

11/91

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

25x

وزارة الجامعات  
Ministère aux Universitaires

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

CONTRIBUTION A  
L'ETUDE ANALYTIQUE  
DES HUILES ESSENTIELLES  
EXTRAITES DU BOIS MORT  
ET DE L'OLEORESINE  
DE PIN D'ALEP.

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Pr. R. BELABDES

Mr H. MEKHFI

Pr. R. BELABDES

PROMOTION JUIN 1991

وزارة الجامعات  
Ministère aux Universitaires

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A  
L'ETUDE ANALYTIQUE  
DES HUILES ESSENTIELLES  
EXTRAITES DU BOIS MORT  
ET DE L'OLEORESINE  
DE PIN D'ALEP.

Proposé par :

Pr. R. BELABBES

Etudié par :

Mr H. MEKHI

Dirigé par :

Pr. R. BELABBES

PROMOTION JUIN 1991



MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: GÉNIE CHIMIQUE

PROMOTEUR: PROFESSEUR R. BEL ABBES

ELEVE: INGENIEUR: MECHIEL HAMZA

وزارة التعليم  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

دائرة: الهندسة الكيميائية

الموجه: الأستاذ ر. بلعباس.

الطالب: مخفي حمزة.

الموضوع: المساهمة في دراسة تحليلية للزيوت الأساسية المستخرجة من

الحطب الميت و الصمغ للصنوبر الحلبي الجزائري.

الملخص: إستخدام بواسطة بخار الماء الزيوت الأساسية من الحطب الميت

و من الصمغ للصنوبر الحلبي الجزائري ثم القيام بتعريفها

من حيث النوعية والكمية وذلك من أجل تقييم تركيزها، يبين

العنصر الأساسي الذي تسعى للبحث عنه.

Subject: Contribution to an analytic study of essential oil  
extract from dead wood and oleoresin of ALGERIAN pinus  
halpensis.

Summary:

This study has consisted to extract, by steam distillation, essential oils from, dead wood and from oleoresin of the ALGERIAN's pinus Halepensis and to submit them to the quality and quantum analysis in order to evaluate their concentration in  $\alpha$ -pinene, principal component wanted.

Sujet: Contribution à l'étude analytique des huiles essentielles  
extraites du bois mort et de l'oléorésine de pin d'Alep.

Résumé:

L'étude a consisté à extraire, par entrainement à la vapeur d'eau, les huiles essentielles du bois mort et de l'oléorésine de pin d'Alep et à les soumettre à l'analyse qualitative et quantitative en vue d'évaluer leur teneur en  $\alpha$ -pinène, principal constituant recherché.

# DEDICACES

- À MON CHER PÈRE
- À MA CHÈRE MÈRE
- À MON CHER ONCLE RACHID
- À MES FRÈRES ET SŒURS
- À TOUS CEUX QUI ME SONT CHÈRS



- MEMBRE DU JURY -

[		]
[	PRESIDENT :	]
[	-----	]
[	Mme R.DERRICHE	Chargée de cours ]
[		]
[	EXAMINATEURS :	]
[	-----	]
[		]
[	Mme S.CHARCHART	Maitre assistante ]
[		]
[	Mme T.DJELLAS	Chargée de cours ]
[		]
[	Mr E.H.BENYOUCEF	Maitre assistant ]
[		]
[	Mr R.BELABBES	Professeur ]
[		]
[		]

—REMERCIEMENTS—  
-----

Ce travail a été réalisé au Département de Génie-Chimique de l'E.N.P., sous la direction de Monsieur R.BELABBES Professeur au département.

Qu'il trouve ici l'expression de ma très profonde et sincère gratitude pour les conseils et la bienveillance qu'il m'a sans cesse prodigués tout le long de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Madame R.DERRICHE, chargée de cours à l'E.N.P., d'avoir bien voulu accepter de présider la commission d'examen; qu'elle trouve ici l'expression de mes vifs remerciements .

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Madame S.CHARCHARI qui m'a encouragée tout le long de ce travail, sans oublier l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à Madame T.DJELLAS et à Monsieur E.H.BENYOUCEF pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon jury d'examen.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma vive reconnaissance et mes remerciements à mes amis qui m'ont apporté leur aide d'une manière ou d'une autre pour mener à bien la réalisation de mon travail.

- SOMMAIRE -

	Page
I-INTRODUCTION.....	1
-PARTIE THEORIQUE-	
II-MATIERE VEGETALE.....	3
II-1-GENERALITES.....	4
II-2-DIFFERENTES ESPECES DE PIN.....	5
II-2-1-PRESENTATION DE L'ARBRE.....	5
II-2-2-ESPECES MONDIALES.....	5
II-2-3-PIN D'ALEP.....	6
II-2-3-1-ASPECT BOTANIQUE.....	6
II-2-3-2-MONOGRAPHIE DE L'ESSENCE.....	7
II-2-3-3-DESCRIPTION BOTANIQUE.....	7
II-2-3-4-PRODUCTION NATIONALE.....	8
II-2-3-4-1-BARRAGE VERT.....	8
II-2-3-4-2-AIRE GEOGRAPHIQUE.....	9
III-HUILES ESSENTIELLES.....	10
III-1-GENERALITES.....	11
III-1-1-HISTORIQUE.....	11
III-1-2-FORMATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LES PLANTES.....	12
III-1-3-PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES HUILES ESSENTIELLES.....	13
III-1-3-1-TERPENES.....	14
III-1-3-2-SESQUITERPENES.....	15
III-1-3-3-DITERPENES.....	15
III-1-3-4-TRITERPENES.....	15
III-1-3-5-TETRATERPENES.....	16
III-2-HUILE ESSENTIELLE DE TERE BENTHINE.....	16
III-2-1-ESSENCE DE TERE BENTHINE.....	16
III-2-2-HUILE ESSENTIELLE DE TERE BENTHINE DU BOIS DE PIN.....	17
III-2-2-1-PROPRIETES DES HUILES ESSENTIELLES DE TERE BENTHINE... ..	19
III-2-2-2-DIFFERENTES SORTES DE TERE BENTHINE.....	20
III-2-2-3-COMPOSITION DE LA TERE BENTHINE.....	20
III-2-2-4-USAGES DE LA TERE BENTHINE.....	21
III-2-3-HUILE ESSENTIELLE D'AIGUILLES DE PIN.....	22

IV- TRAVAUX ANTERIEURS.....	23
IV-1- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES DE PIN.....	24
IV-1-1- ESSENCE DE TEREBENTHINE.....	24
IV-1-2- ESSENCE DE PIN SYLVESTRE.....	25
IV-1-3- ESSENCE DE TEREBENTHINE FRANCAISE.....	26
IV-1-4- ESSENCE DE TEREBENTHINE D'ALGERIE.....	26
IV-1-5- ESSENCE DE BOIS DE PIN.....	26
IV-2- STRUCTURE DES COMPOSES DE L'HUILE ESSENTIELLE DE PIN.....	27
IV-2-1- PINANE.....	27
IV-2-2- PINENES.....	27
IV-2-3- CAMPHENE.....	28
IV-2-4- $\beta$ -CARENE.....	29
IV-2-5- LIMONENE.....	30
IV-2-6- CAMPHRE.....	31
IV-2-7- BORNEOL.....	31
IV-2-8- TERPINENES.....	31
V- DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION.....	32
V-1- EXTRACTION PAR EXPRESSION.....	33
V-2- EXTRACTION PAR DISTILLATION A LA VAPEUR D'EAU.....	34
V-2-1- EFFET D'HYDRODIFFUSION.....	36
V-2-2- EFFET D'HYDROLYSE.....	37
V-2-3- EFFET DE LA CHALEUR.....	38
V-2-4- DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	38
V-2-4-1- LA CHAUDIERE.....	38
V-2-4-2- L'ALAMBIC.....	40
V-2-4-3- LE CONDENSEUR.....	40
V-3- EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS.....	42
V-4- EXTRACTION PAR EPUISEMENT PAR LES GRAISSES.....	43
V-5- EXTRACTION PAR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES.....	44





VI-PARTIE EXPERIMENTALE-

VI-1-INTRODUCTION.....	47
VI-2-EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR DU BOIS MORT DE PIN D'ALEP A L'ECHELLE SEMI-PILOTE.....	48
VI-2-1-MODE OPERATOIRE.....	48
VI-2-2-MANIPULATION ET RESULTATS.....	52
VI-2-2-2-CARACTERISTIQUES GENERALES.....	52
VI-2-2-3-CONDITION OPERATOIRES.....	53
VI-2-2-4-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE EXTRAITE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	56
VI-2-3-ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE EXTRAITE.....	56
VI-3-EXTRACTION DE L'ESSENCE DE TEREBENTHINE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR DE LA RESINE.....	67
VI-3-1-APPAREILLAGE.....	67
VI-3-2-MODE OPERATOIRE.....	69
VI-3-3-CONDITIONS OPERATOIRES.....	69
VI-3-4-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE EXTRAITE.....	70
VI-3-5-ETUDE ANALYTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE L'ESSENCE EXTRAITE.....	72
VI-4-EXTRACTION DE LA CONCRETE DU BOIS DE PIN D'ALEP PAR SOLVANT VOLATIL PUIS DE SON HUILE ESSENTIELLE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	75
VI-4-1-EXTRACTION DE LA CONCRETE PAR SOLVANT VOLATIL.....	75
VI-4-1-1-APPAREILLAGE.....	75
VI-4-1-2-MODE OPERATOIRE.....	75
VI-4-1-3-CHOIX DU SOLVANT.....	76
VI-4-2-ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE LA CONCRETE.....	78
VI-4-2-1-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE EXTRAITE DE LA CONCRETE.....	80
VI-4-2-2-ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ISSUE DE LA CONCRETE PAR C.P.G.....	81
VII-CONCLUSION.....	85

## I-INTRODUCTION

L'extraction des huiles essentielles à partir des espèces forestières représente, de nos jours une importance économique de plus en plus considérable, car elle trouve des applications dans les domaines les plus variés, tels que l'industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétique et des parfums.

Nous nous proposons dans la présente étude de contribuer à une meilleure connaissance de l'huile essentielle de bois de pin, par une étude qualitative de celle-ci. L'espèce de pin la plus abondante en Algérie est celle du pinus Halepensis Mill plus connue sous le nom de pin d'Alep.

En effet, le pin d'Alep représente l'espèce principale dans les grands projets de reboisement; dans le cas du barrage vert, cette espèce représente 90% du taux de reboisement. C'est pourquoi l'Algérie de même que la plupart des pays méditerranéens, a une vocation certaine pour la production des huiles essentielles et des concrètes florales, on peut attribuer cette situation à de nombreux facteurs: richesse et diversité des sols, pluviométrie favorable, possibilité de fréquentes irrigations, clémence de la température, ont fait que cette industrie a été créée il y a de cela un siècle et s'était développée rapidement et avec succès. De nos jours elle vit une forte régression qui est due à plusieurs raisons parmi lesquelles on peut citer la réduction des matières premières.

L'essence extraite de cet arbre dite "de térébenthine" n'a pas une grande valeur commerciale, cependant certains constituants de cette essence tels que les terpènes peuvent après transformation chimique avoir une valeur commerciale considérable. C'est la raison pour laquelle nous nous proposons de l'extraire non seulement à partir de la résine mais aussi du bois mort de pin d'Alep dans un souci de préserver les espèces vivantes de nos magnifiques pinèdes.

Par ailleurs, nous nous proposons de faire une étude analytique comparative des essences extraites des diverses parties végétales de ce pin d'Alep (aiguille et rameaux, bois mort et résine).

**-PARTIE THEORIQUE-**



## **CHAPITRE II**

### **-MATIERES VEGETALES-**

## II-MATIERE VEGETALE.

### II-1-GENERALITES.

Nombreux sont ceux qui se sont intéressés à la végétation méditerranéenne. Phytosociologues, phytogéographes et forestiers ont été frappés par l'équilibre instable des forêts méditerranéennes et ce d'autant plus qu'elles sont soumises à un climat rigoureux, et manifestent plutôt une tendance à se dégrader vers des formations clairiérées et à évoluer vers la steppe graminéenne.

Cependant, la végétation, malgré sa résistance, souffre de l'action destructive de l'homme et de ses troupeaux d'animaux. Les incendies, s'ils altèrent la composition floristique, ne détruisent pas les forêts, les essences feuillues (chêne vert) et les espèces résineuses (pin d'Alep) se régénèrent par semis.

En Algérie, les espèces les plus représentées sont le pin d'Alep et le chêne vert; très plastiques elles se développent dans les stations les plus diverses, allant du voisinage de la mer jusqu'au confins sahariens. Cette vaste aire de répartition du nord au sud et de l'est en ouest du pays autorise l'existence de variations écologiques se répercutant sur les peuplements et leur composition floristique. [1]

Les conifères, en particuliers les pins sont des essences de lumière susceptibles de se développer dans les sols les plus secs, mais quelques espèces ont des exigences précises vis à vis de la composition chimique.

## 11-2-DIFFERENTES ESPECES DE PIN

---

### 11-2-1-PRESENTATION DE L'ARBRE.

---

Les pins sont des arbres à racines profondes, pivotantes leur assurant une bonne résistance aux vents et une alimentation satisfaisante dans les couches profondes du sol.

ce sont des arbres plus rarement des arbustes ,à feuilles généralement persistantes,de dimensions et de forme simple,réduite souvent en aiguilles.Il n'y a pas de fleurs au sens habituel du terme,mais des rameaux fertiles mâles ou femelles,le fruit est un cône formé d'écaillés à l'aisselle desquelles se forment les graines ses arbres sécrètent des huiles essentielles et des résines qui leur communiquent une odeur vive,d'où le nom de résineux sous lequel on les désigne généralement.[12]

### 11-2-2-ESPECES MONDIALES

---

Ils dominent la terre entière,ils ceinturent l'hémisphère nord,ils remontent jusqu'en Sibérie,et franchissant la zone équatoriale,ils pénètrent légèrement dans l'hémisphère sud.On compte environ une centaine d'espèces de pins,parmi lesquelles nous pouvons citer:

ARISTATA,ARMANDI,AYACAHUTTE,BRUTTA,BUNGEANA,CANCRIENS,CEMBRA,HALEPENSIS,LARICIO,MONTICOLA,MONTICOLA,PALUSTRIS,PINASTER,SIBIRIA,SYLVESTRIS,...[13]

Celle qui nous intéresse,dans notre étude est l'espèce

HALEPENSIS,en particulier le pin d'Alep.

### 11-2-3-PIN D'ALEP.

*Pinus Halepensis* Mill, synonyme de pin blanc.

-Caractères: C'est une essence essentiellement méditerranéenne qui habite les terres calcaires, les plus arides et brûlées de soleil. De grandeur moyenne, soit 8 à 10 mètres de hauteur, atteignant parfois 15 à 20 mètres, le tronc est grêle, flexueux et la cime arrondie.

-Bois: Il est de médiocre qualité, de couleur fauve claire, son aubier est blanc, mal délimité et souvent lorsqu'il est abondamment pourvu de résine, il devient alors translucide dur et pesant. Les canaux résinifères sont gros, bien apparents, de densité comprise entre 0.532 et 0.866; on en extrait parfois la résine qui est considérée comme notablement supérieure à la térébenthine de Bordeaux, laquelle provient du pin maritime. Parfois même, elle est vendue comme térébenthine de Venise. [14]

### 11-2-3-1-ASPECT BOTANIQUE

Cette espèce de pin d'Alep est conditionnée par une série de facteurs. La combinaison des facteurs : génétiques, climatiques, topographiques (altitudes, exposition, relief), édaphiques (nature du sol), biotique (parasitisme) et ontogéniques provoquent des modifications à la fois qualitatives et quantitatives de la composition des huiles essentielles. Aussi selon l'espèce botanique, il serait intéressant de considérer les sous-espèces ou variétés. [15]



#### 11-2-3-2-MONOGRAPHIE DE L'ESSENCE:PINUS HALEPENSIS MILL.

---

Selon NAHAL (1962) le pin d'Alep appartiendrait à :

Embranchement :GYMNOSPERMES.  
Ordre :CONIFERALES.  
Sous Ordre :ABIETALES.  
Famille :PINACEAE .  
Genre :PINUS.  
Espèce :PINUS HALEPENSIS MILL (1755).  
Nom vernaculaire :SNAOUBER HALABI (ARABE).  
AZOUMBEI,TAYADA (Berbère).[6]

#### 11-2-3-3-DESCRIPTION BOTANIQUE.

---

Les feuilles se présentent sous forme d'aiguilles par deux, très fines, longues de 6 à 10 Cm, d'un vert-gris clair et groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux.

Les fruits sont des cônes ovoïdes assez gros (6à12Cm), d'un brun rouge ;ses graines sont de taille moyenne et se dispersent dès le début de la troisième année.

L'écorce lisse et gris argenté à son jeune âge se crevasse, s'épaissit et prend une coloration rouge brun assez foncée.Celle-ci est riche en tanins.

L'enracinement puissant et efficace pénètre dans les fissures rocheuses.

Les rameaux réalisent souvent une seconde pousse durant la même année.

La longévité du pin d'Alép est estimée à 150 ans avec une moyenne de 100 à 120 ans.

La taille dépasse généralement 20m, dans les conditions écologiques les plus favorables.

La fructification s'observe dès l'âge de 10-12 ans, mais les graines ne sont aptes à germer et suffisamment abondantes qu'à partir de l'âge de 18-20ans. [4]

#### II-2-3-4-PRODUCTION NATIONALE.

---

Le pin d'alep est l'espèce principale dans les grands projets de reboisement tels que celui du "Barrage vert".

#### II-2-3-4-1-BARRAGE VERT.

---

C'est l'un des projets les plus importants de l'Algérie dans sa lutte contre la desertification, qui a été confié aux Jeunes du service national.

L'opération fut lancée vers 1972 et consistait en un reboisement d'une bande de trois millions d'ha de steppe, partant des massifs forestiers de Aïn-Sefra, El-bayadh, Aflou, Djelfa, Bousaâda, Batna et Tebessa, pour s'étendre aux régions les plus stéppiques.

Toutefois, l'opération a rencontré quelques difficultés d'adaptation du pin d'Alep. En effet, on peut citer :

-Les variations de texture des terrains, la présence de croûte ainsi qu'une hétérogénéité méso-climatique.

-L'attaque par les chenilles processionnaires et les tordeuses.

Il faut signaler que le pin d'Alep est particulièrement sensible aux attaques de ces deux chenilles, c'est la raison pour laquelle il est nécessaire de mener une lutte contre les foyers infestés pour protéger les jeunes reboisements. [7]

II-2-3-4-2-AIRE GEOGRAPHIQUE.

