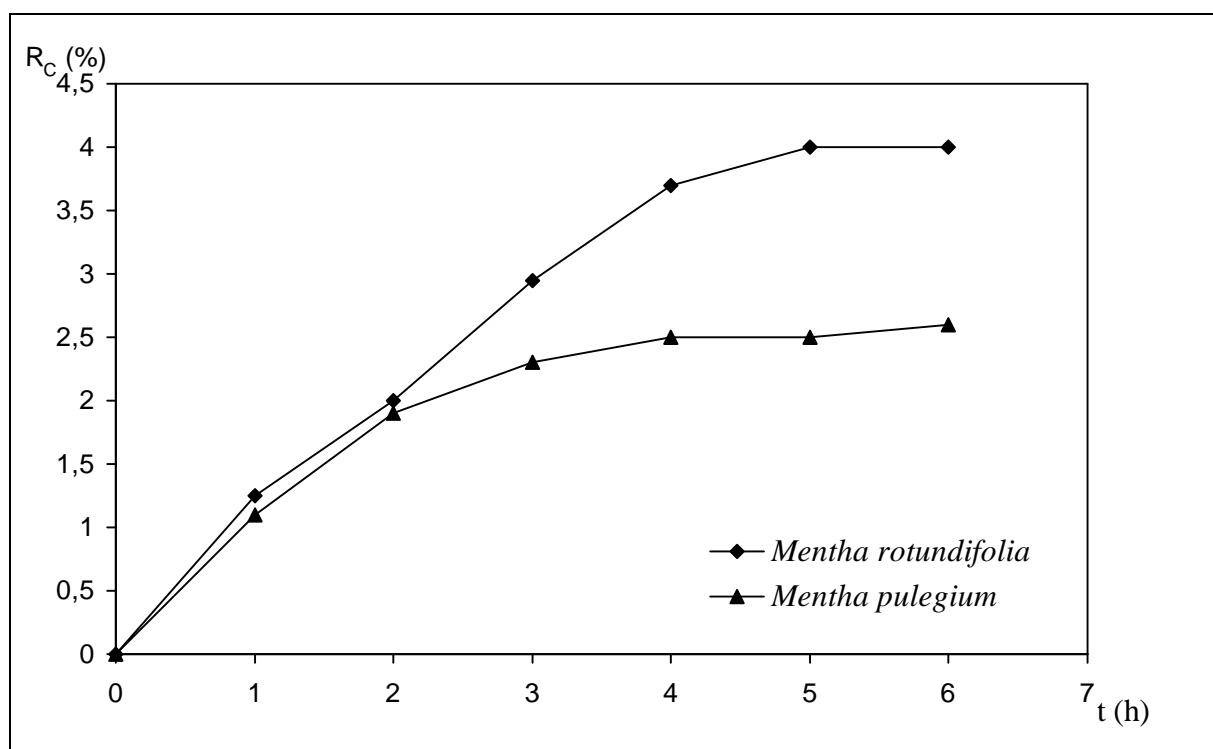


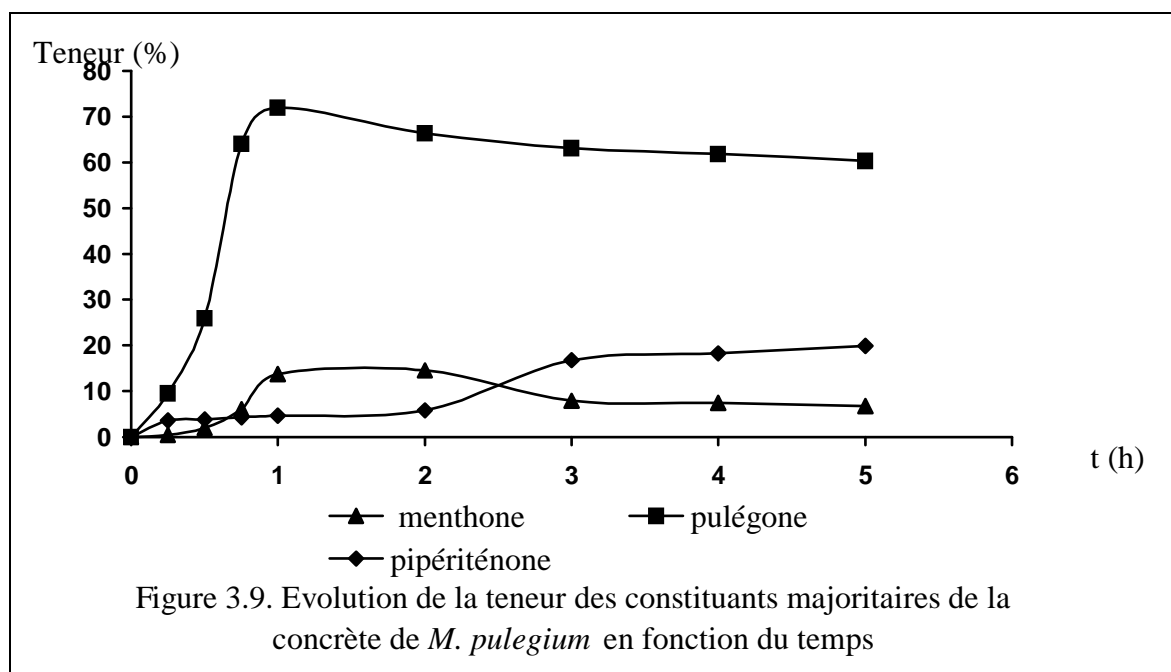
Figure 3.8: Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction

Les résultats obtenus (figure 3.8) montrent que le rendement en concrète augmente rapidement durant les deux premières heures d'extraction. Par la suite, son évolution est plus lente et s'achève par un palier au bout de cinq heures. L'évolution légèrement rapide du rendement au début du processus d'extraction serait attribuée à la récupération de la concrète contenue dans les sites superficiels. La deuxième étape plus lente correspondrait à l'extraction de la concrète emmagasinée dans des dépôts internes.

On conclut que l'extraction par solvant est une méthode lente et douce, par conséquent le solvant aura assez de temps pour pénétrer et diffuser dans les tissus cellulaires, afin d'atteindre les molécules cibles pour enfin effectuer une solubilisation plus complète et plus exhaustive.

3.2.2.2.2. Influence de la durée d'extraction sur la composition de la concrète de *M. pulegium*

Les résultats de l'analyse par CG des échantillons de concrètes de *M. pulegium* recueillis à des intervalles de temps réguliers et représentés par la figure 3.9 montrent que la teneur de la pulégone, composé majoritaire, augmente rapidement et atteint sa valeur maximale (70%) après une heure d'extraction. Quant à la menthone et la pipériténone, elles augmentent tout doucement pour atteindre respectivement leurs valeurs maximales (14,5% en 2h) et (18% en 4h).



3.2.2.2.3. Influence de la durée d'extraction sur la composition de la concrète de *Mentha rotundifolia*

L'analyse par CG des échantillons de concrètes de *M. rotundifolia* recueillis à des intervalles de temps réguliers (figure 3.10) montre que la teneur de l'oxyde de pipériténone, composé majoritaire, augmente rapidement et atteint sa valeur maximale (68%) après 2heures d'extraction. Au delà de deux heures, sa teneur décroît pour atteindre 50% en fin du processus. Par contre le composé noté " inconnu " n'apparaît qu'après une heure d'extraction et augmente doucement jusqu'à la fin du processus. Quant à l'oxyde de pipéritone, il croît tout doucement pour atteindre sa valeur maximale et restera constant jusqu'à la fin de l'extraction. Ce comportement des composés majoritaires durant l'extraction par solvant est similaire à celui des autres procédés étudiés mais avec des teneurs différentes.

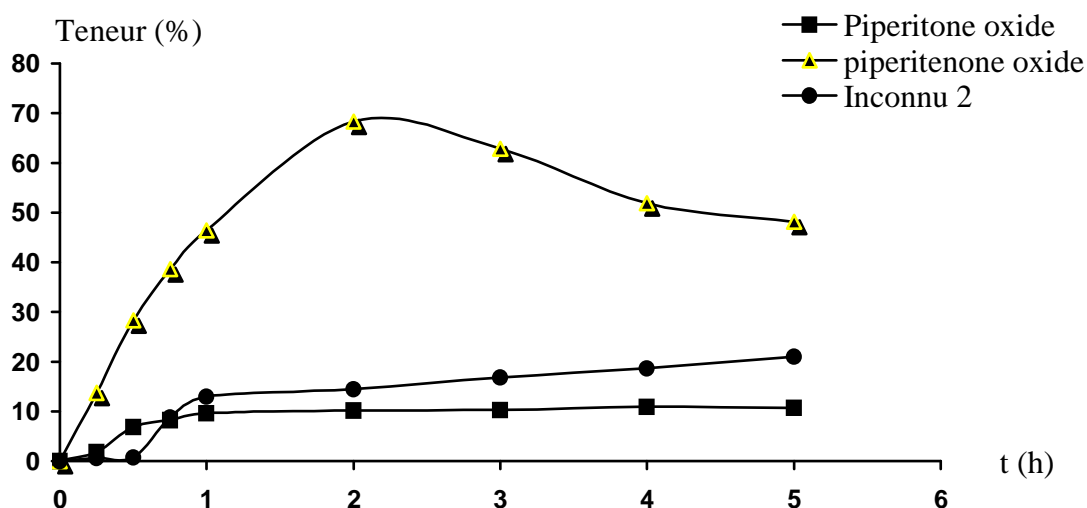
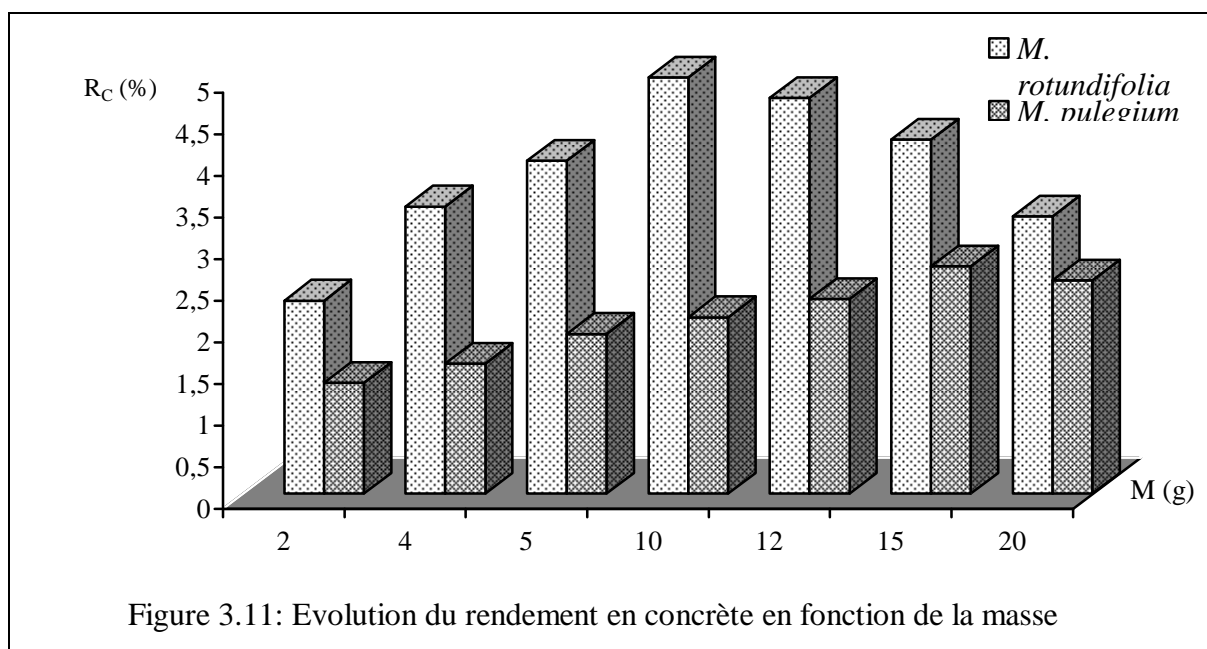


Figure 3.10. Evolution de la teneur des constituants majoritaires de la concrète en fonction du temps

3.2.2.3. Influence de la masse ou hauteur du lit de la matière végétale

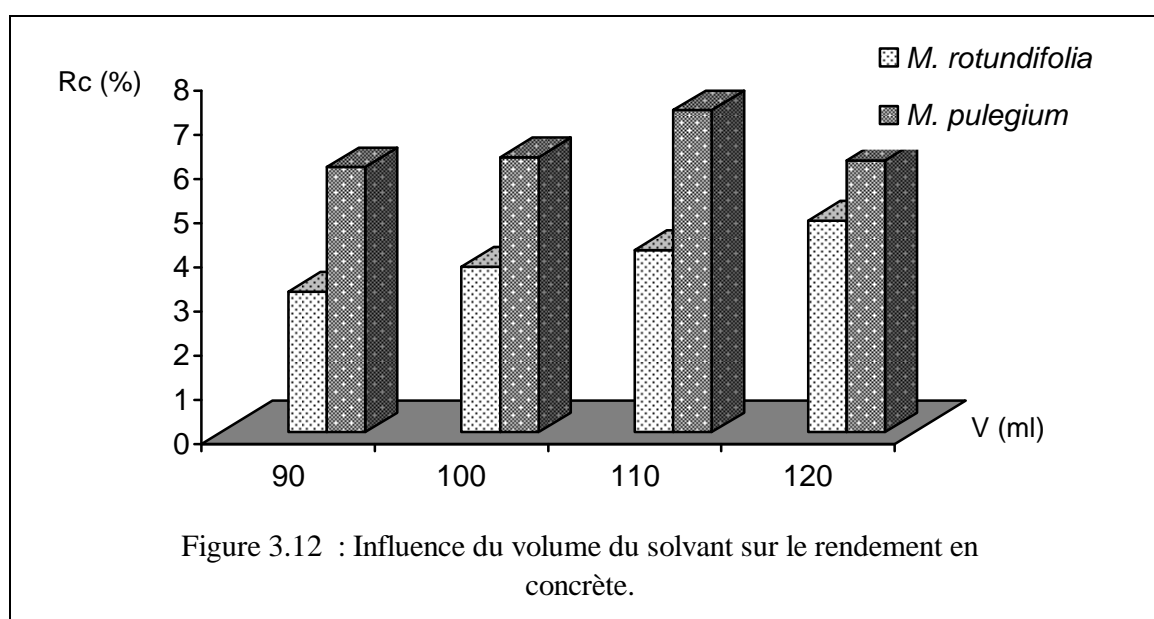
Les essais ont été réalisés avec sur les deux espèces de menthe. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 3.11. L'examen de cette figure montre que le meilleur rendement est obtenu pour une masse optimale de 15g de matière végétale pour *M. pulegium* et de 10g pour *M. rotundifolia*. Nous constatons que plus la quantité de matière végétale est élevée et, plus le rendement en concrète augmente jusqu'à l'obtention de la quantité optimale. Au delà de cette valeur le rendement diminue. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que lorsque la hauteur du lit de la matière végétale est expansée, l'écoulement du solvant se fait facilement, ce qui permet un meilleur contact entre la plante et le solvant, par conséquent la quantité d'extrait est plus

importante. Mais lorsque nous augmentons la masse de la matière végétale, la hauteur sera élevée et le tassement de la plante à l'intérieur de la colonne est plus important donc l'écoulement du solvant se fait difficilement et le contact entre les deux phases est alors amoindri ce qui explique la diminution des rendements en concrète. Des résultats similaires ont été obtenus pour d'autres types de plantes [61,79].



3.2.2.4. Influence du facteur de volume sur le rendement

Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence du facteur de volume sont représentés par la figure 3.12.

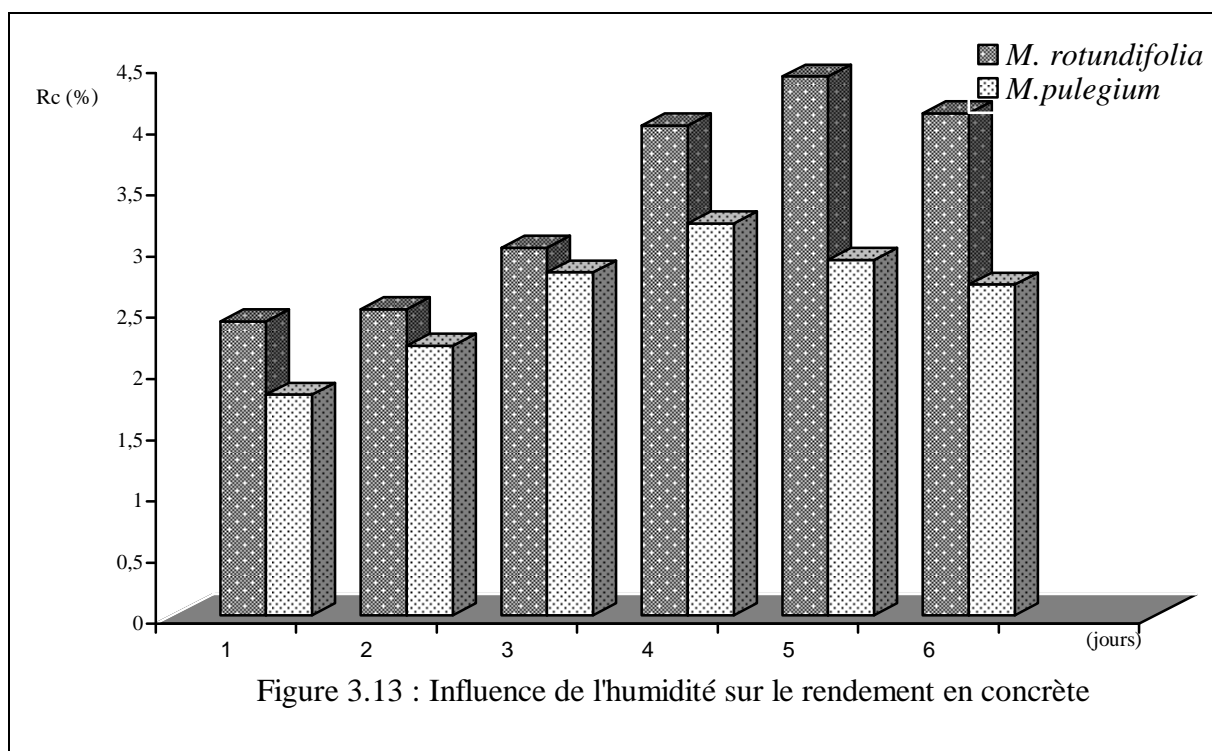


Le volume optimal pour *M. rotundifolia* est de 120 ml et celui de *M. pulegium* est de 110 ml. Nous constatons que le meilleur rendement est obtenu en utilisant une quantité plus importante de solvant ; Ceci est dû essentiellement à un phénomène bien connu la solubilité qui intervient comme un facteur essentiel du fait que les concrètes seront beaucoup plus solubles dans des volumes importants de solvant, ce qui retardera la saturation.

Toutefois, il est utile de noter qu'une augmentation excessive du volume de solvant peut prolonger la durée du traitement qui aura comme conséquence les dépenses d'énergies importantes.

3.2.2.5 Influence de l'humidité :

L'humidité est un facteur déterminant dans l'extraction ainsi que dans la composition de l'extrait. Afin de visualiser l'effet de l'humidité sur le rendement en concrète, des extractions ont été effectués sur la matière végétale ayant des humidités relatives différentes dans les conditions expérimentales optimales citées précédemment. Les résultats sont illustrés par la figure 3.13.



Nous constatons que l'utilisation de la matière végétale sèche donne un meilleur rendement en concrète par rapport à la matière fraîche. On déduit que la diminution du taux d'humidité de la plante améliore le rendement en concrète. Ce résultat traduit le fait que l'eau contenue dans le tissu végétal, de par son immiscibilité dans l'hexane, constitue un obstacle au cheminement du solvant au sein du solide et freine donc la diffusion.

Conclusion

L'étude de l'extraction des concrètes des deux espèces de menthes par des solvants volatils a permis de lever le voile sur certains aspects de ce procédé.

Les analyses par CPG et par CG/SM des concrètes des deux espèces de menthe obtenus ont permis d'identifier 20 constituants de *M. pulegium* et 24 constituants de *M. rotundifolia*.

Les résultats obtenus montrent que le solvant le plus approprié pour l'extraction de la concrète semble être l'hexane. En effet, celui-ci donne de bons rendements et la qualité de l'extrait est comparable à celle de l'huile essentielle reconnue par les normes AFNOR. Par ailleurs, l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires nous a permis d'approcher les conditions optimales d'extraction.

3.3. Etude comparative des différents procédés

Après avoir étudié les trois procédés d'extraction, il s'avère nécessaire d'effectuer une étude comparative des résultats obtenus. Les aspects quantitatifs et qualitatifs des extraits obtenus et l'aspect relatif aux phénomènes mis en jeu ont été considérés.

3.3.1. Comparaison des extraits

Les extraits récupérés pour les deux espèces de menthe sont l'huile essentielle et la concrète. La composition chimique de ces extraits, déterminée par CPG et par CG/SM, est représentée par les tableaux 3.3 et 3.4. L'examen de ces tableaux montre que la composition chimique de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation est pratiquement identique, sur le plan qualitatif, à celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. Cependant des différences sont à relever concernant les teneurs des différents constituants identifiés. Nous remarquons que l'huile obtenue par hydrodistillation est caractérisée par de faibles teneurs en hydrocarbures monoterpéniques avec un total de 4,1%, les sesquiterpènes avec 2,6% et enfin les sesquiterpènes oxygénés avec 0,1% seulement. Cependant le pourcentage des monoterpènes oxygénés est relativement élevé avec un total de 90,8%.

L'oxyde de pipériténone reste le constituant principal avec 58,7% suivi de l'oxyde de pipéritone avec 15,9%. Ces différences dans la composition chimique de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation pourrait être dues au contact prolongé, durant l'extraction, de la matière végétale avec l'eau bouillante qui a probablement entraîné des transformations chimiques suite à des réactions d'hydrolyse des monoterpènes.

Tableau 3.3. Composition chimique des extraits de *M. pulegium* obtenus par différents procédés d'extraction

Constituants	Teneur relative (%)		
	(1)	(2)	(3)
α Pinene	tr	tr	tr
Sabinene	tr	tr	0.1
β Pinene	0,1	tr	0.1
3-Octanone	0,2	0,3	0.6
3-Octanol	Tr	0,3	0.6
Limonene	0,1	0,6	1.0
3-Octyl acetate	0,1	tr	0.3
Menthone	6,3	16,9	14.4
Isomenthone	0,2	1,5	0.7
Neomenthol	1,9	/	1.5
cis-Isopulegone	1,5	1,7	/
Menthol	0,2	0,2	/
Pulegone	75,4	69,8	66.4
Piperitone	Tr	1,5	0.8
Neomenthyl acetate	0,8	0,4	0.2
8-Hydroxy. δ -4(5)-p-menthen-3-one	0,6	1,7	0.7
Thymol	0,6	0,3	/
Menthyl acetate	0,1	/	/
Piperitenone	8,9	4,9	5.8
Piperitenone oxide	1,1	0,3	tr
β Caryophyllene	0,2	0,2	0.3
α Humulene	0,1	0,2	/
Germacrene D	0,3	0,3	/
δ Cadinene	0,1	/	/
Cis calaménène	/	0,3	/
Caryophyllene oxide	0,1	0,5	/

(1): Entraînement à la vapeur d'eau ; (2): hydrodistillation ; (3): extraction par solvant volatil

Tableau 3.4. Composition chimique des extraits de *M. rotundifolia* obtenus par différents procédés d'extraction

Composés	Teneur relative (%)		
	(1)	(2)	(3)
α -Thujène	tr	/	/
α -Pinène	tr	/	/
Camphène	tr	/	/
Sabinène	tr	/	/
β -Pinène	tr	/	/
1-Octen-3-ol	tr	0,6	0,7
β -Myrcène	/	/	/
α -Terpinène	tr	/	/
Limonène	2,0	/	
cis-Ocimène	tr	/	/
trans- β -Ocimène	/	/	/
γ -Terpinène	0,09	/	/
Cis-Sabinène hydrate	0,94	/	/
α -Terpinolène	0,05	/	/
p-Cyménène	0,13	/	/
Trans-Sabinène hydrate	0,45	/	/
1-Octen-3-yl acétate	0,27	0,4	/
Allo-Ocimène	0,40	/	/
Bornéol	/	3,2	2,2
Terpinen -4-ol	3,95	2,0	3,2
p-Cymen-8-ol	0,56	tr	/
α -Terpinéol	0,52	tr	/
Pulégone	0,3	/	/
Furan, 2-méthyl-5-(3-méthyl-1,3-butadienyl)	0,81	0,7	0,3
Carvotanacétone	0,32	tr	/
Pipéritone	0,5	tr	0,5
Oxyde de Pipéritone	19,72	6,7	10,1
Inconnu 1	0,5	/	/
Isopipériténone	1,30	0,5	/
Bornyl acétate	0,68	0,3	/
2-Undécanone	0,37	0,4	/
Thymol	0,4	/	/
2-Hydroxypipéritone	/	/	/
4-Hydroxypipéritone	/	/	/
3-Méthoxy acétophénone	4,48	0,4	/
Carvacrol	68,7	/	/
Pipériténone	0,30	0,3	/
Eugénol	/	3,6	1,1

Oxyde de Pipériténone	29,36	68,7	68,3
β-Elémène	0,19	/	/
Cis-Jasmone	tr	0,5	/
Inconnu 2	3,52	0,3	/
Inconnu 3	1,56	/	/
β-Caryophyllène	4,02	3,3	2,0
Trans-β- Farnésène	0,40	1,2	/
α-Humulène	1,58	0,4	/
1,2-Epoxy Menthyl acétate	/	/	0,3
Bicyclosquiphellandrène	2,49	0,3	/
Germacrène D	2,55	/	/
Bicyclogermacrène	0,10	/	/
γ-Cadinène	0,38	/	/
cis-Calaménène	0,63	/	/
α-Caryophyllenyl alcool	/	/	/
Acétyl eugénol	/	/	/
Oxyde de Caryophyllène	0,91	/	/
Inconnu 4	/	/	/
α- Cadinol	0,23	/	/

L'examen de ces tableaux nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau est plus riche en constituants que celle obtenue par hydrodistillation. Le nombre de composés identifiés est plus important.
- La teneur en hydrocarbures monoterpéniques est plus importante dans l'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. A notre avis, les faibles proportions de ces composés dans l'huile d'hydrodistillation pourraient être dues à des transformations chimiques favorisées par la présence de l'eau (réactions d'hydrolyse).
- Les constituants majoritaires sont la pulégone et la menthone pour *M. pulegium* ; oxyde de pipériténone et oxyde de pipéritone pour *M. rotundifolia*.
- Du point de vue quantitatif, l'entraînement à la vapeur d'eau donne de meilleurs rendements en huile essentielle.
- Enfin, la concrète des deux espèces de menthe renferme les même constituants que l'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau avec en plus les graisses végétales.

3.3.2. Comparaison de la durée d'extraction

L'étude de l'influence de la durée d'extraction sur le rendement en huile essentielle a montré qu'en un quart d'heure d'entraînement à la vapeur d'eau, plus de 55% de la quantité d'huile sont récupérés ; alors que pour l'hydrodistillation, il faut plus de trente minutes pour extraire la même quantité d'huile. D'autre part, il faut 30mn pour récupérer la pulégone constituant majoritaire de *M. pulegium* par entraînement à la vapeur d'eau ; alors qu'il faut 1heure pour obtenir la même quantité par hydrodistillation.

Les courbes de distillation montrent que la durée d'extraction est relativement courte et la fin réelle du processus intervient au terme de deux heures d'extraction.

La teneur de l'oxyde de pipéritone croît rapidement et atteint sa valeur optimale en quinze minutes et diminue doucement jusqu'à la fin de l'opération. Cependant, la teneur de l'oxyde de pipériténone croît rapidement au début de l'extraction pour atteindre sa valeur optimale en trente minutes ; elle décroît ensuite d'une façon remarquable jusqu'à la fin de l'extraction. Par contre, le produit de dégradation de l'oxyde de pipériténone n'apparaît qu'après trente minutes d'extraction et sa teneur progresse jusqu'à la fin du processus.

CHAPITRE 4

ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE

Introduction

La récupération des huiles essentielles est basée sur le principe de transfert de matière d'un soluté d'une phase solide (le végétal) vers une phase vapeur. Dès 1910, Von Rechenberg [80] a émis des hypothèses concernant le transfert de matière lors de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur d'eau avec de la vapeur humide, celles ci ont été reprises par Guenther [81]. Selon cet auteur, le phénomène de transfert appelé osmose prend un sens spécifique dans le cas de l'extraction des plantes qui est défini par : « à la température d'ébullition de l'eau, une partie de l'huile volatile se dissout dans l'eau ayant diffusée dans les glandes par osmose à travers la membrane cellulaire. La solution résultante huile-eau, exerçant une pression osmotique s'infiltré à son tour, à travers les parois élargies de la paroi cellulaire gonflée et atteindra finalement la surface externe d'où l'huile sera vaporisée et entraînée par la vapeur d'eau ascendante. » Ce processus se poursuivra jusqu'à ce que toutes les substances volatiles aient été extraites des glandes et entraînées par la vapeur.

Dans le cas de l'osmose la vitesse de récupération est très lente, de sorte que le procédé est loin d'être économique. Lorsque la charge végétale est préparée convenablement (concassage, broyage) en brisant les parois cellulaires, les constituants de l'huile essentielle sont récupérés par diffusion libre, dans l'ordre de leur volatilité. Ce processus s'effectue de manière plus rapide que l'osmose, nous obtenons alors une amélioration du rendement et la réduction du temps de distillation [82].

Ces hypothèses ont été vérifiées [83-87] pour les graines de carvi non divisées où il a été remarqué la présence d'un taux élevé en carvone (cétone de point d'ébullition élevé et de grande solubilité dans l'eau) dans les premières fractions récupérées, le limonène apparaît plus tard malgré son bas point d'ébullition.

4.1. Transfert de masse [88-96]

La quantité de matière est mesurée par sa masse ou par le nombre de moles qui la constitue.

La concentration d'une espèce moléculaire mélangée à d'autres est définie soit par sa concentration volumique soit par sa concentration massique.

La concentration volumique d'une molécule est sa quantité rapportée au volume total du mélange dans lequel elle entre en composition (kg/m^3 ou nombre de moles/ m^3);

La concentration massique de la molécule est définie comme étant sa quantité, rapportée à la masse totale du mélange.

4.1.1. Allure de transfert

Un transfert de matière s'opère lorsque, dans un volume de contrôle donné, un gradient de concentration existe. Il représente l'évolution spontanée vers l'uniformité de toute hétérogénéité de concentrations d'une espèce moléculaire.

La vitesse, appelée allure de transfert, est mesurée par le débit massique ou le débit molaire, selon que la quantité transférée est exprimée en masse ou en nombre de moles. C'est donc la quantité de matière transférée par unité de temps. Ce débit est, par définition, la quantité de matière transférée par unité de temps.