---

La répartition de l'espèce en Algérie couvre 850000 ha s'étendant essentiellement dans la partie septentrionale du pays, exception faite de la région nord orientale. C'est ainsi qu'il occupe de vastes peuplements en Oranie (Sidi-Bél-Abbes, Saïda, Tlemcen, Tiaret, Ouarsenis), sur le Tell Algérois (Médéa, Biban), sur l'Atlas saharien (Monts des Ouleds Nails). Dans le constantinois, il est surtout localisé dans les Aurès et les Monts de Tebessa où il rejoint la Tunisie par la dorsale. [1]

## **CHAPITRE III**

### **-LES HUILES ESSENTIELLES-**



### III-1-GENERALITES

-----

#### III-1-1-HISTORIQUE:

-----

L'histoire assigne aux regions montagneuses de l'Asie centrale favorisées par un climat doux et riche en plantes aromatiques, l'origine du développement de ces productions. Les chinois et les Indous avaient peut-être acquis comme art et comme science un certain degré d'habileté. Toutefois les égyptiens, dont l'histoire remonte à près de 400 ans avant JESUS-CHRIST furent le premier peuple à s'être familiarisés avec les procédés métallurgiques, la construction et l'usage des fours et des appareils distillatoires. Ils utilisaient l'essence de cèdre, de térébenthine, la colophane et ils isolaient le parfum des plantes, peut-être déjà sous forme d'huiles distillées.

Autrefois considérées comme des espèces définies, les essences livrent peu à peu leurs secrets depuis l'avènement de la chimie organique, à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Elles ne les ont toutefois pas encore révélés dans leur intégralité. Ce ne sont pas des combinaisons chimiques définies, mais des mélanges souvent très complexes de produits organiques appartenant aux classes les plus diverses telles que terpènes, alcools, esters, aldehydes, cétones, phénols. [8]

### III-1-2-LA FORMATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LES PLANTES:

---

Le parfum de la plupart des plantes odorantes est dû à un mélange complexe de combinaisons différentes, rarement à un corps unique; dans certains cas, le parfum contient un élément prédominant qui ôte toute importance aux autres.

Presque toutes les familles de plantes participent à la production de parfums et bien que toutes les parties de la plante puissent produire du parfum, celui-ci s'accumule de préférence dans un organe déterminé (fleurs, racines, feuilles, bois, ...). Aux deux questions posées, à savoir:

- Ou et à quel niveau se forment les essences ?

- Comment et par quel mécanisme se produisent les essences ?  
?l'on peut répondre comme suit:

Il n'existe pas de loi générale pour la localisation des essences celles-ci se forment plus ou moins tardivement chez le végétal et s'accumulent parfois dans les organes verts ou en voie de croissance .

La lumière solaire , plus encore que l'oxygène de l'air est la cause des transformations chimiques qui s'effectuent dans les plantes; c'est elle qui intervient dans leur nutrition, dans la formation et le dégagement du parfum.

Cependant les plantes exposées à une luminosité trop intense paraissent avoir un parfum moins agréable que celles dans lesquelles une lumière modérée maintient la pression d'eau dans un certain état d'équilibre.

On constate généralement des variations de teneur au moments de la floraison et de la fructification. Cependant cette hypothèse est beaucoup controversée de nos jours et certains auteurs pensent que l'huile essentielle se forme et se précipite en certains points précis, que l'appareil sécréteur produit l'essence et que ce n'est pas un organe de réserve. Cette sécrétion peut-être modifiée largement par des facteurs externes, mais serait surtout sous la dépendance de facteurs génétiques. Le lieu de formation serait aussi le lieu d'accumulation mais on ne peut pas généraliser, ces faits connus qui ne s'appliquent qu'à certaines espèces. [9]

### III-1-3-LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES HUILLES ESSENTIELLES .

---

Il est des plus grand intérêt, tant du point de vue purement spéculatif que pratique de connaître de façon précise, la nature et les propriétés des principes qui composent les huiles essentielles .

Il arrive très souvent que la composition de l'essence d'une même plante soit très variable, selon qu'elle est extraite de l'un ou de l'autre organe de cette plante, il s'ensuit

également que ces produits ont des propriétés fort différentes.

De même, les essences provenant d'une même partie de plante accusent entre elles des différences notables dues à l'état de maturité, aux conditions climatiques ou encore à la nature du sol; même lorsque ces dernières conditions sont identiques, on peut parfois obtenir des essences de caractère différent si l'on apporte quelques modifications au procédé d'extraction.

Du point de vue composition, toutes les huiles renferment du carbone et de l'hydrogène auxquels chez la plupart d'entre elles vient s'ajouter l'oxygène en proportion plus ou moins grande et beaucoup plus rarement, l'azote ou le soufre. [3]

On rencontre des composés qui par l'ensemble de leurs propriétés, ont formés un groupe homogène; on les désigne sous le nom de composés terpéniques avec différents sous-groupes (hydrocarbures, alcools, aldehydes, acides, cétones...).

### III-1-3-1-LES TERPENES

---

Ce sont des hydrocarbures cycliques, volatils, de formule  $C_{10}H_{16}$  qui se trouvent dans les essences naturelles.

Ils peuvent servir d'attractifs ou de répulsifs pour de nombreux phytophages ou pollinisateurs et interviennent aussi au niveau de la prise alimentaire.



Les terpenes vrais ont un certain nombre de propriétés communes tenant à leur caractères insaturé:parente d'odeur , isomérisation, polymérisation, fixation d'hydrogène, d'halogènes etc. C'est le cas du camphre et de l' $\alpha$ -pinène.

Il existe aussi d'autres constituants moins volatils qui contiennent des squelettes en C15, C20 OU C30. [10]

#### III-1-3-2-SESQUITERPENES. -----

Ce sont des composés de formule moléculaire C15H22, C15H24 ou C15H26 et constitués de trois éléments isopréniques disposés de façon à donner des structures aliphatiques et mono ou polycycliques; ils se retrouvent dans diverses essences naturelles.

#### III-1-3-3-DITERPENES. -----

Ce sont des composés en C20 (quatre éléments isopréniques); il sont cycliques ou acycliques.

#### III-1-3-4-TRITERPENES. -----

Ce sont des composés en C30 (six éléments isopréniques) Ils sont aliphatiques ou polycycliques; on les utilise dans l'industrie des parfums.

### III-1-3-4-TETRATERPENES.

---

Ce sont des composés en C<sub>40</sub>, on citera les carotènes, qui sont importants du point de vue biochimique, ils contiennent une chaîne à plusieurs doubles liaisons conjuguées responsables de leur couleur, de même pour le lycopène. [11]

### III-2-HUILES ESSENTIELLES DE TEREBENTHINE.

---

#### III-2-1-ESSENCE DE TEREBENTHINE.

---

Les essences retirées par distillation de la térébenthine (baume-résine) des différentes espèces d'abiétinées, étaient déjà connues dans l'antiquité sous un autre nom, ce n'est que plus tard qu'elle prit le nom de térébenthine. Elle fut employée avec son résidu de distillation la colophane, principalement par les peuples navigateurs, lors du développement considérable de l'antique industrie des vernis et des laques en Chine et au Japon. [8]

Les huiles volatiles des conifères ont dû trouver leur emploi dès les temps les plus reculés. En effet ces essences obtenues par des moyens primitifs paraissent avoir été employées pour les besoins artistiques et techniques avant toutes les autres huiles volatiles.

La fabrication de l'essence de térébenthine semble avoir pris naissance, dans les massifs du Caucase et de ses ramifications au sud est; ce n'est qu'au moyen âge qu'elle fut pratiquée en Europe.

Dans l'acceptation étroite du mot, on entend par "essence de térébenthine" l'essence retirée de la térébenthine au moyen de la distillation à l'eau ou à la vapeur non surchauffée tandis que le nom d'essence de pin ou de sapin s'applique au produit de la distillation sèche des racines de pin ou d'épicéa riches en résine. Par conséquent, l'essence de térébenthine, appliquée quelquefois à cette dernière huile volatile n'est pas rigoureusement exact. Par ailleurs, en traitant des souches de pins ayant péri à la suite d'un long gémage, on obtient une variété d'essence de pin que nous désignerons dans la suite sous le nom d'essence de térébenthine.

d'un point de vue constitution chimique, les distillats de résines; de bois, de feuilles et de bourgeons d'abiétinées renferment tous du pinène. Les essences de térébenthine proprement dites sont presque exclusivement constituées de cet hydrocarbure, les essences de pin en renferment une très forte proportion tandis que dans les huiles volatiles d'aiguilles de pin, une partie du pinène cède souvent sa place au camphène, au limonène ou à des composés oxygénés très particulièrement l'acétate de bornyle. [12]

### III-2-2-L'HUILE ESSENTIELLES DE TERE BENTHINE DE BOIS DE PINS.

---

Les essences de bois de pins de différentes origines ont généralement toutes la même composition, leur constituants sont: le  $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le d-sylvesterne, le limonène, le thymol

les sesquitérpenes (les cadinènes dans les huiles essentielles de résineux) et un certain nombre de corps oxygénés, produits issus de la décomposition du bois, de la résine ou de l'huile essentielle à haute température tels que :

l'acide acétique, l'acétone, l'alcool méthylique, le furfurane, le sylvène ( $\alpha$ -méthylfuran), le 1,3-diméthylfurfurane, le benzène, le toluène, le m-xylène, le furfurol, le diacétyl, l'acétylpropényle, l'éther méthylique, l'acide isobutyrique et le phénol.

Par ailleurs, la consommation croissante de l'essence de térébenthine a incité les producteurs à améliorer les méthodes de gémage. Ainsi, les souches riches en résine qu'on rencontre partout en quantités considérables, constituent une source d'obtention d'un succédané présentant de la valeur d'un point de vue technique.

Le produit appelé essence de térébenthine de bois a acquis une certaine importance dans l'industrie.

L'essence de térébenthine de bois de pin dénommée light-wood oil, longleaf pine wood turpentine, steamed wood turpentine, ne constitue ni une essence de térébenthine proprement dite, ni une véritable essence de pin. En effet, les essences extraites à partir de bois ou de racines imprégnées de résines et d'essences montrent des défauts ; la présence de constituants empyreumatiques le prouvent.



Les souches d'arbres abattus sont le siège d'alcools (bornéol, terpinéol, fenchol), de cétones (camphre), d'oxydes (cinéol) et d'éthers phénoliques (estragol) qui se formeraient aux dépens des terpènes contenus dans la térébenthine.[12]

### III-2-2-1-PROPRIETES DES HUILES ESSENTIELLES DE TEREBENTHINE.

---

Les constantes physiques de l'essence de bois de pin varient passablement suivant qu'on a à faire à une essence brute épurée superficiellement ou complètement dépouillée des impuretés.

L'essence brute possède une odeur empyreumatique très prononcée provenant de la présence de phénols, l'essence a toujours une odeur très différente de celle de l'essence de térébenthine. Les constantes physiques de l'essence brute épurée sont les suivantes:

Densité	d	20		: 0.860-0.875
Fouvoir rotatoire	$[\alpha]$	4	20	: +4°-+16°
			D	
			20	
Indice de réfraction n				: 1.469-1.480

A la distillation il ne passe généralement qu'une petite partie entre 155 et 162°C tandis que la masse principale distille entre 160 et 170°C ou même plus. L'essence de bois de pin se distingue donc de l'essence de térébenthine par un écart de température d'ébullition lors de la distillation. Cet écart provient de sa teneur plus faible en pinène et de la prédominance de terpènes à points d'ébullition élevés.[12]

### III-2-2-2-DIFFERENTES SORTES DE TERE BENTHINE.

---

Il y a trois sortes de térébenthine produites commercialement aujourd'hui: térébenthine de caoutchouc, de bois et de sulfate. la térébenthine de caoutchouc est obtenue par distillation d'oléorésines, collectées dans les fissures de pins

La térébenthine de bois est obtenue par extraction de souches de pins distillées peu après.

la térébenthine de sulfate est un sous-produit sulfureux-sulfate utilisé dans la production du papier. Dans ce procédé, des copeaux de bois principalement de pins sont cuits dans une liqueur alcaline afin de produire de la pulpe. Pendant la cuisson, la térébenthine contenue dans les copeaux se volatilise puis se condense, ce condensat contient du sulfate de térébenthine à l'état "pur" et de l'eau.

### III-2-2-3-COMPOSITION DE LA TERE BENTHINE.

---

De ces trois types de térébenthine cités plus haut, l' $\alpha$ -pinène est le constituant le plus abondant variant de 60 à 80%.

Le  $\beta$ -pinène est le second constituant le plus abondant dans les térébenthines de sulfate et de caoutchouc variant de 20 à 25% dans le dernier cas.

La térébenthine de bois contient très peu sinon pas du tout de  $\beta$ -pinène.

Des deux pinènes, le  $\beta$ -pinène admet plusieurs utilisations. La térébenthine de caoutchouc ou d'oléorésines contient 5 à 8% de dipentène, nommé encore d-1-limonène. Alors que la térébenthine de sulfate contient 5 à 10% de matières oxygénées. De cette térébenthine est principalement séparée l'huile de pin des alcools terpénique.

L'huile de pin "naturelle" est aussi produite à partir des souches d'arbres, afin de produire la térébenthine de bois.

La composition de la térébenthine ne dépend donc pas seulement de la méthode d'isolation, mais également des espèces et de leurs localisations géographiques.

Le  $\beta$ -pinène et l' $\alpha$ -pinène servent de matériaux de base pour un grand nombre de composés de déodorants ou comme éléments pour la fabrication d'huiles synthétiques essentielles; ces dernières remplacent les huiles naturelles qui sont sujettes à de larges variations en qualité, en prix ou en disponibilité. [43]

#### III-2-2-4-USAGES DE LA TERE BENTHINE.

---

Depuis des siècles, la térébenthine, toute seule ou en combinaison avec d'autres dérivés a été utilisée de plusieurs manières comme combustible pour les lampes et torches ou en guise d'application locale dans le domaine médical. Plus récemment, elle a été utilisée comme solvant spécialement dans l'industrie des peintures. Malheureusement, la demande en térébenthine a beaucoup baissé, face au développement croissant des peintures à l'eau ou à solvants à faible teneur en pétrole.



L'industrie chimique reconnaît cependant que la térébenthine est une formidable matière première pour augmenter la stabilité des produits et pour rajouter quelquefois une note d'exotisme d'ailleurs très chère.

A présent, l'utilisation de la térébenthine dans le domaine chimique est dix fois plus importante que celle d'autres produits.

De manière générale, les huiles essentielles des plantes conifères sont largement utilisées dans l'industrie, produisant parfums, crèmes, shampoings et savons de toilette.

Elles sont aussi utilisées dans les pratiques médicales et vétérinaires

Durant plusieurs années, l'huile a été utilisée dans les préparations pharmaceutiques contre les maladies de la peau et l'épiderme (cuir chevelu), le rhumatisme et les maladies des voies respiratoires. QUILICO a rapporté le succès obtenu dans le traitement de l'inflammation de la vésicule, de la pleurésie et de la tuberculose par l'utilisation d'huile de pin nain (*pinus mugo*). [17]

#### 111-2-3-HUILE ESSENTIELLE D'AIGUILLES DE PIN .

---

Un extrait des aiguilles fraîches, des jeunes rameaux et des cônes d'abiétinées, diverses essences qui sont livrées au commerce sous le nom collectif d'essence d'aiguille de pin grâce à leur odeur balsamique et rafraîchissante.



Ces produits sont employés par pulvérisation dans les chambres de malades, dans la; préparation de bains aromatiques et d'extraits pour parfumerie fine et savonnerie. Les essences d'aiguilles de pin sont souvent falsifiées par addition d'essence de térébenthine qui est d'un prix moins élevé. Toutefois les constituants de cette essence d'aiguille de pin sont souvent des esters; le plus prépondérant d'entre eux l'acétate de bornyle, le tout associé à du limonène qui leur communique une odeur complémentaire de citron ou d'orange. [12]

## **CHAPITRE IV**

### **-TRAVAUX ANTERIEURS.**

IV-1- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES DE  
PINS.

IV-1-1-ESSENCE DE TEREVENTHINE .

L'essence de térébenthine est un liquide incolore, très mobile, d'odeur balsamique. Cette dernière devient âcre quand l'essence est exposée à l'oxygène de l'air trop longtemps, ce qui permet la formation d'aldéhydes. L'essence de térébenthine est relativement volatile à température ordinaire; ses caractéristiques physiques sont les suivantes: [15]

Densité: A 15°C elle oscille entre 0.858-0.877 .

L'essence oxydée par elle-même (auto-oxydation) subit une sensible augmentation de sa densité.

Polarimétrie: Le pouvoir rotatoire varie entre -33° et +41°, celui-ci diminue avec le temps.

Indice de refraction: A 15°C, il est voisin de 1.470, cette valeur s'élève quand l'essence vieillit.

Solubilité: L'essence de térébenthine est soluble dans cinq à huit parties d'alcool à 90°; elle se dissout dans l'éther diéthylique, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzène, l'éther de pétrole, l'aniline, l'acide acétique cristallisable absolu ainsi que dans les huiles et les graisses. Elle est également un très bon dissolvant des graisses, des résines et du caoutchouc.

Température d'ébullition: Elle est voisine de 155°C, la majeure partie bout entre 155 et 162°C.

Acidité: L'essence de térébenthine renferme des traces d'acides formique et acétique, et d'huile de résine. L'acide formique prend naissance au cours de l'oxydation de l'essence faisant ainsi augmenter l'acidité.

Effet de la lumière et de l'air: Toutes les propriétés citées plus haut varient lorsque l'essence de térébenthine est exposée à l'air. En effet la densité, l'indice de réfraction et le point d'ébullition augmentent, la déviation polarimétrique diminue avec le temps. L'essence neutre devient acide, se résinifie et devient rance.

#### IV-1-2-ESSENCE DE PIN SYLVESTRE.

Le pin sylvestre se trouve en YOUGOSLAVIE, dans les états BALTIQUES, en SIBERIE et dans quelques régions de SUEDE.

La production d'huile de pin sylvestre s'effectue du printemps jusqu'en hiver. Ces propriétés physico-chimiques sont les suivantes: [12]

-Densité à 15°C		: 0.865-0.886
-Pouvoir rotatoire	$[\alpha]_{20}^D$	: -2°0' à +13°0'
-Indice de réfraction n à 20°C		: 1.474-1.480
-Indice d'acide		: >2.8
-Solubilité		: soluble dans 7 à 10

volumes d'alcool à 90°.



IV-1-2-3-ESSENCE DE TEREBENTHINE FRANCAISE.  
-----

Elle provient du pin maritime du sud-ouest de la France et possède les propriétés physico-chimiques suivantes:

- Densité à 15°C : 0.865-0.875.
- Pouvoir rotatoire  $[\alpha]_{20}^D$  : -29° à -33°.
- 85 à 90% de l'essence distillent entre 155 et 165°C. [8]

IV-1-2-4-ESSENCE DE TEREBENTHINE D'ALGERIE.  
-----

En Algérie, la térébenthine est extraite du pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill), ses caractéristiques physico-chimiques se présentent comme suit:

- Densité à 25°C : 0.8552 à 0.8568.
- Pouvoir rotatoire  $[\alpha]_{20}^D$  : +46°,6 à +47°,6.
- Indice de réfraction  $n_D$  à 20°C : 1.463-1.4652.