Le flux est alors défini par le débit rapporté à l'unité de surface normale à la direction de la migration. Il est donné par l'équation (Eq.9):

$$N = C_j v_j \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec:

N_j : le flux de transfert de matière ($\text{moles/m}^2\text{s}$);

C_j : la concentration du constituant j (moles/m^3);

v_j : la vitesse absolue locale du constituant j (m/s).

Comme la chaleur, la matière peut se déplacer, soit par diffusion, soit convection. La diffusion moléculaire est un processus lent qui s'applique à une molécule migrant dans un milieu immobile (solide), soit dans un fluide s'écoulant en régime laminaire perpendiculairement à la direction de la diffusion moléculaire. La convection est au contraire un processus rapide dans lequel la molécule est entraînée dans un courant de fluide.

4.1.1.1. Transfert par diffusion

Le transfert de matière par diffusion entre deux phases (une phase solide et une autre liquide, ou deux phases liquides non miscibles séparées par une membrane) d'un constituant j est décrit par la loi de Fick:

$$\vec{J}_j = -D_j \text{grad} \vec{C}_j \quad (\text{Eq.10})$$

Où:

J_j : le flux de transfert de matière par diffusion (moles/m²s)

D_j : la diffusivité du constituant j dans le milieu (m²/s)

grad C_j : gradient de concentration du constituant j (moles/m⁴).

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel, l'équation (Eq.11) s'écrit sous la forme:

$$J_j = -D_j A \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq.11})$$

Où:

A : la surface d'échange (m²)

$\frac{\partial C}{\partial x}$: le gradient de concentration du constituant j (moles/m⁴).

C'est dans les systèmes gazeux que les molécules diffusent le plus rapidement. La détermination des diffusivités est difficile à cause des mouvements de convection inévitables.

Dans les liquides, la diffusivité dépend à la fois de la nature de la molécule et du milieu dans lequel elle se déplace. Tout d'abord, une molécule est d'autant plus mobile que sa masse moléculaire est plus faible. D'autre part, la forme de la molécule joue un rôle important et la diffusivité d'une molécule est maximale lorsque sa forme se rapproche de celle d'une sphère.

Quant au milieu liquide dans lequel la molécule migre, il intervient essentiellement par sa viscosité et sa température avec la loi approximative :

$$D = K \frac{T}{\eta} \quad (\text{Eq. 12})$$

T : Température absolue du milieu

η : Viscosité

L'effet de la température est amplifié par le fait que son augmentation entraîne une diminution de la viscosité. Lorsque le milieu est gélifié, la diffusivité décroît linéairement avec la concentration de l'agent gélifiant, mais l'amplitude de la chute de diffusivité est beaucoup plus faible que celle de l'augmentation de viscosité du milieu. Ainsi, selon Friedman (1930) cité par Loncin [90], l'addition à une solution, de gélose à 2.5% ne diminue la diffusivité que de 20%.

En générale, la diffusivité d'une molécule diminue avec sa concentration dans le milieu liquide (cas des sucres en solution aqueuse).

La diffusivité d'une molécule est aussi influencée par la présence d'autres espèces moléculaires. La présence des sucres en solution réduit ainsi la diffusivité des aromes.

Dans un solide hétérogène (cas d'un produit alimentaire), le comportement diffusionnel des molécules est perturbé par plusieurs phénomènes annexes de tous ordres, on parlera alors de diffusivité apparente notée D' . Schwartzberg et Chao [92] donnent de nombreuses valeurs des diffusivités apparentes de plusieurs molécules dans divers produits alimentaires solides et expliquent les principaux mécanismes modifiant les diffusivités moléculaires.

4.1.1.2. Transfert par convection

La loi de Fick ne s'applique qu'à un milieu immobile ou à un fluide en écoulement laminaire. En régime agité ou turbulent, les mouvements des fluides entraînant les molécules sont tellement rapides par rapport aux processus diffusionnels, que ces derniers ne peuvent plus être pris en compte. Dans un système monophasique, l'agitation entraîne l'uniformité quasi immédiate des concentrations. Dans un système biphasique (une phase solide et une autre liquide, ou bien deux phases liquides non miscibles ou séparées par une membrane), le transfert externe de masse entre les deux phases est régi par des phénomènes de convection. L'allure de transfert obéit alors à une loi de type :

$$T = hA\Delta C \quad (\text{Eq.13})$$

A : Aire de l'interface

ΔC : Différence de concentration entre les deux phases

h : coefficient de convection

Si les concentrations sont exprimées en masse par unité de volume, le coefficient de convection a les dimensions d'une vitesse et peut s'exprimer en m.s^{-1} . Ce coefficient dépend à la fois de la nature du fluide d'entraînement, de son régime d'écoulement, et de la diffusivité de la molécule considérée. Comme le coefficient de convection chaleur, le coefficient de convection matière augmente avec le nombre de Reynolds.

Selon le modèle de la couche limite (Lewis et Whitman, 1924) cité par Moulin et al., [93], le coefficient de convection serait directement proportionnel à la diffusivité moléculaire D.

Si Δx est l'épaisseur moyenne de la couche limite :

$$h = \frac{D}{\Delta x} \quad (\text{Eq. 14})$$

Selon le modèle de pénétration (Higbie, 1935) cité par Moulin et al., des éléments issus du noyau turbulent viennent à l'interface et y échangent de la matière pendant un temps de séjour constant, avant de réintégrer le noyau turbulent. On montre alors que le coefficient de convection est proportionnel à la racine carrée de la diffusivité.

4.1.2. Cinétique du transfert de matière entre deux phases [88-96]

Un système à deux phases est souvent constitué d'une phase solide dite interne et d'une phase liquide dite externe. Lors d'une extraction solide-liquide, par exemple, les particules solides constituent la phase interne, alors que le solvant liquide constitue la phase externe.

La phase externe peut également être gazeuse, tandis que la phase interne est liquide ou solide: concentration d'un liquide par évaporation, ou séchage d'un solide à l'air chaud.

Quel que soit le cas de figure, la matière est le siège de deux transferts:

- un transfert externe au niveau de l'interface, de la phase liquide vers la phase solide, ou dans le sens inverse. Si la phase fluide est agitée, le transfert de matière a lieu par convection.
- un transfert interne de l'interphase au centre géométrique du solide (ou en sens inverse).

Dans la mesure où ce transfert a lieu par diffusion, il obéit alors à la loi de Fick.

Le flux de matière franchit donc:

- un obstacle externe correspondant à la couche limite de la phase fluide,
- un obstacle interne pouvant être une couche limite interne pour un fluide, ou l'épaisseur du produit, pour un solide.

On parle alors de résistance diffusionnelle externe et de résistance diffusionnelle interne.

Pour comparer l'importance relative de ces deux résistances, on se réfère au nombre de Sherwood (Sh) qui est le rapport de la résistance diffusionnelle interne ($1/k$) et de la résistance diffusionnelle externe ($1/h$), (k et h sont respectivement le coefficient de transfert de masse et le coefficient de convection). C'est un nombre adimensionnel.

$$Sh = \frac{1/k}{1/h} = \frac{h}{k}$$

Le nombre de Sherwood n'est facilement accessible que si le transfert interne est purement diffusif. Dans ce cas, si l est la «longueur caractéristique» de la phase interne: demi épaisseur d'une plaque, rayon d'un cylindre de hauteur infinie ou d'une sphère, le nombre de Sherwood s'écrit:

$$Sh = \frac{hl}{D} \quad (\text{Eq.15})$$

Si $Sh > 200$, la résistance externe peut être négligée avec une erreur de moins de 1%.

4.1.3. Cinétique de transfert en diffusion moléculaire

Plusieurs procédés du génie chimique mettent en jeu des transferts de matière en régime transitoire dans lesquels la concentration est fonction du temps et d'une coordonnée spatiale, par exemple la dissolution d'un constituant dans un solvant au repos.

Le bilan de matière sur un élément de volume pour un constituant j se déplaçant à une vitesse v_j est exprimé par la relation :

$$E - S \pm R = A \quad (\text{Eq. 16})$$

E : nombre de moles de j entrant dans V

S : nombre de moles de j sortant

R : nombre de moles de j générées (ou disparues) dans V

A : nombre de moles de j accumulées dans V

En remplaçant les différents termes de l'équation du bilan par leurs expressions, nous obtenons l'équation de continuité relative au constituant j :

$$- \text{div } \vec{N}_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (\text{Eq. 17})$$

Dans cette relation la densité de flux N_j peut être remplacée par son expression, l'équation (Eq. 17) s'écrit alors sous sa forme générale suivante:

$$- \text{div} \left(C_j \vec{v} - D_j \text{grad } C_j \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (\text{Eq. 18})$$

En absence de réaction chimique, l'équation précédente se résume à :

$$- \text{div} \left(C_j \vec{v} - D_j \text{grad } C_j \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{Eq. 19})$$

Le phénomène prédominant lors du transfert d'un constituant j dans un solide poreux est la diffusion moléculaire; le transfert par transport est donc négligeable. En supposant, en plus, un coefficient de diffusion constant, l'équation de continuité se réduit à :

$$D_j \nabla^2 C_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{Eq. 20})$$

En coordonnées rectangulaires, l'équation (Eq.20) est donnée par l'expression suivante appelée seconde loi de Fick:

$$D_j \left[\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{Eq. 21})$$

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel, la seconde loi de Fick dans les différents systèmes de coordonnées est donnée par:

- En coordonnée rectangulaire, $C_j = f(x,t)$:

$$D_j \left[\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{Eq. 22})$$

- En coordonnée cylindrique, $C_j = f(r, t)$

$$D_j \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{Eq. 23})$$

- En coordonnée sphérique, $C_j = f(r, t)$

$$D_j \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{Eq. 24})$$

L'intégration analytique de la « seconde loi de Fick » aboutit à une fonction en série infinie. Pour un temps de diffusion infini, la solution analytique est de la forme:

$$\frac{C_\infty - C_0}{C_\infty - C} = \alpha e^{-\beta t} \quad (\text{Eq. 25})$$

C : Concentration moyenne du soluté dans la phase dans laquelle a lieu la diffusion

C_0 : Concentration initial du soluté

C_∞ : Concentration du soluté à un temps infini

τ : nombre de Fick appelé aussi nombre de Fourier matière; il est défini par la relation suivante:

$$\tau = \frac{Dt}{l^2} \quad (\text{Eq. 26})$$

où:

l : longueur caractéristique de la phase où a lieu la diffusion;

α et β sont des coefficients qui dépendent de la forme et de la taille de cette phase ainsi que du nombre de Sherwood et du rapport σ entre les volumes des phases externes et interne. Dans la pratique, l'équation (Eq. 25) est vérifiée dès que $\tau > 0.2$.

Parallèlement à l'évolution de la concentration dans la phase interne, la concentration dans la phase externe complémentaire évolue.

En posant:

C' : concentration du soluté dans la phase externe

V : Volume de la phase interne

V' : volume de la phase externe

Et en supposant que les concentrations d'équilibre sont égales dans les deux phases:

$$C_\infty = C'_\infty \quad (\text{Eq. 27})$$

On peut alors écrire:

$$VC + V'C' = VC_0 + V'C'_0 = (V+V')C_\infty \quad (\text{Eq. 28})$$

En posant
$$\sigma = \frac{V'}{V} \quad (\text{Eq. 29})$$

L'équation (Eq. 28) s'écrit alors :

$$(C + \sigma C') = C_0 + \sigma C'_0 = (\sigma + 1) C'_\infty \quad (\text{Eq. 30})$$

En éliminant C et C₀ dans l'équation (Eq. 25), on obtient:

$$\frac{C'_\infty - C'_0}{C'_\infty - C'} = \alpha e^{\beta\tau} \quad (\text{Eq. 31})$$

Les équations (Eq. 25) et (Eq. 31) peuvent se linéariser en:

$$\text{Ln} \frac{C'_\infty - C_0}{C'_\infty - C} = \text{Ln} \frac{C'_\infty - C'_0}{C'_\infty - C'} = \beta\tau + \text{Ln} \alpha \quad (\text{Eq. 32})$$

Les valeurs de α et β peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'équation (Eq. 25) en suivant l'évolution de C ou C' en fonction du temps; il suffit de déterminer au préalable C_∞ en prolongeant une diffusion pendant un temps suffisant.

4.1.4. Diffusion dans une plaque plane en régime transitoire [61, 93-94]

Soit une plaque d'épaisseur 2L, le transfert du soluté ne se fait qu'à travers les faces de la plaque. La diffusion est unidirectionnelle selon l'axe des abscisses et le coefficient de diffusion est supposé constant. Les solutions des équations de diffusion peuvent être obtenues soit par la méthode de séparation des variables soit par la transformée de Laplace. Selon la distribution des concentrations plusieurs cas peuvent se présenter. Nous donnons, dans cette partie, les relations relatives aux conditions de notre étude.

Les conditions initiales et aux limites sont:

$$\begin{aligned} * t = 0 & \quad \forall x & \quad C = C_0 \\ * t > 0 & \quad x = \pm L & \quad C = C_i = 0 \text{ (concentration à l'interface supposée constante)} \\ * t > 0 & \quad x = 0 & \quad \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0 \text{ (symétrie du système)} \end{aligned}$$

La solution analytique C(x, t) de l'équation de diffusion donnée par Cranck [93] est:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_i - C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{L} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (\text{Eq. 33})$$

La quantité de matière M_t ayant diffusé à travers la plaque plane au temps t est:

$$M^* = \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (\text{Eq. 34})$$

Où :

M_∞ : la quantité de matière ayant diffusée à un temps infini.

La concentration $C(x, t)$ peut également être exprimée par l'expression suivante:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_j - C_0} = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L - 2x}{4\sqrt{Dt}}\right) + \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L + 2x}{4\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{Eq. 35})$$

La quantité de substance diffusante M_t au temps t est alors donnée par:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{Dt} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc}\left(\frac{nL}{2\sqrt{Dt}}\right) \right) \quad (\text{Eq. 36})$$

* Pour les temps courts, c'est-à-dire pour de faibles valeurs de $\frac{M_t}{M_\infty}$, l'équation (Eq. 36) se réduit à :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{Eq. 37})$$

L'erreur relative obtenue par le calcul de $\frac{M_t}{M_\infty}$ à partir de l'équation (Eq. 37) au lieu de

l'équation (Eq. 34) ne dépasse pas 1% quand $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.63$ et 1/1000 quand $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.5$

* Pour les temps longs, lorsque $\frac{M_t}{M_\infty}$ est assez grand, l'équation (Eq. 34) se réduit au premier terme avec $n=0$:

$$M^* = \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (\text{Eq. 38})$$

L'erreur relative en calculant $\frac{M_t}{M_\infty}$ à partir de l'équation (Eq. 38) au lieu de l'équation (Eq.34)

ne dépasse pas 1/1000 pour des valeurs de $\frac{M_t}{M_\infty} \geq 0.55$.

4.1.5. Les principaux modèles cinétiques

Parmi les études sur la cinétique d'hydrodistillation, citons en premier lieu celle de Morin et col. [85] en 1985 sur *Lavandula angustifolia*. Les auteurs se réfèrent à la variabilité de la teneur des composés au cours de l'hydrodistillation, assimilée à une réaction chimique du premier ordre :

$$\operatorname{Ln}[1-x_i(t)] = f(t) \quad (\text{Eq. 39})$$

$x_i(t)$ est la proportion du composé i distillé à l'instant t avec $x_i(t) = m_i(t)/m_i$

$m_i(t)$ représente la masse du composé i présent dans le séparateur à l'instant t et m_i celle du composé i présent dans l'huile essentielle à la fin de l'hydrodistillation.

Cette expression issue de la détermination des courbes de production expérimentales dépend en conséquence des conditions opératoires, d'où influence de l'efficacité de récupération de l'huile essentielle des condensats, sur la durée (t).

En 1988, Denny [96] s'est attaché pour sa part à l'analyse des processus diffusionnels dans le cadre de l'entraînement à la vapeur d'eau. Les plantes considérées sont *Lavandula angustifolia* et *Mentha piperita* pour les essences à sécrétions superficielles et *Eucalyptus polybractea*, exemple d'essence sous-cutanée. Il propose alors pour chaque catégorie de substrat une méthodologie d'optimisation de la durée de distillation. Le calcul est principalement basé sur la hauteur du lit de matière végétale traitée et du débit de vapeur. Il ne considère que l'aspect quantitatif (rendement, productivité et efficacité énergétique) en passant sous silence la qualitatif (composition des essences). La durée d'extraction (T) pour une hauteur de charge (H) est donnée par les relations générales suivantes :

* pour les constituants volatils à localisation externe

$$T = t[(S+H)/S]^{1/2} = t(1+H/S)^{1/2} \quad (\text{Eq. 40})$$

$t = E^{-1}.r$, correspond au temps nécessaire à l'évaporation d'une gouttelette d'huile essentielle de rayon (r) et E^{-1} représente une constante de proportionnalité.

S est un facteur d'accroissement spécifique à la matière considérée et dépend de la teneur du végétal en essence.

* pour les sites producteurs d'essence à localisation interne Denny [96] propose

$$T = t + H.\Delta t \quad (\text{Eq. 41})$$

Ici , t dépend du processus d'hydrodiffusion et est représenté par la relation suivante :

$$t = W/F = w y^{1/3}/F.R \quad (\text{Eq. 42 })$$

avec

w : masse de vapeur produite pour un débit initial (f), pendant un temps (T)

y : masse de vapeur produite pour un débit initial (F), pendant un temps (t)

F : facteur de variation de la vitesse de déplacement de la vapeur au sein de la matière végétale

R : paramètre d'hydrodiffusion dépendant de la vitesse de récupération (z) de l'essence par unité de temps où $z = R.y^{2/3}$

Ces différentes équations se rapportent à des conditions standard. Il est donc nécessaire de les adapter selon l'appareil utilisé.

Signalons enfin que les travaux de Georgiev et Chuc [97] qui analysent l'influence de la pression de distillation sur la production d'huile essentielle de *Cinnamomum Zeylanicum* Nees. Le rendement final est analogue quelle que soit la pression. A valeur supérieure à

l'atmosphérique la durée d'extraction est néanmoins réduite (d'environ 20%). L'équation proposée tient compte de la granulométrie du substrat et du débit de distillation :

$$Y = 1,547 + 0,048 X_1 - 0,137X_2 \quad (\text{Eq. 43})$$

Y : rendement (%)

X₁ : débit de distillation

X₂ : diamètre des paramètres

4.2. Modélisation de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

L'une des opérations fondamentales du génie chimique est la modélisation des procédés sous forme de modèles mathématiques pouvant décrire d'une manière plus ou moins approchée le comportement du système étudié.

L'entraînement à la vapeur d'eau est une opération unitaire faisant intervenir des processus complexes de transfert de matière et de chaleur. Les phénomènes régissant ce procédé sont à nos jours peu connus. En effet, une étude bibliographique a montré que très peu de travaux ont été effectués [78, 79, 96]. Afin de valoriser nos résultats, nous essayons d'expliquer les différents phénomènes régissant ce procédé et proposé un modèle représentant le comportement du système.

L'entraînement à la vapeur d'eau d'une huile essentielle peut être assimilé à une extraction solide - fluide. Le transfert de matière se fait en deux étapes: de l'intérieur du solide vers l'interface, puis de l'interface vers le milieu extérieur dans le film entourant la particule solide.

Ce transfert de matière peut être décrit par une courbe illustrant l'évolution de la quantité d'huile M (t) contenue dans la plante au cours du temps. La dérivée de la quantité d'huile par rapport au temps, $\frac{dM(t)}{dt}$ représente la vitesse d'extraction [95].

La courbe d'extraction est généralement caractérisée par trois périodes successives pendant lesquelles la, teneur en huile évolue selon la figure 4.1.

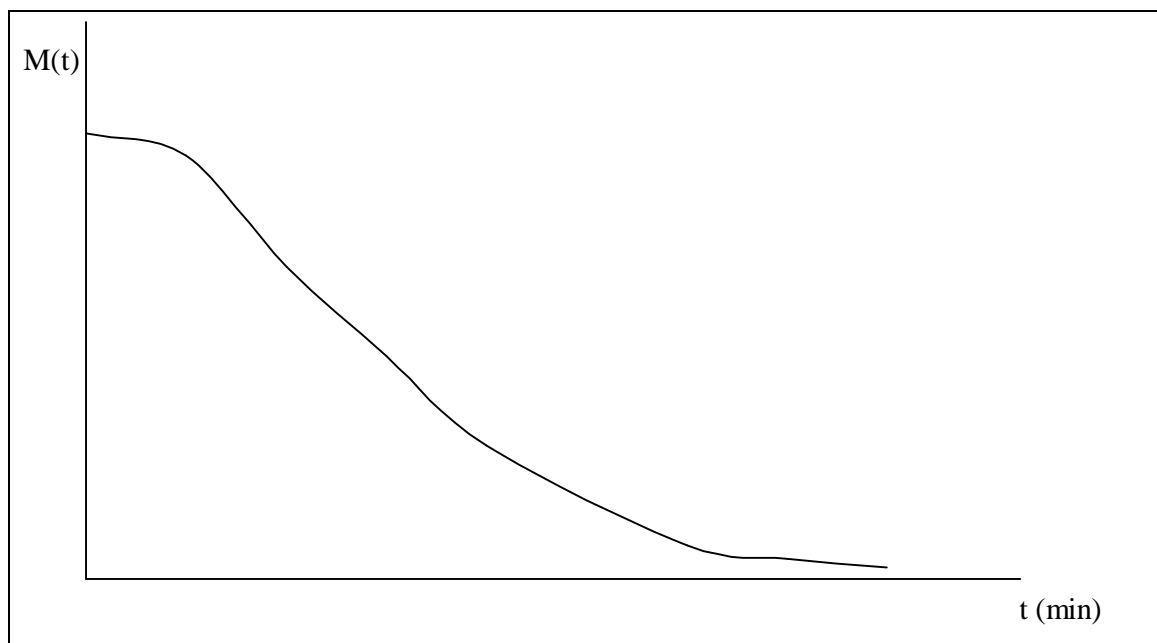


Figure 4.1 : Courbe d'extraction

La courbe d'extraction $M(t) = f(t)$ est divisée en trois périodes :

- La première période correspond à la mise en température du produit traité.
- La deuxième période au cours de laquelle, l'huile se trouvant à la surface du solide passe de la couche superficielle à la phase gazeuse par évaporation indépendamment du mécanisme par lequel elle atteint cette surface. C'est une phase à vitesse constante caractérisée par une diminution linéaire de la teneur en huile dans le solide. Le processus est un simple cas de transfert de matière et de chaleur. La vitesse d'extraction est constante et maximale et ne dépend que de conditions extérieures. Le point K_{cr} , appelé point critique, correspond à la transition entre la seconde et la troisième période.
- La troisième période durant laquelle, la vitesse d'extraction dépend de la teneur en huile du produit et diminue en fonction du temps; c'est la phase à vitesse décroissante. L'extraction dépend de la diffusion de l'huile dans le solide pour atteindre la surface et être vaporisée. La vitesse de diffusion de l'huile essentielle dans le solide est plus faible que la vitesse de vaporisation de l'huile en surface. Par conséquent, il y a une diminution graduelle de la vitesse d'extraction en même temps que le plan d'extraction s'éloigne de la surface extérieure.

Le mouvement de l'huile dans le solide peut être:

- 1- un mouvement de liquide dû à des forces superficielles
- 2- un mouvement de la vapeur, dans les pores remplis de gaz, causé par des différences de tensions partielles des vapeurs;
- 3- une diffusion du liquide due à une différence de concentration. Dans ce cas, le mouvement de l'huile dans le solide peut être décrit par la loi de diffusion de Fick. L'idée retenue est celle

d'un front d'extraction s'enfonçant progressivement dans le produit et au niveau duquel les conditions de saturation subsistent. Le ralentissement de la vitesse d'extraction peut être, en grande partie expliqué par la distance croissante entre le front d'extraction et la surface du produit et ceci par comparaison au phénomène de séchage.

4.2.1. Etude de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Pour étudier la cinétique d'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau, de l'huile essentielle de Menthe, 360 gr de matériel végétal, sont soumis à un entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi pilote pendant deux heures. L'huile essentielle des deux espèces de menthe est récupérée à des intervalles de temps réguliers. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 4.1 et 4.2:

Tableau 4.1 : Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* par entraînement à la vapeur d'eau, à l'échelle semi pilote (H =20.2%).

Temps (mn)	M _{HE(t)} (gr)	M _{HE(s)} (gr)	M (t).10 ³ (gr _{HE} / gr ms)
0	0	5.796	20.1
10	2.016	3.78	13.1
20	1.296	2.484	8.6
30	0.828	1.656	6.7
45	0.216	1.44	4,5
60	0.396	1.04	3.1
75	0.468	0.576	2.0
90	0.432	0.144	1,2
105	0.072	0.072	0.3
120	0.072	0.00	0.0

M(t): M_{HE(s)} au temps t rapportée à la matière végétale sèche

M_{HE(t)}: Masse_{HE} récupérée au temps t

M_{HE(s)}: Masse_{HE} dans le solide au temps t

Tableau 4.2 : Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de *M. pulegium* par entraînement à la vapeur d'eau, échelle semi pilote (H =20.8%).

Temps (mn)	$M_{HE(t)}$ (gr)	$M_{HE(S)}$ (gr)	$M(t).10^3$ (gr HE/ gr ms)
0	0	4.583	15.91
10	0.972	3.611	12.54
20	0.698	2.913	10.11
30	0.688	2.225	7.73
45	0.684	1.541	5.35
60	0.612	0.929	3.23
75	0.396	0.533	1.86
90	0.234	0.299	1.04
105	0.158	0.141	0.49
120	0.141	0.000	0.00

La représentation graphique de ces résultats (figure 4.2) montre que l'évolution de la quantité d'huile dans le végétal suit les différentes étapes signalées par Mafart [90].

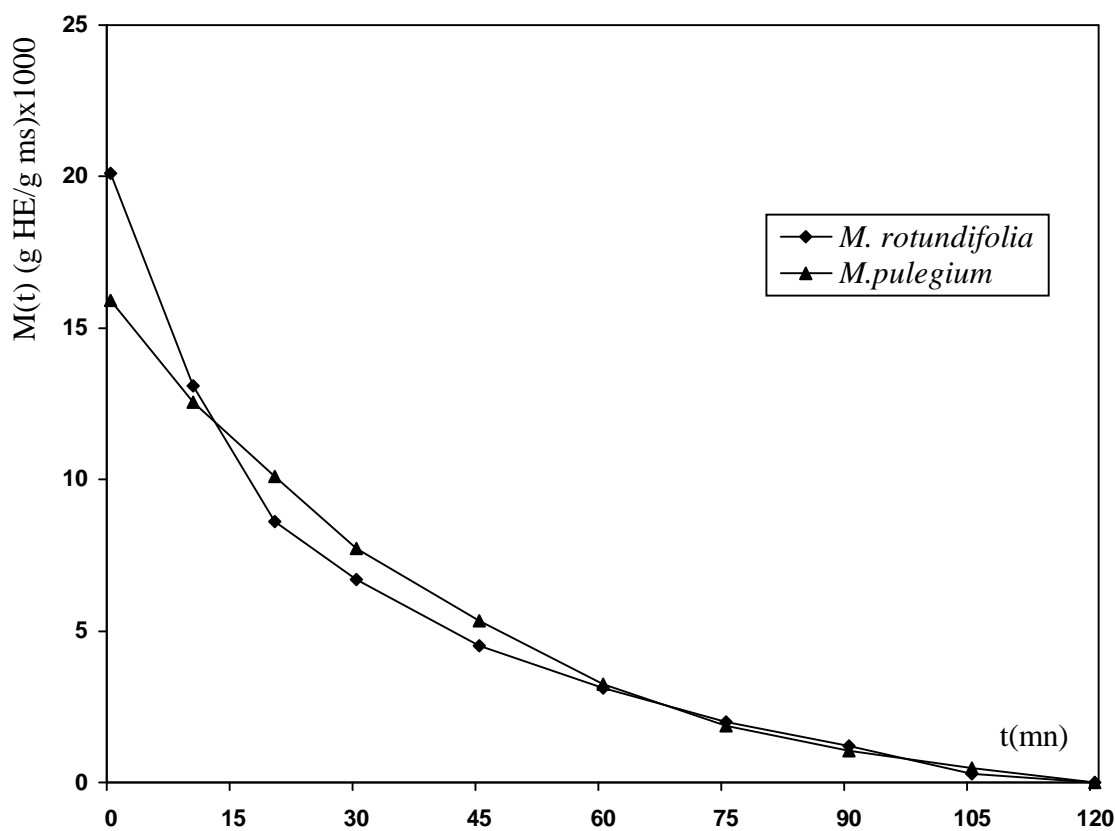


Figure 4.2 : Evolution de la quantité d'huile essentielle de menthe dans le végétal au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau

Les courbes obtenues (figure 4.2) peuvent être divisées en deux parties distinctes:

- * Une première partie linéaire au cours de laquelle la quantité d'huile dans la plante diminue rapidement;
- * Une seconde où la diminution de la quantité d'huile est plus lente.

L'étape relative à la mise en température de l'échantillon n'est pas visible dans notre cas car, la récupération de l'huile n'a pas été effectuée durant cette étape et la température d'extraction n'étant pas encore atteinte.

En représentant l'évolution de la vitesse d'extraction au cours du temps, figure 4.3, on remarque la présence de deux périodes:

- * Une première période où la vitesse est maximale et constante. Celle-ci correspondrait à l'extraction de l'huile superficielle, la récupération de l'huile se faisant par simple évaporation.
- * Une seconde période où la vitesse diminue graduellement. Dans ce cas, l'extraction de l'huile serait due à des phénomènes de diffusion.