-80% de l'essence passent entre 155 et 156°C. Cette essence paraît donc se composer pour ses 4/5 environ de d-pinène pur. [12]

IV-1-2-4-ESSENCE DE BOIS DE PIN.  
-----

L'essence brute de bois de pin contient des éléments goudronneux, empyreumatiques, autrefois on ne réussissait à l'épurer que par rectification.

Les propriétés physiques de l'essence épurée sont les suivantes:

- Densité à 15°C : 0.860 à 0.875.
- Pouvoir rotatoire  $[\alpha]_{20}^D$  : +4° à +16°.
- Indice de réfraction  $n_D$  à 20° : 1.469-1.480.

La majeure partie distille entre 160 et 170°C.

L'essence de bois de pin se distingue donc de l'essence de térébenthine[11] par sa plus faible teneur en pinène et sa prédominance en dipentène et sylvestrène.

#### IV-1-3-STRUCTURE DES COMPOSES DE L'ESSENCE DE PIN.

---

##### IV-1-3-1-PINANE: C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>

---

C'est le groupe auquel se rattachent les terpènes bicycliques. Il s'écrit C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> et a une masse moléculaire M=138.25.

Le pinane est un liquide incolore à odeur d'essence de térébenthine de caractéristiques physiques:

T<sub>f</sub> = -50°C, T<sub>eb</sub> = 166°C, d = 0.861, [α]<sub>D</sub> = +23°48

Il est très stable, on obtient par hydrogenation du pinène en présence de platine ou de palladium.

L'hydrogénation trop poussée conduit au menthane. Parmi les principaux terpènes bicycliques viennent en tête de par leur importance industrielle le pinène et le nopinène ou β-pinène.

##### IV-1-3-2-LES PINENES: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>

---

Ils sont incolores, leur odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine; ils sont très mobiles à l'abri de la lumière et de l'air. Exposés à l'air et à la lumière ils s'oxydent et deviennent huileux.

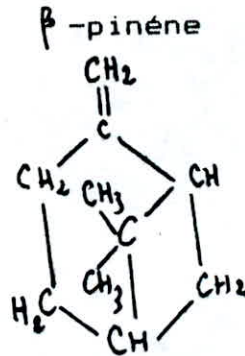
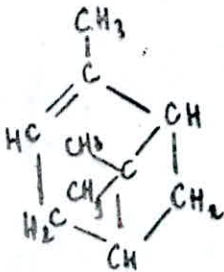
L' $\alpha$ -pinène présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes:

- Densité à 20°C : 0.858.
- Température d'ébullition : 156°C
- Indice de réfraction  $n_D$  à 20°C: 1.4655.
- Pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D^{20}$  : -46°40'
- Miscible dans l'éther, le chloroforme, le benzène...

Etant donné que l' $\alpha$ -pinène fait partie des terpènes les plus instables, il n'est pas étonnant que certains produits de transformation de l' $\alpha$ -pinène passent déjà dans l'essence de térébenthine au moment de la préparation de celle-ci. [15].

Formule chimique: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.  
Masse moléculaire: 136.23

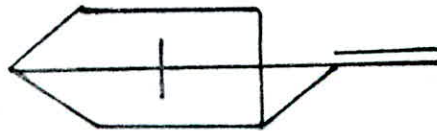
$\alpha$ -pinène



IV-1-3-3-LE CAMPHENE.

Le camphène a pour origine les essences de gingembre de citronnelle, etc.

Sa structure est la suivante:



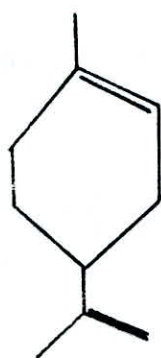
Par ailleurs, le  $\Delta^3$ -carène a été identifié dans plusieurs huiles volatiles telles que l'essence de térébenthine Suédoise et Finlandaise, ainsi que dans les aiguilles de pin sylvestre. [14]

#### IV-1-3-5-LIMONENE.

C'est le produit d'isomérisation du pinène connu également sous le nom de dipentène. Il est du type monoterpène monocyclique, de formule:  $C_{10}H_{16}$ .

Le limonène a pour origine l'essence de citron, d'orange, de menthe poivrée, etc.

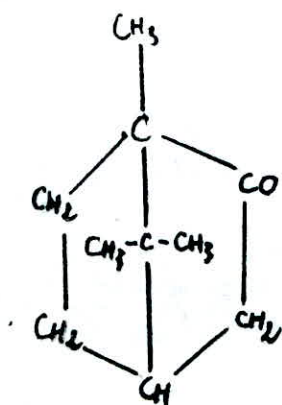
Sa structure est la suivante:



#### IV-1-3-6-LE CAMPHRE.

C'est la cétone résultant de l'oxydation du Bornéol et c'est un des produits organiques les plus anciennement connus.

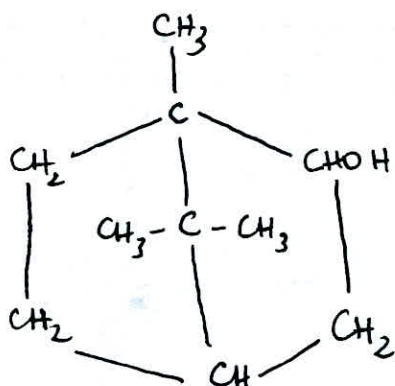
Sa structure est la suivante: [11]





#### IV-1-3-7-LE BORNEOL.

C'est un alcool secondaire, qui par oxydation donne une cétone qui est le camphre; il est préparé à partir de l'essence de térébenthine, plus précisément à partir de l' $\alpha$ -pinène. Sa structure est la suivante: [16]

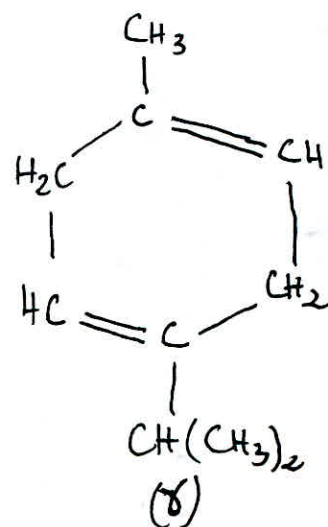
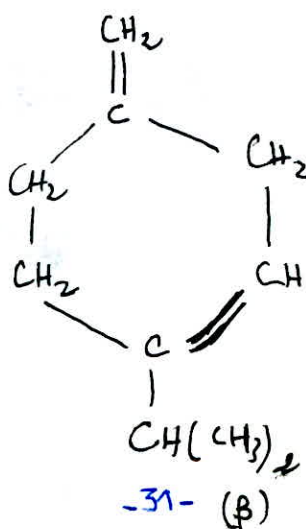
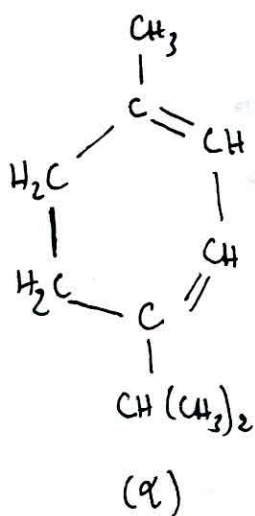


#### IV-1-3-8-TERPINENES.

L' $\alpha$ -terpinène est le constituant principal des terpinènes. Nous le retrouvons dans l'essence de sapin, de coriandre, etc.

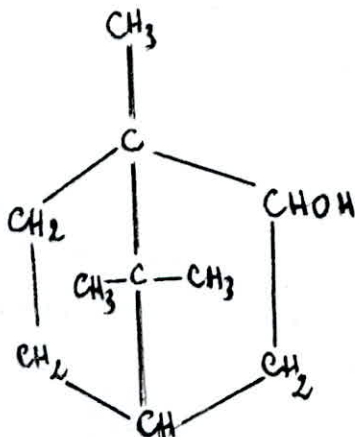
L' $\alpha$ -terpinène peut être isolé par distillation fractionnée à partir du terpinène dihydrochlorure.

par ailleurs, le  $\beta$ -terpinène est un constituant isomérique du terpinène ordinaire. [16]



IV-1-3-7-LE BORNEOL.

C'est un alcool secondaire, qui par oxydation donne une cétone qui est le camphre; il est préparé à partir de l'essence de térébenthine, plus précisément à partir de l' $\alpha$ -pinène. Sa structure est la suivante: [46]



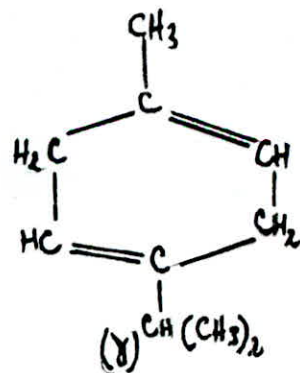
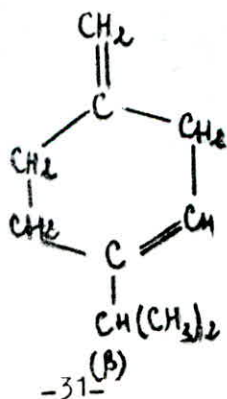
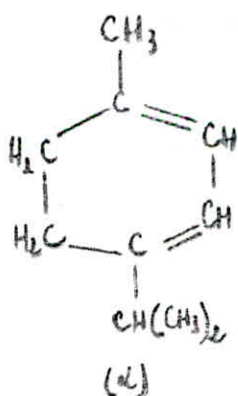
IV-1-3-8-TERPINENES.

L' $\alpha$ -terpinène est le constituant principal des terpinènes. Nous le retrouvons dans l'essence de sapin, de coriandre, etc.

L' $\gamma$ -terpinène peut-être isolé par distillation fractionnée à partir du terpinène dihydrochlorure.

En revanche, ce terpène ne se retrouve pas dans la nature.

par ailleurs, le  $\beta$ -terpinène est un constituant isomérique du terpinène ordinaire. [46]



## **CHAPITRE V**

### **LES DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION**

## V-LES DIFFERENTS MODES D'EXTRACTION.

---

L'extraction d'huiles essentielles se fait par différentes méthodes. Cette diversité est introduite par les facteurs suivants :

-La variété des matières premières ;

-La sensibilité considérable de certains parfums ;

ce qui oblige à n'employer que des moyens peu violents, sans interventions d'agents chimiques trop énergétiques.

Pour la commodité de l'étude, nous pouvons ainsi classer les méthodes d'extraction d'huiles essentielles :

1-Extraction par expression.

2-Extraction par distillation à la vapeur d'eau.

3-Extraction par épuisement avec des solvants volatils.

4-Extraction par épuisement au moyen de corps gras, cette dernière opération faite à froid porte le nom "d'enfleurage" et faite à chaud dans la graisse fondue celui de "macération".

5-Extraction par fluide supercritique.

### V-1-EXTRACTION PAR EXPRESSION .

---

Cette méthode primitive ne peut être utilisée que lorsque la matière première est riche en essence. Elle consiste à soumettre cette matière déchiquetée à une forte pression, de façon à faire sortir l'essence des glandes sécrétrices. [16]



## V-2-EXTRACTION PAR DISTILLATION A LA VAPEUR D'EAU.

---

La distillation dont il s'agit ici, n'est pas la distillation homogène. Celle-ci n'est pas utilisable pour l'extraction d'essences, à cause de la température élevée qu'il faudrait atteindre et de l'altération des produits qui en résulteraient; il s'agit donc uniquement de la distillation de deux liquides non miscibles.

Le principe sur lequel est basée cette opération a été mis en évidence par LIEBIG en 1832 et n'est au fond qu'une conséquence de la loi de DALTON.

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

a- Le mélange entrera en ébullition lorsque la somme des tensions de vapeur sera égale à la pression qu'il supporte; c'est à dire à une température qui sera nécessairement inférieure à la température d'ébullition du constituant le plus volatil.

b- Tant que les corps resteront en présence et quelles que soient leur proportions relative, le point d'ébullition du mélange restera fixe; comme chaque corp est distillé proportionnellement à sa tension de vapeur, la composition du distillat restera constante.

La distillation à la vapeur d'eau appelée aussi entraînement à la vapeur d'eau, est le plus ancien des procédés d'extraction d'huiles essentielles à partir des végétaux. Elle est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau. Du fait, de leurs points d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe, les constituants odorants ne sont donc ni retenus par et dans les bio-polymères de la plante, ni solubilisés dans l'eau.

Ce procédé a été considéré par plusieurs auteurs comme un des cas particuliers de la distillation des mélanges liquides dont les constituants sont :

- Soit complètement insolubles (huile + eau)
- Soit complètement solubles (l'huile essentielle comme un mélange de plusieurs constituants)
- Ou encore partiellement soluble (l'eau contenant des traces de l'huile ou inversement).

Selon la théorie de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles formulée par VON-RECHENBERG, la diffusion de l'huile en milieu aqueux ou hydrodiffusion est la première phase du processus et l'étape limitante régissant la cinétique de l'entraînement. Ainsi lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, la matière végétale est déposée sur une grille perforée (plateau) et placée à une certaine distance du fond de l'alambic.

Le volume ainsi delimité est exempt d'eau. La vapeur produite par un générateur de vapeur, saturée ou surchauffée, ayant une pression supérieure à la pression atmosphérique est introduite au-dessus de la grille traversant la matière végétale cette vapeur entraîne l'huile essentielle; les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont périodiquement évacuées afin d'éviter leur contact avec la matière à traiter. L'entraînement à la vapeur d'eau est le procédé le plus usité pour l'extraction d'huiles essentielles des végétaux; il peut être réalisé en discontinu ou en continu. La mise en oeuvre assez simple est l'utilisation de la vapeur d'eau disponible et à bas prix comptent parmi ces avantages.

En revanche la formation d'artéfacts et la difficulté d'extraire les produits odorants peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau sont parmi les plus importants inconvénients de ce procédé. [17]

En effet, la distillation ou entraînement à la vapeur d'eau s'accompagne simultanément de phénomènes tels que:

L'hydrodiffusion, l'hydrolyse de certains composés de l'huile essentielle et la décomposition de certains constituants occasionnée par la chaleur.

#### V-2-1-HYDRODIFFUSION.

Une partie de l'huile essentielle est présente à la surface de la plante et se trouve immédiatement disponible pour être vaporisée;



Le reste de l'huile arrivera à la surface seulement après avoir diffusé à travers les tissus de la plante.

Dans la distillation à la vapeur d'eau, la pénétration de la vapeur d'eau dans les cellules végétales n'est pas réelle et cela peut-être aisément prouvé en effectuait cette distillation à la vapeur surchauffée. Par ailleurs, la distillation offre une meilleure condition pour le phénomène d'osmose car la température élevée et le mouvement de l'eau engendrent des fluctuations à l'intérieur de l'alambic, accélérant ainsi la force de diffusion à tel point que toute l'huile continue dans les tissus de la plante peut-être collectée.

#### V-2-2-EFFET D'HYDROLYSE.

-----

Le second effet accompagnant la distillation des plantes à essence est l'hydrolyse. C'est une réaction chimique entre l'eau et certains constituants des huiles essentielles et plus particulièrement les esters. En effet, en partant et d'esters et d'eau, une partie de l'ester réagit à l'équilibre le système contient de l'ester, de l'eau, de l'alcool et de l'acide. IL en sera de même, si des alcools et des acides sont présents au départ, on peut également retrouver ces quatre constituants à l'équilibre.





Le rapport des concentration de ces divers constituants à l'équilibre peut s'écrire:

$$K = \frac{[\text{Alcool}][\text{Acide}]}{[\text{Ester}][\text{Eau}]} \quad ; K: \text{ constante d'équilibre à n'importe quelle température}$$

Lorsque la qualité d'eau s'accroît, les concentrations d'alcool et d'acide augmente et l'hydrolyse correspondante s'intensifie.

#### V-2-3-EFFET DE LA CHALEUR.

Le troisième effet important accompagnant la distillation des plantes et la température. Pratiquement tous les constituants des huiles essentielles sont instables à température élevée. Pour obtenir une meilleure qualité d'huile, il est nécessaire de travailler lors de la distillation en maintenant l'huile à une température basse. [48]

#### V-2-4-DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le dispositif expérimental de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau est essentiellement composé des parties suivantes:

##### V-2-4-1-LA CHAUDIERE

C'est un appareil conçu pour transformer l'eau en vapeur à une pression et une température donnée.

La chaudière utilisée lors de nos travaux possède les caractéristiques suivantes:

- Forme cylindrique.
- Hauteur = 1m
- Diamètre =0.4m
- Corps en acier Z12CN25/20.

Le chauffage de l'eau est assuré par les résistances électriques (Thermoplongeurs) suivantes:[19]

- 4 Résistances de type ELTRON LTD-2Kw-220V
- 2 Résistances de type CANDY -2Kw-220V

Cette chaudière normalement conçue et équipée d'un système de régulation, permettant de réguler la puissance de chauffe en fonction de la pression de vapeur fixée par l'opérateur.

Toutefois, la chaudière ne pouvait pas assurer son fonctionnement normal, vu que les résistances citées plus haut étaient défectueuses.

La non disponibilité des thermoplongeurs sur le marché nous a obligé à les remplacer par du fil résistant chauffant gaine de type THERMOCOAX dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Diamètre de la section :1.5mm
- Résistance :5 ohm/m
- Longueur par résistance :5m

V-2-4-2-ALAMBIC.

C'est un réservoir cylindrique en cuivre, dans lequel est mise la matière végétale, laquelle sera en contact avec la vapeur d'eau pour y être entraîné vers sommet d'un couvercle puis convergé par un chapiteau tronc conique amovible jusqu'au condenseur.

La partie cylindrique appelée "cucurbite" est formée de deux cylindres coaxiaux, la paroi interne du premier cylindre peut supporter quatre (04) plateaux perforés, sur lesquels est répartie la charge, cette même partie est munie à sa partie inférieure d'un robinet de purge, permettant d'évacuer les eaux condensées causées par la faible isolation.

La seconde paroi du deuxième cylindre permet la circulation des vapeurs d'eau afin d'assurer l'isolation entre le premier cylindre et le milieu extérieur.

Cet alambic est conçu pour mener deux types d'opération en l'occurrence l'entraînement à la vapeur d'eau, et la distillation mixte (eau+vapeur); a été réalisé à l'échelle pilote dans le rapport 1/5 en tenant compte des normes industrielles de construction. [20]

V-2-4-3-LE CONDENSEUR.

Le condenseur n'est autre qu'un échangeur de chaleur servant à convertir toute vapeur en liquide.

Il aura à éliminer une quantité de chaleur équivalente à la chaleur de vaporisation, du constituant à laquelle s'ajoute la chaleur nécessaire au refroidissement de la matière condensée à une température convenable inférieure à son point d'ébullition. [20]

La quantité de chaleur enlevé des vapeurs naissantes du mélange (eau+matière végétale) peut-être exprimée par :

$$Q = U \cdot A \cdot T$$

-Q:Chaleur enlevée par unité de temps

-U:Constante dependant des conditions opératoires

-T:Différence de température entre les vapeurs et le milieu rafraichissant.

#### V-2-4-4-AMPOULE A DECANter

---

Le mélange (eau+huile) est récupéré chaque demi-heure puis séparé dans une ampoule à décanter

La phase organique (huile) surnage la phase aqueuse(eau) de laquelle sera séparée par ajout d'un solvant organique:l'éther diéthylique.



### V-3-EXTRACTION PAR LES SOLVANTS VOLATILS

---

Le principe de cette extraction est très simple. On dissout les substances odorantes dans un solvant que l'on évapore ensuite.

Dès 1856 MILLON d'Alger recommandait particulièrement l'éther ordinaire, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'alcool méthylique comme solvants efficaces.

L'éther de pétrole fut proposé par HERTZEL en 1864, et le chlorure de méthyle par CAMILLE VINCENT en 1868; mais la première réalisation industrielle est due à LOUIS ROUR qui en 1870 conçut et exécuta un appareil permettant d'extraire le parfum avec récupération du solvant.

Actuellement, l'installation d'une usine d'extraction par solvants volatils suppose la résolution des quatre problèmes suivants:

a-Choix du solvant.

b-Epuisement méthodique de la matière végétale.

c-Evaporation du solvant et extraction de l'essence de la cire parfumée.

d-Récupération du solvant. [16]

L'avantage essentiel de cette méthode est que les produits obtenus sont en principe plus complets sur le plan aromatique que les huiles essentielles obtenues par entraînement à la vapeur d'eau.

Cependant, l'extraction par solvants volatils présente certains inconvénients parmi lesquels on peut citer :

a-La toxicité potentiel du solvant mis en oeuvre ;  
c'est le cas du Benzène.

b-L'action thermique sur les extraits ; en principe, l'un des critères de choix du solvant réside dans sa température d'ébullition, sachant que l'extrait sera soumis à cette température durant tout le cycle de concentration. Ce sera 80°C dans le cas du benzène, 65-70°C pour l'hexane, 40°C pour le chlorure de méthylène, ...

c-La solubilité des concrètes obtenues par extraction directe au solvant doit être adaptée au milieu dans lequel l'extrait sera utilisé. [21]

#### V-4-EXTRACTION PAR EPUISEMENT PAR LES GRAISSES

---

La solubilité des parfums dans les corps gras est un phénomène observé depuis longtemps. Dans l'antiquité on connaissait déjà la préparation des huiles essentielles parfumées par infusion des fleurs notamment de roses dans une huile végétale.

-Enfleurage: Ce procédé utilise la propriété qu'ont les graisses d'absorber très facilement les émanations parfumées des fleurs sans interrompre complètement leur vie. Le succès de cette extraction à froid par enfleurage dépend de la qualité de la graisse employée qui ne doit présenter aucune odeur.

-Macération :A l'inverse de l'enfleurage où l'extraction s'effectuait à température ambiante, la macération utilise les mêmes graisses mais à chaud, ce qui a pour effet d'augmenter rapidement leur pouvoir absorbant. L'Extraction s'effectue par immersion de fleurs fraîchement cueillies et constamment renouvelées dans un bac de graisse chaude jusqu'à saturation de cette dernière. Un épuisement à l'alcool absolu est généralement effectué sur cette graisse saturée. [16]

#### V-5-EXTRACTION PAR FLUIDES SUPERCRITIQUES

Les applications les plus nombreuses de l'extraction par fluides supercritiques (CO<sub>2</sub> en particulier) se retrouvent dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et biologiques. De véritables travaux de recherche et de développement relatif à cette technique furent induits dès 1970 par la crise pétrolière. Le CO<sub>2</sub> est utilisé dans l'extraction, sous ses états: liquide et supercritique (fig.1). [28]

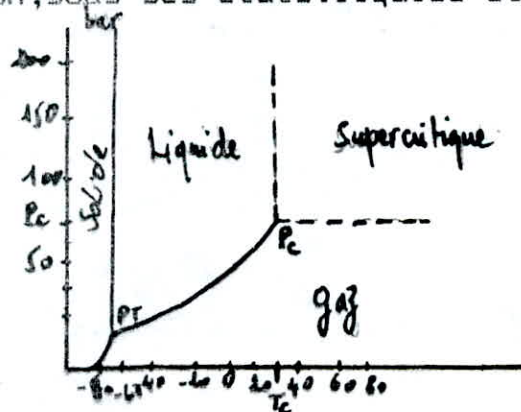


fig. :Diagramme (P,T) du CO<sub>2</sub>

- Pt=point triple -56.6°;5.2 bar
- Pc=point critique 31.0;72.9 bar

Les installations suivent le même schéma de fonctionnement (figure 2), seules les conditions opératoires diffèrent.

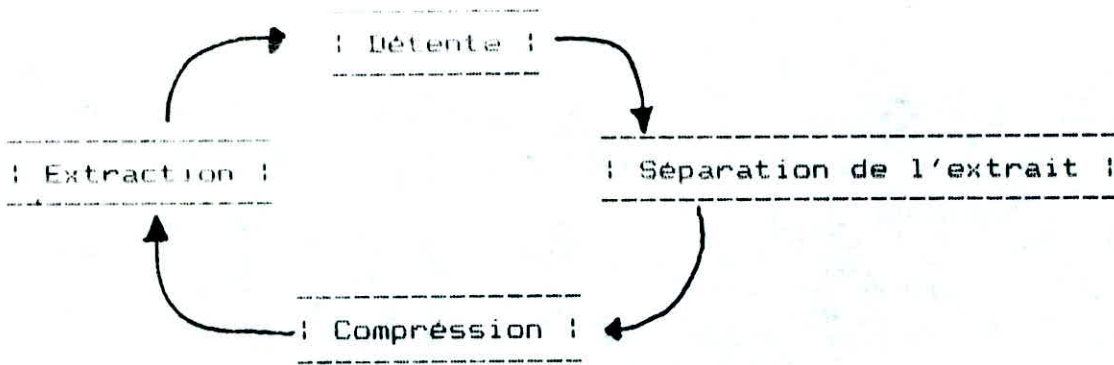


Figure 2: Diagramme de l'extraction au CO2.

Le principe du procédé d'extraction repose sur la bonne solubilité des matières à extraire dans le CO2.

La séparation s'effectue par détente du CO2 supercritique ou liquide passant à l'état gazeux, état où le soluté n'étant plus soluble dans le CO2, se dépose dans le séparateur. [23]



**-PARTIE EXPERIMENTALE-**

## **CHAPITRE VI**

# **ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES EXTRAITES**

## VI-PARTIE EXPERIMENTALE.

---

### VI-1-INTRODUCTION

---

L'objectif principal que nous nous sommes assignés intéresse l'évaluation des huiles essentielles extraites des diverses parties végétales du pin d'Alep en  $\alpha$ -pinène, constituant recherché en vue de sa transformation chimique en  $\gamma$ -terpinéol, produit à haute valeur ajoutée.

Une étude antérieure menée sur les aiguilles et jeunes rameaux [25] a montré que l'huile essentielle extraite était plutôt pauvre en  $\alpha$ -pinène. Aussi, dans ce présent travail, nous mènerons une étude similaire sur le bois mort de pin d'Alep d'une part et sur l'oléorésine obtenue par gémage d'autre part.

Les opérations d'extraction s'effectueront par entraînement à la vapeur d'eau, dans les conditions opératoires déjà optimisées lors d'une étude antérieure ayant traité du bois mort de cèdre du Djurdjura et de l'Atlas. [20]

Dans notre travail, l'aspect rendement d'extraction sera négligé au profit de l'analyse qualitative et quantitative de l'essence extraite.

VI-2-EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR DU  
-----  
BOIS MORT DE PIN D'ALEP A L'ECHELLE SEMI-PILOTE.  
-----

Nous présentant ci-dessous le mode opératoire entrepris ainsi que les propriétés physico-chimiques des huiles extraites et leur étude analytique.

VI-2-1-MODE OPERATOIRE.  
-----

1-Peser la matière végétale et l'étaler uniformément sur chaque plateau par quantités égales.

2-N'écarter l'alambic et le condenseur, en faisant circuler la vapeur d'eau à vide, afin d'éliminer les traces d'huile essentielles précédentes.

3-Remplir la chaudière d'eau jusqu'au niveau fixé par le constructeur.

4-Brancher, les deux thermoplongeurs à la tension 220V, et les fils résistants chauffants à la tension 110V.

5-Placer les plateaux ainsi chargés dans l'alambic et fermer hermétiquement l'appareil.

6-Vérifier que les robinets de purge sont bien fermés.

7-Les premières vapeurs doivent circuler dans la double paroi d'abord.

8-Ouvrir l'eau de refroidissement qui circulera dans le condenseur.

9-Une fois la double paroi bien chauffée, la vapeur est envoyée à l'intérieur de l'alambic vers la matière végétale.



10-Chaque fraction de distillat,obtenue dans un intervalle de 30 minutes est recuperée dans un recipient à part.

11-Lhuile,phase surnageante est séparée de l'eau par simple decantation à l'aide d'un solvant organique (ether diéthylique) et relarguée par ajout de NaCl au distillat.

12-Po : chaque fraction l'huile essentielle est récupérée dans un tube à essais.

13-Après refroidissement du système,ouvrir l'alambic,vider les plateaux et vidanger l'eau condensée dans le cucurbite.

Par ailleurs,notons qu'il faut veiller toujours à ce que les resistances chauffantes et les thermoplongeurs restent immerger dans l'eau,en surveillant l'indicateur de niveau.

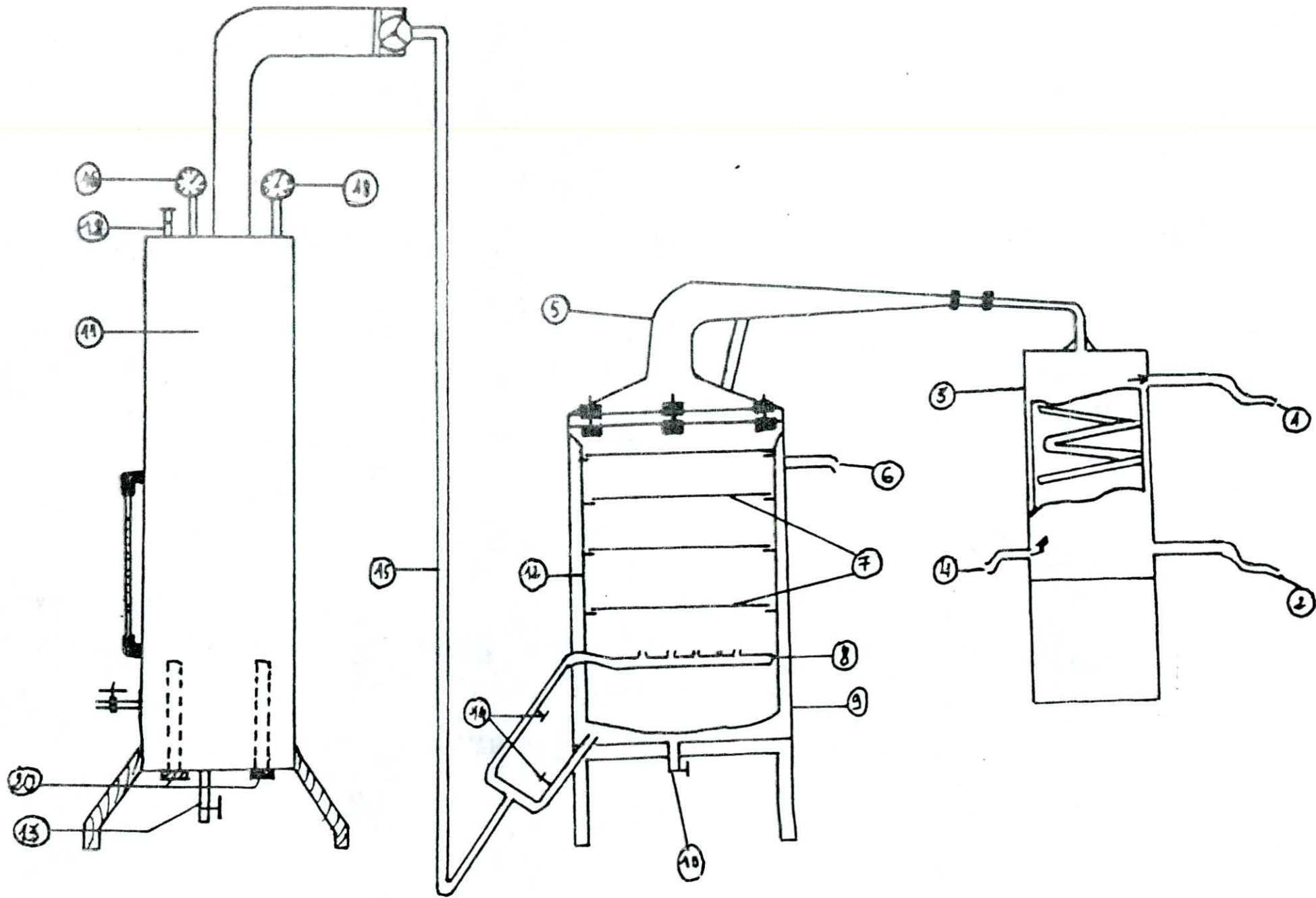


figure 3. Appareil de distillation.

LEGENDE DE LA FIGURE 3

---

- 1-Sortie d'eau.
- 2-Récupération du distillat.
- 3-Condenseur.
- 4-Entrée d'eau.
- 5-Chapiteau à col de cygne.
- 6-Sortie de vapeur.
- 7-Plateaux.
- 8-Distributeur de vapeur.
- 9-Alambic.
- 10-Vanne de récupération des eaux de condensation.
- 11-Chaudière.
- 12-Paroï interieure de l'alambic.
- 13-Purge.
- 14-Vannes de controle.
- 15-Conduite de vapeur.
- 16-Sonde thermométrique.
- 17-Sonde barométrique.
- 18-Soupape de sécurité.
- 19-Thermoplongeures.

## VI-2-2-MANIPULATION ET RESULTATS.

### VI-2-2-Caractéristiques générales:

L'extraction des huiles essentielles de bois de pin d'Alep par entraînement à la vapeur d'eau a été menée dans l'appareillage décrit plus haut et selon le mode opératoire précédent.

Le bois de pin d'Alep, objet de cette étude provient d'un tronc de bois mort d'une plantation de l'arboretum de Bainem. Les principales caractéristiques sont les suivantes:

- Age du tronc d'arbre :102 ans.
- Tronc coupé le :27/02/1991
- Diamètre du tronc :35 Cm
- Diamètre du coeur :28 Cm
- Epaisseur de l'aubier:7 Cm

Des études antérieures sur le bois de cèdre[20], ont montré qu'un mélange de copeaux très fins formé d'aubier et de coeur donne le meilleur rendement en huile essentielle dans des conditions opératoires optimales bien définies.

S'agissant d'une matière similaire végétale en l'occurrence le bois, l'échantillon de bois mort de pin d'Alep a été découpé en copeaux très fins de 0.25 mm d'épaisseur, et de 10 Cm de longueur, formé d'un mélange d'aubier et de coeur.

En ayant choisi des conditions voisines de l'optimum de rendement, nous avons fait subir à nos échantillons deux extractions.



VI-2-2-3-CONDITIONS OPERATOIRES.

Les conditions operatoires choisies lors de nos extractions sont les suivantes:

EXTRACTION N°1:

- Debit du distillat :2 l/h
- Nombre de plateaux :1
- Masse de la matière végétale par plateau :100g
- Matière fraîchement coupée en copeaux.
- Temps d'extraction :4 h.

EXTRACTION N°2:

- Debit du distillat :1.5l/h
- Nombre de plateaux :1
- Masse de matière végétale par plateau :100g
- Matière fraîchement coupée en copeaux.
- Temps de distillation :4h

Il est à remarquer que la faiblesse du débit du distillat est due à la défaillance des resistances de la chaudière. Aussi, les rendements obtenus sont loin d'être ceux attendus; ces derniers sont de l'ordre de 1.57% pour la première extraction et de 0.31% pour la seconde.



-INTERPRETATION.

Jusqu'à deux heures de distillation les propriétés physico-chimiques observées s'intègrent bien dans l'intervalle des valeurs données par d'autres auteurs(1), caractérisant la fraction légère de l'huile et formée principalement de terpènes.

Au delà de deux heures, les propriétés physico-chimiques s'élèvent sensiblement; ce-ci peut-être expliqué par l'existence de composants oxygénés tels qu'alcools, cétones liés probablement au phénomène d'hydrolyse comme le montrent les valeurs élevées de l'indice d'acide, ou encore par l'apparition de sesquiterpènes.

VI-2-3-ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE BOIS MORT DE  
PIN D'ALEP OBTENUE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.

Une étude analytique de l'huile essentielle de bois mort de pin d'Alep extraite par entraînement à la vapeur d'eau a été conduite par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

L'identification de certains constituants majoritaires de cette huile a été menée par la méthode des temps de rétention caractéristiques de composés étalons élués dans les mêmes conditions.

L'appareil de chromatographie utilisé est un chromatographe du type FVE UNICAM série 304; muni d'un détecteur FID et d'un enregistreur intégrateur du type FU 4810.

Les conditions opératoires utilisées lors de cette analyse sont les suivantes:

-Colonne capillaire, en silice greffée, gainée d'Aluminium.

-Phase stationnaire BP1 0.5 apolaire du type silicone OV101 (polyméthylsiloxane).

*Longueur	=25 m
*Diamètre intérieur	=0.33 mm
*Diamètre extérieur	=0.42 mm
*Épaisseur du film	=0.5 $\mu$ m



-Programmation de la température de la colonne:

\*Température initiale :100°C

\*Température finale :200°C

\*Vitesse de programmation :2°C/mn

-Température:

\*Injecteur:200°C

\*Detecteur:300°C

En utilisant les conditions opératoires précitées,  
l'analyse des étalons disponibles a donné les  
résultats, rassemblés dans le tableau (II) ci-dessous:

Tableau (II): Temps de retention des étalons disponibles  
élus sur colonne capillaire BP10.5

I	I	I	I
I	Etalons	I	Temps de Retention(mn)
I		I	I
I		I	I
I	$\alpha$ -Pinène	I	3.05
I		I	I
I	Camphène	I	3.43
I		I	I
I	$\beta$ -Pinène	I	3.71
I		I	I
I	$\Delta$ -3-carène	I	4.24
I		I	I
I	$\alpha$ -Terpinène	I	4.29
I		I	I
I	Limonene	I	4.49
I		I	I
I	$\gamma$ -Terpinène	I	4.09
I		I	I
I	Bornéol	I	6.95
I		I	I
I	Camphre	I	7.47
I		I	I
I	Isobornéol	I	7.76
I		I	I
I	Terpineol	I	7.9
I		I	I

Après analyse par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions citées précédemment, les échantillons récupérés à différents temps de distillation, lors de deux extractions par entraînement à la vapeur d'eau, ont donné les compositions résumées dans les tableaux (III et IV) ci-après.