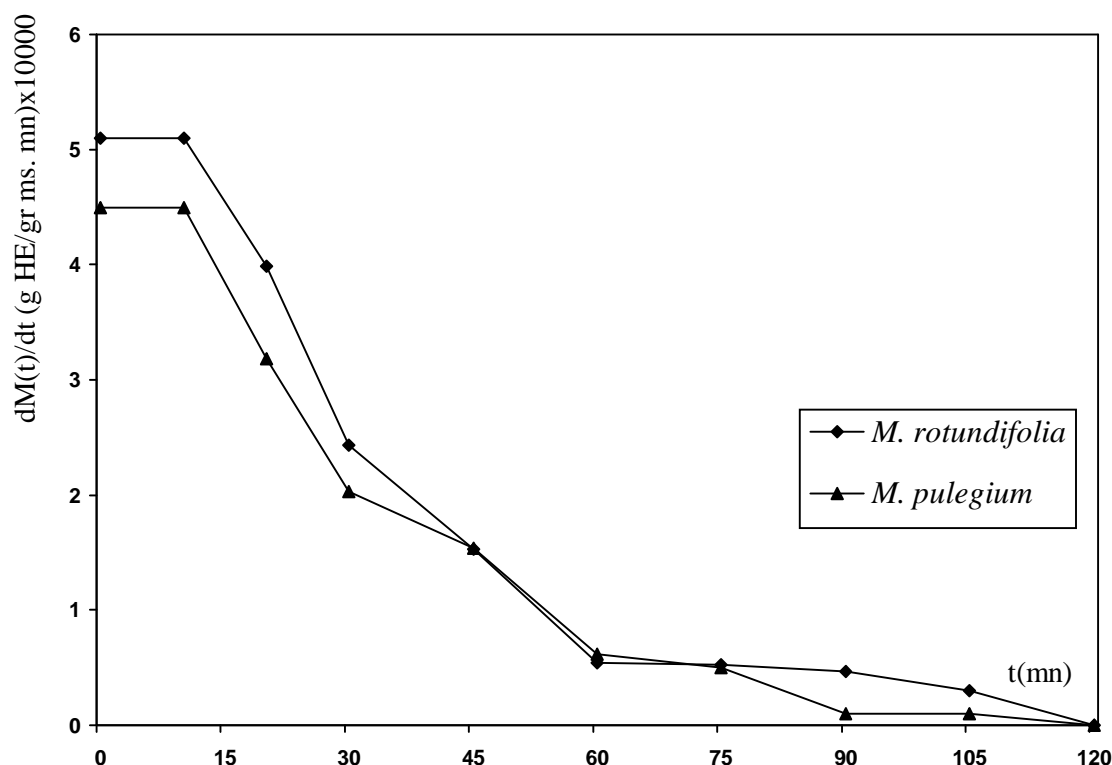


Figure 4.3 : Evolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle de menthe par entraînement à la vapeur d'eau

Le point critique de transition K_{cr} entre les deux périodes à vitesse constante et à vitesse décroissante, défini par ses coordonnées, est tel que:

Pour *M. pulegium*: K_{cr} ($M_{cr} = 13.4 \cdot 10^{-3}$ gr HE/gr ms; $t_{cr} = 10$ mn)

Pour *M. rotundifolia*: K_{cr} ($M_{cr} = 12,6 \cdot 10^{-3}$ gr HE/gr ms; $t_{cr} = 10$ mn)

4.2.2. Présentation du modèle mathématique

Afin d'expliquer le processus de transfert de matière, nous proposons un modèle mathématique pouvant décrire l'évolution de la quantité d'huile essentielle dans le solide au cours du temps. Pour cela, plusieurs hypothèses sont émises:

- les particules solides, dans notre cas les feuilles de menthe, sont assimilées à des plaques planes d'épaisseur $2L$;
- du fait que les propriétés moyennes de l'huile essentielle varient peu, et bien que celle-ci soit constitué d'un mélange de constituants, elle sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés diffusionnelles moyennes;
- la répartition du soluté (l'huile essentielle) dans le solide est supposée homogène;
- la concentration du soluté dans le solide ne dépend que de la variable spatiale et du temps;
- l'extraction de l'huile essentielle est caractérisée par deux périodes: une première à vitesse constante et une seconde à vitesse décroissante;
- le transfert de matière par transport est négligeable;
- à l'interface, l'équilibre thermodynamique est quasi-instantané.
- Le solide poreux est considéré comme un milieu pseudo-homogène avec un coefficient de diffusion apparent constant D_{ja} faisant intervenir la porosité ε du solide et la tortuosité τ_p des faisceaux de pores tel que:

$$D_{ja} = \frac{\varepsilon}{\tau_p} \cdot D_{jm} \quad (\text{Eq. 44})$$

Où :

D_{ja} : coefficient de diffusion apparent du constituant j (m^2/s)

D_{jm} : coefficient de diffusion du constituant j dans le milieu (m^2/s).

Les essais expérimentaux nous permettent d'atteindre les valeurs de D_{ja} (noté D dans les équations du paragraphe 5.1.4) vu la difficulté d'accéder aux valeurs de ε et τ_p .

4.2.2.1. Extraction à vitesse constante

En plus des hypothèses précédemment décrites, la température est supposée constante. Par ailleurs, le processus d'extraction est contrôlé par l'évaporation de l'huile essentielle située à la surface de la plante. En supposant que le transfert de chaleur dû aux parois est négligeable, l'équation du bilan de chaleur est donné par:

$$\begin{array}{ccc} \text{Chaleur cédée} & = & \text{Chaleur transférée} \\ \text{par la vapeur d'eau entrante} & & \text{au solide pour vaporiser l'huile} \end{array}$$

Pendant un temps dt , nous avons:

$$\Omega \rho_v c_{pv} U_0 (T_{vi} - T_e) dt = - \Omega \rho_s L_m (1 - \varepsilon_m) l dM \quad (\text{Eq. 45})$$

Où:

Ω : section du lit (m^2);

c_{pv} : capacité calorifique à pression constante de la vapeur d'eau ($cal/^\circ C \cdot gr$);

U_0 : vitesse superficielle de la vapeur d'eau (m/s)

ρ_v : masse volumique de la vapeur d'eau (gr/cm^3);

ρ_s : masse volumique du solide (gr/cm^3);

T_{vi} : température de la vapeur d'eau à l'entrée du lit ($^\circ C$);

T_e : température du lit ($^\circ C$);

L_m : hauteur du lit (m);

ε_m : porosité du lit (m);

l : chaleur latente de vaporisation de l'huile essentielle (cal/gr)

L'intégration de l'équation (Eq. 40) nous donne:

$$M_a - M(t) = \frac{\rho_v}{\rho_s} \cdot C_{pv} \cdot \frac{T_{vi} - T_e}{l} \cdot \frac{U_0}{(1 - \varepsilon_m)L_m} \quad (\text{Eq. 46})$$

Ne disposant pas de la valeur de la chaleur latente de vaporisation de l'huile essentielle et n'ayant pu la déterminer expérimentalement, nous ne pouvons proposer un modèle pouvant décrire cette étape du processus d'entraînement à la vapeur d'eau.

4.2.2. Extraction à vitesse décroissante:

Cette étape est caractérisée par une diminution de la vitesse d'extraction à l'intérieur du solide en fonction du temps, le transfert de matière s'effectue alors en régime transitoire et l'équation (Eq. 22) donnant la seconde loi de Fick en coordonnées rectangulaires peut être appliquée avec une assez bonne précision. La solution analytique de cette équation est donnée par les relations (Eq. 33) et (Eq. 35).

Dans ce cas, les conditions initiales et aux limites sont:

$$* t = 0 \quad \forall x \quad C = C_{cr}$$

$$* \forall t > 0 \quad x = \pm L \quad C = C_i = 0 \quad (\text{concentration à l'interface supposée constante})$$

$$* \forall t > 0 \quad x = 0 \quad \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = 0 \quad (\text{symétrie du système})$$

4.2.2. Détermination du coefficient de diffusion de l'huile essentielle

Nous vérifions tout d'abord si le mécanisme de transfert de l'huile essentielle dans le végétal se fait par capillarité ou par diffusion avant de déterminer le coefficient de diffusion de l'huile essentielle D_{HE} , pour cela, nous calculons les deux constantes K et K' suivantes:

$$K = \left(\frac{dM}{dt} \right)_{cr} \quad (\text{Eq. 47})$$

$$K' = \frac{d}{dt} (\text{Ln} M^*) \quad (\text{Eq. 48})$$

Où:

K : pente de la courbe $M(t) = f(t)$ au point critique (figure 4.2);

K' : pente de la courbe donnant les variations de $\text{Ln} M^*$ en fonction du temps (figure 4.4) ci dessous :

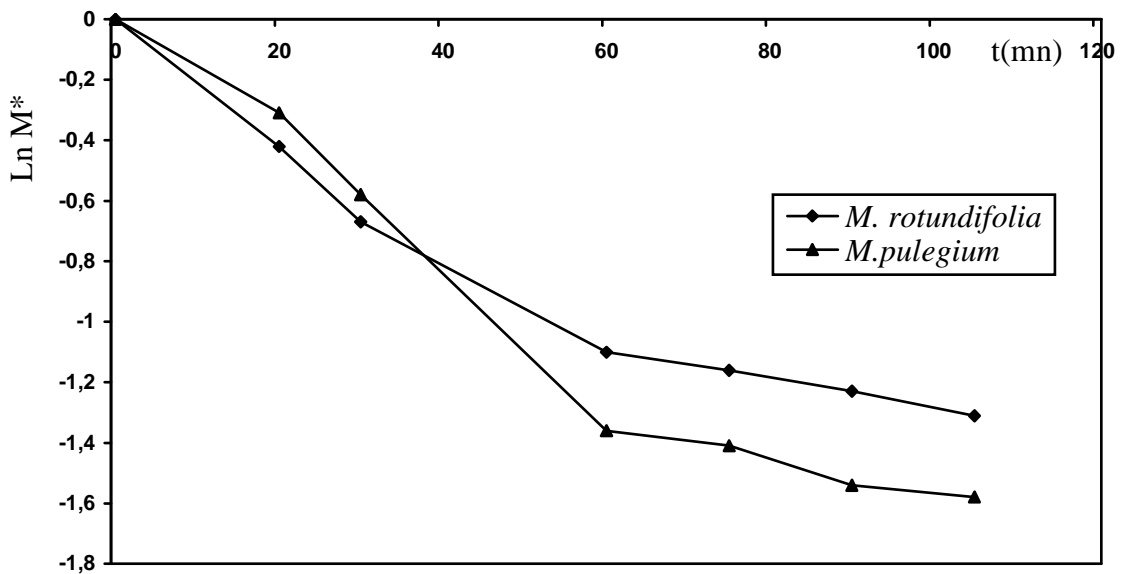


Figure 4.4: Variation de $\text{Ln} M^*$ des huiles essentielles des deux espèces de menthe en fonction du temps au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau

Si les deux constantes K et K' sont égales, nous pouvons conclure que le mouvement de l'huile dans la plante se fait par capillarité. Si au contraire elles sont différentes, c'est la diffusion qui régit le phénomène le transfert de l'huile essentielle. Dans le cas de notre étude, les valeurs de K et K' sont :

Pour *M. pulegium* : $K = 0.23 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$; $K' = 0.030 \pm 0.003 \text{ mn}^{-1}$

Pour *M. rotundifolia* : $K = 0.42 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$; $K' = 0.021 \pm 0.005 \text{ mn}^{-1}$

Nous constatons que ces valeurs sont différentes, nous concluons alors que durant la période à vitesse décroissante, le transfert de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau est régi par des phénomènes de diffusion.

Les valeurs du rapport $\frac{Mt}{M_\infty}$ étant supérieur à 0.55, l'équation (Eq. 38) relative aux temps

longs peut donc être appliquée. Après sa linéarisation, nous obtenons:

$$\text{Ln} M^* = - K' t \quad (\text{Eq. 49})$$

avec:

$$K' = -\pi^2 D/L^2 \quad (\text{Eq. 50})$$

Le coefficient de diffusion de l'huile essentielle est déterminé à partir de l'équation (Eq. 50). La valeur de l'épaisseur L des feuilles de menthe a été évaluée à l'aide d'un pied à coulisse.

$$L = (0.25 \pm 0.05) \text{ mm}$$

En remplaçant K' et L par leurs valeurs dans l'équation (Eq. 50), nous obtenons:

Pour *M. rotundifolia* : $D_{HE} = (2.219 \pm 0.002)10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Pour *M. pulegium* : $D_{HE} = (3.170 \pm 0.002)10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Afin de justifier l'hypothèse D_j indépendant de la concentration, des essais sont effectués dans les mêmes conditions opératoires que précédemment mais en utilisant une plante dont le taux d'humidité est égal à 64.1 % et 58.4%. Les coordonnées du point critique, les valeurs des constantes K et K' ainsi que celles du coefficient de diffusion des huiles des deux espèces de menthe sont récapitulés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Paramètres de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Plante	H%	$M_{cr.} \cdot 10^3$ (gr HE/gr ms)	t_{cr} (mn)	$K \cdot 10^3$ (mn^{-1})	$K' \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	$D_{HE} \cdot 10^8$ (cm^2/s)
<i>M. rotundifolia</i>	20.2	13.4	10	0.42	0.021 ± 0.005	2.219 ± 0.002
<i>M. pulegium</i>	20.8	12.6	10	0.23	0.030 ± 0.003	3.170 ± 0.002
<i>M. rotundifolia</i>	64.1	29.8	20	0.75	0.031 ± 0.004	3.275 ± 0.003
<i>M. pulegium</i>	58.4	14.5	22	0.38	0.042 ± 0.005	4.437 ± 0.003

Nous remarquons d'une part que les valeurs du coefficient de diffusion des huiles essentielles sont du même ordre de grandeur pour les deux espèces de menthe; D'autre part, ces valeurs semblent ne pas être affectées par la variation du taux d'humidité de la plante, ce qui confirme que le coefficient de diffusion de l'huile essentielle est indépendant de la concentration de celle-ci dans le végétal. L'hypothèse émise est donc justifiée.

4.3. Modélisation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation

De même que l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation de l'huile essentielle peut être assimilé à une extraction solide-fluide. Le transfert de matière de l'intérieur du végétal vers l'extérieur se fait sous l'action d'une différence de concentration. Afin de mieux comprendre ces phénomènes de transfert et de faire une comparaison avec les autres procédés d'extraction, nous nous sommes proposés d'entreprendre cette étude.

4.3.1. Etude de la cinétique d'extraction par hydrodistillation

L'étude de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles de menthe est réalisée à l'échelle semi pilote où 360 g de matière végétale de chaque espèce sont soumises à une hydrodistillation pendant deux heures. L'huile essentielle est récupérée à des intervalles de temps réguliers. Les résultats obtenus sont présentés en appendice G. Les courbes représentatives de ces résultats, figure 4.5, montrent une diminution progressive de la quantité d'huile essentielle dans la plante. Le matériel végétal (solide) étant immergé dans l'eau, la période à vitesse constante, observée lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, n'apparaît plus dans le cas de l'hydrodistillation. L'extraction se déroule alors en une seule étape à vitesse décroissante. Par ailleurs, la figure 4.6 représentant les variations de la vitesse d'extraction en fonction du temps montre une diminution graduelle de celle-ci.

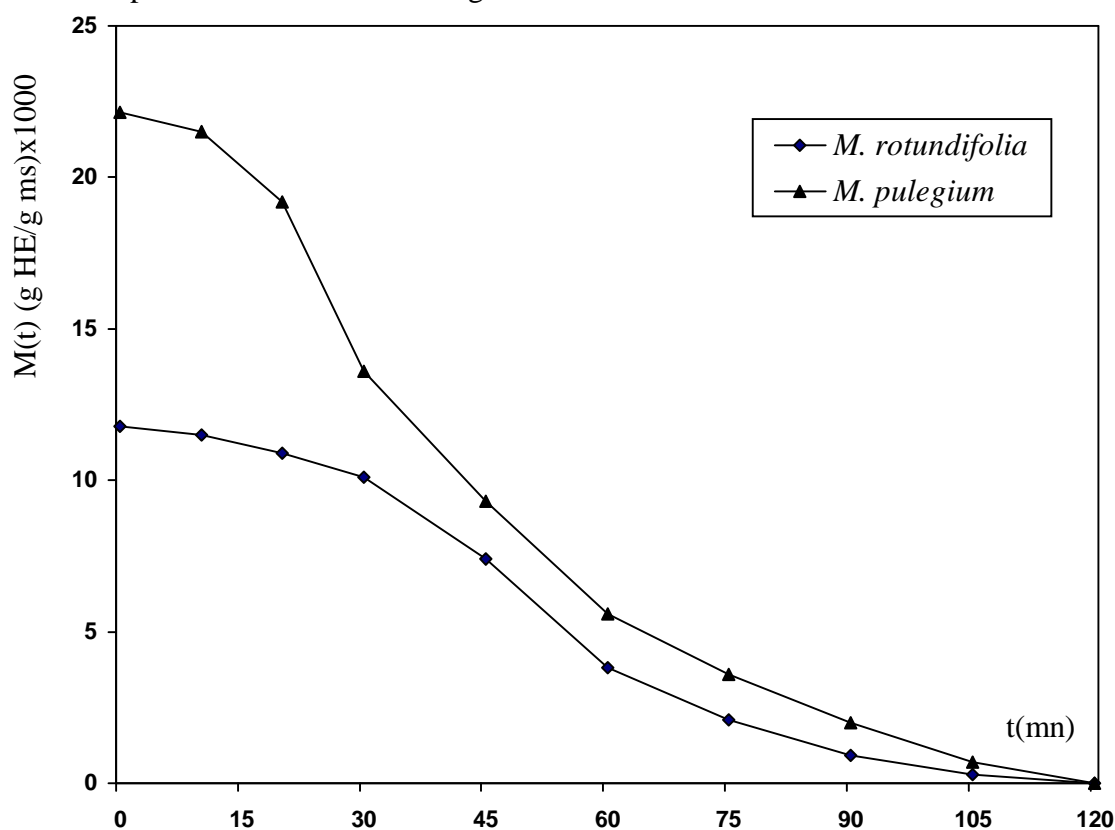


Figure 4.5 : Evolution de la quantité d'huile essentielle de menthe dans le végétal au cours de l'hydrodistillation

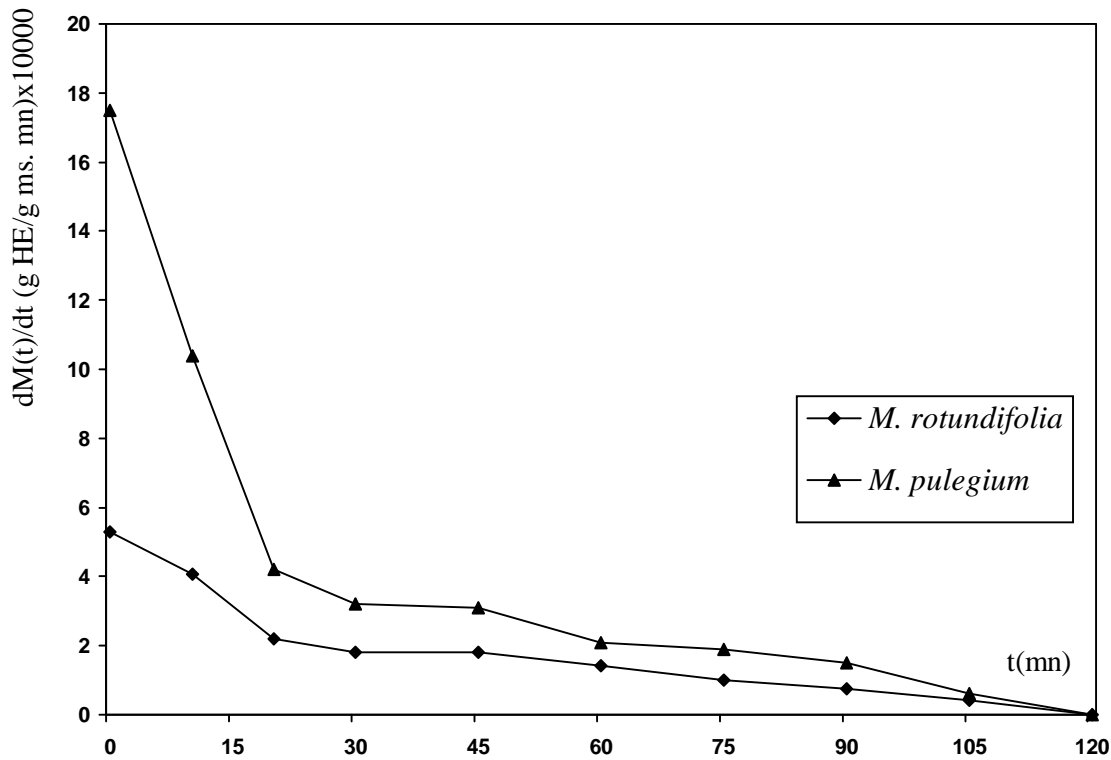


Figure 4.6 : Evolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle de menthe par hydrodistillation

4.3.2. Présentation du modèle mathématique

Pour expliquer le processus de transfert de matière ayant lieu au cours de l'hydrodistillation et décrire l'évolution de la quantité d'huile dans le solide au cours du temps, nous proposons un modèle mathématique basé sur les mêmes hypothèses que celles émises lors de l'entraînement à la vapeur d'eau. La seule différence est que ce processus se déroule en une seule étape à vitesse décroissante.

Le transfert de matière se fait en régime transitoire, l'équation (Eq. 22) donnant la seconde loi de Fick en coordonnées rectangulaires peut être appliquée. La solution analytique de cette équation est donnée par les relations (Eq. 33) et (Eq. 35).

Dans ce cas, les conditions initiales et aux limites sont :

- * $t = 0$ $\forall x$ $C = C_{cr}$
- * $\forall t > 0$ $x = \pm L$ $C = C_i = 0$ (concentration à l'interface supposée constante)
- * $\forall t > 0$ $x = 0$ $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ (symétrie du système)

4.3.2.1. Détermination du coefficient de diffusion de l'huile essentielle

Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'huile essentielle D_{HE} , nous avons traité les valeurs expérimentales de l'étude cinétique.

Les valeurs du rapport $\frac{Mt}{M_\infty}$ étant supérieures à 0.55, l'équation (Eq. 38) relative aux temps longs est appliquée. Le coefficient de diffusion de l'huile essentielle est déterminé à partir de l'équation (Eq. 50) et correspond à la pente de la courbe donnant les variations de $\text{Ln } M^*$ en fonction du temps (figure 4.7).

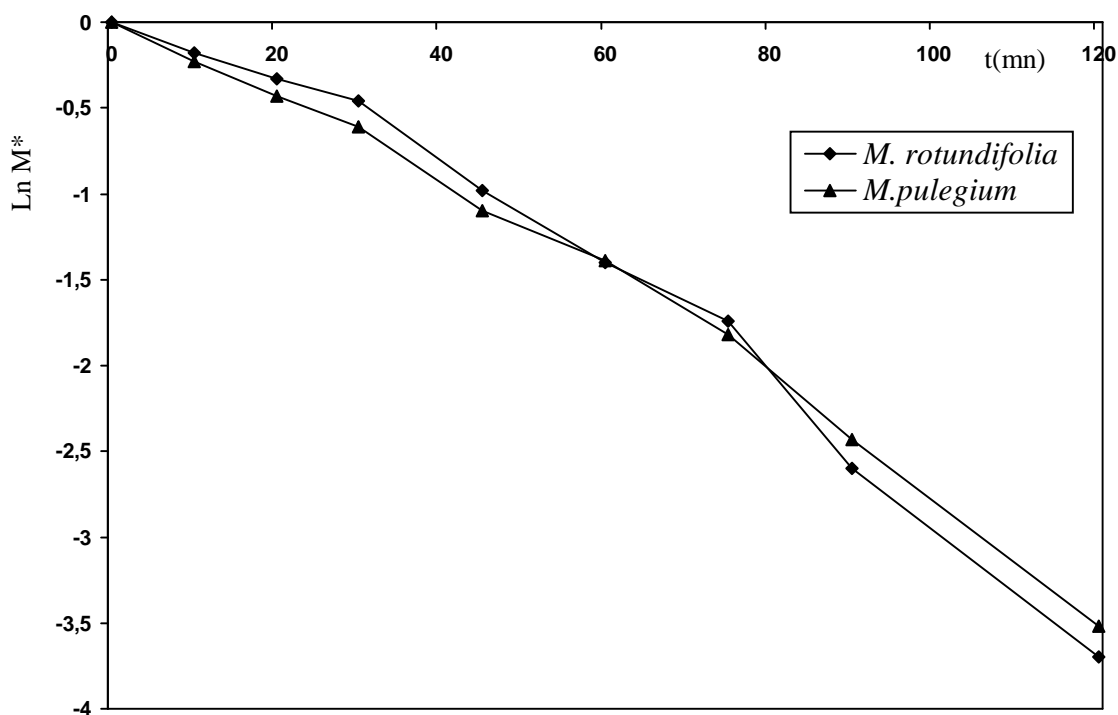


Figure 4.7: Variation de $\text{Ln } M^*$ des huiles essentielles des deux espèces de menthe en fonction du temps au cours de l'hydrodistillation

La valeur de la pente de la courbe donnant les variations de $\text{Ln } M^*$ en fonction du temps est égale à : $K' = 0.023 \pm 0.004 \text{ mn}^{-1}$ (pour *Mentha pulegium*) ;

$$K' = 0.020 \pm 0.005 \text{ mn}^{-1} \quad (\text{pour } \textit{Mentha rotundifolia}).$$

En remplaçant K' par sa valeur dans l'équation (Eq. 50), le coefficient de diffusion est égal à :

$$\text{Cas de } \textit{Mentha pulegium} : D_{\text{HE}} = (9.720 \pm 0.020) 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Cas de } \textit{Mentha rotundifolia} : D_{\text{HE}} = (8.452 \pm 0.023) 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nous constatons que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'entraînement à la vapeur d'eau.

4.4. Modélisation de la cinétique d'extraction par solvants volatils :

Dans le domaine de l'extraction solide - liquide, l'aspect cinétique a largement été étudié mais beaucoup moins quand le solide concerné sont des particules végétales. Cependant, une bibliographie importante existe dans le domaine de l'extraction des huiles végétales.

Dans le cas des concrètes végétales quelques travaux ont concerné ces dernières années quelques autres végétaux et l'influence de plusieurs paramètres sur l'extraction ont été mises en évidence tels que la nature et l'état du solide et du soluté, la nature du solvant, la température, l'humidité, l'épaisseur des particules et la granulométrie [78-79, 97-98].

Les différentes étapes intervenant lors de l'extraction solide liquide dans le cas de végétaux ont été mises en évidence par Angélidis [99, 100] ; il s'agit de la succession de trois étapes :

- * La première étape concerne la dissolution de l'huile située à la surface et qui se trouve en contact direct avec le solvant.
- * La deuxième étape est la diffusion de l'huile à l'intérieur des pores de la matière végétale déjà remplie par le solvant. La vitesse d'entrée du solvant dans les pores est plus importante que la vitesse de diffusion de l'huile ; par conséquent, la quantité extraite dépend de la diffusion.
- * La dernière étape concerne l'écoulement du solvant dans les espaces libres des pores capillaires. Ces espaces de dimension très réduites, cet écoulement est l'étape la plus lente de tout le processus, c'est donc l'étape limitante de l'extraction.

Vigon [101] quant à lui, subdivise le processus d'extraction en quatre étapes :

- * Pénétration du solvant dans le tissu végétal ;
- * Dissolution du soluté dans le solvant ;
- * Transfert du soluté à travers la membrane ;
- * Transfert du soluté de la surface du végétal vers la masse restante du solvant.

Selon les travaux menés par Chen et Spiro [102], la cinétique d'extraction de la concrète de romarin suit une loi du premier ordre et que la valeur de la constante de vitesse dépend de la nature du solvant utilisé. Boutekdjiret [61] a montré que l'extraction par solvant des concrètes de romarin s'effectue en deux étapes, l'une à vitesse constante et l'autre à vitesse décroissante.

4.4.1. Etude de la cinétique d'extraction par solvants volatils :

Dans cette partie, nous avons suivi la cinétique d'extraction de la concrète des deux espèces de menthe en fonction de la durée d'extraction à l'échelle laboratoire. Les conditions opératoires optimales de chaque plante sont utilisées avec l'éther de pétrole comme solvant. Les fractions du distillat ont été récupérées à des intervalles de temps réguliers pendant 6h

d'extraction. Les résultats obtenus sont regroupés en appendice H (Annexe 1 et 2) représentés par la figure 4.8.

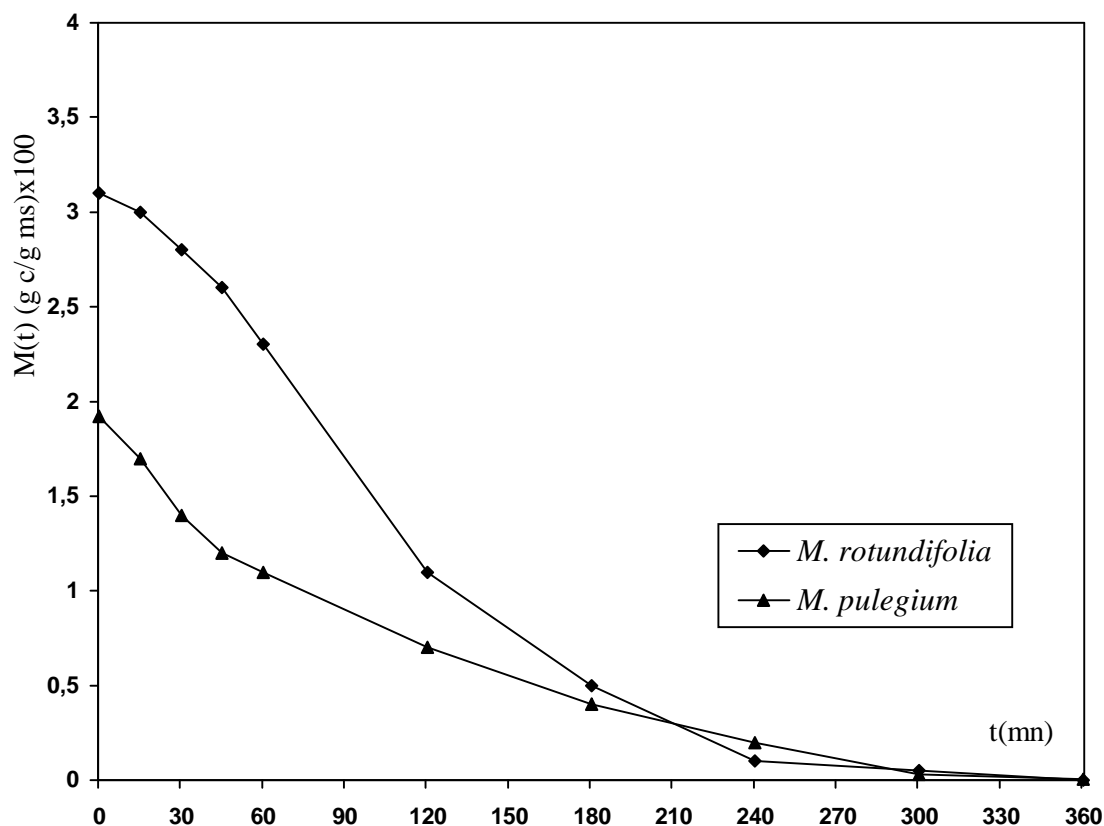


Figure 4.8 : Evolution de la quantité de la concrète de menthe au cours de l'extraction

L'examen de la figure 4.8 montre une diminution linéaire de la quantité de concrète dans le solide durant les vingt premières minutes du processus. Par la suite et jusqu'à la fin de l'opération, l'évolution de la masse de concrète suit une loi exponentielle. Pour confirmer la présence de ces deux étapes, nous avons tracé les variations de la vitesse d'extraction en fonction du temps, figure 4.9.

La figure 4.9 met bien en évidence la présence de deux étapes : une première à vitesse constante qui dure les vingt premières minutes de l'extraction, suivie d'une deuxième étape à vitesse décroissante qui va jusqu'à la fin du processus.

La première étape correspond probablement à l'extraction de la concrète située à la surface de la plante et serait régie par de simples phénomènes de transfert de matière en phase liquide.

Durant la seconde étape, c'est la concrète emmagasinée dans les sites endogènes qui est récupérée. Dans ce cas, le transfert de l'extrait de l'intérieur du solide vers le solvant se ferait par diffusion.

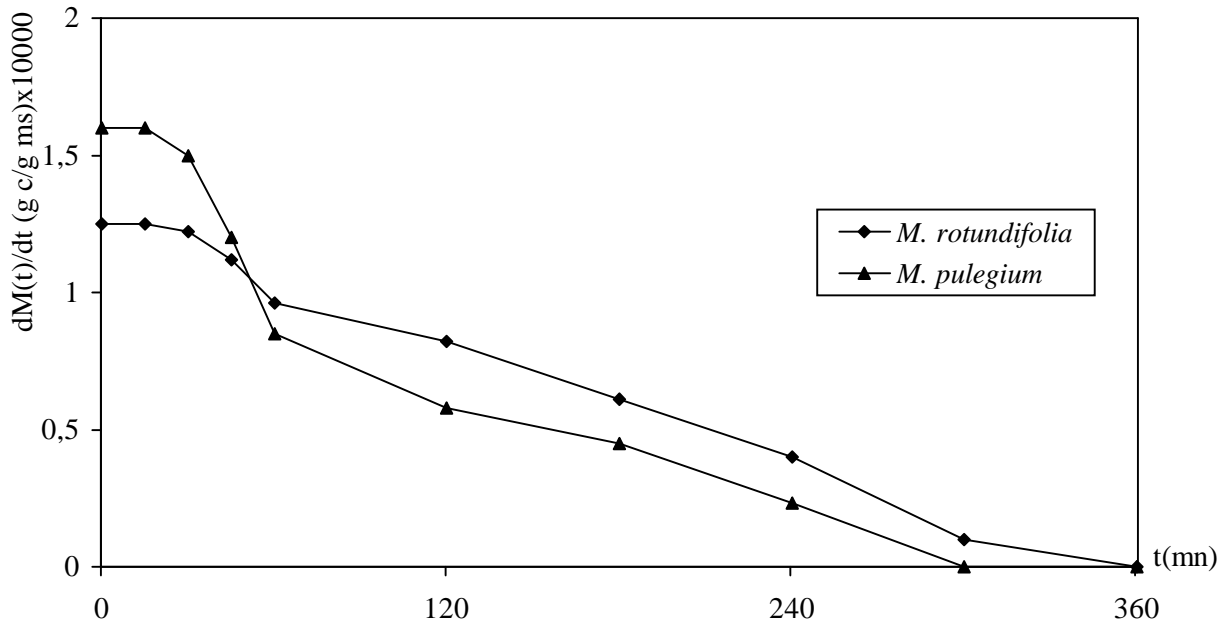


Figure 4.9 : Evolution de la vitesse d'extraction de la concrète de menthe au cours de l'extraction

4.4.2. Présentation du modèle mathématique

Pour expliquer le processus de transfert de matière ayant lieu au cours de l'extraction par solvants, le modèle proposé correspond à l'étape à vitesse décroissante. Il est basé sur les mêmes hypothèses que celles émises pour l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation. Le transfert de matière se fait en régime transitoire, l'équation (Eq. 22) donnant la seconde loi de Fick en coordonnées rectangulaires peut être appliquée. La solution analytique de cette équation est donnée par les relations (Eq. 33) et (Eq. 35).

Dans ce cas, les conditions initiales et aux limites sont :

$$* t = 0 \quad \forall x \quad C = C_{cr}$$

$$* \forall t > 0 \quad x = \pm L \quad C = C_i = 0 \text{ (concentration à l'interface supposée constante)}$$

$$* \forall t > 0 \quad x = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ (symétrie du système)}$$

4.4.2.1. Détermination du coefficient de diffusion de la concrète

Pour déterminer le coefficient de diffusion de la concrète D_C , nous avons traité les valeurs expérimentales de l'étude cinétique. Les résultats obtenus montrent que le rapport $\frac{Mt}{M_\infty}$ prend des valeurs inférieures à 0,5 ensuite des valeurs supérieures à 0,55. Alors, deux coefficients de diffusion de la concrète peuvent être déterminés. Le premier correspondrait à l'équation de

diffusion pour des temps courts (Eq. 37) et l'autre à celle correspondante aux temps longs (Eq. 38).

* Pour les temps courts :

Les valeurs du rapport $\frac{Mt}{M_\infty}$ étant inférieures à 0.5, l'équation (Eq. 37) correspondant à la solution analytique de l'équation de diffusion (Eq. 22) relative aux temps courts peut donc être utilisée.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{Eq. 37})$$

Le coefficient de diffusion de la concrète est déterminé à partir de la pente de la courbe donnant les variations du rapport $\frac{Mt}{M_\infty}$ en fonction de la racine carrée du temps (figure 4.10)

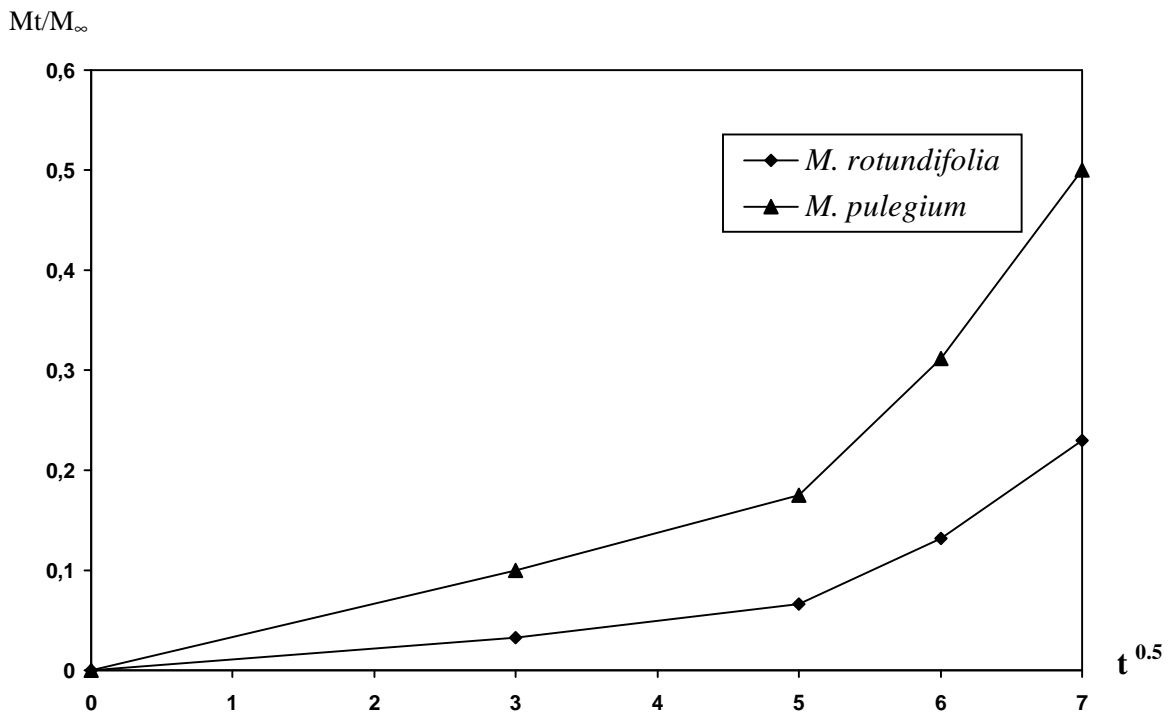


Figure 4.10 : Variation du rapport $\frac{Mt}{M_\infty}$ en fonction de la racine carrée du temps

* Pour les temps longs :

Les valeurs du rapport $\frac{Mt}{M_\infty}$ étant supérieures à 0.55, l'équation (Eq. 38) relative aux temps longs peut donc être appliquée.

Le coefficient de diffusion de la concrète est déterminé, dans ce cas, à partir de la pente de la courbe donnant les variations de $\ln M^*$ en fonction du temps, figure 4.11.

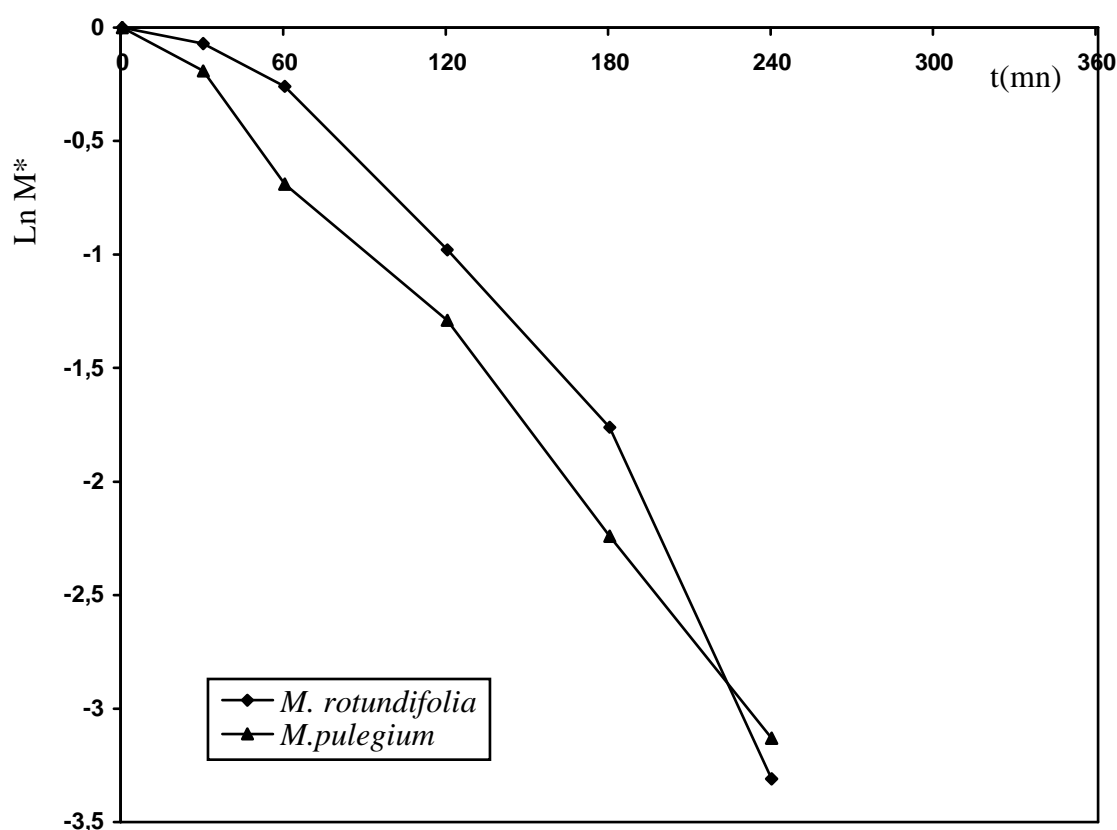


Figure 4.11: Variations de $\text{Ln } M^*$ de la concrète des deux espèces de menthe en fonction du temps

Les résultats obtenus des différentes constantes et des coefficients de diffusion pour les deux périodes sont regroupés dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8: Paramètres de la cinétique d'extraction de la concrète de menthe.

	Temps courts		Temps longs	
	$K'' (\text{h}^{-0.5})$	$D_c \cdot 10^8 (\text{cm}^2/\text{s})$	$K' (\text{h}^{-1})$	$D_c \cdot 10^8 (\text{cm}^2/\text{s})$
<i>M. pulegium</i>	0.123 ± 0.002	3.093 ± 0.007	0.013 ± 0.002	1.373 ± 0.002
<i>M. rotundifolia</i>	0.091 ± 0.003	1.693 ± 0.005	0.011 ± 0.004	1.162 ± 0.002

Les résultats du tableau 4.8 montrent que pour les temps courts, les valeurs du coefficient de diffusion sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour des temps longs mais, l'ordre de grandeur est le même. La diffusivité est alors plus importantes durant la première période. Pour les deux étapes, le coefficient de diffusion de *M. pulegium* est plus élevé que celui obtenu pour *M. rotundifolia*.

Conclusion

La comparaison des différentes cinétiques d'extraction a montré que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par solvants volatils se font en deux étapes, l'une à vitesse constante et l'autre à vitesse décroissante, alors que l'hydrodistillation s'effectue en une seule étape à vitesse décroissante.

La durée de la période à vitesse constante est de l'ordre de dix minutes pour l'entraînement à la vapeur d'eau. Elle est caractérisée par des phénomènes d'évaporation de l'huile superficielle. Cette étape est plus longue lors de l'extraction par solvants volatils car elle dure trente minutes et la récupération se fait par un transfert liquide – liquide entre l'huile superficielle et le solvant.

L'étape à vitesse décroissante correspond probablement à la récupération de l'huile située dans les sites endogènes. Dans ce cas, ce sont des phénomènes de diffusion qui sont mis en jeu. Les coefficients de diffusion, déterminés à partir du modèle mathématique proposé pour décrire cette période, sont du même ordre de grandeur pour l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation. Par contre, ceux relatifs à la concrète sont plus faibles.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif visé par ce travail est d'étudier différents procédés d'extraction et leur application à la récupération des extraits des deux espèces de menthe : *M. pulegium* et *M. rotundifolia*. Nous avons abordé aussi, au cours de cette étude deux aspects : le premier, technologique, consacré à l'évaluation de l'influence de différents paramètres sur le rendement et la composition des extraits, alors que le second aspect a été dévolu à l'étude des phénomènes mis en jeu par ces procédés.

L'aspect technologique de l'entraînement à la vapeur d'eau est abordé à travers des essais réalisés à l'échelle semi pilote. L'extraction de l'huile essentielle de menthe par entraînement à la vapeur d'eau a donné des rendements variables d'une espèce à une autre ; il est de 0.7-0.8% pour *M. pulegium* et 0.9-1.1% pour *M. rotundifolia*. L'étude de l'influence de la durée d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle a montré que l'entraînement à la vapeur d'eau est relativement court et la fin réelle du processus intervient au terme de deux heures d'extraction. Ce processus d'extraction est régit par au moins deux lois physiques.

Les valeurs minimales de la solubilité et de l'évaporation obtenues à la température fixée nous ont permis de fixer celle du distillat à 20°C afin de minimiser les pertes des huiles essentielles. La valeur de la volatilité de nos huiles estimée a permis de les classer parmi celles de volatilité moyenne.

Les résultats obtenus grâce à l'étude paramétrique nous ont permis d'évaluer les effets individuels sur le rendement en huile essentielle des paramètres opératoires choisis (la pression de vapeur d'eau ; la température d'extraction ; la masse de matière végétale et le nombre de répartiteurs). L'étude par plan d'expériences 2^4 a permis d'estimer les effets individuels et conjugués des paramètres opératoires sur le rendement en huile essentielle et un modèle mathématique décrivant la variation du rendement en fonction de ces paramètres a été proposé. Elle nous a permis d'effectuer une meilleure approche des conditions optimales de fonctionnement de l'installation utilisée.

L'aspect intrinsèque de la matière végétale a fait l'objet de l'étude de l'influence sur le rendement et la composition de l'huile essentielle récupérée par entraînement à la vapeur d'eau de la période de cueillette, de la région de récolte et du stockage de la plante. Cette étude a mis en évidence des variations importantes du rendement et de la composition de

l'huile extraite. Pour une même plante, la composition chimique de ses huiles essentielles est très différente. Elle varie selon la partie distillée, la période de récolte, la provenance (pays, climat, altitude, sol ...), l'espèce exacte et la variété. Un compromis entre le rendement et la composition de l'huile essentielle doit être envisagé.

Les résultats obtenus montrent que sur le plan quantitatif, le meilleur mode de stockage est celui sous forme de touffes et la meilleure durée est de 5 jours pour *M. pulegium* et de 10 jours pour *M. rotundifolia*. Sur le plan qualitatif, la pulégone est le composé dominant dans l'huile essentielle de *M. pulegium* quelle que soit la durée du stockage. Par contre, la pipériténone et l'oxyde de pipériténone sont les constituants prépondérants dans l'huile de *M. rotundifolia* du début de la cueillette jusqu'au stockage de trente jours. L'étude de la variation du rendement de l'huile essentielle, au cours du cycle végétatif des deux espèces de menthe nous a permis de situer la meilleure période de récolte, en vue de leurs exploitations économiques. Sur le plan quantitatif, le meilleur rendement est obtenu au mois de juin qui correspond à la période de pleine floraison. Cette étude a mis en évidence des variations importantes du rendement et la composition de l'huile. Aussi, et dans le cas d'une éventuelle valorisation de ces plantes, ces paramètres doivent être pris en considération.

L'hydrodistillation à l'échelle de laboratoire et à l'échelle semi pilote est le second procédé étudié. La cinétique d'extraction est suivie et la composition chimique est déterminée. L'hydrodistillation des parties aériennes des deux espèces de menthe donne un rendement en huile essentielle de 0.5% pour *M. pulegium* et de 0.7 % pour *M. rotundifolia*. Comparées à celle obtenues par entraînement à la vapeur d'eau, ces valeurs sont légèrement faibles. Les résultats obtenus montrent que l'extraction peut être subdivisée en deux étapes :

- une première étape, caractérisée par une augmentation progressive mais assez rapide du rendement, correspondrait à l'extraction de l'huile superficielle ;
- une deuxième étape, plus lente qui va jusqu'à la fin du processus qui correspondrait à la récupération de l'huile située dans les sites endogènes.

Les travaux relatifs à la concrète de menthe sont rares, l'extraction par solvant a été entreprise en utilisant un soxhlet et une installation d'extraction semi pilote. En plus de la cinétique d'extraction suivie, nous avons essayé d'évaluer l'influence de quelques

paramètres opératoires sur le rendement et la composition de la concrète des deux espèces de menthe.

La détermination par des méthodes chromatographiques CG et CG/SM de la composition chimique des extraits de *M. pulegium* a montré que ces derniers sont caractérisés par des taux élevés en pulégone. Par contre, ceux de *M. rotundifolia* sont riches en pipériténone, oxyde de pipériténone et *cis* oxyde de pipéritone. La pipériténone n'a jamais été rapportée comme constituant majoritaire de *Mentha rotundifolia* et l'échantillon provenant de Chlef représente, selon toute vraisemblance, un nouveau chémotype typique du Nord de l'Algérie.

L'aspect fondamental de ce travail a porté sur l'étude des cinétiques d'extraction des différents procédés utilisés. Le traitement des différents résultats a montré que l'extraction se fait en deux étapes : la première, de diffusion des produits superficielles dont la durée est assez courte, la seconde, de diffusion dans le solide est beaucoup plus lente. Il a permis aussi de proposer un modèle mathématique décrivant les étapes de diffusion des trois procédés d'où la détermination des coefficients de diffusion des extraits pour les différentes conditions opératoires.

Dans le but d'une éventuelle valorisation de nos menthes, la continuité de ce travail s'avère primordial et plusieurs axes de recherche sont ouverts :

- Identification du produit de dégradation de l'oxyde de pipériténone, composé majoritaire de *M. rotundifolia* par RMN...
- Analyse chirale de la pulégone, composé majoritaire de *M. pulegium*,
- Etude de l'activité biologique des huiles essentielles des deux espèces de menthe dans le but d'une éventuelle utilisation dans le domaine des pesticides, la pharmacologie (formulation de pommade décongestionnante), le cosmétique (déodorant, parfum, dentifrice), les arômes et en confiserie.
- Synthèse du menthol à partir du nouveau chémotype obtenu : la pipériténone.
- Réalisation d'une installation pilote ou semi industrielle pour l'exploitation de notre flore.

APPENDICES

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS

d	Densité
α	Pouvoir rotatoire
I_r	Indice de réfraction
I_a	Indice d'acide
I_e	Indice d'ester
M_{MV}	Masse de la matière végétale (gr)
M_{HE}	Masse d'huile essentielle (gr)
M_C	Masse de concrète (gr)
R_{HE}	Rendement en huile essentielle (%)
R_C	Rendement en concrète (%)
H	Humidité (%)
t	Temps (min) ou (h)
P	Pression de la vapeur d'eau (bar)
T	Température (°C)
N_p	Nombre de répartiteurs
T_d	Température de distillation (°C)
S	Solubilité à 20 °C (g/100 ml)
V	Volatilité (g/h m ²)
T_{eb}	Température d'ébullition (°C)
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CG/SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
N_j :	Flux de transfert de matière (moles/m ² s)
C_j :	Concentration du constituant j (moles/m ³)
v_j :	Vitesse absolue locale du constituant j (m/s)
J_j :	Flux de transfert de matière par diffusion (moles/m ² s)
T_j :	Flux de transfert de matière par transport (moles/m ² s)
D_j :	Diffusivité du constituant j dans le milieu (m ² /s)
v :	Vitesse moyenne locale (m/s)
Sh :	Nombre de Sherwood
K :	Coefficient de transfert de masse

h :	Coefficient de convection
E :	Nombre de moles entrant
S :	Nombre de moles de j sortant
R :	Nombre de moles générées ou disparues
A :	Nombre de moles de j accumulées
C :	Concentration moyenne du soluté dans la phase où aura lieu la diffusion
C_0 :	Concentration initial du soluté
C_∞ :	Concentration du soluté à un temps infini
τ :	Nombre de Fick ou nombre de Fourier matière
l :	Longueur caractéristique de la phase où a lieu la diffusion
α, β :	Coefficients
σ :	Rapport entre les volumes des phases externes et interne
C' :	Concentration du soluté dans la phase externe
V :	Volume de la phase interne
V' :	Volume de la phase externe
M_∞ :	Quantité de matière ayant diffusée à un temps infini.
$M_{HE(s)}$:	Masse d'huile essentielle dans le solide au temps t
$M(t)$:	$M_{HE(s)}$ au temps t rapportée à la matière végétale sèche
$M_{HE(t)}$:	Masse HE récupérée au temps t
K_{cr} :	Point critique de transition
D_{ja} :	Coefficient de diffusion apparent du constituant j (m^2/s)
D_{jm} :	Coefficient de diffusion du constituant j dans le milieu (m^2/s).
Ω :	Section du lit (m^2);
c_{pv} :	Capacité calorifique à pression constante de la vapeur d'eau ($cal/^\circ C \cdot gr$);
U_0 :	Vitesse superficielle de la vapeur d'eau (m/s)
ρ_v :	Masse volumique de la vapeur d'eau (gr/cm^3);
ρ_s :	Masse volumique du solide (gr/cm^3);
T_{vi} :	Température de la vapeur d'eau à l'entrée du lit ($^\circ C$);
T_e :	Température du lit ($^\circ C$);
L_m :	Hauteur du lit (m);
ε_m :	Porosité du lit (m);
l :	haleur latente de vaporisation de l'huile essentielle (cal/gr)

APPENDICE B

Etude du degré de signification des effets et interactions

Annexe 1. Exemple de calcul (cas de *Mentha pulegium*)

1^{ère} étape : Détermination des estimateurs des coefficients du modèle.

2^{ème} étape : Estimation de la variance de la réponse expérimentale et de la variance des estimateurs des coefficients.

Trois interactions supprimées \Rightarrow trois degrés de liberté d'où l'estimateur de la variance du réponse :

$$S(b)^2 = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l c_i^2$$

$$S(b)^2 = \frac{1}{3} \cdot (0,005^2 + 0,005^2 + 0,0075^2) \Rightarrow S(b)^2 = 0,0000354 \Rightarrow S(b) = \pm 0,0059$$

3^{ème} étape : Etude du degré de signification des effets et interactions.

Pour savoir si un effet ou une interaction est significatifs – c'est-à-dire distinct du « bruit » - on peut alors comparer la distribution des paramètres estimés et la loi de Student.

1^{ère} phase :

Ordonner les divers effets comme suit :

Effet	Estimateur	\pm Ecart - type	Conclusions
M	-0,132	$\pm 0,0059$	S
P	0,005	$\pm 0,0059$	NS
T	-0,011	$\pm 0,0059$	NS
N _P	0,14	$\pm 0,0059$	S
MN _P	-0,031	$\pm 0,0059$	S
MT	0,005	$\pm 0,0059$	NS
MP	-0,0112	$\pm 0,0059$	NS
TN _P	-0,0075	$\pm 0,0059$	NS
PN _P	0,0112	$\pm 0,0059$	NS
PT	-0,0425	$\pm 0,0059$	S
MPT	0,048	$\pm 0,0059$	S
MPN _P	-0,035	$\pm 0,0059$	S
PTN _P	-0,0312	$\pm 0,0059$	S
TN _P M	0,013	$\pm 0,0059$	NS
MPTN _P	0,040	$\pm 0,0059$	S

On pourrait évidemment s'arrêter à ce stade et conclure que les interactions (P, TN_P , MT,) sont très improbables, vus les ordres de grandeur respectifs des coefficients et de l'écart – type estimés.

Mais en toute rigueur, on devrait passer à une deuxième phase qui est la suivante.

2^{ème} phase :

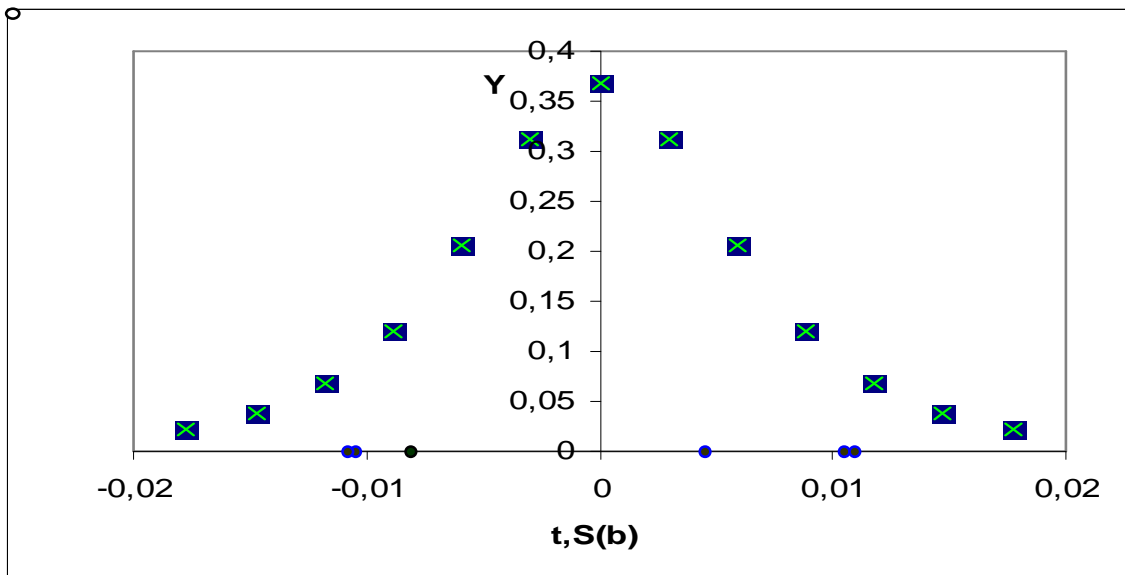
Les coefficients du modèle sont supposés suivre des lois normales de distribution ayant même variance estimée par $S(b) = \pm 0,0059$ avec 3 degrés de liberté.

On peut alors former le tableau suivant à l'aide de la table des ordonnées de la distribution t à 3 degrés de liberté.

Table des ordonnées de la distribution t à 3 degrés de liberté

t	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Y	0,368	0,313	0,207	0,120	0,068	0,039	0,023
t x S(b)	0	0,00295	0,0059	0,00885	0,0118	0,01475	0,0177

Traçons à présent la courbe $Y = f(t.s(b))$ et plaçons sur l'axe des abscisses les paramètres estimés



Parmi ces paramètres. Ceux correspondant aux interactions (P, T, MN_P , MP, TN_P , PN_P , $TN_P M$) sont situés sous la cloche. Les interactions ne sont donc pas significatives.

Annexe 2. Table des ordonnées de la distribution t à ν degrés de liberté

ν	Valeur de t												
	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00
1	0.318	0.300	0.255	0.204	0.159	0.124	0.098	0.078	0.064	0.053	0.044	0.037	0.032
2	0.354	0.338	0.296	0.244	0.193	0.149	0.114	0.088	0.068	0.053	0.042	0.034	0.027
3	0.368	0.353	0.313	0.261	0.207	0.159	0.120	0.090	0.068	0.051	0.039	0.030	0.023
4	0.375	0.361	0.322	0.270	0.215	0.164	0.123	0.091	0.066	0.049	0.036	0.026	0.020
5	0.380	0.366	0.328	0.276	0.220	0.168	0.125	0.091	0.065	0.047	0.033	0.024	0.017
6	0.383	0.369	0.332	0.280	0.223	0.170	0.126	0.090	0.064	0.045	0.032	0.022	0.016
7	0.385	0.372	0.335	0.283	0.226	0.172	0.126	0.090	0.063	0.044	0.030	0.021	0.014
8	0.387	0.373	0.337	0.285	0.228	0.173	0.127	0.090	0.062	0.043	0.029	0.019	0.013
9	0.388	0.375	0.338	0.287	0.229	0.174	0.127	0.090	0.062	0.042	0.028	0.018	0.012
10	0.389	0.376	0.340	0.288	0.230	0.175	0.127	0.090	0.061	0.041	0.027	0.018	0.011
11	0.390	0.377	0.341	0.289	0.231	0.176	0.128	0.089	0.061	0.040	0.026	0.017	0.011
12	0.391	0.378	0.342	0.290	0.232	0.176	0.128	0.089	0.060	0.040	0.026	0.016	0.010
13	0.391	0.378	0.343	0.291	0.233	0.177	0.128	0.089	0.060	0.039	0.025	0.016	0.010
14	0.392	0.379	0.343	0.292	0.234	0.177	0.128	0.089	0.060	0.039	0.025	0.015	0.010
15	0.392	0.380	0.344	0.292	0.234	0.177	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.015	0.009
16	0.393	0.380	0.344	0.293	0.235	0.178	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.015	0.009
17	0.393	0.380	0.345	0.293	0.235	0.178	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.014	0.009
18	0.393	0.381	0.345	0.294	0.235	0.178	0.129	0.088	0.059	0.037	0.023	0.014	0.008
19	0.394	0.381	0.346	0.294	0.236	0.179	0.129	0.088	0.058	0.037	0.023	0.014	0.008
20	0.394	0.381	0.346	0.294	0.236	0.179	0.129	0.088	0.058	0.037	0.023	0.014	0.008
22	0.394	0.382	0.346	0.295	0.237	0.179	0.129	0.088	0.058	0.036	0.022	0.013	0.008
24	0.395	0.382	0.347	0.296	0.237	0.179	0.129	0.088	0.057	0.036	0.022	0.013	0.007
26	0.395	0.383	0.347	0.296	0.237	0.180	0.129	0.088	0.057	0.036	0.022	0.013	0.007
28	0.395	0.383	0.348	0.296	0.238	0.180	0.129	0.088	0.057	0.036	0.021	0.012	0.007
30	0.396	0.383	0.348	0.297	0.238	0.180	0.129	0.088	0.057	0.035	0.021	0.012	0.007
35	0.396	0.384	0.348	0.297	0.239	0.180	0.129	0.088	0.056	0.035	0.021	0.012	0.006
40	0.396	0.384	0.349	0.298	0.239	0.181	0.129	0.087	0.056	0.035	0.020	0.011	0.006
45	0.397	0.384	0.349	0.298	0.239	0.181	0.129	0.087	0.056	0.034	0.020	0.011	0.006
50	0.397	0.385	0.350	0.298	0.240	0.181	0.129	0.087	0.056	0.034	0.020	0.011	0.006
60	0.399	0.387	0.352	0.301	0.242	0.183	0.130	0.086	0.054	0.032	0.018	0.009	0.004

APPENDICE C.