Tableau (III): Composition des échantillons d'huile

essentielle récupérés à différents temps de distillation lors de l'extraction n°1 par entraînement à la vapeur d'eau.

Composés	Temps (h)								
	0.5	1.5	2	2.5	3	3.5	4		
α-Pinéne	5.91	44.39	29.13	6.04	15.89	6.32	3.54		
Camphène	3.60	6.97	6.77	3.24	5.80	3.32	2.71		
β-Carène	18.45	14.73	17.29	17.86	19.98	14.99	17.00		
γ-Terpinène	1.26	5.31	5.16	-	2.88	1.64	1.54		
Bornéol	1.07	0.32	0.55	-	0.85	6.19	1.49		
Camphre	12.02	11.67	15.32	27.33	18.73	17.46	16.10		
Terpinéol	0.12	0.02	0.03	0.09	0.09	-	0.24		
Sesquitérpène									
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> , Tr=16.02mm	24.33	4.22	7.90	12.99	11.13	10.59	19.91		
Non identifiés	33.22	12.34	17.86	32.43	24.62	39.48	37.43		

Tableau (IV): Composition des échantillons d'huile essentielle récupérés à différents temps de distillation lors de l'extraction n°2 par entraînement à la vapeur d'eau.

Temps (h)	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Composés						
$\alpha$ -Pinène	0.289	22.446	-	1.447	12.508	5.569
Camphène	0.452	-	-	0.249	3.028	-
$\beta$ -Pinène	0.016	-	1.263	0.036	-	-
$\Delta$ -3-Carène	7.276	6.297	-	2.266	10.216	4.922
Limonène	5.246	-	-	-	-	-
$\alpha$ -Terpinène	1.557	-	0.895	0.631	-	-
Bornéol	7.842	7.632	7.07	9.08	3.84	-
Camphre	15.317	123.979	17.206	139.726	112.794	110.751
Sesquiterpène						
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ; Tr=16.22	26.396	133.544	153.543	5.858	142.394	176.93
Non identifiés	35.609	6.102	120.023	140.707	115.22	1.828

Afin d'observer l'évolution de la composition de l'huile essentielle extraite dans le temps, certains échantillons d'huile issus de l'extraction n°1 furent conservés en ne prenant aucune précaution, ainsi exposés à l'air et à la lumière, ils ont été soumis à une seconde analyse chromatographique, deux semaines plus tard que. Les résultats de cette seconde analyse sont reportés dans le tableau (v).



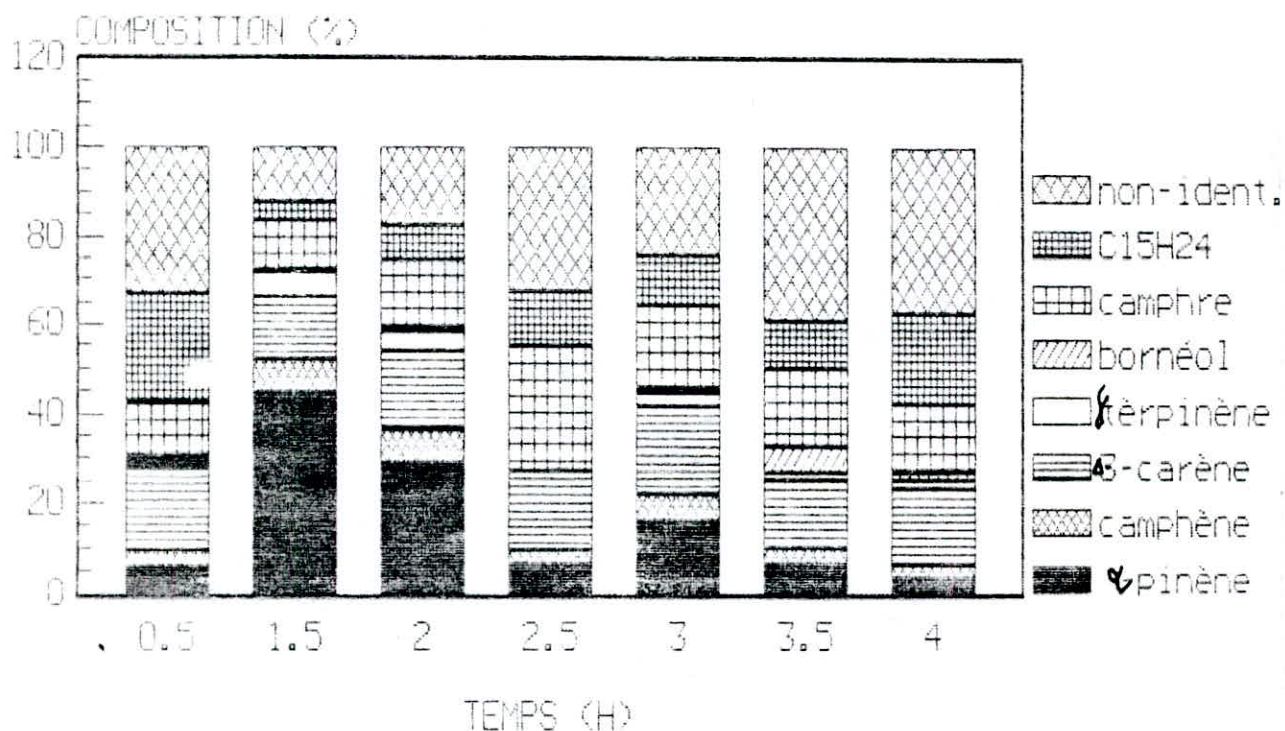
Tableau (V): Composition des échantillons d'huile essentielle issus de l'extraction n°1 et exposés à l'air et à la lumière durant deux semaines.

Temps (h)	0.5	1.5	2	2.5
Composés				
Pinène	-	140.588	8.333	0.528
Camphène	0.619	7.072	3.524	9.850
$\Delta$ -3-Carène	0.458	16.146	14.583	18.133
$\alpha$ -Terpinène	1.149	3.846	1.646	1.25
Bornéol	113.027	3.814	110.377	9.234
Camphre	130.347	12.353	130.107	121.572
Terpinéol	0.621	0.023	0.153	0.202
Sésquiterpène				
C15H24; Tr=16.02	119.577	5.400	111.162	18.452
Non identifiées	134.202	110.758	120.115	120.779

Pour mieux illustrer ces résultats, nous les avons représenté sur les figures (4), (5) et (6) sous forme d'histogrammes.



COMPOSITION DES ECHANTILLONS D'HUILE  
ESSENTIELLE RECUPERES A DIFFERENTS  
TEMPS DE DISTILLATION.  
EXTRACTION n1.



COMPOSITION DE L'ECHANTILLON D'HUILE  
ESSENTIELLE RECUPEREE LORS DE L'EXTRAC-  
TION N1 A t=1.5 h

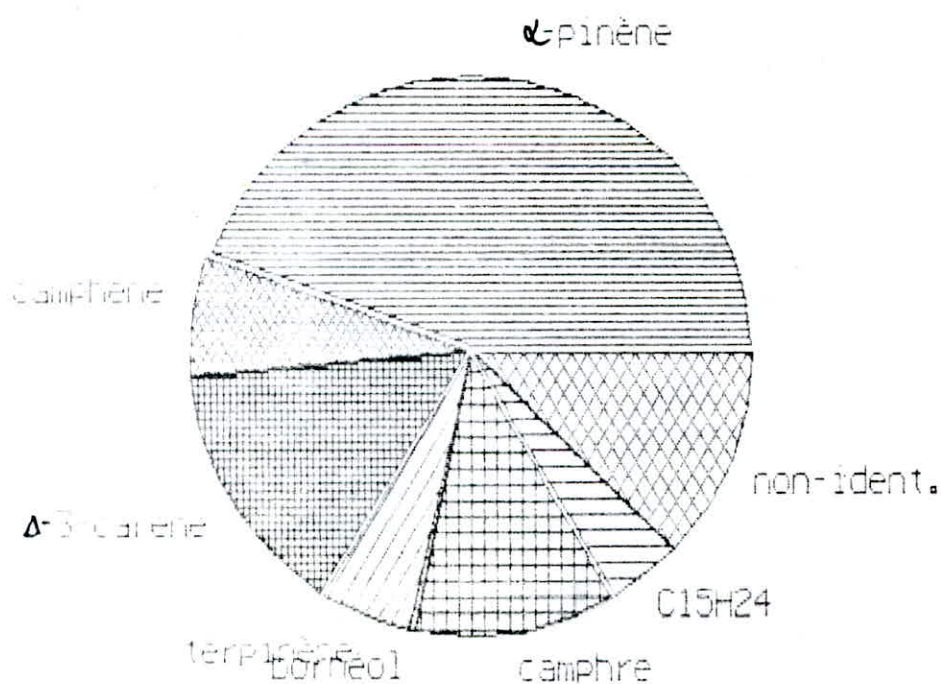
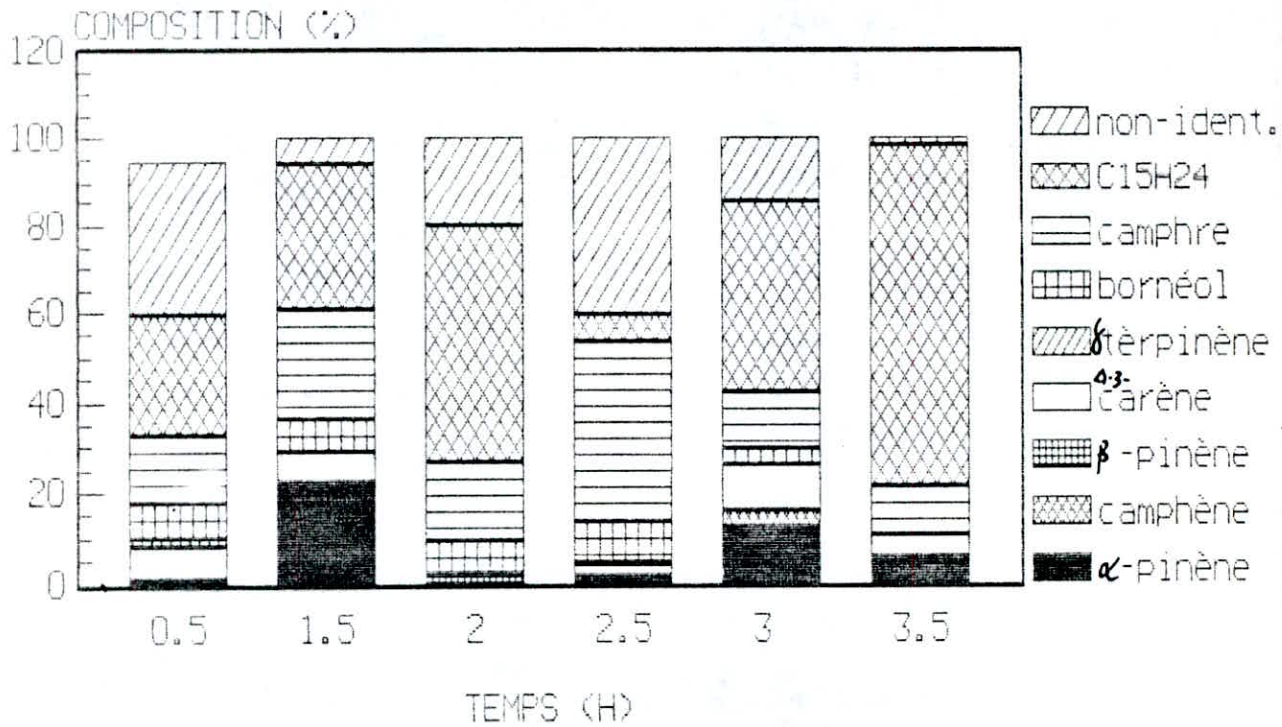


figure 4

COMPOSITION DES ECHANTILLONS D'HUILE  
ESSENTIELLE RECUPERES A DIFFERENTS  
TEMPS DE DISTILLATION.  
EXTRACTION n2.



COMPOSITION DE L'ECHANTILLON D'HUILE  
ESSENTIELLE RECUPEREE LORS DE L'EXTRAC-  
TION N1 A t=1.5 h

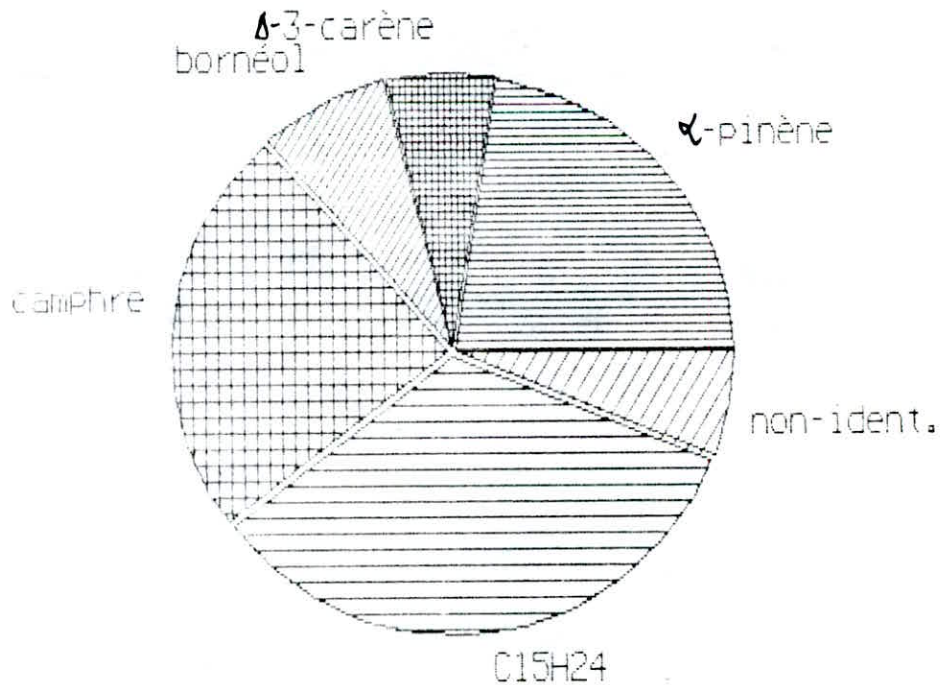
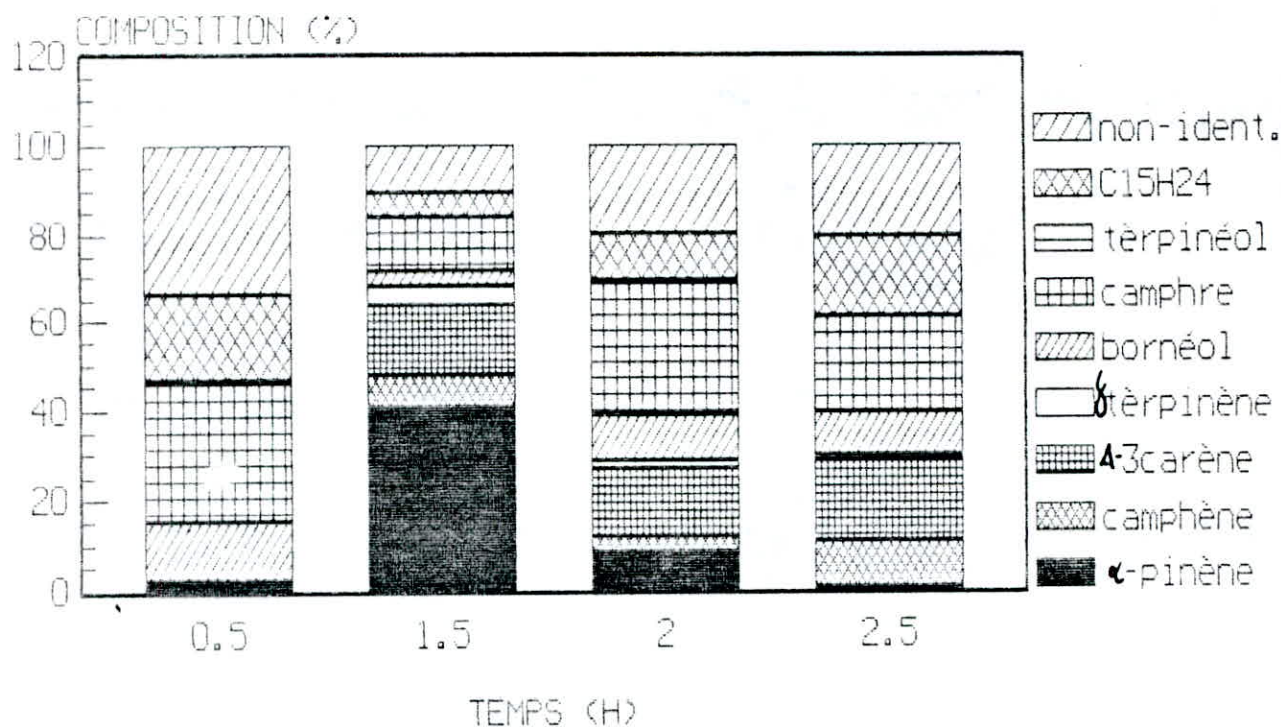


Figure 5



COMPOSITION DES ECHANTILLONS D'HUILE  
ESSENTIELLE ISSUS DE L'EXTRACTION n1 et  
EXPOSES A L'AIR ET A LA LUMIERE DURANT  
DEUX SEMAINES



COMPOSITION DE L'ECHANTILLON D'HUILE  
ESSENTIELLE RECUPEREE LORS DE L'EXTRAC-  
TION N1 A t=1.5 h ET LAISSE A L'AIR ET A  
LA LUMIERE PENDANT DEUX SEMAINES.