Variation de la composition de l'huile essentielle de *M. pulegium* en fonction des conditions opératoires

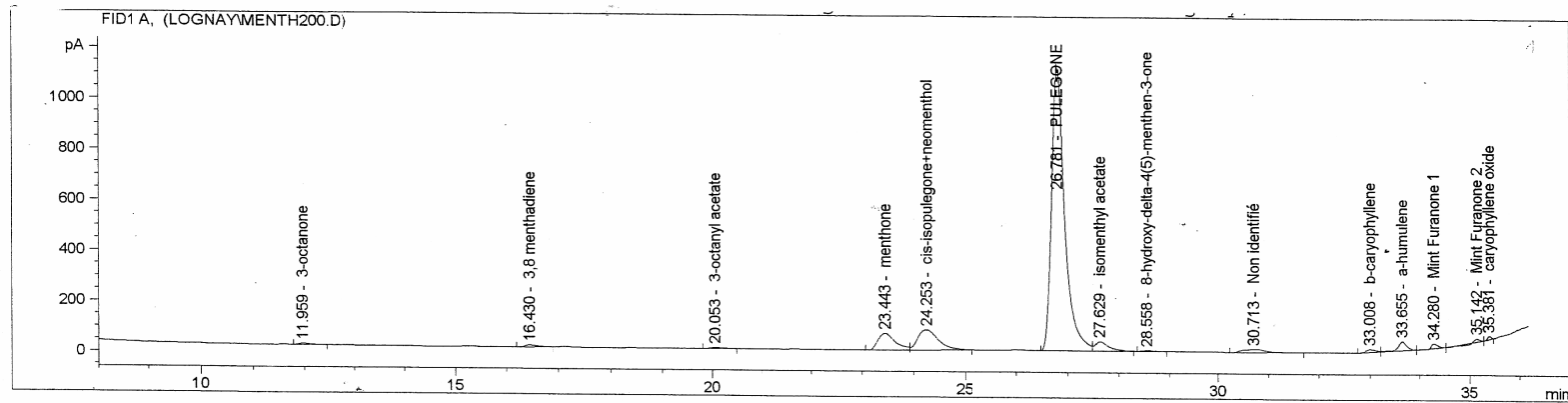
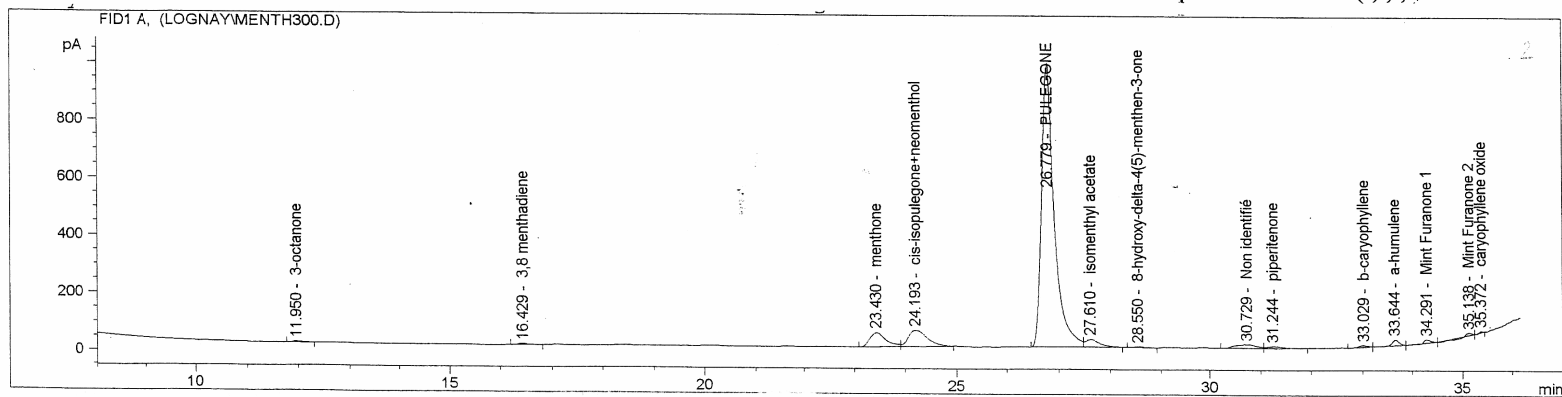


Figure 2.15: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires : essai 1 (-, -, -)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* essai 2 : (-, -, -, +).

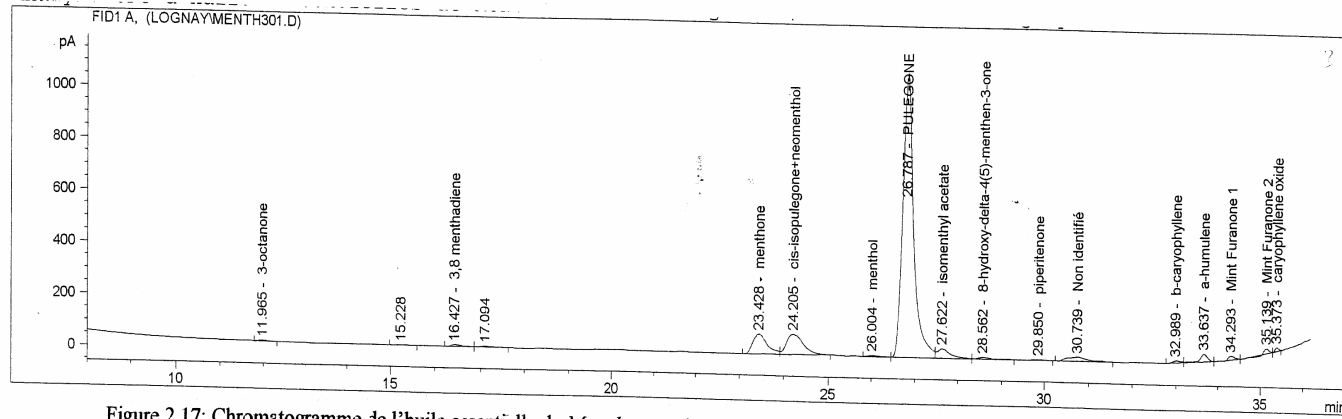
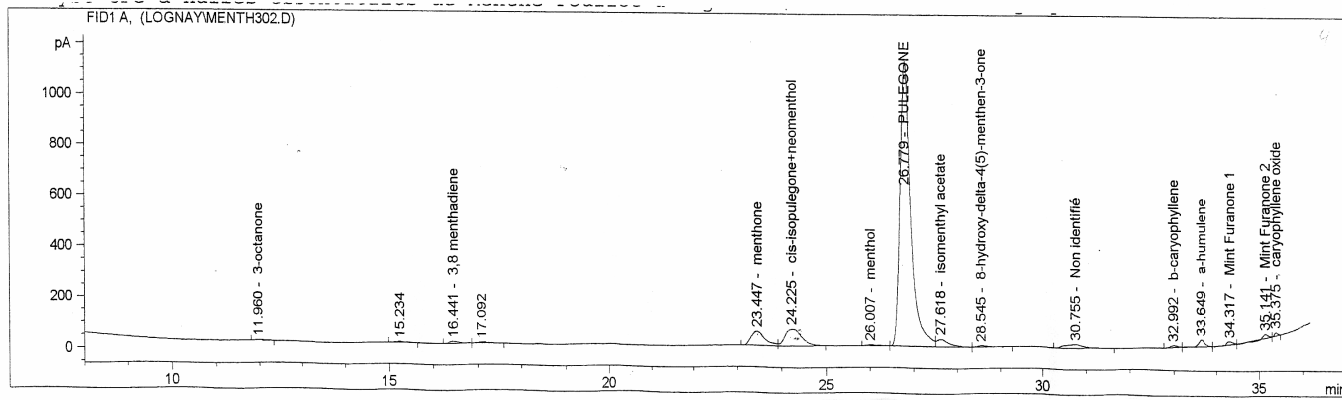


Figure 2.17: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires : essai 3 (-, -, +, -)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* essai 4 (-, +, -, -).

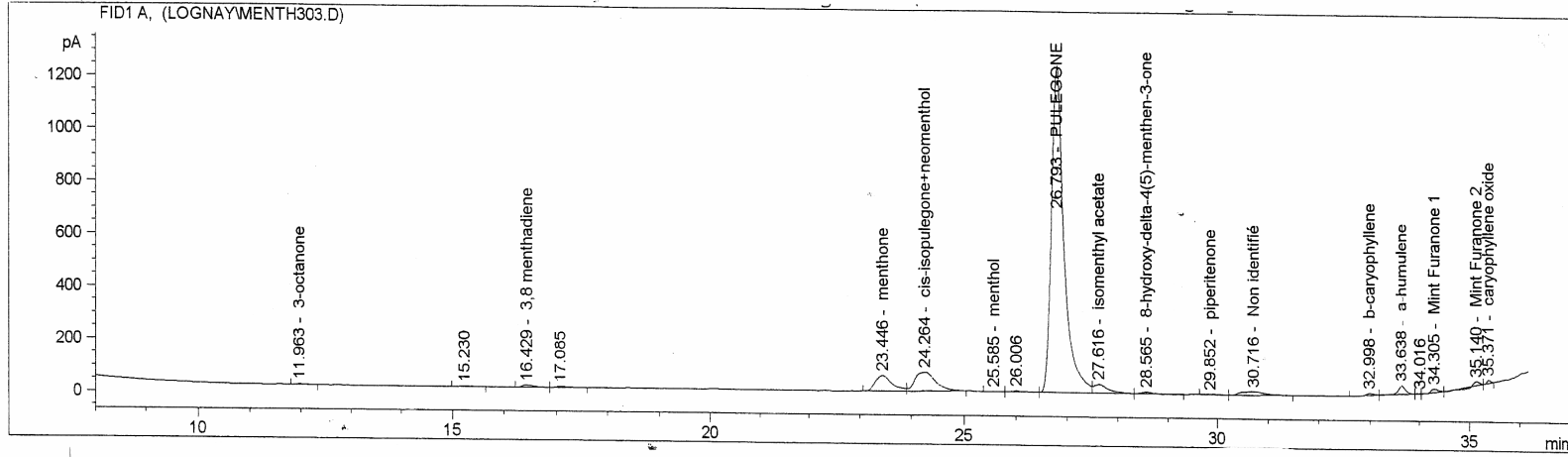
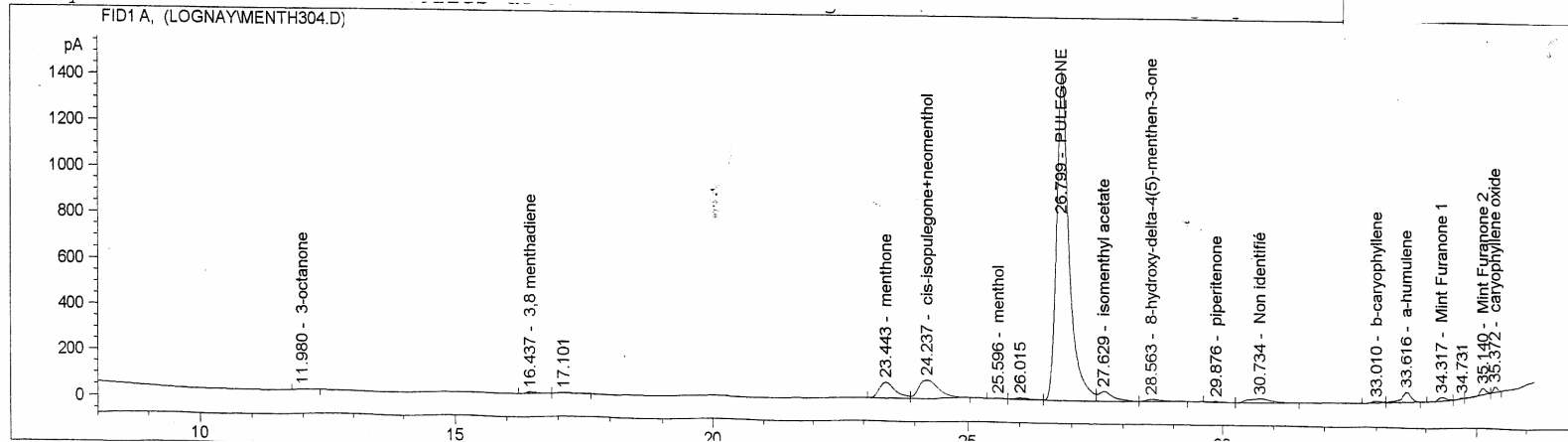


Figure 2.19 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires : essai 5 (-,+,+,+)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* essai 6 : (-,+,+, -).

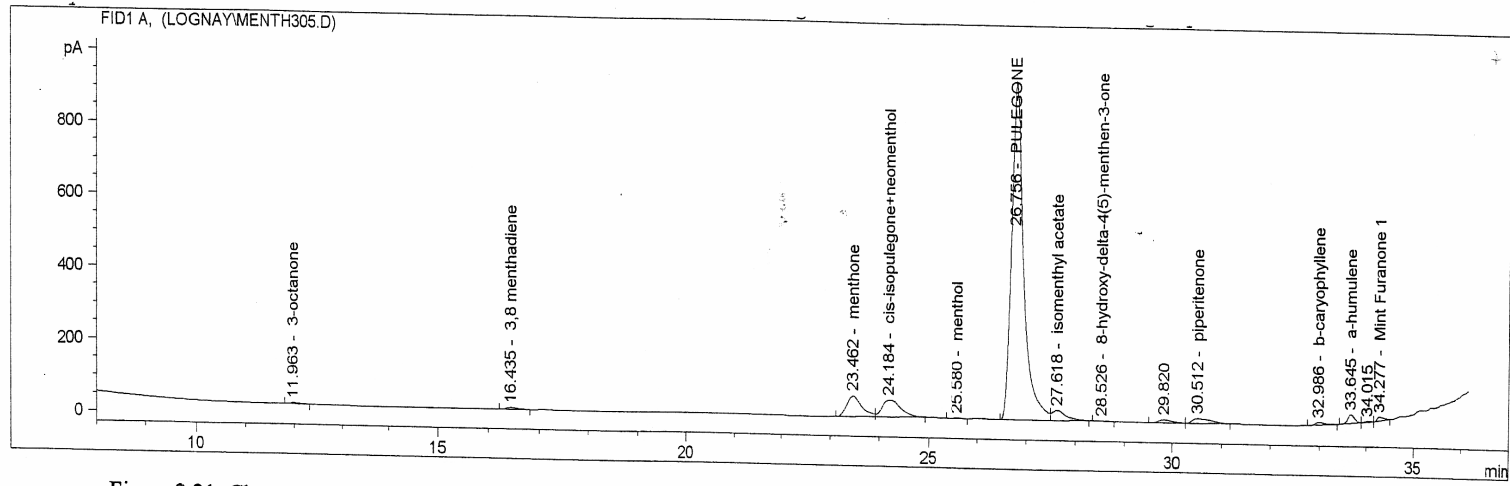
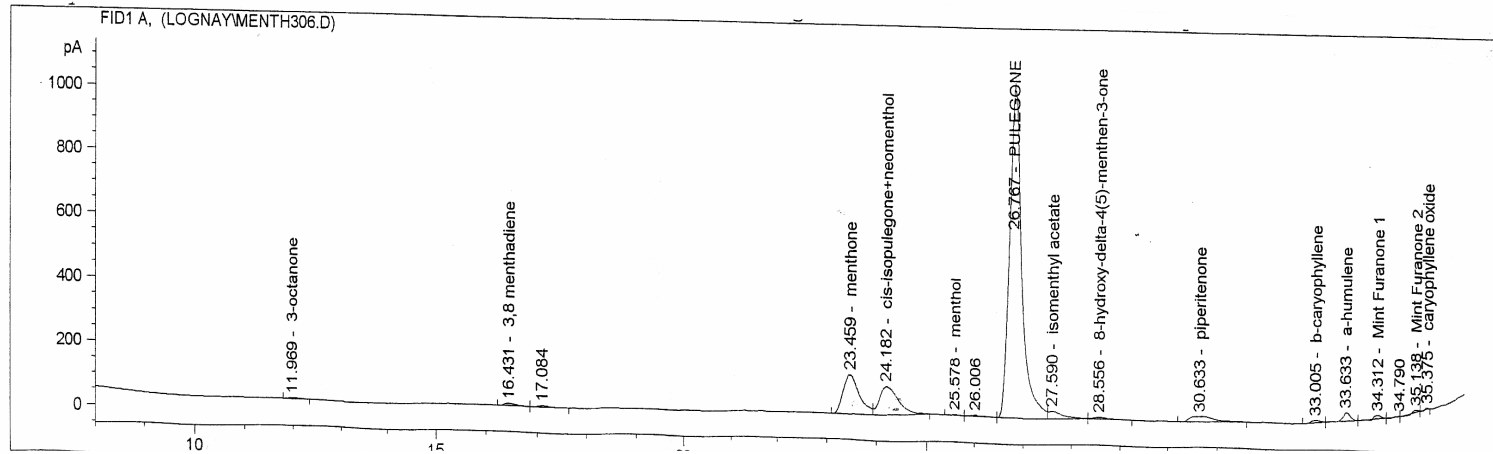


Figure 2.21: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 7 : (-, +, -, +)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* essai 8 : (-, +, +, +).

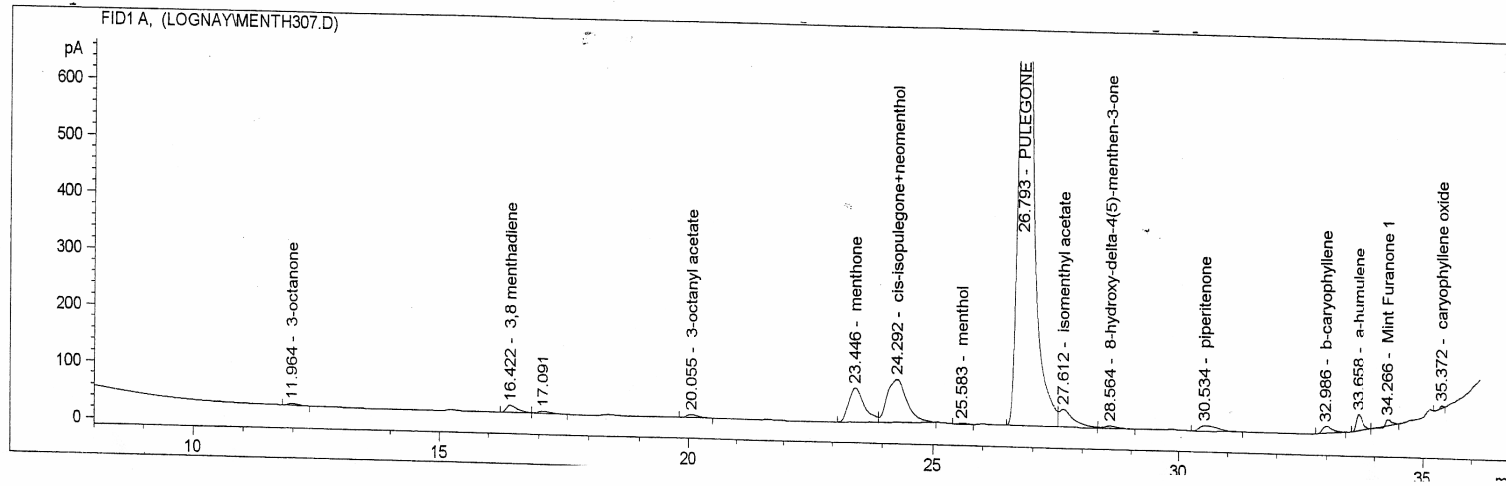
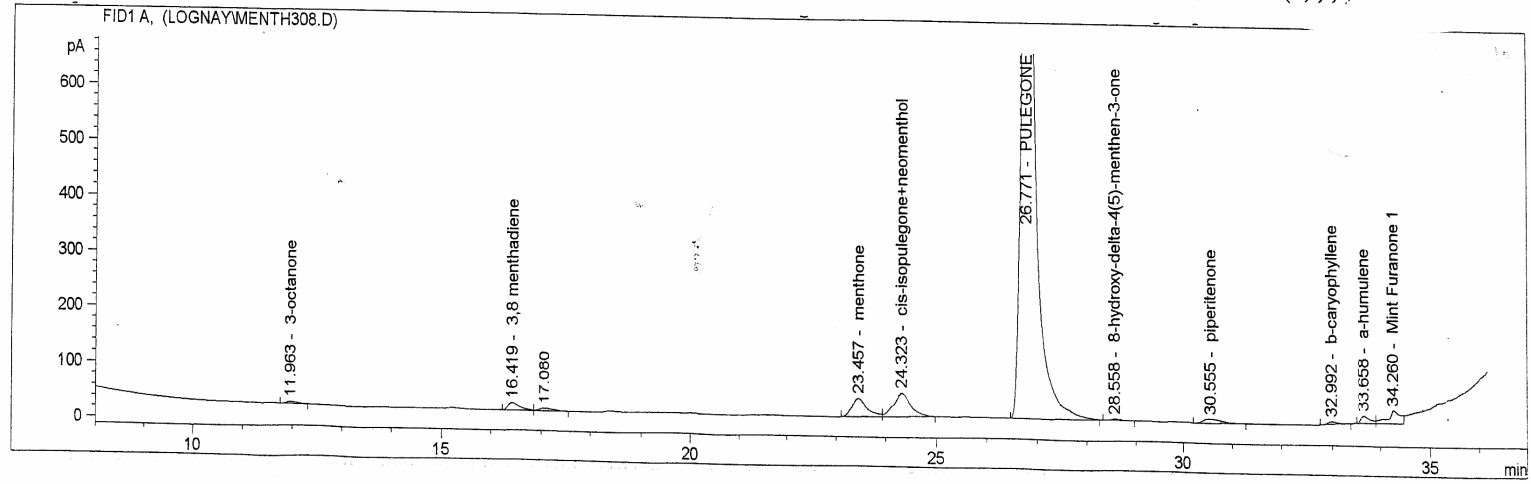


Figure 2.23: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 9 :(+,-,-,-)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* essai 10 :(+,-,-,+).

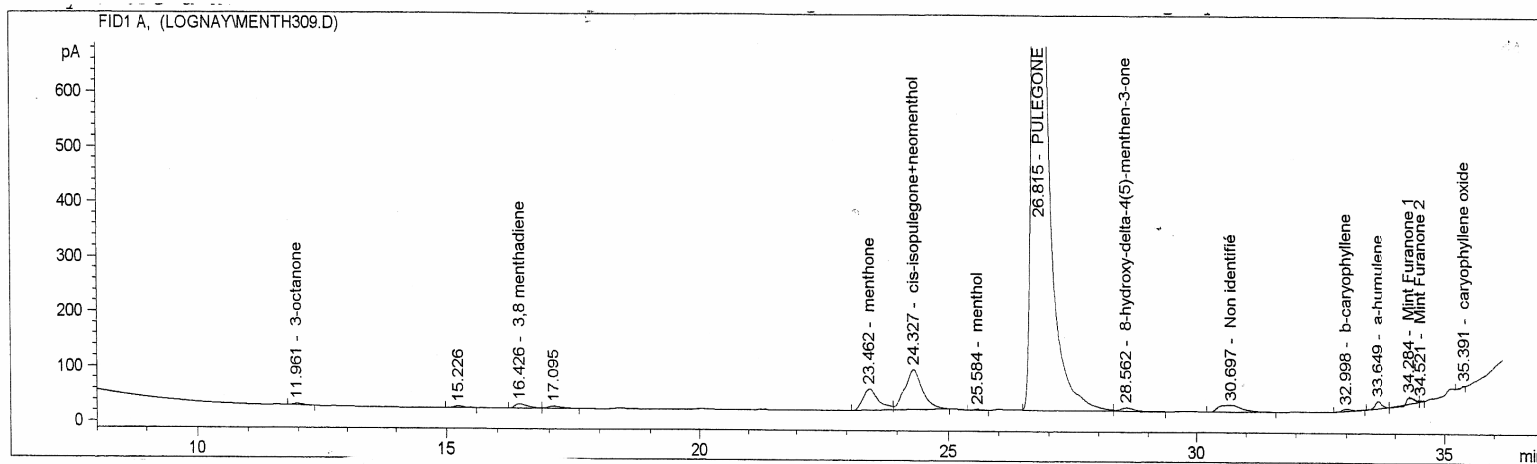
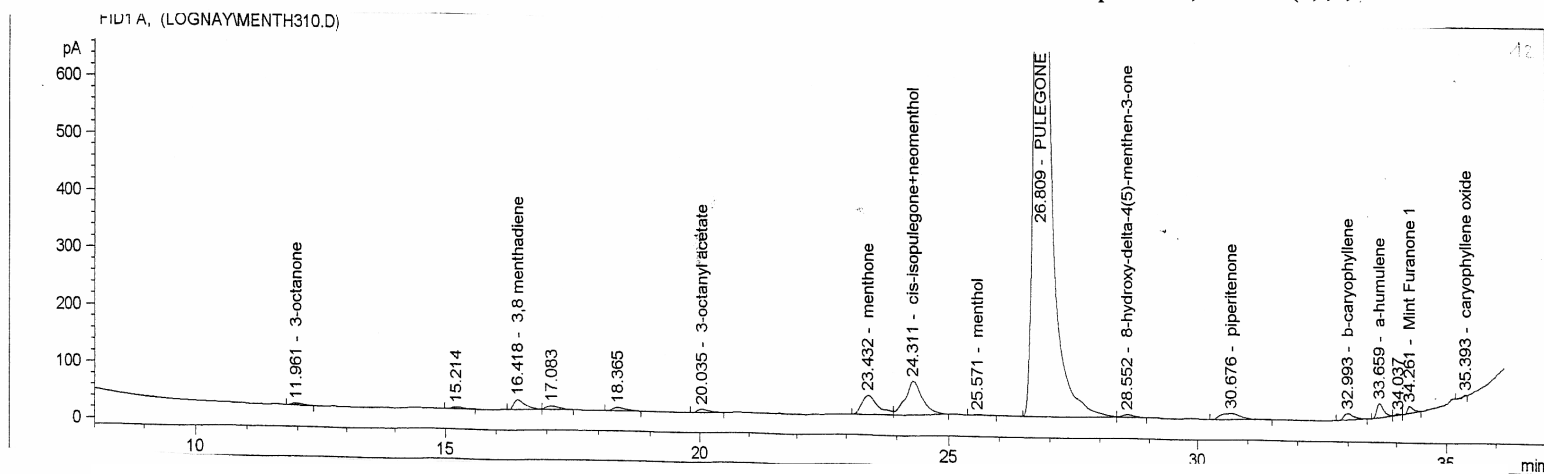


Figure 2.25: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 11:(+,-,+,-)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* essai 12 : (+, -, +, +).

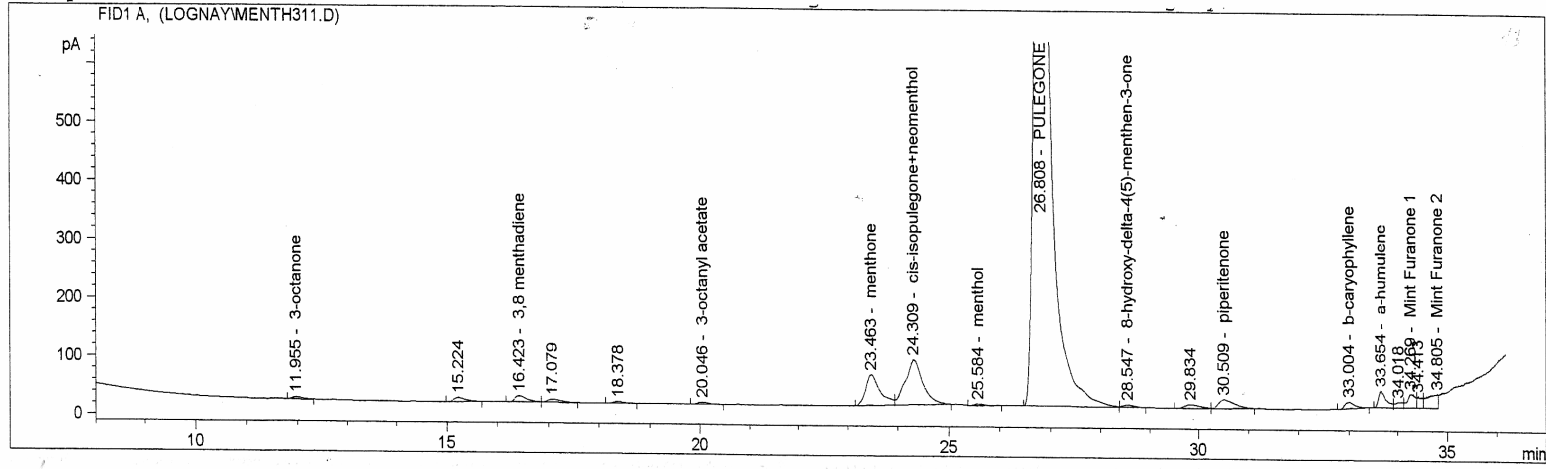
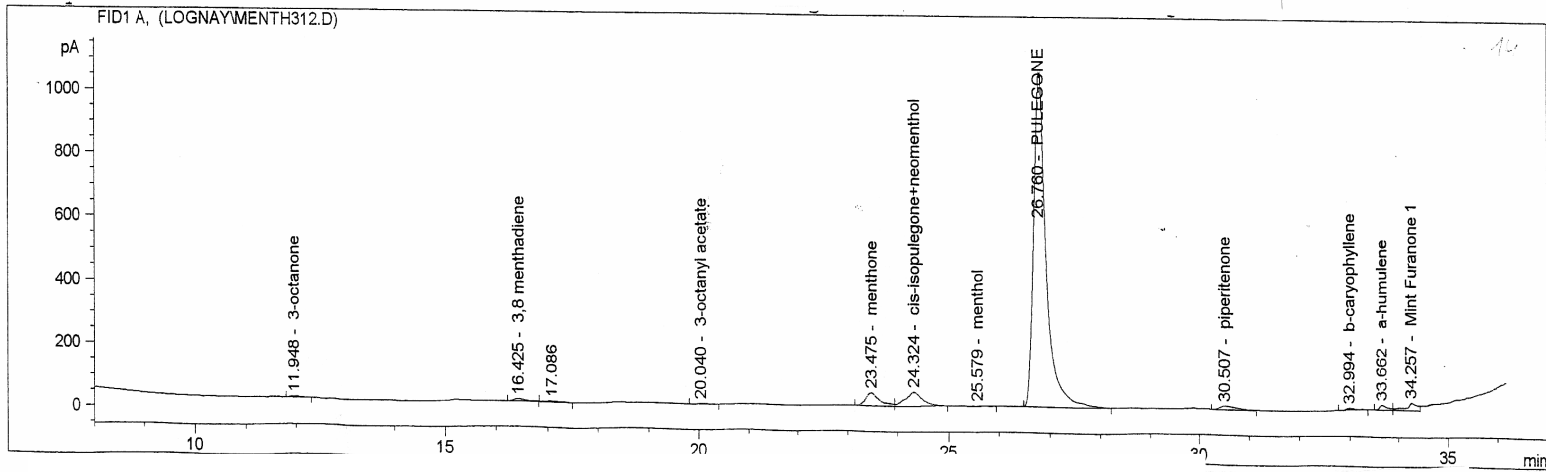


Figure 2.27: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 13 : (+, +, -, -)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* essai 14 : (+, +, -, +).