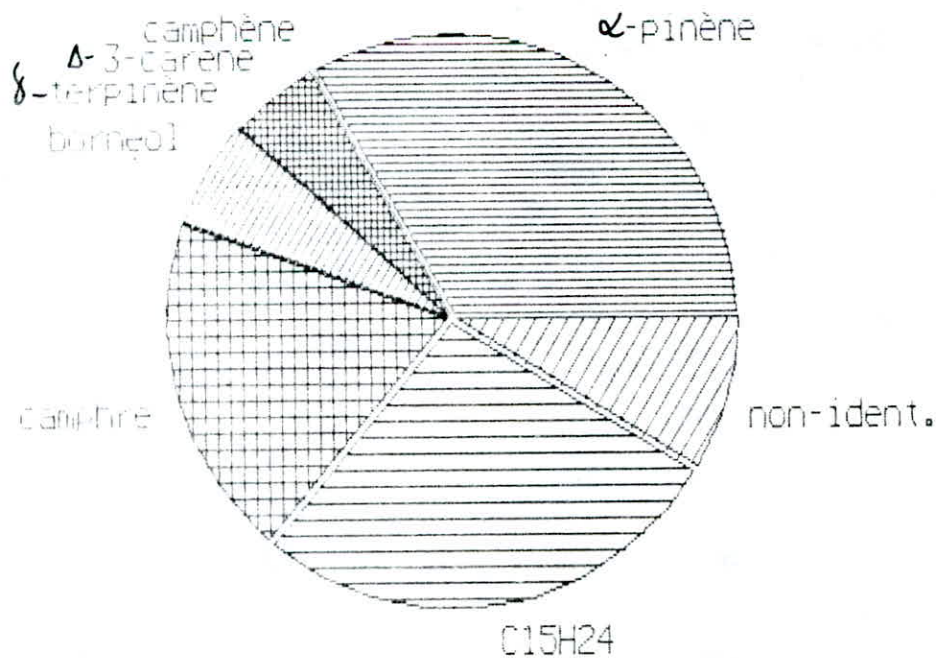


figure 6

-INTERPRETATION.

L'analyse par CPG nous renseigne davantage sur la qualité de l'huile extraite et sur sa composition.

L'extraction n°1 par entraînement à la vapeur d'eau à partir des copeaux de bois mort de pin d'Alep, a donné des échantillons d'huile essentielles ayant une composition qui varie avec le temps d'extraction. Examinons pour cela les constituants majoritaires de cette essence. L' $\alpha$ -pinène composé majoritaire au bout d'une heure et demie de distillation avec une composition de 44.4%, diminue très sensiblement avec le temps d'extraction pour atteindre au bout de quatre heures une composition de 3.5%.

En revanche, la composition du  $\Delta$ -3-carène reste importante tout au long de l'extraction, elle oscille entre 14.7% et 20%, sa composition maximale est visible à trois heures de distillation.

Par ailleurs, la présence de camphre se manifeste au début par une composition de 27.4% au bout de deux heures et demie d'extraction et finit en fin d'opération avec une composition de 16.1%.

En outre, on notera la présence permanente d'un sesquiterpène dernier constituant élué, avec un temps de rétention de 16 minutes. Sa plus grande composition, soit 24.3% apparaît dans la première demi-heure de distillation pour osciller après entre 4.2% et 20% en fin de l'opération.



L'extraction n°2 effectuée par entrainement à la vapeur d'eau montre des différences notables dans la composition de son huile essentielle, comparée à celle de l'extraction n°1. En effet, la composition maximale (22.4%) en  $\alpha$ -pinène de l'huile apparaît à une heure de distillation, pour disparaître au bout d'une heure et demie d'extraction. L' $\alpha$ -pinène réapparaît de nouveau mais sa teneur ne représente plus en fin d'opération que 5.6%.

En revanche, la composition de l'huile en camphre est importante; le maximum atteint au bout de deux heures de distillation représente environ 40%. Quant au sesquiterpène, sa teneur augmente considérablement avec le temps d'extraction pour atteindre une valeur de quelques 77%.

On notera également la présence de borneol dont la teneur oscille entre 7 et 9% à deux heures de distillation, après quoi elle diminue jusqu'à 3.8% et disparaît en fin d'opération. Parmi les explications possibles de ces variations constatées dans la composition de l'huile nous pouvons proposer les deux suivantes.

Les contraintes dues à la manipulation, telles que faiblesse du débit de vapeur et de distillat (pannes électriques de la chaudière), ont fait que le régime de l'extraction n'a jamais pu être atteint convenablement.

La transformation catalytique des terpènes par hydratation en alcools tels que borneol ou cétones comme le camphre n'a pu être évitée, dans notre cas.

VI-3-EXTRACTION DE L'ESSENCE DE TEREBENTHINE PAR ENTRAINEMENT A  
-----  
LA VAPEUR D'EAU A PARTIR DE LA RESINE DE PIN D'ALEP.  
-----

Le gemmage est une opération qui consiste à récolter la gemme ou la résine qui circule dans les canaux du tronc d'arbre en faisant des incisions sous l'écorce d'environ 1 Cm de profondeur.

L'opération est faite de préférence l'été vu que l'élévation de la température favorise l'écoulement de la résine.

La gemme utilisée lors de ce travail a été récoltée en juillet 1990 dans le massif des Aurès, dans la plantation de pin d'Alep de BOUHAMAMA-Wilaya de KENCHELA.

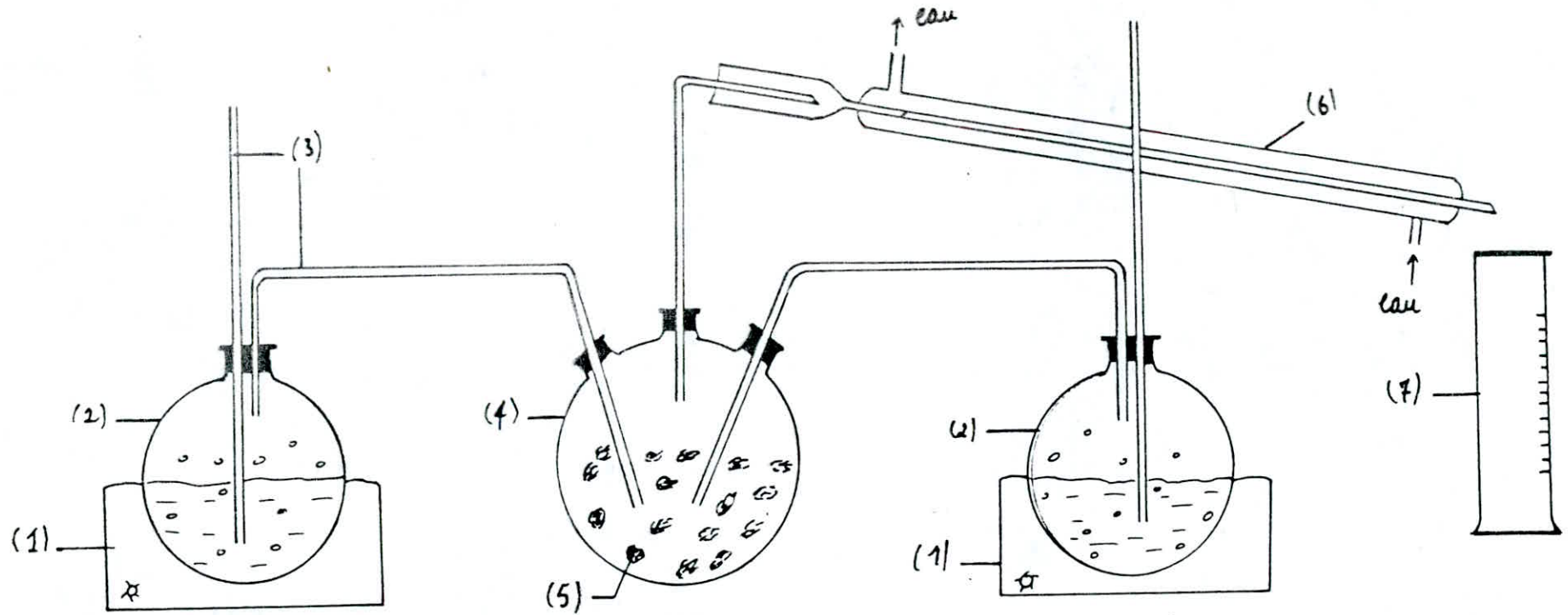
V-3-1-APPAREILLAGE  
-----

L'huile essentielle est obtenue par distillation à la vapeur d'eau, à l'échelle laboratoire. L'appareillage utilisé est représenté schématiquement sur la figure 7.

Il comprend:

- 1-Deux ballons de 1l avec bouchon à deux orifices.
- 2-Un ballon tricol de 1l avec bouchon à un orifice.
- 3-Deux tubulures de raccordement en U.
- 4-Deux chauffe-ballons.
- 5-Un réfrigérant.
- 6-Un récipient de recettes.

# DE PRODUCTION DE LA VAPEUR D'EAU



- 1- Chauffe ballon
- 2- Ballon de production de vapeur.
- 3- Tubulures en verre
- 4- Ballon tricol
- 5- Matière végétale
- 6- Refrigérant.
- 7- Collecteur de condensat.

figure 7

### VI-3-2-MODE OPERATOIRE

-----

Le mode opératoire comprend les étapes suivantes:

1-Brancher la chauffe des deux ballons remplis d'eau pour produire de la vapeur.

2-Inserer dans l'un des orifices du bouchon un tube de verre plongeant dans l'eau et servant à prévenir toute surpression due à la surchauffe.

A l'aide de la tubulure de raccordement en U on assurera le passage de la vapeur d'eau vers le mélange réactionnel.

3-Mettre la résine dans le ballon tricol.

4-Que fois l'eau portée à ébullition, les vapeurs arrivent par deux cols latéraux, rencontrent la gemme et entraîne ainsi l'huile essentielle à l'état de vapeur vers le col central.

5-Les vapeurs (huile+eau) se condensant dans le réfrigérant en fines gouttelettes sont recueillies dans le récipient de recettes.

6-L'huile essentielle (phase surnageante) est séparée de l'eau par décantation à l'aide d'éther diéthylique utilisé comme solvant.

### VI-3-3-CONDITIONS OPERATOIRES

-----

Les conditions opératoires choisies lors de nos extractions sont les suivantes:

-Masse de la résine	:50g
-Volume d'eau dans chaque ballon	:1l
-Temps de distillation	:4h



On notera qu'au bout de 3h30mn de distillation les gouttelettes d'eau condensées paraissent limpides, toutefois on a continué jusqu'à 4h la distillation.

VI-3-4-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ESSENCE EXTRAITE:

Le tableau VI-a. suivant résume les propriétés physico-chimiques de l'essence extraite lors des trois manipulations.

Tableau VI-a.: Propriétés physico-chimiques de l'essence de térébenthine de pin d'Alep à l'issue des trois extractions.

Propriétés	extraction n°	I			I			Valeurs Moyennes
		1	2	3	1	2	3	
d	20	0.8666	0.8641	0.8651	0.8652			
n <sub>D</sub>	20	1.4610	1.4666	1.4670	1.4648			
I.A		15.766	14.881	15.663	15.436			

On remarque la reproductibilité des propriétés physico-chimiques de l'essence de térébenthine extraite lors de nos trois extractions.

En effet, les valeurs d'indice de refraction et de densité sont proches voire égales à celles données par d'autres auteurs[ ]; elle sont aussi proches de celles de l'essence extraite à partir du bois de pin d'Alep. L'essence de térébenthine extraite montre un caractère acide vu que son indice d'acide est de l'ordre de 15.

Il y a lieu de signaler que l'essence de térébenthine extraite de la résine de pin d'Alep est incolore; son odeur rappelle celle du pinène.

Le tableau VI-b. suivant résume les masses ainsi que les rendements obtenus lors des trois extractions de l'essence de térébenthine.

Tableau VI-b.: Rendement en essence de térébenthine extraite par entraînement à la vapeur d'eau à partir de la résine.

Extraction n°	Masse de l'huile (g)	Rendement (%)
1	1.636	3.262
2	1.524	3.048
3	1.716	3.432
Valeurs Moyennes	1.625	3.247

VI-3-5-ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE EXTRAITE DE LA RESINE PAR  
 -----  
 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GASEUZE.  
 -----

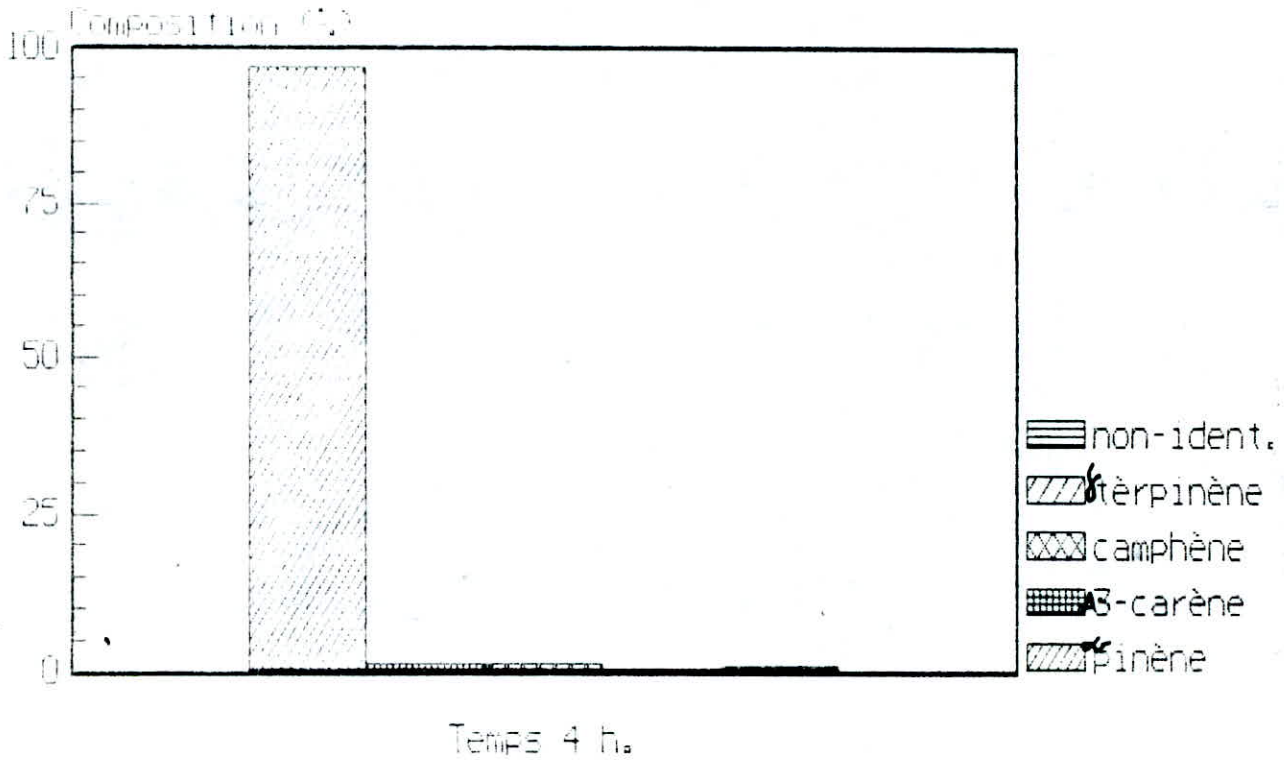
Les compositions de l'essence extraite lors des trois extractions sont données par le tableau VII ci-dessous.

Tableau (VII):Composition de l'essence de térébenthine extraite de la résine de pin d'Alep.

		Composition (%)				
		Extraction n°1	Extraction n°2	Extraction n°3		
Composants						
γ-Pinène		96.752	97.8	97.88		
Δ <sup>3</sup> -Carène		1.173	0.969	0.973		
Camphène		1.167	1.021	0.956		
Terpinène		0.091	-	0.091		
Non identifiés		0.817	0.21	0.1		

Etant donné la reproductibilité des résultats ,on représente les résultats de l'extraction N°2 par la figure 8 sous forme d'histogrammes.

COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE  
EXTRAITE A PARTIR DE LA RESINE DE PIN  
D'ALEP.



COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE  
EXTRAITE A PARTIR DE LA RESINE DE PIN  
D'ALEP.

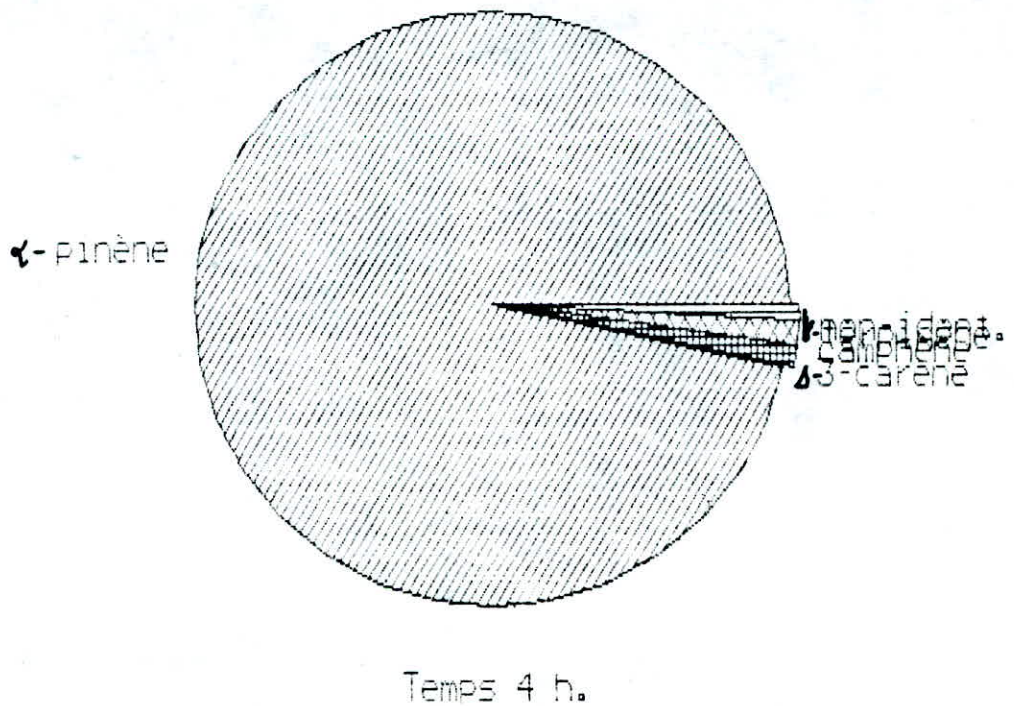


figure 8



-INTERPRETATION

A première vue, on peut dire que cette essence de térébenthine extraite par entraînement à la vapeur d'eau à partir de la résine de pin d'Alep est pure. En effet, l' $\alpha$ -Pinène est le composé majoritaire sa teneur est de l'ordre de 97%, on note la présence d'autres terpènes en quantités très petites tels que le  $\Delta$ -3-Carène, le Camphène et le  $\gamma$ -Terpinène.

Ces résultats sont plus que satisfaisants, vu que l'objectif de l'étude est de connaître la partie végétale qui donnerait le plus de monoterpènes et plus particulièrement  $\alpha$ -Pinène.

VI-4-EXTRACTION DE LA CONCRETE DE BOIS MORT DE PIN D'ALEP  
-----  
PAR SOLVANT VOLATIL:ETHER DE PETROLE;PUIS DE SON HUILE  
-----  
ESSENTIELLE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU  
-----

VI-4-1-EXTRACTION DE LA CONCRETE PAR SOLVANT.  
-----

VI-4-1-1-APPAREILLAGE:  
-----

L'objectif fixé étant la détermination de la qualité de l'huile extraite,il serait intéressant de travailler en continu,afin d'extraire une plus grande quantité,qui nous permettra de faire tous les essais d'analyse.