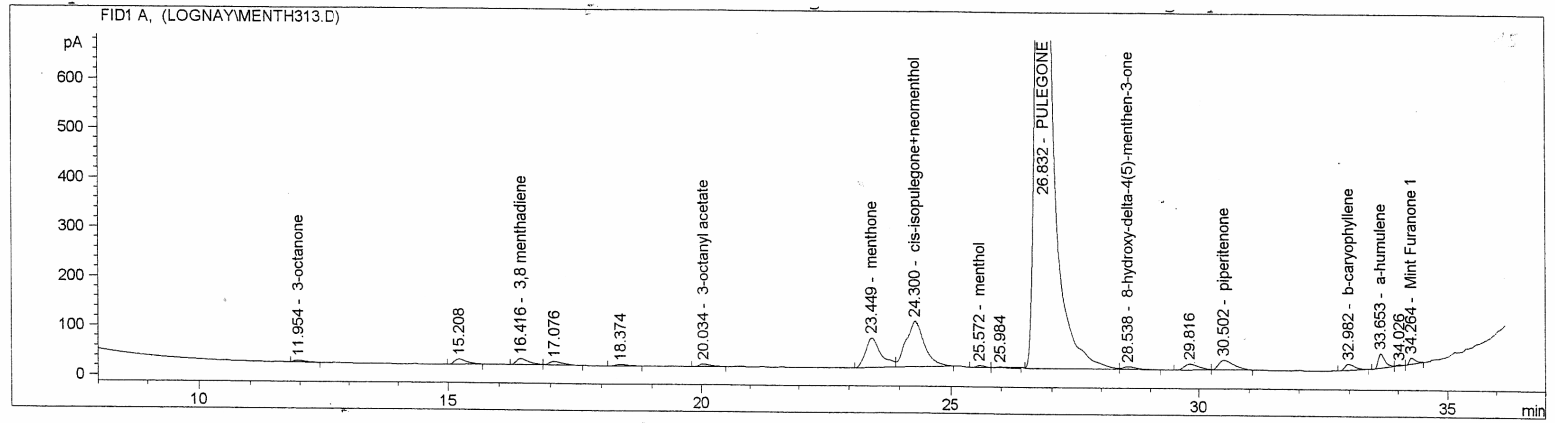
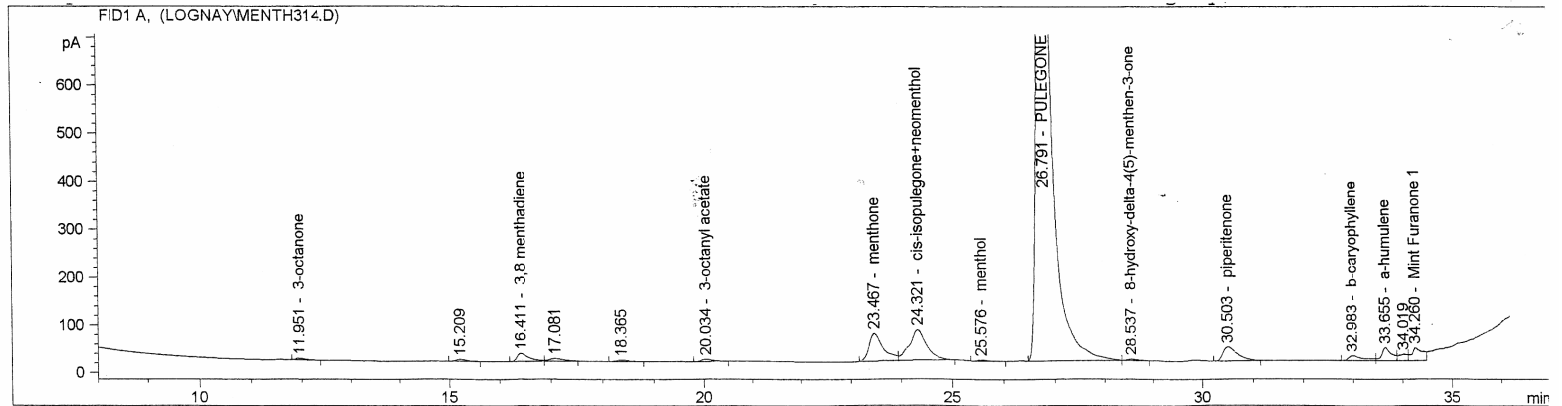


Figure 2.29: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 15 : (+,+,+,-)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium*: essai 16 (+, +, +, +).

APPENDICE D.

Variation de la composition de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* en fonction des conditions opératoires

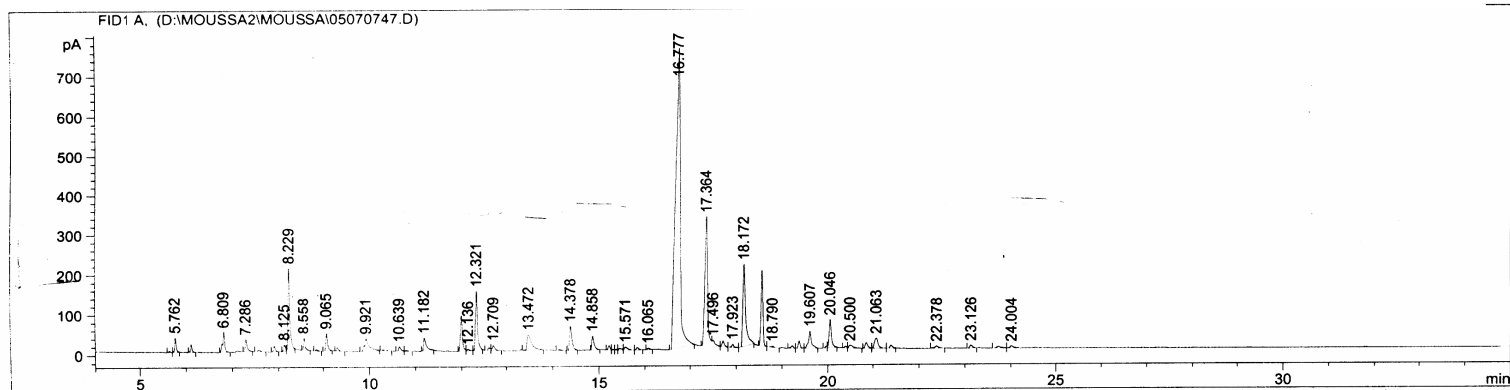
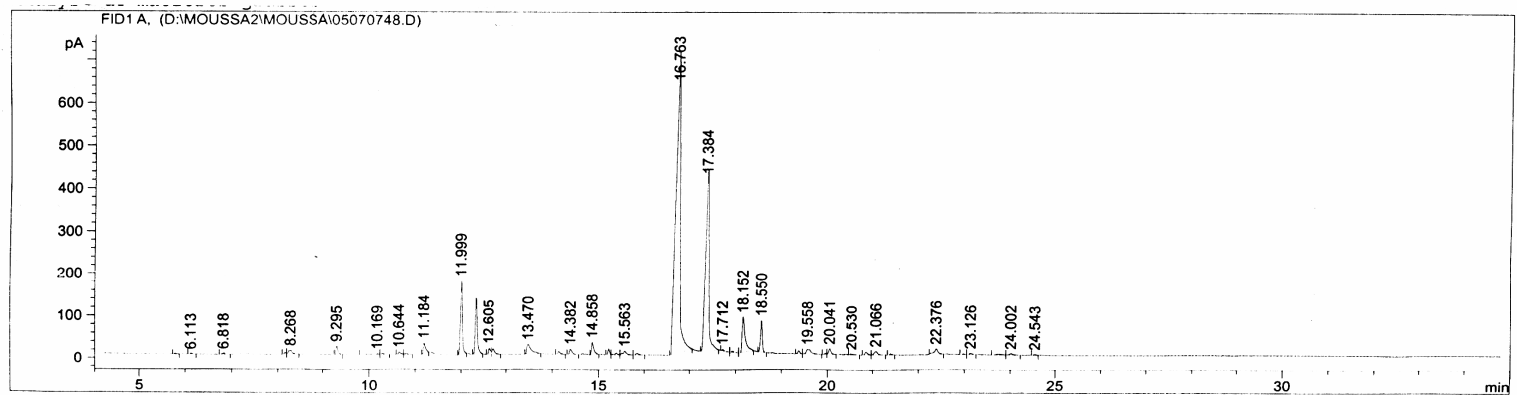


Figure 2.31: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 1 (-, -, -, -)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*: essai 2 (-, -, -, +)

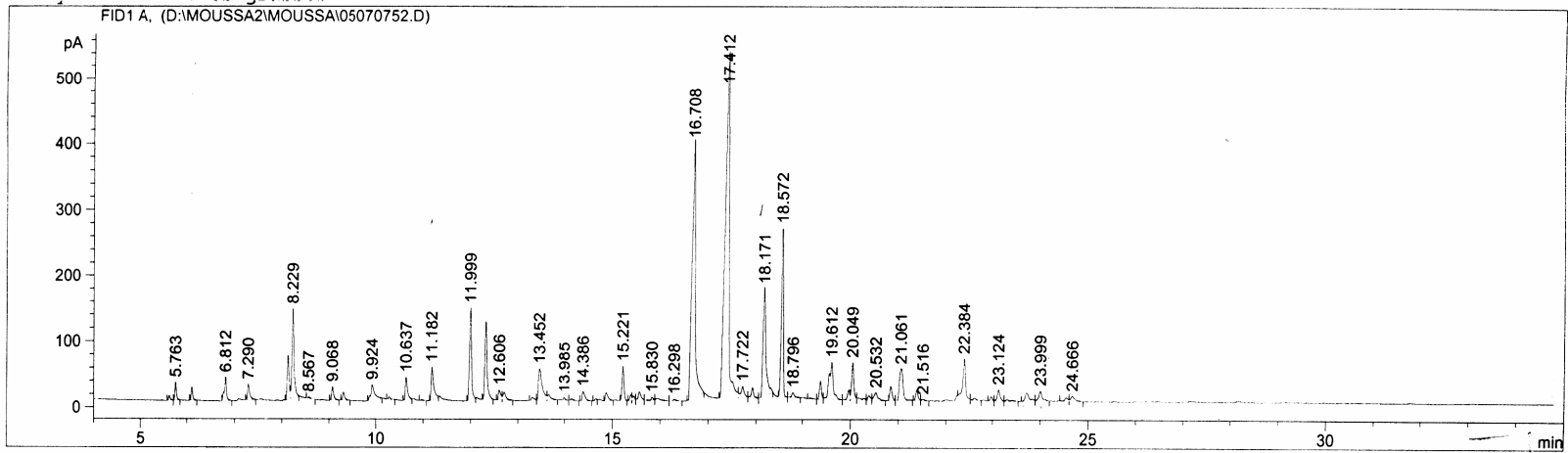
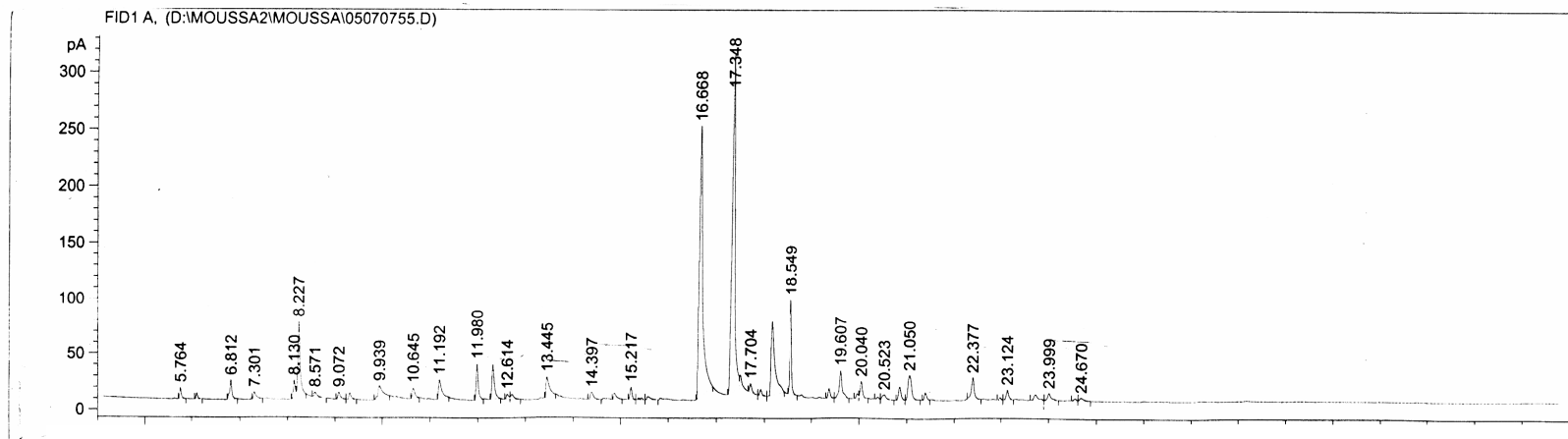


Figure 2.33: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M rotundifolia* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 3 :(-,-,+,-)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*: essai essai 4 (-, +, -, -).

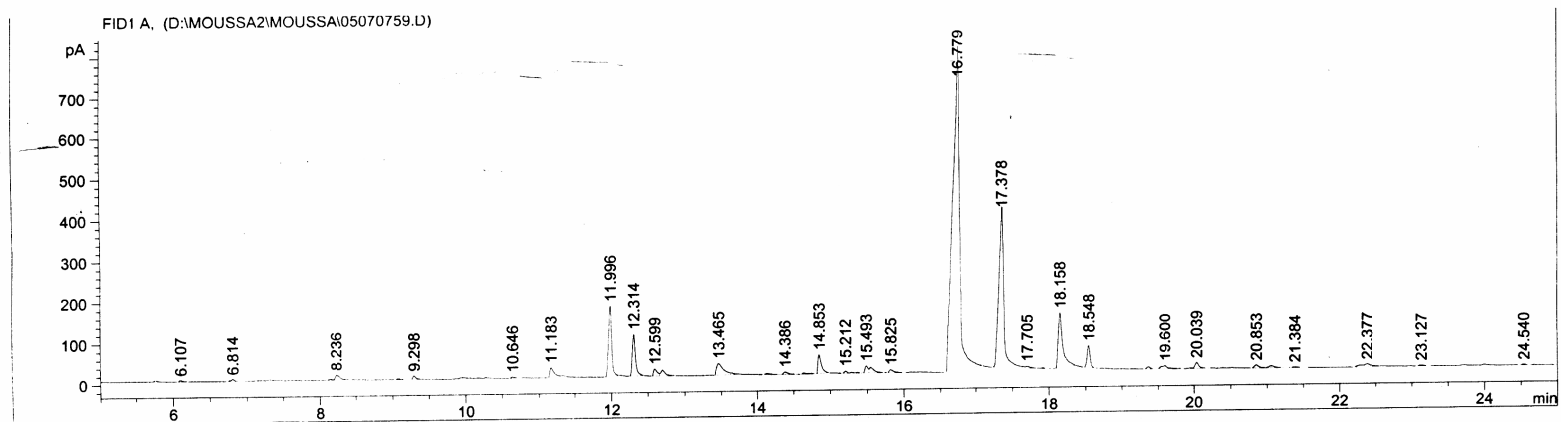
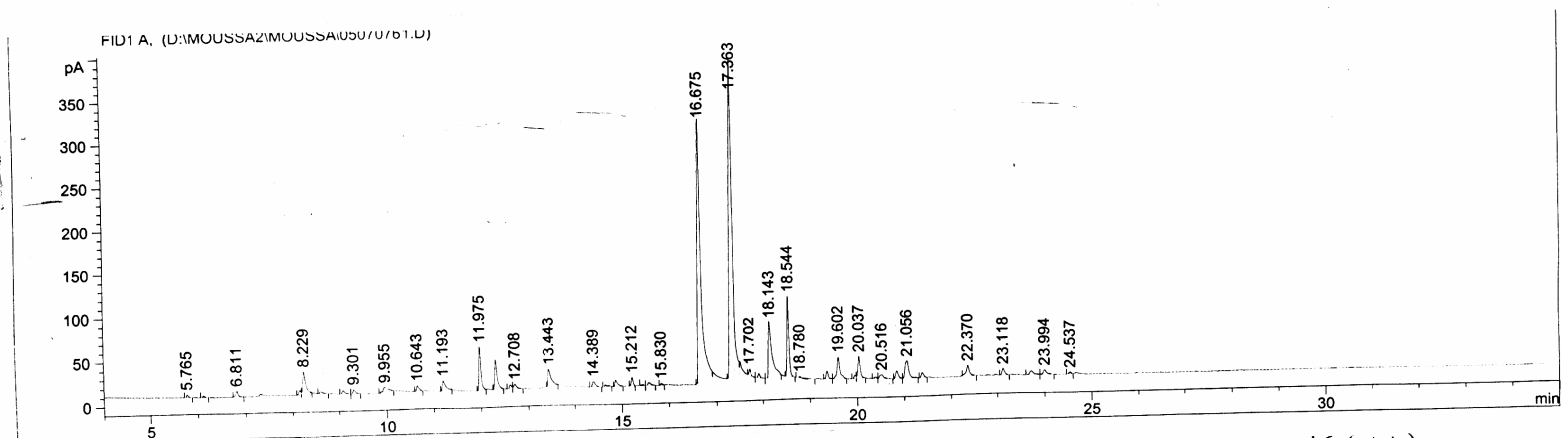


Figure 2.35: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* obtenue dans différentes concitions opératoires, essai 5:(-, -, +, +)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*: essai 6 (-, +, +, -).

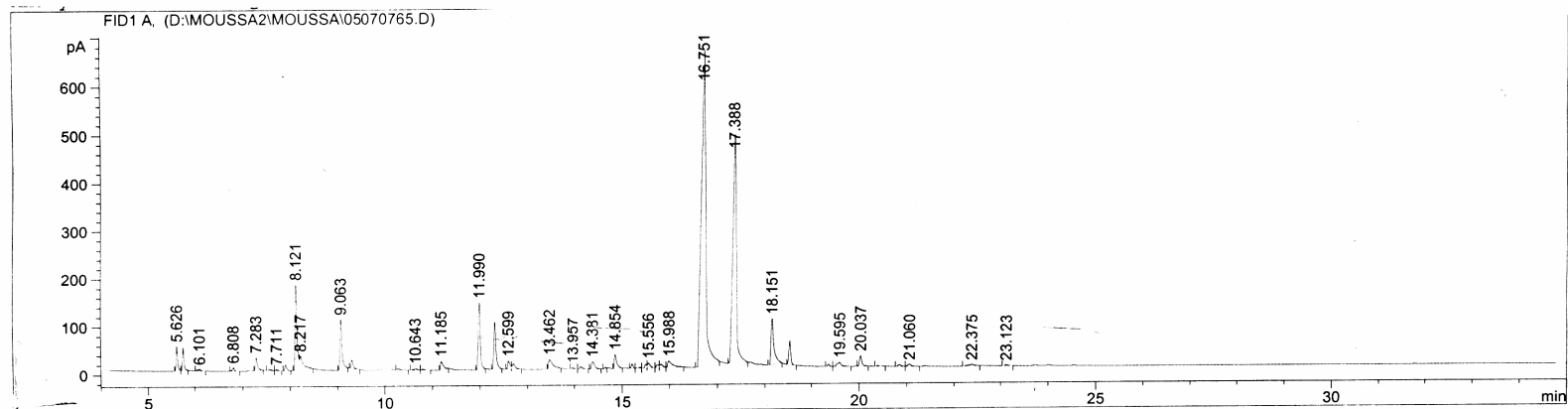
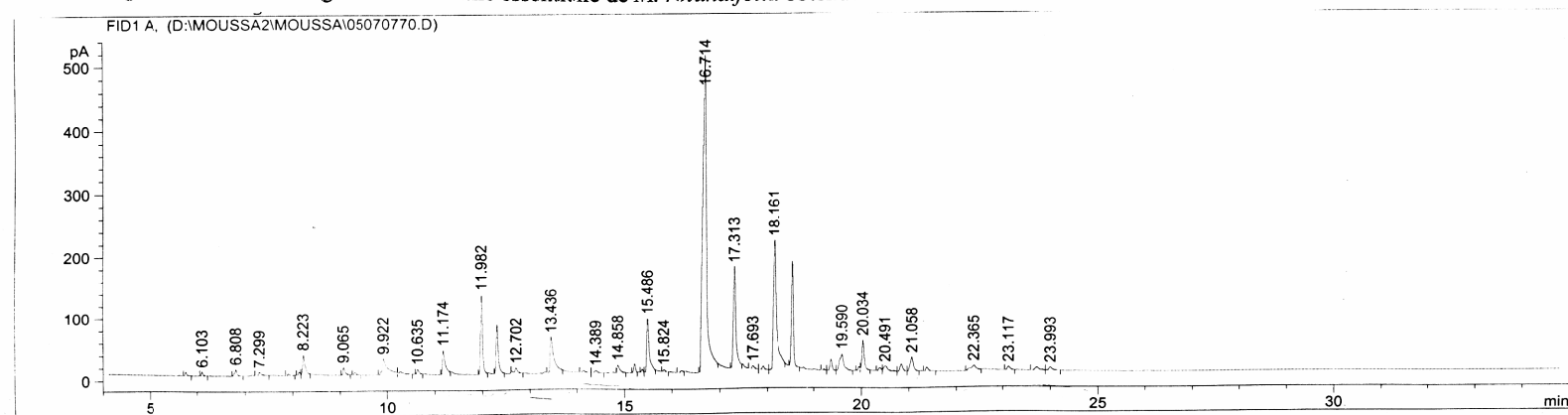


Figure 2.38: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai 7 :(-,+,-,+)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*: essai 8 (-, +, +, +).

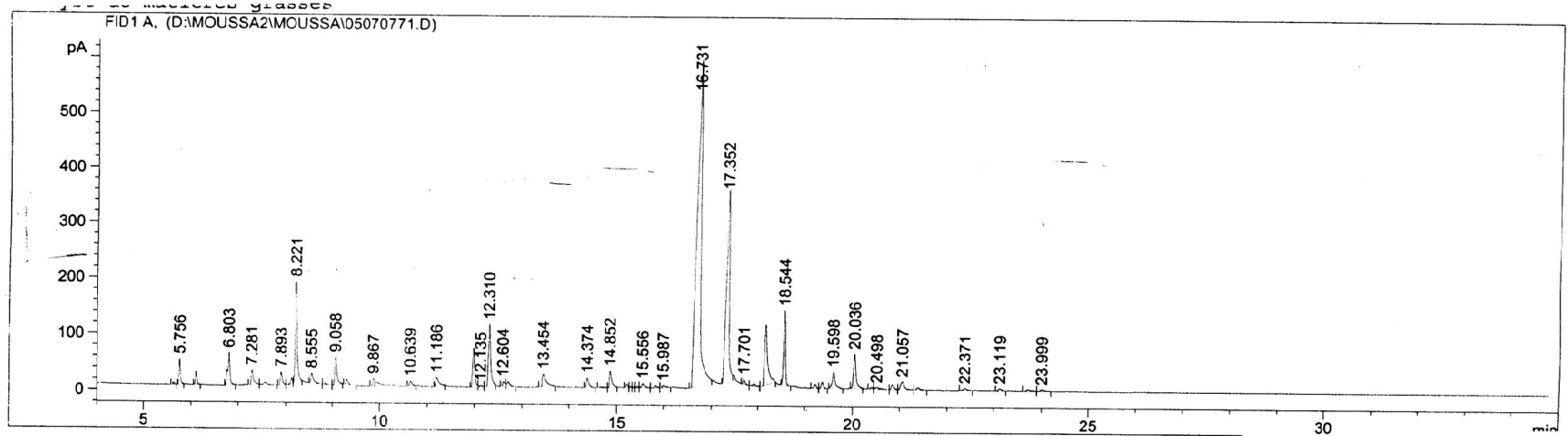
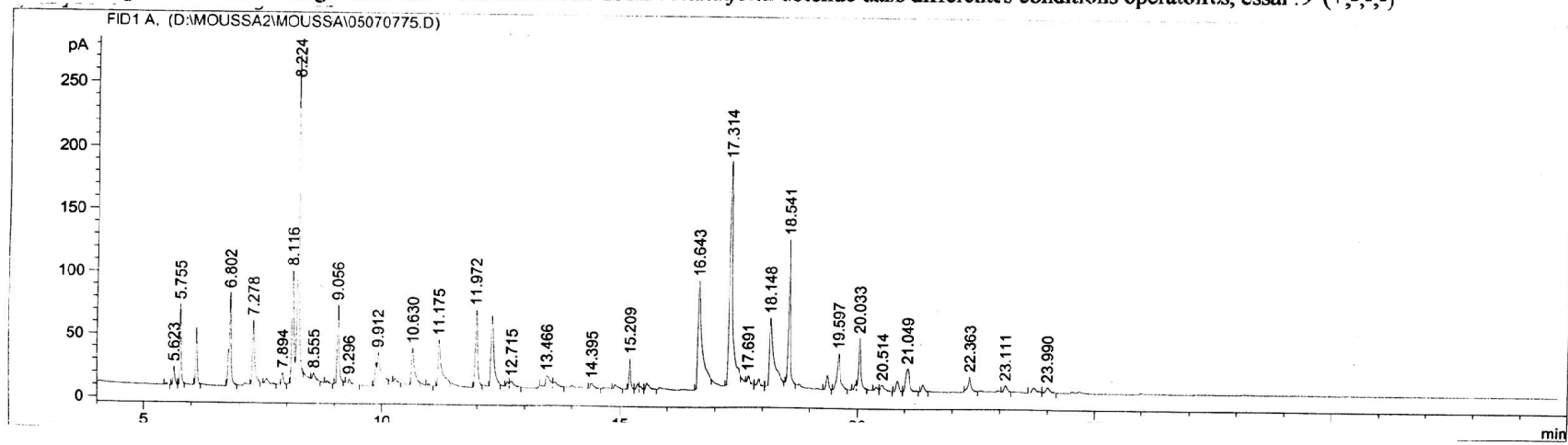


Figure 2.40: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai :9 (+,-,-,-)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*: essai 10 (+, -, -, +).

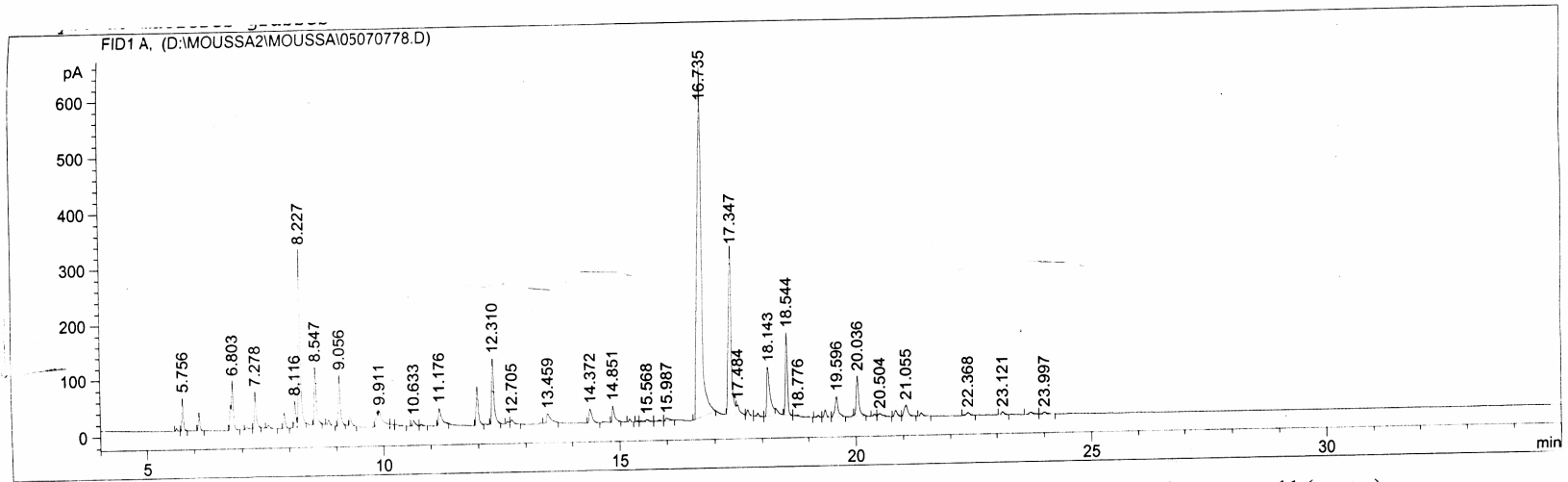
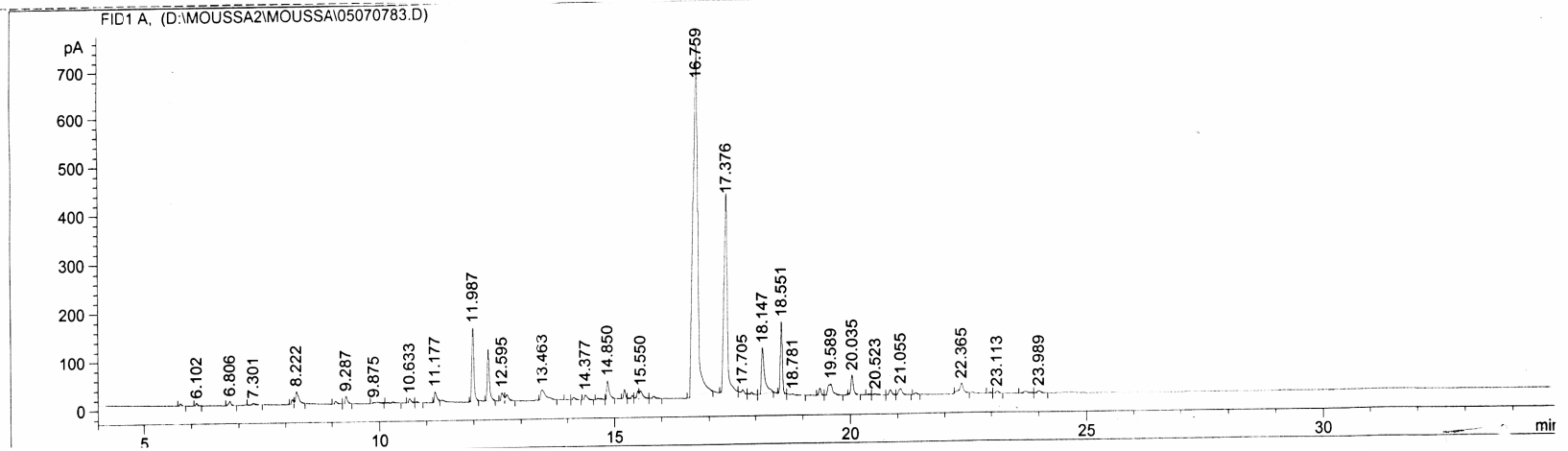


Figure 2.42: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* obtenue dans différentes conditions opératoires, essa. : 11 (+, -, +, -)



Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*: essai 12 (+, -, +, +).

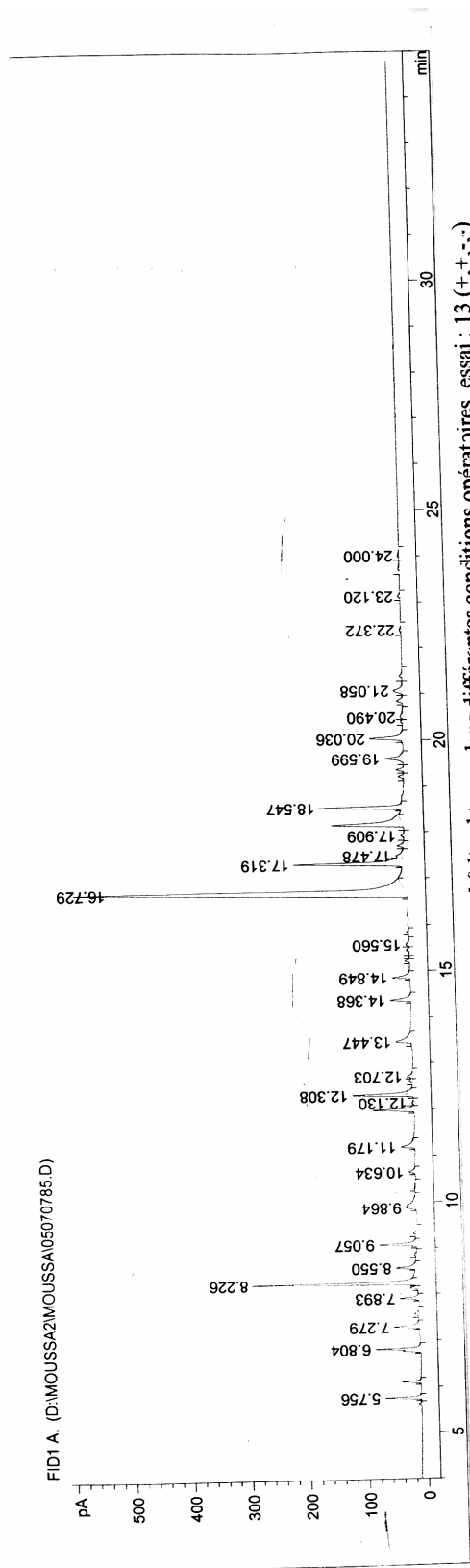
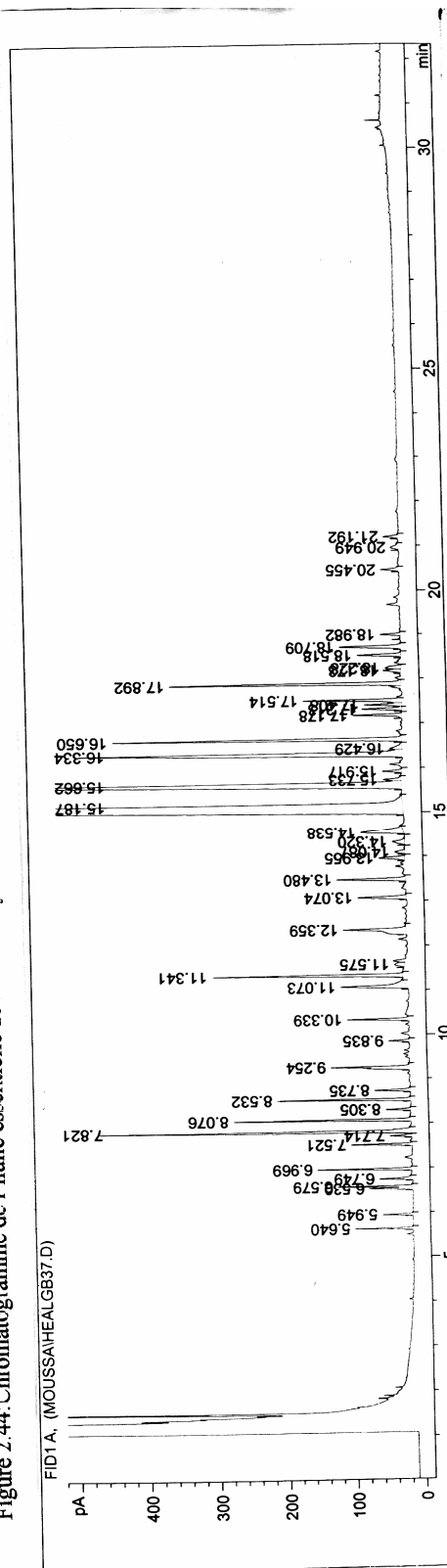


Figure 2.44: Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* obtenue dans différentes conditions opératoires, essai : 13 (+, +, -, -)



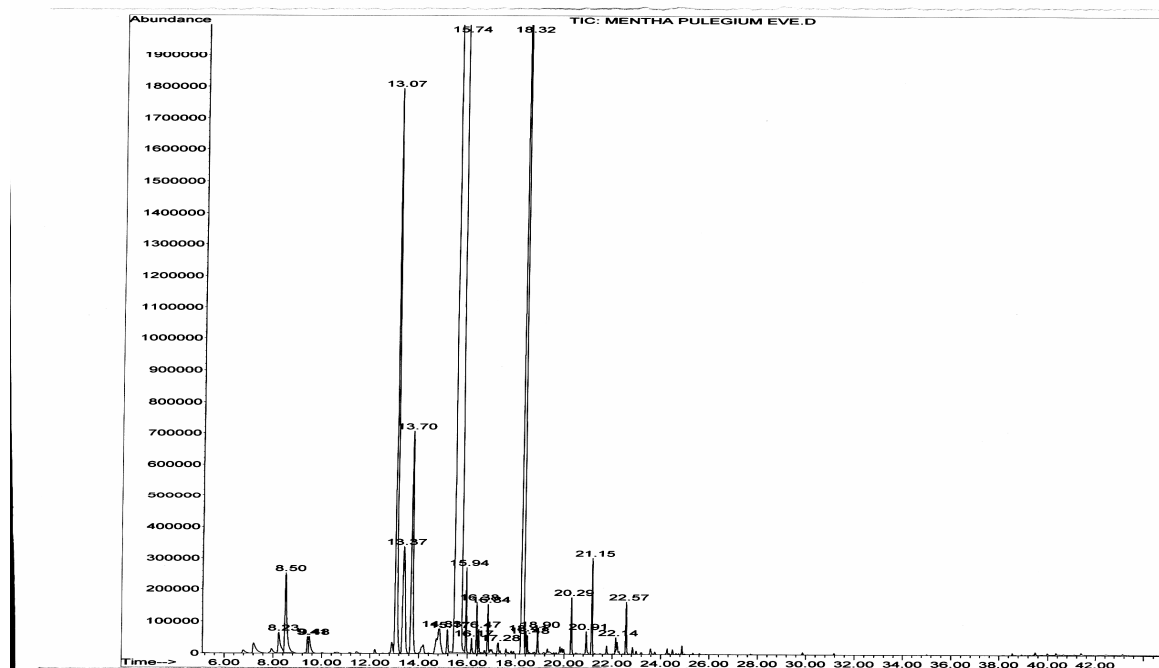
Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia*: essai 14 (+, +, -, +)

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

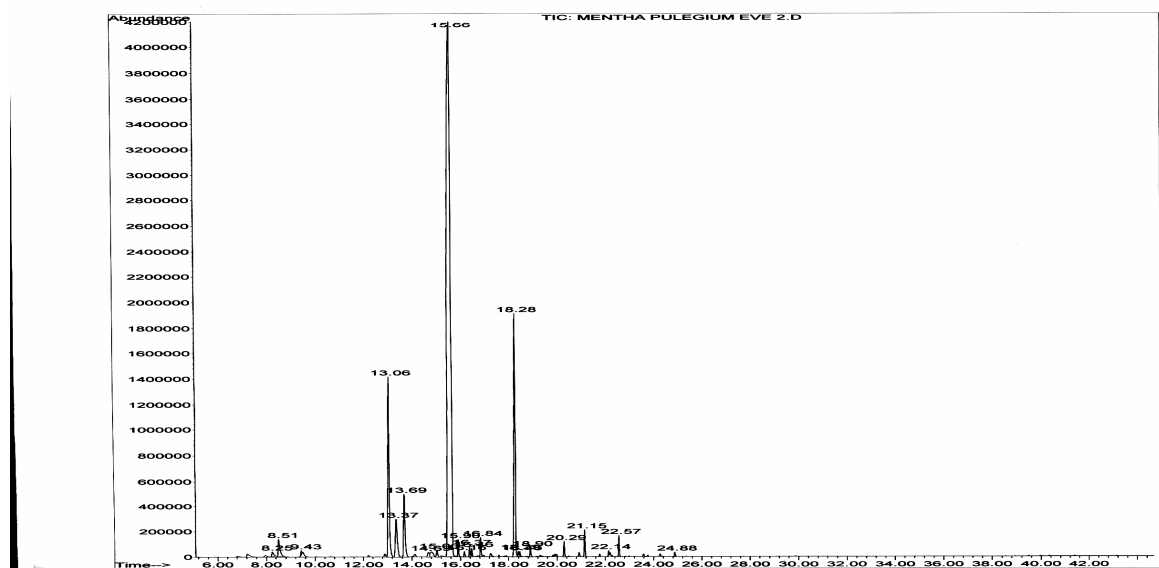
APPENDICE E.

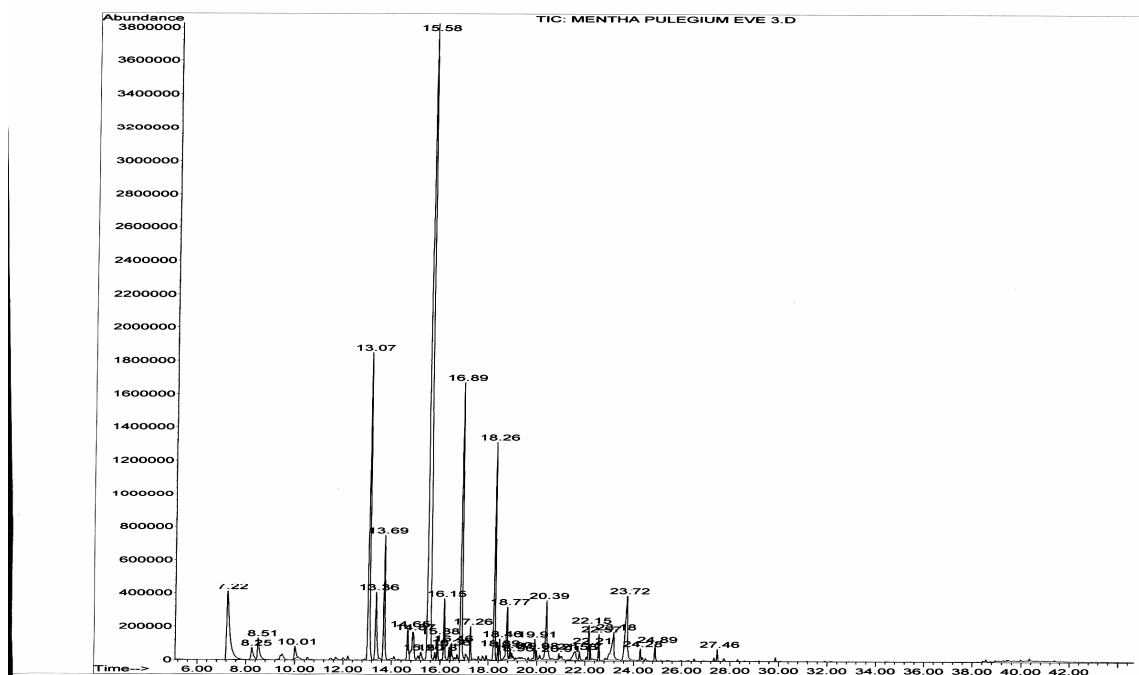
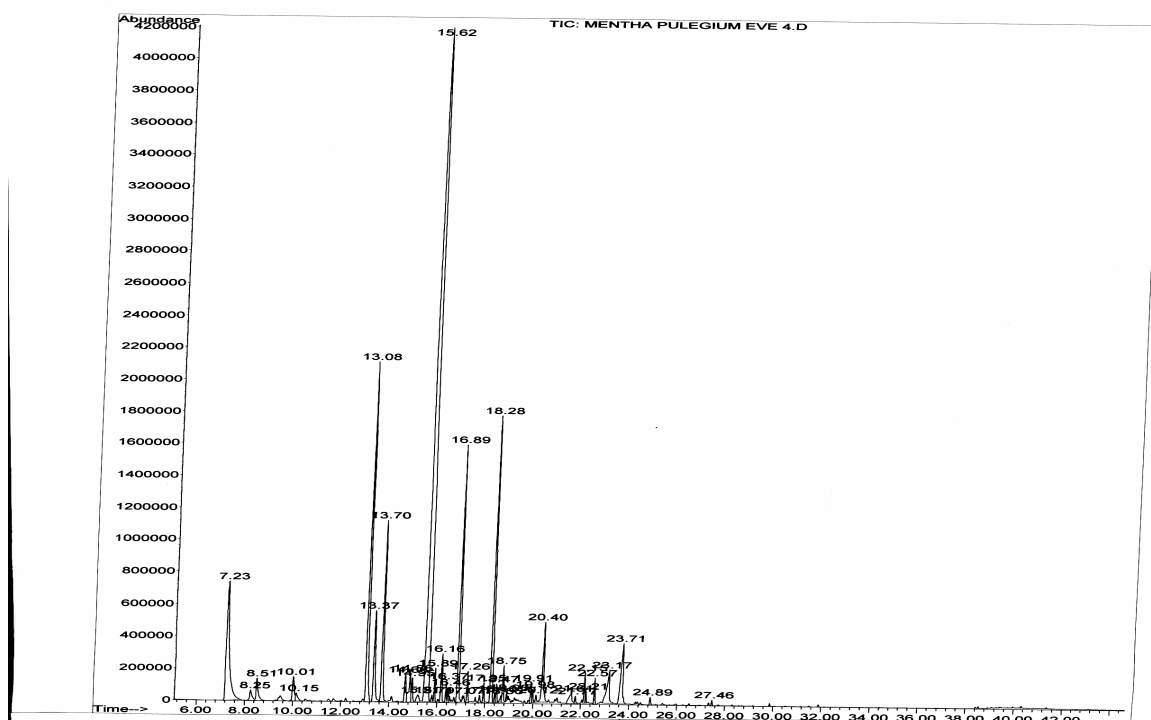
Evolution de la composition de l'huile essentielle de *M. pulegium* durant
l'entraînement à la vapeur d'eau

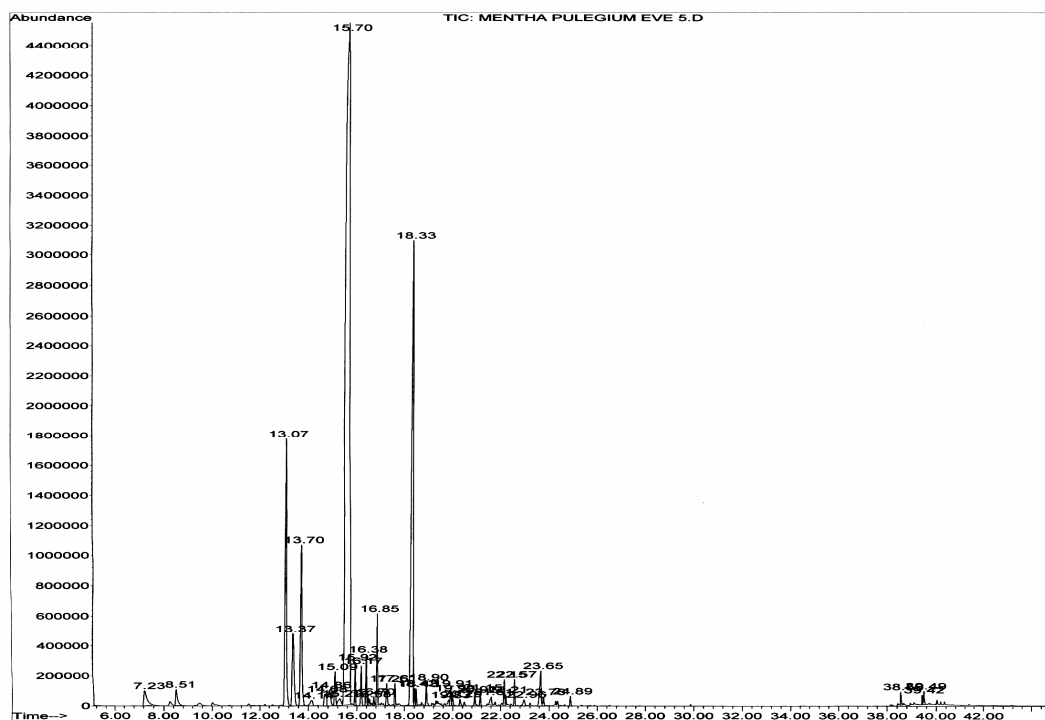
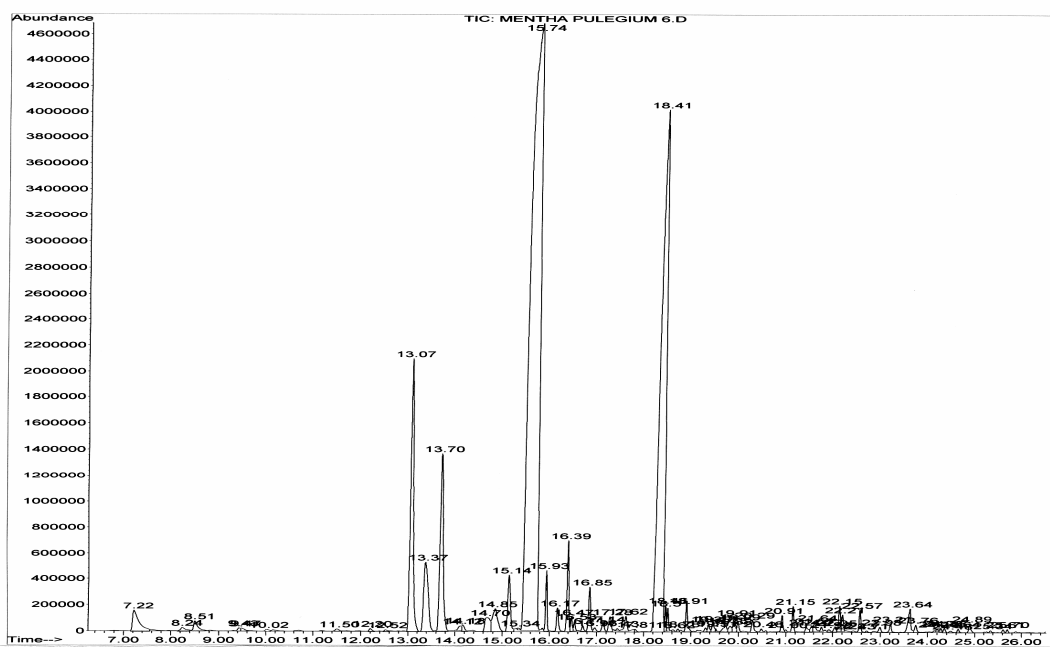
Annexe 1 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite à $t_{\text{ext}} = 15\text{mn}$

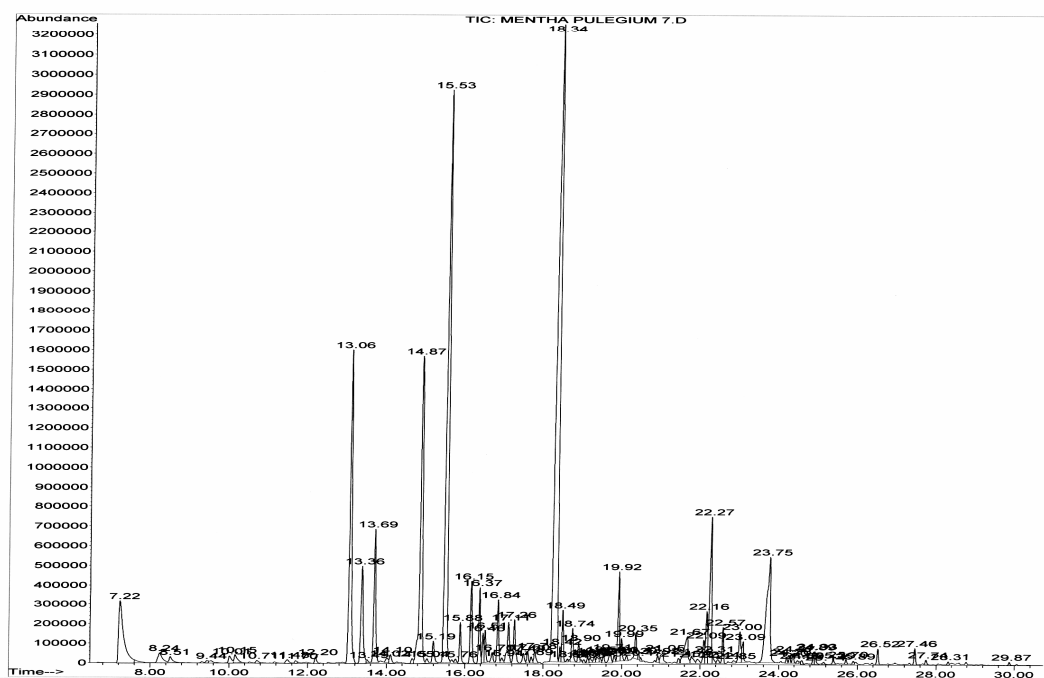


Annexe 2 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite à $t_{\text{ext}} = 30\text{mn}$

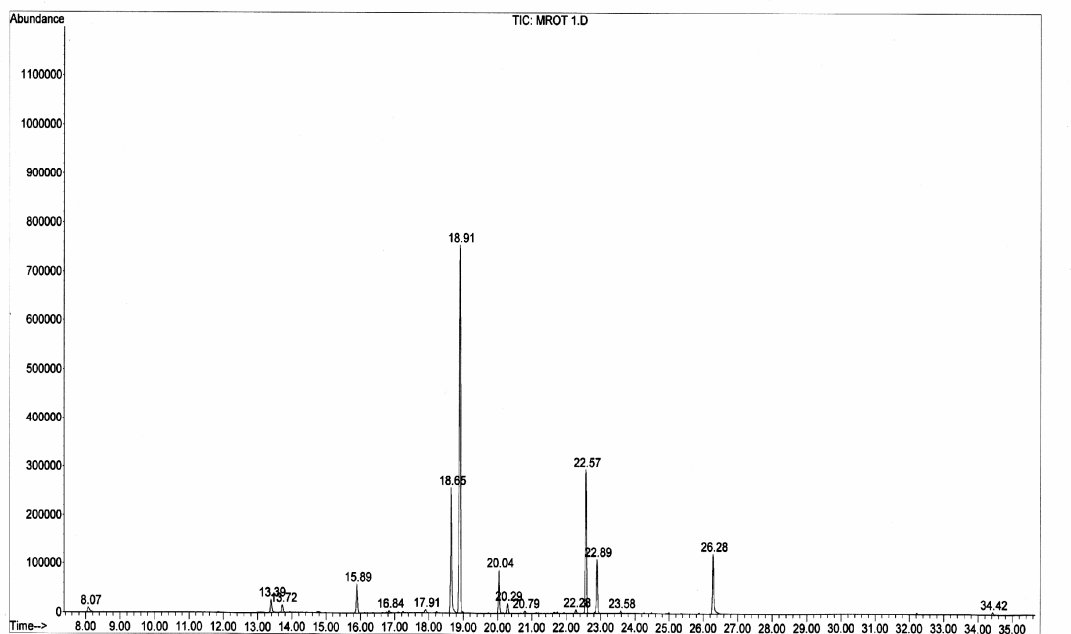
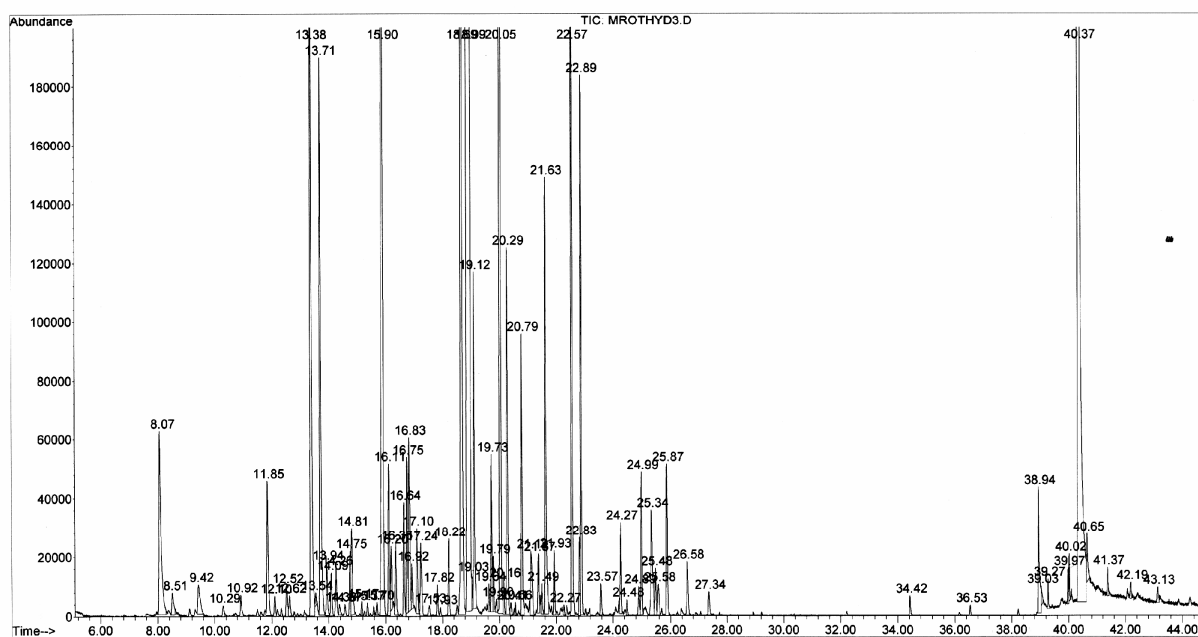


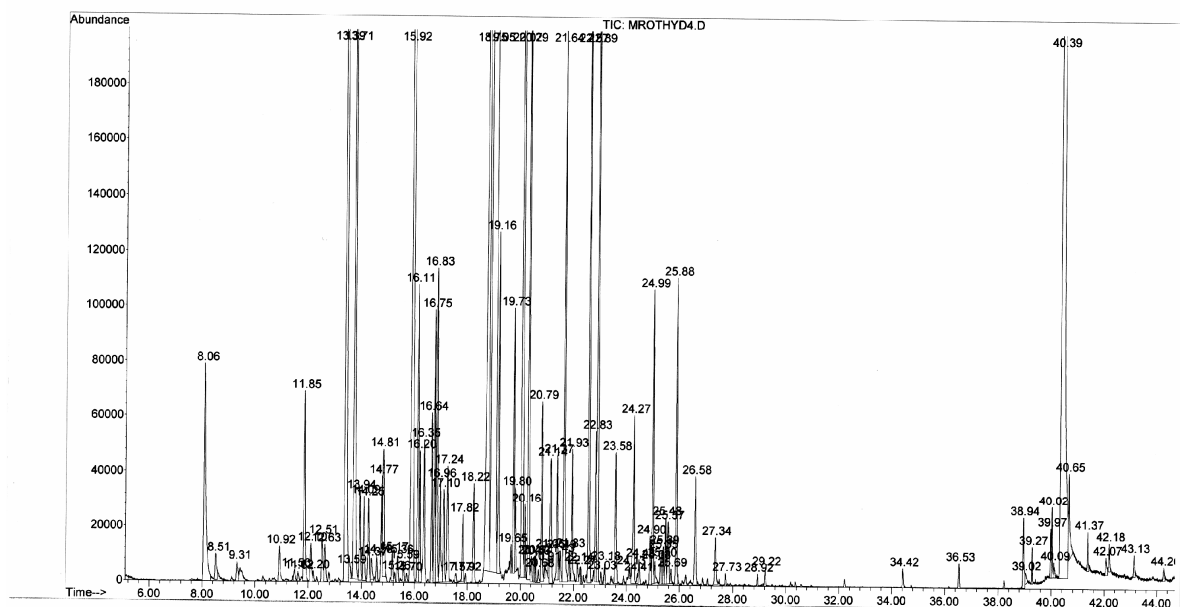
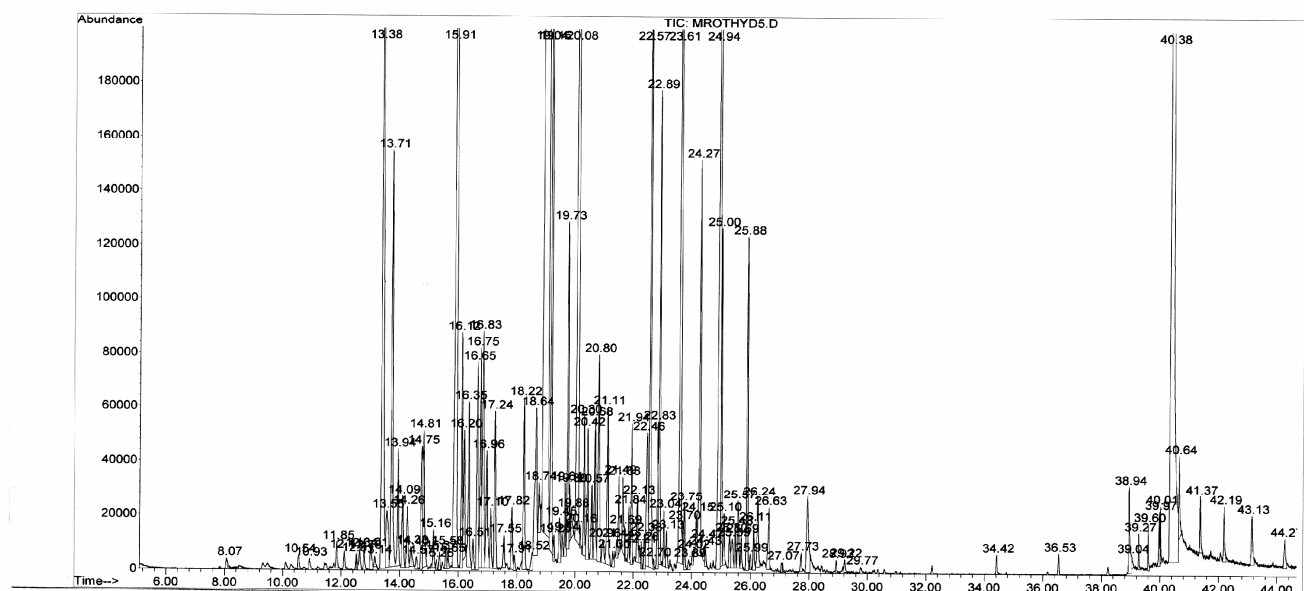
Annexe 3 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite à $t_{\text{ext}} = 45\text{mn}$ Annexe 4 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite à $t_{\text{ext}} = 60\text{mn}$ 