En effet,on a utilisé un extracteur de laboratoire du type "SOXHLET",qui permet de travailler en continu.

L'appareillage d'extraction représenté schématiquement sur la figure 9 est composé :

- d'un Soxhlet de 1000ml
- d'un ballon de 1000ml
- d'un réfrigérant

et d'un chauffe ballon.

VI-4-1-2-MODE OPERATOIRE  
-----

Les étapes suivies lors de la manipulation sont résumées comme suit:

- 1-Peser la quantité de bois nécessaire.
- 2-Mettre les copeaux de bois dans le récipient du SOXHLET.
- 3-Remplir le ballon avec le solvant choisi(éther de pétrole:coupe:40-65°C)

4-Préparer, et assembler le montage.

5-Mettre en marche le chauffe ballon.

6-Le solvant est porté à ébullition.

7-Les vapeurs de solvant se condensent dans le réfrigérant.

8-Les goutellettes de solvant s'écoulent dans le récipient du SOXHLET, et entre en contact avec le bois finement divisé.

9-Quand le solvant condensé atteint son plus haut niveau, il retourne par un trop-plein ou par siphonnage dans le ballon, et le cycle évaporation-condensation se poursuit jusqu'à épuisement total de la matière.

10-L'extract avec le solvant est recueilli dans le ballon.

#### VI-4-1-3-CHOIX DU SOLVANT.

Le choix approprié d'un solvant doit tenir compte des caractéristiques suivantes:

- Un grand pouvoir solvant.
- Une grande volatilité.
- Une grande disponibilité sur le marché intérieur.
- Un coût relativement bas.

C'est pourquoi parmi les solvants couramment utilisés (hexane, benzène, toluène, éther de pétrole...)

nous avons choisi pour nos travaux le solvant disponible qu'est la fraction 40-65°C d'éther de pétrole.

Les conditions opératoires ainsi choisies sont les suivantes:

- Ether de pétrole:coupe 40-65°C
- Masse des copeaux de bois:100g
- Temps d'extraction:20h

7 La récupération de l'extrait a été effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif "Buchi" à pression constante afin d'éliminer entièrement le solvant. On a obtenu ainsi une concrète de couleur rougeâtre contenant des traces de solvant, de la résine, des cires et de l'huile essentielle.

#### VI-4-2-ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE LA CONCRETE.

---

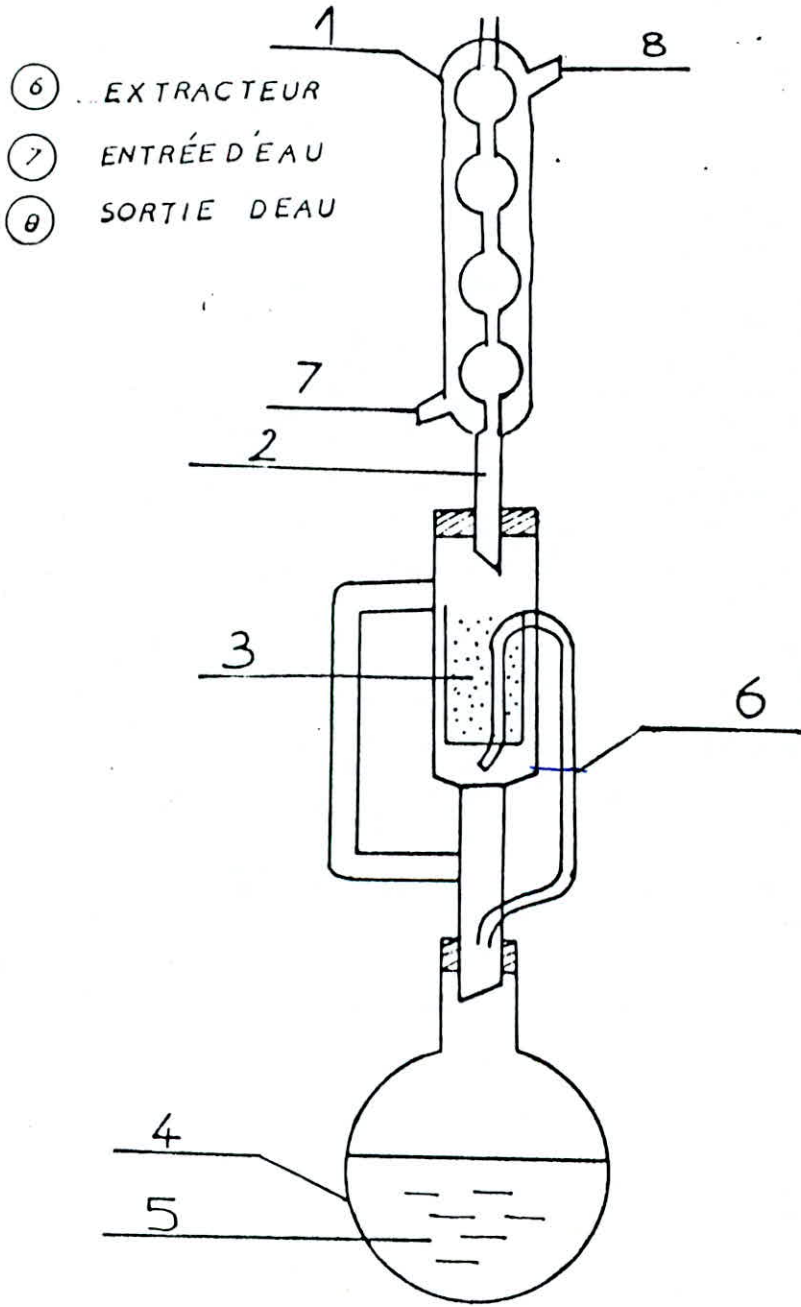
Notre travail intéressant l'huile essentielle du bois mort de pin d'Alep, nous avons juger utile de déterminer le taux de composés entraînés par la vapeur d'eau de la concrète récupérée.

Pour la réalisation de cette opération nous avons utilisé le montage représenté sur la figure 10.

La mesure du taux de composés entraînés à la vapeur d'eau dans un extrait, consiste à peser une quantité d'extrait, la verser dans le tube (6) du ballon (3), qui est rempli, au tiers de son volume d'eau. A l'aide du chauffe ballon (2), l'eau est portée à ébullition, les vapeurs produites entrent par le tube (7) et entraînent les composés vers le réfrigérant par le tube de jonction (8) pour y être condensés à la fin de l'opération, nous récupérons dans l'érlen de recette un mélange hétérogène, lequel subira une extraction liquide-liquide utilisant l'éther diéthylique comme solvant. Pour déterminer le taux de composés entraînés, nous avons choisi: Une masse de concrète de 7.4g et un temps de 2 heures les fractions entraînés par la vapeur d'eau sont récupérées chaque demi-heure et analysées après avoir subi à leur tour une extraction à l'éther diéthylique.



- ① REFRIGÉRANT
- ② SOLVANT
- ③ CHARGE VEGETALE
- ④ BALLON
- ⑤ SOLUTION RICHE EN HUILES



- ⑥ EXTRACTEUR
- ⑦ ENTRÉE D'EAU
- ⑧ SORTIE DEAU

Extracteur Soxhlet

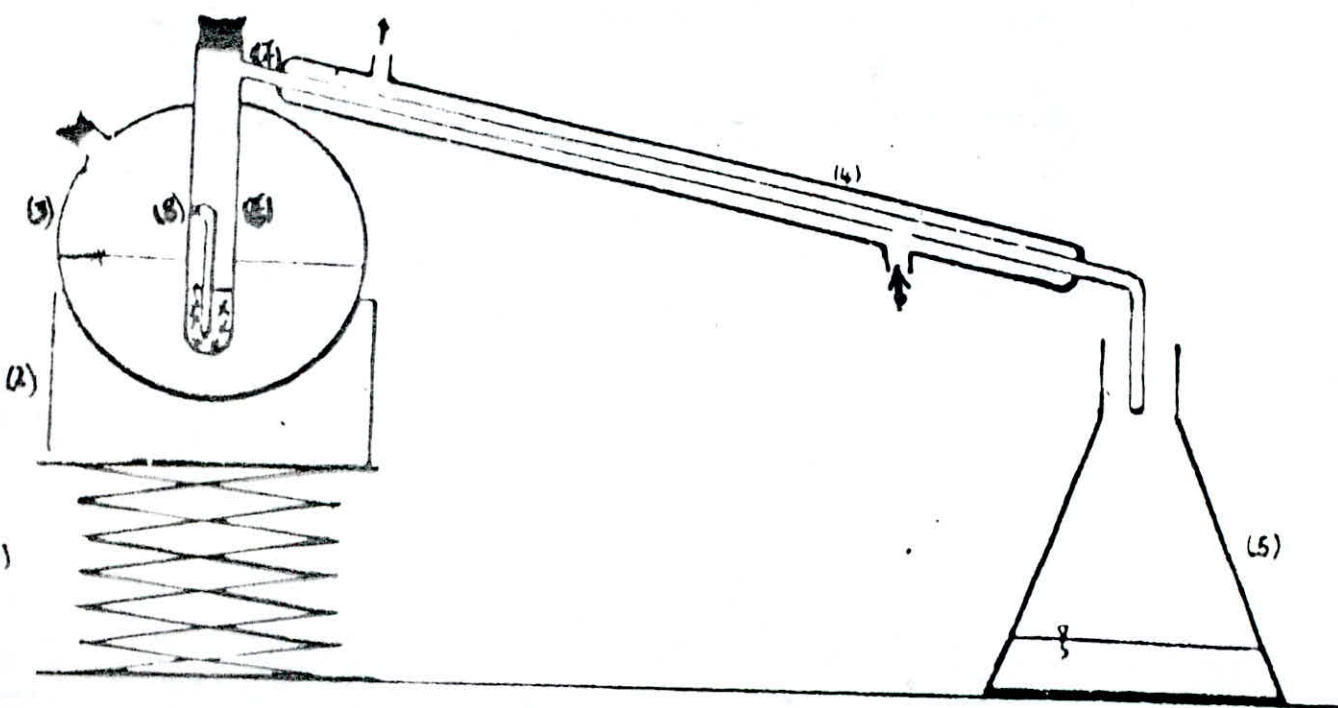


Figure 10 APPAREILLAGE POUR LA DETERMINATION DU  
TAUX DE COMPOSES ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU

- (1) Elevateur
- (2) Chauffe ballon
- (3) Ballon d'entraînement
- (4) Réfrigérant
- (5) Erlen de recette
- (6) Tube contenant l'échantillon
- (7) Tube de jonction
- (8) Entrée des vapeurs

VI-4-2-1-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE  
 EXTRAITE DE LA CONCRETE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR  
 D'EAU.

Les propriétés physico-chimiques des échantillons récupérés chaque demi-heure, lors de l'entraînement à la vapeur de la concrète de bois mort de pin d'Alep sont résumées dans le tableau (VIII) ci-après:

Tableau (VIII): Propriétés physico-chimiques des échantillons d'huile essentielle de concrète de bois mort de pin d'Alep.

Propriétés	Temps (h)	Temps (h)			
		0.5	1	1.5	2
d	20				
	4	0.8651	0.8642	0.8621	0.8581
n <sub>D</sub>	20				
	0	1.4670	1.4661	1.4633	1.4654
A					
	1.4	12.87	11.61	113.49	113.69
Couleur		Incolore	Jaunâtre	Marron	Rouge

A la fin de l'entraînement, il reste un résidu solide de couleur jaunâtre, pesant 5.8g

Ainsi le rendement en huile essentielle est de 21.6% par rapport à la concrète et est de 1.6% par rapport à la masse de bois utilisée .

VI-4-2-1-ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE OBTENUE PAR  
ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE LA CONCRETE.

Afin de connaître la composition de l'huile essentielle extraite à partir de la concrète de bois mort de pin d'Alep et la teneur en chacun de ses constituants celle-ci a été soumise à l'analyse par CPG dans les mêmes conditions opératoires précitées; les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IX suivant:

Tableau (IX): composition de l'huile essentielle extraite de la concrète du bois mort de pin d'Alep par entraînement à la vapeur.

Composés	Temps (h)			
	0.5	1	1.5	2
α-Pinène	150.752	4.013	1.121	-
Camphène	1.247		-	
Δ-3-Carène	112.721	4.014	0.958	0.349
γ-Terpinène	4.214	2.271	-	-
Bornéol	3.99	11.939	4.958	-
Camphre	118.309	162.535	165.907	187.978
Terpinéol	-	-	-	-
Sésquiterpène C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ; Ir=16.021	1.157	2.030	-	-
Non identifiées	7.610	3.196	27.055	11.673



### INTERPRETATION

---

Ce procédé montre que la composition en terpènes et particulièrement celle du pinène diminue considérablement avec le temps d'entraînement .

En effet, la teneur en pinène constituant majoritaire dans la première demi-heure d'extraction, diminue de 50% à 1% après une heure et demie d'entraînement. Il en est de même pour le  $\Delta$ -3-carène, le camphène et le  $\gamma$ -terpinène.

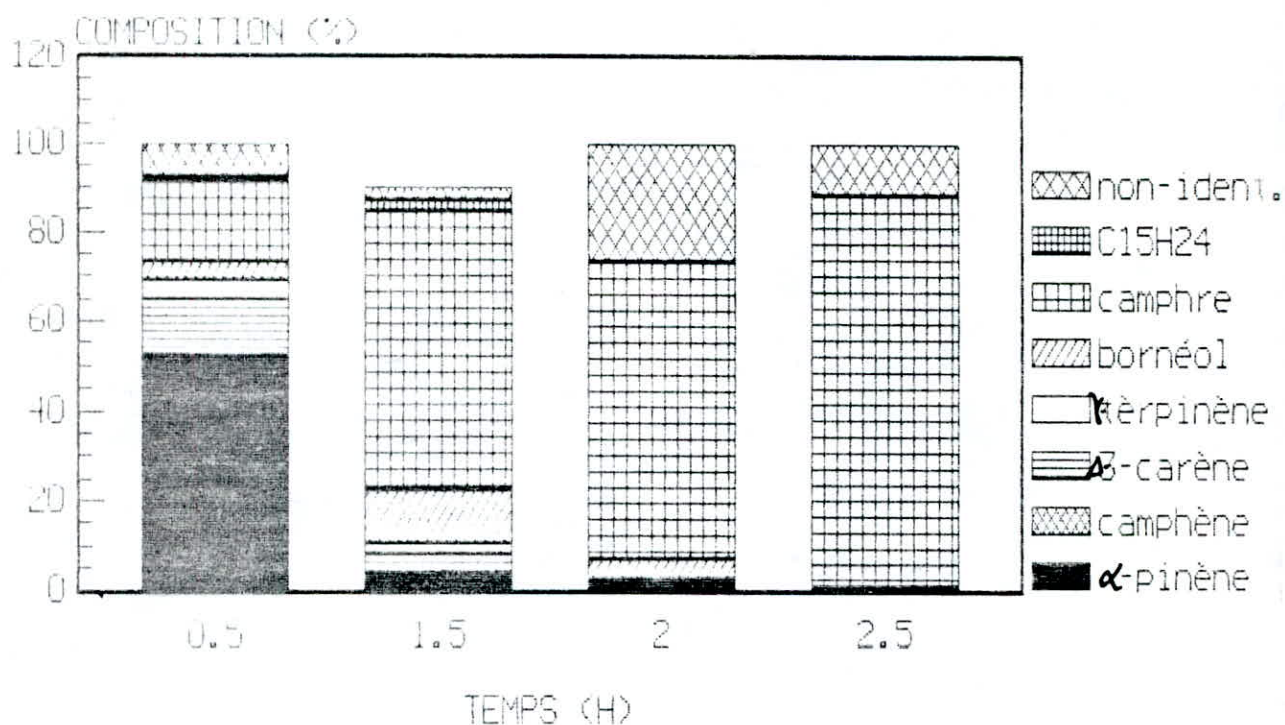
En revanche, la teneur en camphre augmente de façon spectaculaire de 18 à 88% en fin d'extraction. Ceci est dû à une oxydation.

On notera la présence de bornéol qui atteint sa teneur maximale d'environ 12% au bout d'une heure d'entraînement et disparaît une demi-heure plus tard et également la présence de quelque 2%, à une heure d'entraînement, du sesquiterpène  $C_{15}H_{24}$  élué à 16,2 minutes.

En résumé ce procédé permet d'extraire une huile essentielle de bois de pin à teneur élevée en terpènes lors de la première demi-heure d'entraînement.

La figure n°13 montre la composition de l'huile en fonction du temps d'entraînement présentée sous forme d'histogramme.

COMPOSITION DES ECHANTILLONS D'HUILE  
ESSENTIELLE EXTRAITE DE LA CONCRETE  
DU BOIS MORT DE PIN D'ALEP PAR  
ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU



COMPOSITION DES ECHANTILLONS D'HUILE  
ESSENTIELLE EXTRAITE DE LA CONCRETE  
DU BOIS MORT DE PIN D'ALEP A t=0.5 h.  
PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.

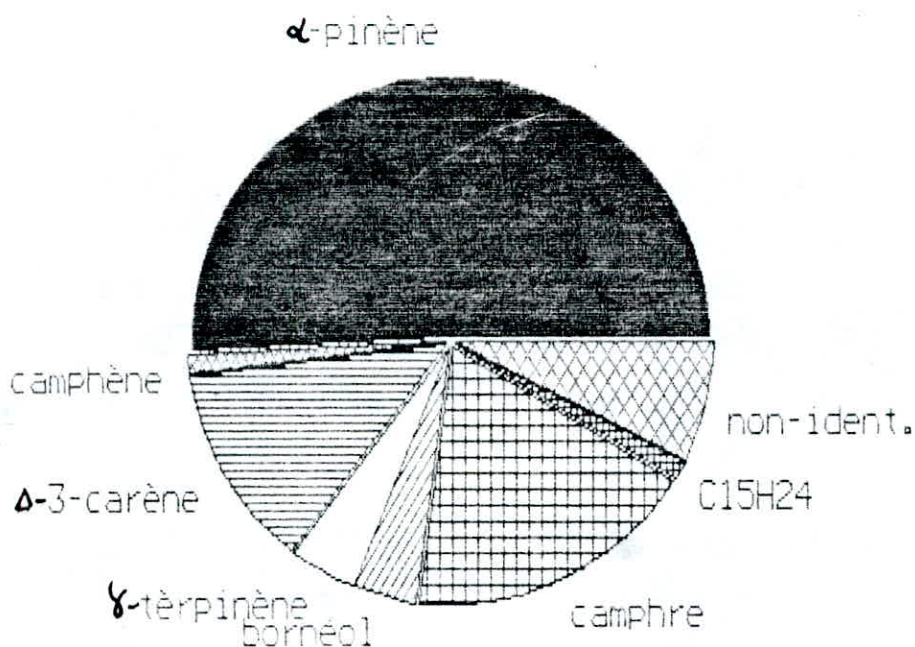


Figure 11

## **CHAPITRE VII**

**-CONCLUSION-**

## VII-CONCLUSION.

D'après les expériences menées lors de nos travaux et les résultats obtenus, nous avons pu vérifier que l'huile essentielle de pin d'Alep peut-être extraite par entraînement à la vapeur d'eau de deux manières différentes. L'huile extraite directement à partir du bois mort et dite de térébenthine a été comparée à celle séparée de la colophane à partir de l'oléorésine de pin d'Alep.