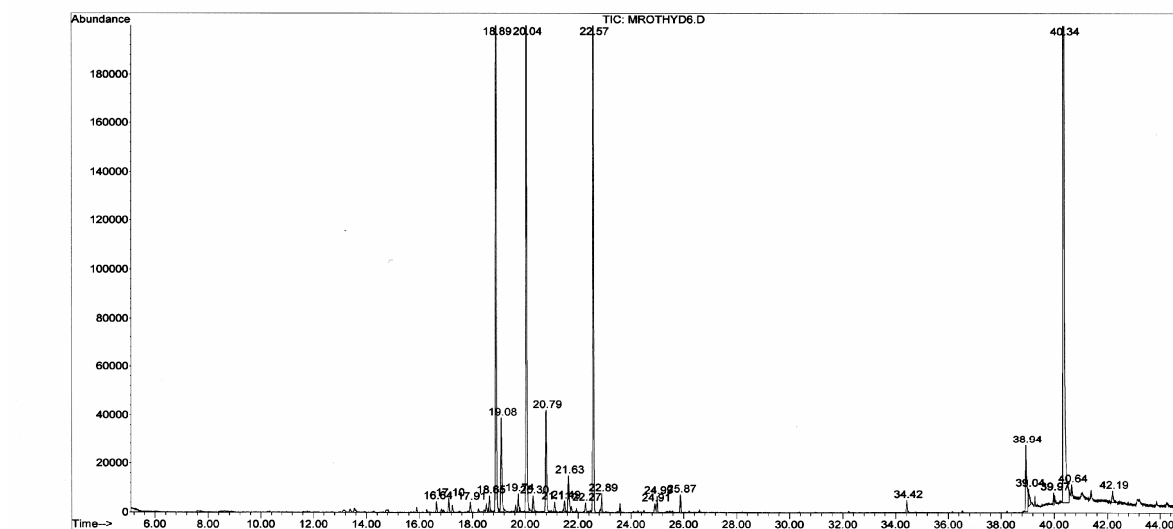
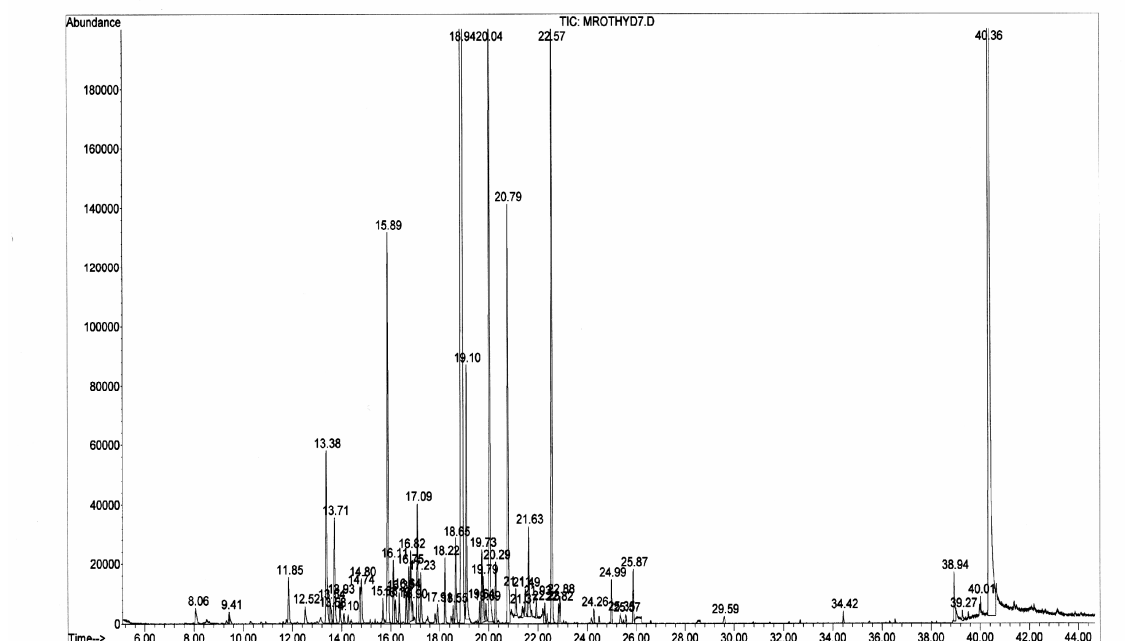
Annexe 5 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite à $t_{\text{ext}} = 75$ mnAnnexe 6 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite à $t_{\text{ext}} = 90$ mn

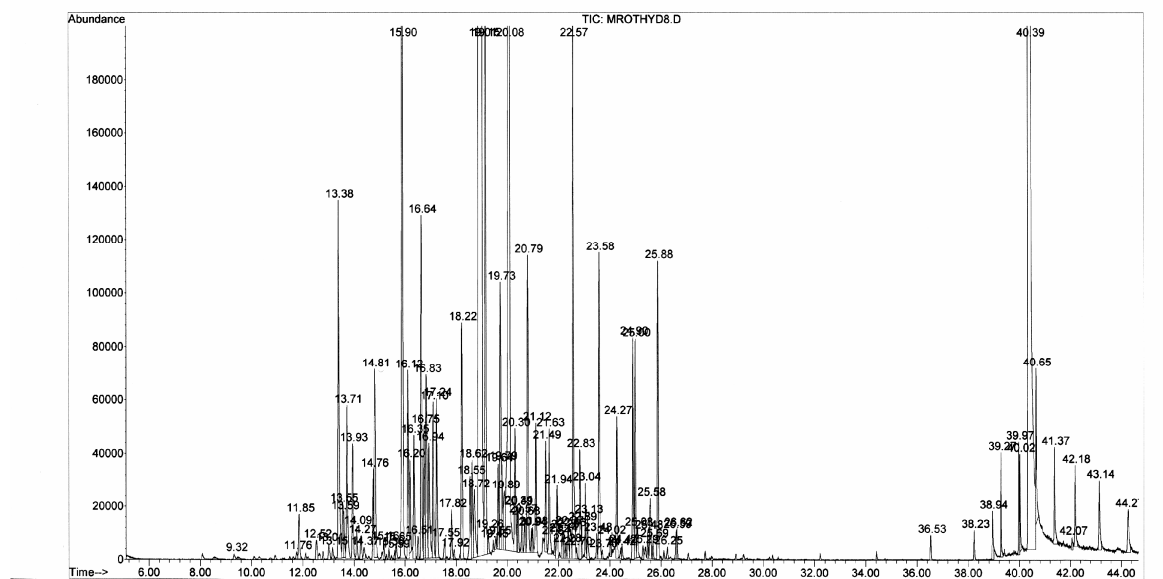
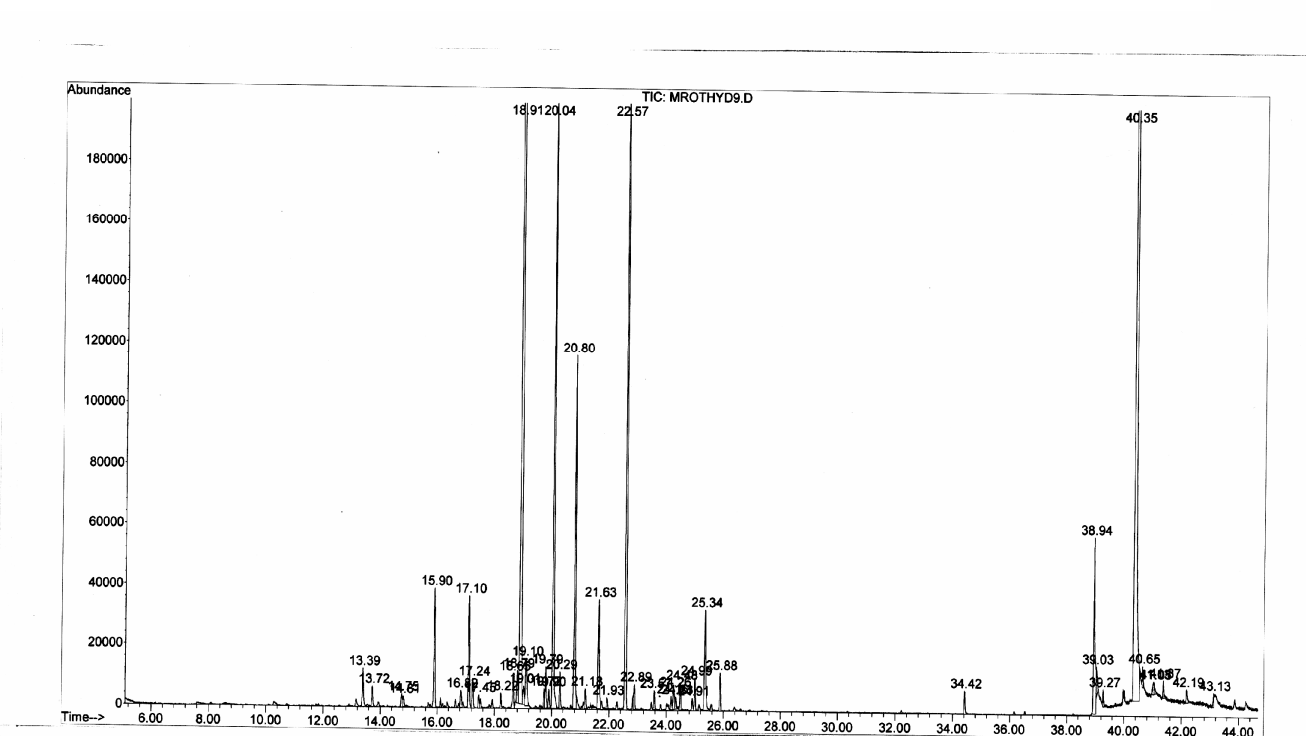
Annexe 7 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite à $t_{\text{ext}} = 120$ mn

APPENDICE F.

Evolution de la composition de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* durant l'hydrodistillationAnnexe 1. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t_{ext} = 15mn$ Annexe 2. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t_{ext} = 30mn$ 

Annexe 3. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t_{ext} = 45mn$ Annexe 4. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t_{ext} = 60mn$ 

Annexe 5. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t_{\text{ext}} = 75\text{mn}$ Annexe 6. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à $t_{\text{ext}} = 90\text{mn}$ 

Annexe 7. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à text = 105mmAnnexe 8. Chromatogramme de l'huile essentielle de *M. rotundifolia* extraite à text = 120mm

APPENDICE G

Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de *M. pulegium* extraite par hydrodistillation

Annexe 1. Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de *M. pulegium*
(H =24%).

Temps (mn)	M _{HE(t)} (gr)	M _{HE(S)} (gr)	M (t).10 ³ (gr _{HE} / gr ms)
0	0	4.0	11.8
10	0,1	3.9	11.5
20	0,2	3.7	10.9
30	0,3	3.4	10.1
45	0,9	2.5	7.4
60	1,2	1.3	3.8
75	0,6	0.7	2.1
90	0,4	0.3	0.9
105	0,2	0.1	0.3
120	0,1	0	0

Annexe 2. Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle
de *M. pulegium* (H =16%).

Temps (mn)	M _{HE(t)} (gr)	M _{HE(S)} (gr)	M (t).10 ³ (gr _{HE} / gr ms)
0	0	6.8	22.5
10	0.3	6.5	21.5
20	0.7	5.8	19.2
30	1.7	4.1	13.6
45	1.3	2.8	9.3
60	1.1	1.7	5.6
75	0.6	1.1	3.6
90	0.5	0.6	2.0
105	0.4	0.2	0.7
120	0.2	0	0

APPENDICE H : Cinétique d'extraction par solvant

Annexe 1. Résultats de la cinétique d'extraction de la concrète de *M. rotundifolia* (H =9.2%).

Temps (h)	M _{CL} (gr)	M _{CS} (gr)	M (t).10 ² (gr c / gr ms)
0	0	2.82	3.1
15	0.09	2.73	3.0
30	0.18	2.55	2.8
45	0.18	2.37	2.6
60	0.27	2.09	2.3
120	1.08	1.01	1.1
180	0.55	0.46	0.5
240	0.37	0.09	0.1
300	0.44	0.046	0.05
360	0.044	0.002	0

Annexe 2. Résultats de la cinétique d'extraction de la concrète de *Mentha pulegium* (H =8%).

Temps (mn)	M _{CL} (gr)	M _{CS} (gr)	M (t).10 ² (gr c/gr ms)
0	0	1.76	1.92
15	0.16	1.60	1.74
30	0.28	1.32	1.43
45	0.22	1.1	1.20
60	0.30	0,8	1.10
120	0.36	0.44	0.7
180	0.27	0.17	0.4
240	0.10	0.07	0.2
300	0.04	0.03	0.03

REFERENCES

1. Tatu H., L'industrie moderne des parfums, Ed. J.B. Ballière et fils, (1932).
2. Lorenzo D., Paz D., Dellacassa E., Davies P., Vila R., Canigueral S., Essential Oils of *Mentha pulegium* and *Mentha rotundifolia* from Uruguay, Brazilian archives of biology and technology; 45 (4), (2002), 519-524.
3. Baser K.H.C., Kürkçüoğlu M., Tarımcılar G., Kaynak G., Essential Oils of Mentha Species from Northern Turkey, J. Essent. Oil Res; 11, (1999), 579-588.
4. Pino J.A., Rosado A., Fuentes V., Chemical Composition of the Leaf Oil of *Mentha rotundifolia* (L.) Hudson from Cuba, J. Essent. Oil Res; 11, (1999), 241-242.
5. Iserin P., Masson M., Restellini J.P., Encyclopédie des plantes médicinales, identification, préparation, soin, Larousse-Bordas, (1997).
6. Bezanger L., Torck M., Plante médicinales des régions tempérées, Ed. Maloine S.A. (1980).
7. Jorek N., Epices et plantes aromatiques, Guide point vert, (Mars 1983).
8. Simon J.E., Chadwick A.F. and Craker L.E., Herbs: An Indexed Bibliography. 1971-1980. The Scientific Literature on Selected Herbs, and Aromatic and Medicinal Plants of the Temperate Zone. Archon Books, Hamden, CT (1983).
9. Newall C.A., Anderson L.A. and Phillipson J.D., Herbal medicines. A guide for Health-care Professionals. London: The Pharmaceutical Press, (1996).
10. Bruneton J., Plantes toxiques Végétaux dangereux pour l'homme et les animaux ; Ed. Lavoisier Tec. et Doc., Paris, (1996).
11. Durwell J.P., Fabrication des Essences et des Parfums, Ed. Librairie Centrale des Sciences, (1930).
12. Guenther E., The Essentials Oils, Ed. Robert E. Kreiger, V. 3, (1975).
13. Guildemeister E. et Hoffman F., Les huiles essentielles, la maison de Schimmel et Cie, 2ème édition, Tome 1, (1910).

14. Marin C., Apport de la chimie analytique pour le contrôle de l'authenticité des arômes d'origine naturelle: Aspects techniques et économiques, Pharmarome (2000).
15. Ntezurubanka L., Koumaglo K.H., Dotse K., Collin G. et Garneau F. X., 8^{ème} Journées Scientifiques de l'Université du Bénin, Faculté des Sciences, (11-15 Mai 1994).
16. Kokkini S., Papageorgiou V.P., Constituents of Essential Oils from *Mentha X rotundifolia* Growing Wild in Greece. *Planta Med.*, 38, (1988), 166-167
17. Fujita S. and Nezu K., Studies on the essential oils of the genus *Mentha*. Part VIII. Components of essential oils of *Mentha rotundifolia* (L). *Huds. Nippon Nôgeikagaku Kaishi*, 59, (1985), 703-706
18. Hendriks H. and Van Os F.H.L., Essential Oils of two chemotypes of *M. suaveolens* during ontogenesis. *Phytochemistry*, 15, (1976), 1127-1130
19. Hendriks H., Van Os F.H.L. and Feenstra W. J. Crossing experiments between some chemotypes of *M. longifolia* and *M. suaveolens*. *Planta Med.*, 30, (1976), 154-162
20. Nagell A., Hefendehl F.W., Composition of the essential oil of *Mentha rotundifolia*. *Planta Med.*, 26, (1974), 1-8
21. Van Os F.H.L. and Hendriks H., Investigation of a population of *Mentha X niliaca* Juss. ex Jacq. found in natural conditions at oudemolen. *Acta Bot. Neerland*, 24, (1975), 129-133
23. Pino J.A., Rosado A. and Fuentes V. Chemical Composition of the Leaf Oil of *Mentha rotundifolia* (L.) Hudson from Cuba, *J. Essent. Oil Res*; 11, (1999), 241-242
24. Pino J. A., Rosado A. and Fuentes V., Essential Oil of *Mentha spicata* (L.) from Cuba. *J. Essent. Oil Res.*, 10, (1998), 657-659
25. Lawrence B.M., A study of the monoterpene interrelationships in the genus *Mentha* with special reference to the origin of pulegone and menthofuran. PhD Thesis, State Univ, Groningen, (1978).
26. Il Idrissi A, Bellakhdar J. Etude chimiotaxinomique de diverses populations de *Mentha suaveolens* Ehrh. du Maroc: Nouvelles données. *Al Biruniya* ; 5 (2), (1989), 79-88
27. El Arch M., Satrani B., Farah A., Bennani L., Briky D., Fechtel M., Blaghen M. and Talbi M. Chemical composition and antimicrobial and insecticidal activities of the essential oil in *Mentha rotundifolia* from Morocco. *Acta Bot. Gallica*, 150 (3), (2003), 267-274
28. Damien Dorman H.J., Kosar M., Kahlos K., Holm Y. and Hiltunen R., Antioxidant properties and Composition of aqueous Extracts from *Mentha* Species, Hybrids, Varieties and cultivars, *J Agric Food Chem.*, 51, (2003), 4563-4569

29. Raya M.D.P., Utrilla M.P., Navarro M.C. and Jimenez J., CNS activity of *Mentha rotundifolia* and *Mentha longifolia* essential oil in mice and rats. *Phytotherapy*; 4 (6), (1990), 232-234
30. Oumzil H., Ghouami S., Rhajaoui M., Il Idrissi A., Fkih Tetouani S., Faid M., and Benjouad A., Antibacterial and antifungal activity of essential oils of *Mentha suaveolens*, *Phytotherapy research*, 16 (8), (2002), 727-731
31. Lahlou S., Carneiro-Leo R.F.L., Leal-Cardoso J.H. and Toscano C.F., Cardiovascular effects of the essential oil of *Mentha x villosa* and its main constituent, piperitenone oxide, in normotensive anaesthetised rats: Role of the autonomic nervous system, *Planta Med.*, 67 (7), (2001), 638-643
32. Sousa P.J.C., Magalhaes P.J.C., Lima C.C., Oliveira V.S. and Leal Cardoso J.H., Effects of piperitenone oxide on the intestinal smooth muscle of the guinea pig, *Brasilian Journal of Medical and Biological Research*, 30 (6), (1997), 787-791
33. Tripathi A.K., Prajapati V., Ahmad A., Aggarwal K.K., Khanuja S.P.S., Piperitenone oxide as Toxic, Reppellent and Reproduction Retardant Toward Malarial Vector *Anopheles stephensi* (Diptera: Anophelinae), *J. Medical Entomology*, vol 41 (4), (2004), 691-698
34. Ghouami S., Il Idrissi A. and Fkih Tetouani S., Synthèse de nouveaux hétérocycles à partir de l'oxyde de piperiténone, *Tetrahedron Letters*, 42, (2001), 2107-2109
35. Tetenyi P., *Intraspecific Chemical Taxa of Medicinal plants*. Akademiai Kiado, Budapest (1970).
36. Shibata H. and Shimizu S., Absolute Configuration of 1,2-Epoxymenthyl Acetate Isolated from a New Chemical Strain of *Mentha rotundifolia*. *Agr. Biol. Chem.*, 37, (1973), 2675-2676
37. Umemoto K., Two New Stereoisomers of 1,2-Epoxymenthyl Acetate from Self-Pollinated Plant Oils of *Mentha rotundifolia*. *Nat. Prod. Lett.*, 11, (1998), 161-165
38. Fujita S. and Nezu K., Studies on the essential oils of the genus *Mentha*. Part VIII. Components of essential oils of *Mentha rotundifolia* (L). *Huds. Nippon Nôgeikagaku Kaishi*, 59, (1985), 703-706
39. Pino J.A., Rosado A. and Fuentes V., Chemical Composition of the essential oil of *Mentha pulegium* (L.) from Cuba. *J. Essent. Oil Res.*, 8, (1996), 295-296
40. Chalchat J.C., Gorunovic M.S., Maksimovic Z.A. and Petrovis S.D., Essential Oils of Wild Growing *Mentha pulegium* L. from Yugoslavia. *J. Essent. Oil Res.*, 12, (2000), 598-600

41. Frazao S., Domingues A. and Sousa B., Contribution to the study of the essential oil of *Mentha pulegium* (L). Possibilities of the existence of chemical-types in *Mentha pulegium*. Paper No. 120, 6th International Essential Oil Congress, San Francisco (1974).
42. Hefendhel F., Beiträge zur biogenese ätherischer öle. Zusammensetzung zweier ätherischer öle von *Mentha pulegium* L. *Phytochemistry*, 9, (1970), 1985-1995
43. Damien Dorman H. J., Kosar M., Kahlos K., Holm Y. and Hiltunen R., Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from *Mentha* species, Hybrids, Varieties and cultivars, *J. Agric. Food Chem.*, 51, (2003), 4563-4569
44. Lognay G.C., Verscheure M., Steyer B., Marlier M., Haubruge E. and Knaepen M., Volatile Constituents of *Agastache scrophulariaefolia* (Willd.) Kurtze Leaves., *J. Essent. Oil Res.*, 14, (2002), 42-43
45. Ravid U, Putievsky E and Katzir I, Chiral GC Analysis of (1R) (+) - Pulegone with High Enantiomeric Purity in Essential Oils of Some Lamiaceae Aromatic Plants, *Flavour Fragr. J.*, 9, (1994), 205-207
46. Hungate R.W., Chen J.L., Starbuck K.E., Vacca J.P., Mc Danil S.L., Lev Dorsey B.D., Guare J.P., Holloway M.K., Whitter W., and al., Synthesis, antiviral activity, and bioavailability studies of galactam derived HIV protease inhibitors. *Bioorg Med Chem*, 2 (9): (1994), 859-879
47. Ortiz de Urbina A.V., Martin M.L., Montero M.J., Carron R., Sevilla M., Roman L., Antihistaminic activity of pulegone on the guinea-pig ileum. *J. Pharmacol.*, 42 (4), (1990), 295-296
48. Craveiro A.A., Matos J.W., Alencar J.W., *Flav. Frag. J.*, 4, (1) (1986), 5-13
49. Pare J.R.J., Belanger J.M.R., Sigouin M., *Actes des 8 ièmes Journées Internationales Huiles Essentielles de Digne les bains*, (1989), 99-109
50. Naves Y.R., *Technologie et Chimie des Parfums Naturels*, Masson, Paris (1974)
51. Cravo L., *Etude de l'extraction d'une huile aromatique et de la rectification du miscella*, Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse (1991).
52. Laisney J., *L'huilerie moderne " Art et Techniques "*, Compagnie Française pour le Développement des fibres textiles, (1984), 161-209
53. Van Den Broek W.J., De Kraa J.A., Van Means M.H., *Ind. Chim. Belge*, 32 (11), (1967), 197-210
54. *Les Journées de Digne les Bains, Parfums Cosmét. Arômes*, 95, (1990), 101-108
55. Goupy J., *La méthode des plans d'expériences*, Ed. Bordas, Paris, (1979)

56. Voutchkov I., Yontchev H., Planification et analyse des expériences, Ed. Technika, sofia, Bulgarie, (1979)
57. Chapouille P., Planification et analyse des expériences, Ed. Masson & Cie, (1979)
58. Thierry Bernard, Francis Perineau, René Bravo, Michel Delmas et A. Gaset. Extraction des huiles essentielles : Chimie et Technologie. Informations chimie N°298, Octobre (1988).
59. Garnero J., phytochemistry, (14) 17, (1985).
60. Garnero J., Semi preparitive separation of terpenoids from essential oil. Phytotherapy, (15) 19, (1985)
61. Boutekdjiret C., Etude des procédés d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation, détente instantanée contrôlée et par solvant organique volatil. Application à la récupération des extraits de romarin, transfert de matière et modélisation. Thèse de Doctorat d'Etat, Ecole. Nat. Polytech. Alger, (1999).
62. Gauthier R., Gourai M., Al-birunya 4,2, (1993), 97-119
63. Joulain D. and König W.A., The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons, E.B-Verlag Hambourg (1998).
64. Adams R.P., Identification of Essential Oil Components by Gaz Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy. Allured Publishing Co., Carol Stream, IL (2001).
65. Association Française de Normalisation, Huiles essentielles, 3° Ed., Paris, (1988)
66. Venskutonis P.R., A chemotype of *Mentha longifolia* L. from Lithuania rich in piperitenone oxide. J. Essent. Oil Res; 8, (1996), 91-95
67. Abu-Al-Futuh I.M., Abdelmageed O.H., Jamil R.M., Avato P. A., piperitenone oxide chemotype of *Mentha longifolia* (L.) Huds. Growing in Jordan. J. Essent. Oil Res., 12 (5), (2000), 530-532
68. Abreu Matos F.J., Lacerda Machado M.I., Craveiro A.A., Alencar JW, Barbosa J.M.E., Leitao da Cunha V., Hiruma C.A., Essential oil of *Mentha x villosa* from northeastern Brazil. J. Essent. Oil Res; 11, (1999), 41- 44
69. Brada M., Bezzina M., Marlier M., Lognay G.C., Chemical Composition of the Leaf Oil of *Mentha rotundifolia* (L.) from Algeria. J. Essent. Oil Res. 18, (2006), 663-665.
70. Brada M., Bezzina M., Marlier M., Lognay G.C., Variabilité de la composition chimique des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* du Nord de l'Algérie. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 11, 1, (2007), 3-7
71. Gueorguiev E., Stilanov S., Genov N., IX International Congress of Essential Oils, Essential Oils Technical Paper, Book I, , Singapor (1983), 80-83

72. Shlyapnikov V.A., Shlyapnikova A.P., Masleno-jyrovaya promishlenost, N°7, (1980)
73. Gueorguiev E., Thèse de doctorat d'état, Institut Supérieur de Technologie Alimentaire Plovdiv, Bulgarie, (1988).
74. Gueorguiev E., Produits aromatiques naturels et synthétiques, Institut Supérieur de Technologie Alimentaire ; Plovdiv, Bulgarie, (1980).
75. Brada M., Bezzina M., Extraction des huiles essentielles de deux espèces de menthe algérienne (*Mentha pulegium* & *Mentha rotundifolia*); Journées d'Etudes du Génie des Procédés, Médéa 19-20 Mai (2001).
76. Amri H., Optimisation d'un équipement d'extraction des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote. Thèse de Magister, Université Saad Dahleb de Blida, (2001).
77. Brada M., Bezzina M., Approche des conditions optimales de l'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi pilote, des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia*, 6^{ième} Congrès de la Société Algérienne de Chimie, Sétif les 14-16 Mai (2002)
78. Charchari S., Contribution à la connaissance de l'huile essentielle de deux espèces d'Artemisia : *A. herba-alba* Asso et *A. judaica* L. Aspects technologiques de l'extraction de cette huile et de leur concrète. Thèse de Doctorat d'état, Ecole. Nat. Polytech. Alger, (1997).
79. Amari R., Extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas Algérien par différentes techniques. Modélisation du transfert de matière. Thèse de Doctorat d'état, Ecole. Nat. Polytech. Alger, (1999).
80. Von Rechenberg C., " Theorie der Gewinnung und Trunnug der ätherisschen Öle durch destillation", , Selbsverlag. Von Schimel, Miltiz Bei Leipzig, (1910).
81. Guenther E., The Essential Oils, Vol. 3, Individual Eeential Oils of the plant family Umbelliferae, , D. V. Nostand Compagny Inc., USA, (1943), 656 – 659
82. Koedam A., Scheffer J.J.C. and Baerheim Svendsen A., Comparison of isolation procedures for essential oils. II. Ajwain, caraway, coriander, cumin, Z. Lebensm. Unters. Forsch., 168, (1979), 106-111
83. Koedam A, Scheffer J.J.C. and Baerheim Svendsen A., Comparison of isolation procedures for essential oils. IV. Leyland cypress. Perf. Flavorist, 5, (1981), 56-63
84. Zeller Gh., Jahrb. Prakt. Pharm. Verw. Facher, 22, 292, (1951)
85. Morin P., Gunther C., Peyron L. et Richard H., Etude des phénomènes physico-chimiques intervenant lors du procédé d'hydrodistillation, Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 921, (1985)
86. Galokine A.I., Feygous E.I., Tretiakov C.I. et Kiprianov A.I., Journal du bois, 3, 116, (1974)

87. Ganou L. Contribution à l'étude de mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles. Traitement des matières premières végétales, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1993)
88. Mafart P., Beliard E., "Génie industriel Alimentaire", tome 2, Ed. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris, (1992)
89. Lieto J., Le génie chimique à l'usage des chimistes. Ed. Tec. & Doc., Lavoisier, Paris, (2004)
90. Loncin M., Génie industriel Alimentaire. Aspects fondamentaux, Masson (1976).
91. Schwartzberg H. et Chao R., Solute diffusivities in leading processes. Food Technol., 2 (1982), 73-86
92. Moulin J., Pareau D., Rakib M. et Stambouli M., Transfert de matière. III Cinétique de transfert de matière entre deux phases. Techniques de l'Ingénieur, J 1075, (1988), 1-20
93. Cranck J., "The mathematics of diffusion", Ed. Oxford and the Clarendon, (1956)
94. Vergnaud J.M., "Liquide Transport process in Polymeric Materials, Modeling and Industrial Applications", University of Saint-Etienne, Prentice Hall, New Jersey, (1991)
95. Mafart P., "Génie industriel Alimentaire", tome 1, Ed. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris, (1991)
96. Denny E.F.K., Dev. Food Sci., 18, 85, (1988)
97. Georgiev E.V., M.N. Chuc, Sezione Scientifica, 4, 21, (1991)
98. Haunold C. Extraction de pyréthrine : Analyse du procédé discontinu et de l'influence des ultrasons - Modélisation et mise en oeuvre d'un procédé continu. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, (1991)
99. Angeledis O. H., "Revue des oléagineux", N° 8, 9 août, septembre, (1968)
100. Angeledis O. H., "Revue des oléagineux", N° 11 novembre, (1968)
101. Vigon V., Papier de la conférence Nationale, NTSCP, Pharmachim.Varna, (1982), 196- 211
102. Chen S.S., Spiro M., Kinetics of microwaves extraction of rosemary leaves in hexane, ethanol and a hexane + ethanol mixture. Flav. Frag. J., 10, (1995), 101-112