Aussi, avons-nous jugé nécessaire de connaître la composition de l'huile essentielle de pin d'Alep extraite des différentes parties végétales de l'arbre, avant de nous intéresser aux rendements d'extraction. C'est la raison pour laquelle, lors de nos travaux, nous avons évalué tout d'abord les propriétés physico-chimiques de l'huile de pin d'Alep; celle-ci se sont avérées voisines des valeurs citées par d'autres auteurs.

Quant à la composition chimique de l'essence de pin d'Alep, celle-ci varie d'une fraction à l'autre en fonction du temps et du mode d'extraction. Cependant, il s'agissait pour nous d'évaluer la partie du végétal à traiter et le mode d'extraction adéquats qui nous permettraient d'extraire le plus de terpènes et plus particulièrement l' $\alpha$ -pinène. L'entraînement à la vapeur d'eau des copeaux de bois mort de pin d'Alep, effectué dans des conditions opératoires précises, a donné une essence ayant une composition en  $\alpha$ -pinène de l'ordre de 44%.



Parallèlement, l'extraction à l'éther de pétrole (40°-65°) a donné une concrète à laquelle nous avons fait subir un entraînement à la vapeur d'eau; cette dernière s'est avérée essentiellement composée de monoterpènes où l' $\alpha$ -pinène apparaît avec une teneur d'environ 50%.

En revanche, la distillation par entraînement à la vapeur d'eau de la gemme ou oléorésine de pin d'Alep a donné une essence de térébenthine composée uniquement d' $\alpha$ -pinène, soit près de 97%.

Des travaux antérieurs menés sur les aiguilles de pin d'Alep, ont montré que les terpènes cèdent leur place aux alcools et plus particulièrement au bornéol.

Ainsi, nous pensons que le mode d'extraction le plus rentable est l'entraînement à la vapeur d'eau, vu son efficacité et ses avantages.

En ce qui concerne la première, il serait intéressant de valoriser les souches de bois et les troncs de bois mort de pin d'Alep dans les pinèdes, ou encore de pratiquer le gemmage à vie à la base des arbres, à une échelle industrielle pour récolter le baume résineux ou gemme dès l'apparition de la sève printanière.

Cette dernière oléorésine reste la plus rentable à notre sens, vu sa richesse en monoterpènes et plus particulièrement en  $\alpha$ -pinène, source de nombreux produits extrêmement importants dans les industries pharmaceutique, cosmétique et alimentaire.

Enfin il serait impératif de s'intéresser à l'aspect  
quantitatif de l'extraction d'huile essentielle de pin  
d'Alep, pour avoir le meilleur rendement en essence possible.

---

BIBLIOGRAPHIE.

- 1-B.KADIK .Contribution à l'étude analytique du pin  
d'Alep (Pinus Halepensis Mill) en Algerie.  
  
Université de droit d'économie et des sciences  
D'AIX MARSEILLE  
(Thèse de Doctorat) 1983
- 2-R.ROL . Flore des arbres;arbustes et arbrissaux.  
La maison rustique VOL.1 1975
- 3-C.TESTU. Coniques de nos jardins 1970  
La maison rustique.
- 4-J.BEAUVERIE. Le Bois . Paris-Gauthier-villard 1952  
Tome I
- 5-G.DJEGHERI. Contribution à l'étude des huiles  
essentielle du geranium et Cyprès d'Algerie  
P.F.E. I.N.A. 1979
- 6-H.MEDDOUR. Contribution à l'étude de la croissance de  
Pinus Halepensis Mill, en relation avec les  
groupements végétaux dans la foret de Bainem.  
P.F.E I.N.A 1983
- 7-A.RERIHA ET K.BECHAALAL.  
Communication :reflexions  
préliminaires sur le barrage vert.  
Dept. Forésterie I.N.A 1982
- 8-GILDMEISTER Les huiles essentielles. Paris,J.B.Baillière et  
fils  
Tome 2 1914
- 9-G.DIOURTE. Extraction de l'huile essentielle du bois de  
cèdre de l'Atlas par entrainement à la vapeur  
d'eau.  
P.F.E. E.N.P. 1986

- 10-S.CRAM,G.S.HAMMOND  
Chimie organique GAUTHIER-VILLARS  
PARIS . 1968
- 11-JOHN.D.ROBERTS,C.MARJORIE.  
Chimie organique moderne;  
CASERO INTER EDITION
- 12-J.P.DURVELLE. Fabrication des essences et des  
parfums . Librairie Centrale des  
Sciences.  
GIRARDOT et CIE  
1930
- 13-JOHN.M.DEREER.  
Division chimie organique  
Société SCM Jacksonville Floride.  
1986
- 14-E.GUENTHER.  
Robert.e.Krieger.publishing.Company.MAZABAZ  
Vol.VI  
Origine Ed. 1952 reprint 1976-82
- 15-J.H.HOFFMANN. Les huiles essentielles. PARIS  
Tome 1 J.B.BAILLIERE ET FILS.  
1914
- 16-H.TATU. L'industrie moderne des parfums.  
J.B.BAILLIERE ET FILS 1932
- 17-C.BOUTEREDIRET.  
L'huile essentielle d'ARTEMESIA  
HERBA-ALBA-ASSO D'ALGERIE.  
Approche des conditions optimales de  
son extraction par entrainement à la  
vapeur d'eau,contribution à son étude  
analytique.  
(Thèse de Magister) E.N.P. JUIN 90
- 18-J.GARNERO. Problèmes rencontrés au cours de l'étude  
des huiles essentielles. RIV.EPPOS  
328-325 1976
- 20-Y.BUUMGHAR. Techniques d'extraction appliquées aux  
espèces forestières,le cèdre de  
Djurdjura,contribution à l'étude  
analytique de l'huile essentielle extraite  
(Thèse de Magister) E.N.P. Mars 1989



-21-R.GELU

Les techniques d'extraction par fluide  
supercritique appliquées à l'industrie aromatique.  
Industrie alimentaire et agricole Sept 1989

-22-L.PEYRON .

Le CO<sub>2</sub> liquide et supercritique solvant  
d'extraction des produits naturels.  
Parfums, cosmétiques, arômes N°55 Fevrier-Mars  
84

-23-WILHEM.U.EISEBACH.

Supercritical CO<sub>2</sub> as an extraction agent  
Nato.As.ser, Vol.202. (371-388) 1987

-24-N.BEDDER .Conception et réalisation d'une génératrice  
de vapeur pour l'extraction des huiles

essentiels par entraînement à la vapeur d'eau  
P.F.E. E.N.P. 1990

-25-S.AMORRANE .Extraction d'huile essentielle par

entraînement à la vapeur d'eau des aiguilles  
de pin d'Alep, contribution à son étude  
analytique

P.F.E. E.N.P. 1990

---

# ANNEXES

I-ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES

Dans le but d'évaluer la qualité et la composition de l'essence extraite, il y a lieu d'analyser l'huile extraite, en mesurant ses propriétés physico-chimiques. aussi, dans ce qui suit, nous rappellerons les définitions de chacune d'entre elles.

I-1-PROPRIETES PHYSIQUES.

I-1-1-Densité:

C'est le rapport d'un certain volume d'échantillon à température  $t$ , au poids du même volume d'eau à la température standard le choix de l'état standard  $4^{\circ}\text{C}$  permet l'identifications des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique.

I-1-2-POUVOIR ROTATOIRE:  $[\alpha]_D^t$

Le pouvoir rotatoire permet de distinguer deux enantiomères en mesurant leur pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]$  qui est l'angle  $\theta$  dont tourne le plan de polarisation, cet angle  $\theta$  donne une mesure de l'activité optique.  $t = 100 * \theta$

-----  
 $l * c$

L'appareil utilisé est un polarimètre,  $[\alpha]$  est aussi appelé pouvoir rotatoire.

La radiation lumineuse utilisée est celle émise par une lampe à vapeur de sodium de longueur d'onde de  $589.3 \pm 0.3 \text{ nm}$ , correspondant aux raies D du Na lorsque celle-ci traverse une épaisseur de  $100 \text{ mm}$  d'une solution d'huile essentielle dans un solvant dont le pouvoir rotatoire est nul (éthanol à 95% ou  $\text{CCl}_4$ ) et dans des conditions déterminées de température.

I-3-INDICE DE REFRACTION n  
-----D

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. La longueur d'onde utilisée est de 589.3+0.3nm correspond aux raies D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> du spectre du sodium.

I-1-4-POINT DE CONGELATION  
-----

C'est le degré le plus élevé auquel le thermomètre se fixe pendant quelque temps, à la suite de son ascension rapide provoquée par le dégagement de chaleur provenant de la prise en masse de la substance.

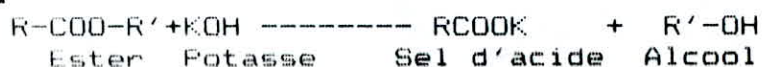
I-2-PROPRIETES CHIMIQUES  
-----

I-2-1-INDICE D'ACIDE: I.A.  
-----

L'indice d'acide d'une huile essentielle est défini comme étant le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans un gramme d'huile.

I-2-2-INDICE D'ESTER: I.E.  
-----

C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour effectuer la saponification totale des esters sels contenus dans un gramme d'huile essentielle; la réaction de saponification s'écrit:





I-2-3-SOLUBILITE DANS L'ALCOOL.

---

On donnera deux définitions.

1- Une huile essentielle est dite miscible à  $V$  volumes et plus d'éthanol de titre alcoométrique donné, à la température de  $20^{\circ}\text{C}$ , lorsque le mélange d'un volume d'huile essentielle considérée avec  $V$  volumes de cet éthanol de même titre est limpide jusqu'à un total de  $20$  volumes.

2- Une huile essentielle est dite miscible à  $V$  volumes d'éthanol de titre alcoométrique déterminé à la température de  $20^{\circ}\text{C}$  et se troublant par dilution à  $V'$  volumes, lorsque le mélange d'un volume d'huile essentielle considérée avec  $V$  volumes de cet éthanol est limpide, puis devient trouble après addition de  $(V'-V)$  volumes d'éthanol de même titre et demeure trouble si l'on continue l'addition d'éthanol jusqu'à un total de  $20$  volumes.

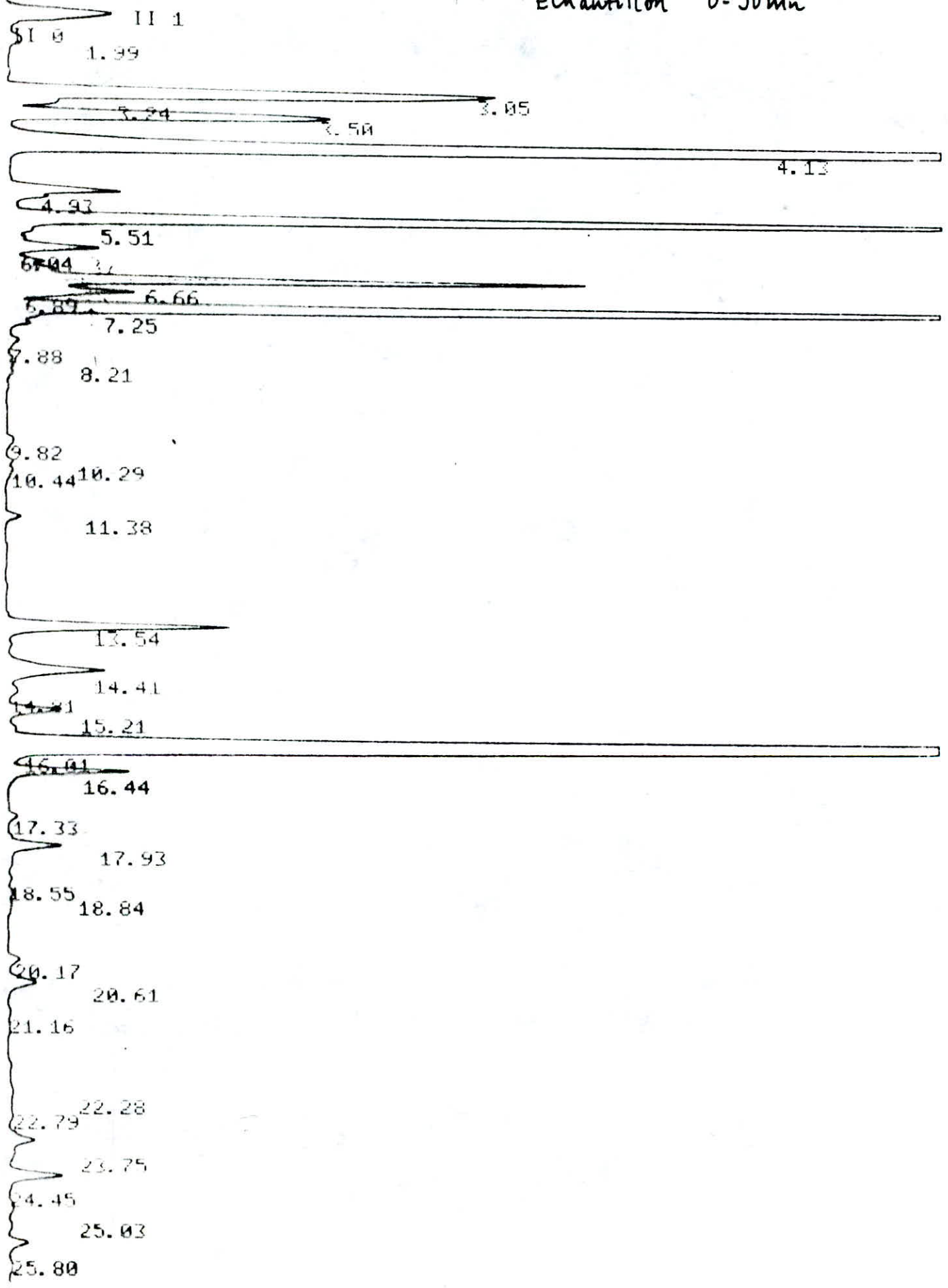
CHROMATOGRAMMES DES ECHANTILLONS D'HUILE ESSENTIELLE  
EXTRAITE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR  
DES COPEAUX DE BOIS MORT DE PIN D'ALEP.  
ECHELLE SEMI-PILOTE.

EXTRACTION N°1.

NO DATA, CHANNEL A

CHANNEL A INJECT 23/04/91 13:01:50

Échantillon 0-30mn



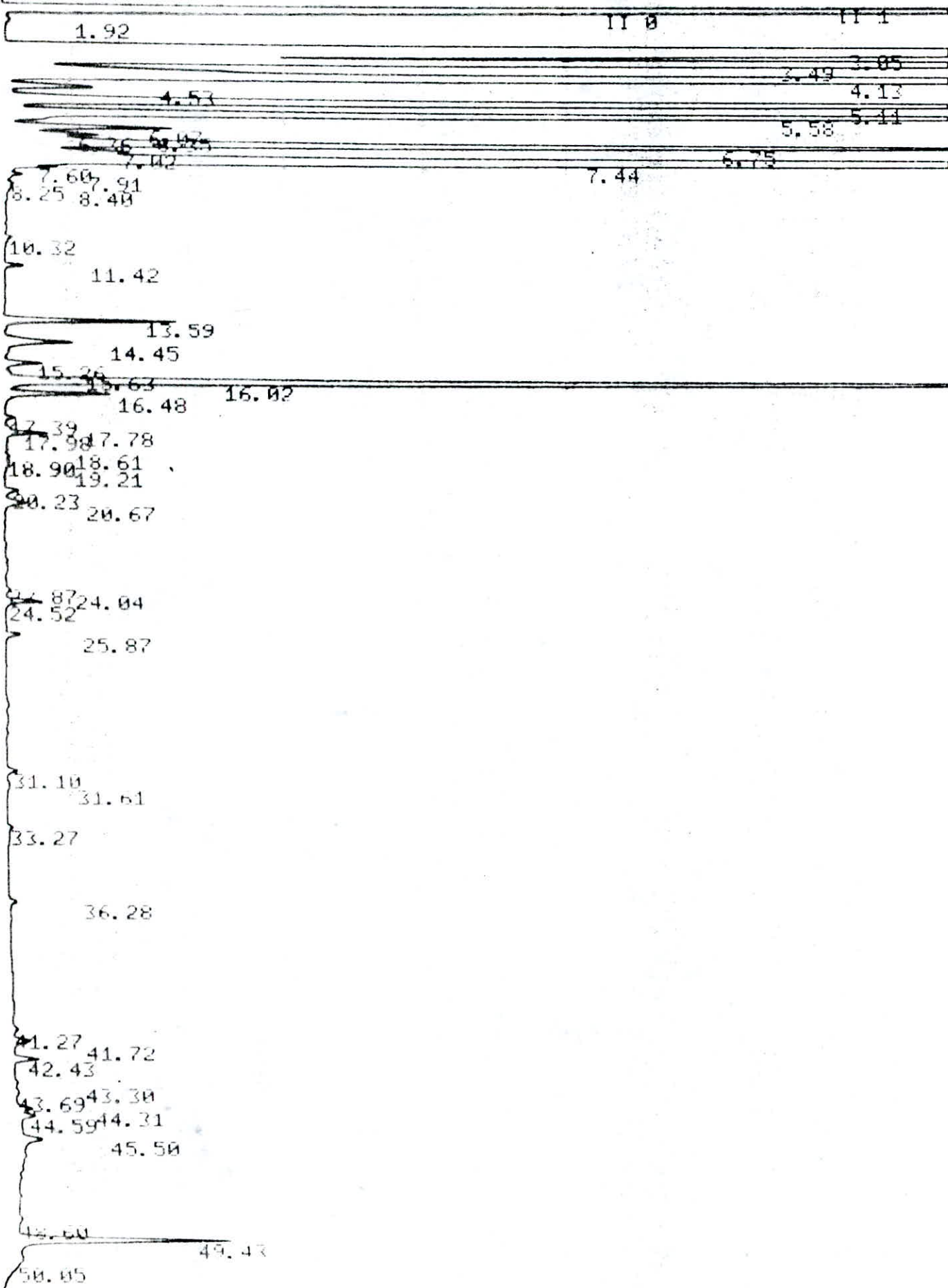
16.

1034	1033	1031	1039	1047	1019	1004	1007	1000	1000	1000	1000
1000	964	962	959	967	974	978	978	983	988	988	1001

CHANNEL A INJECT

17:04:21

Echantillon 30-90 mm



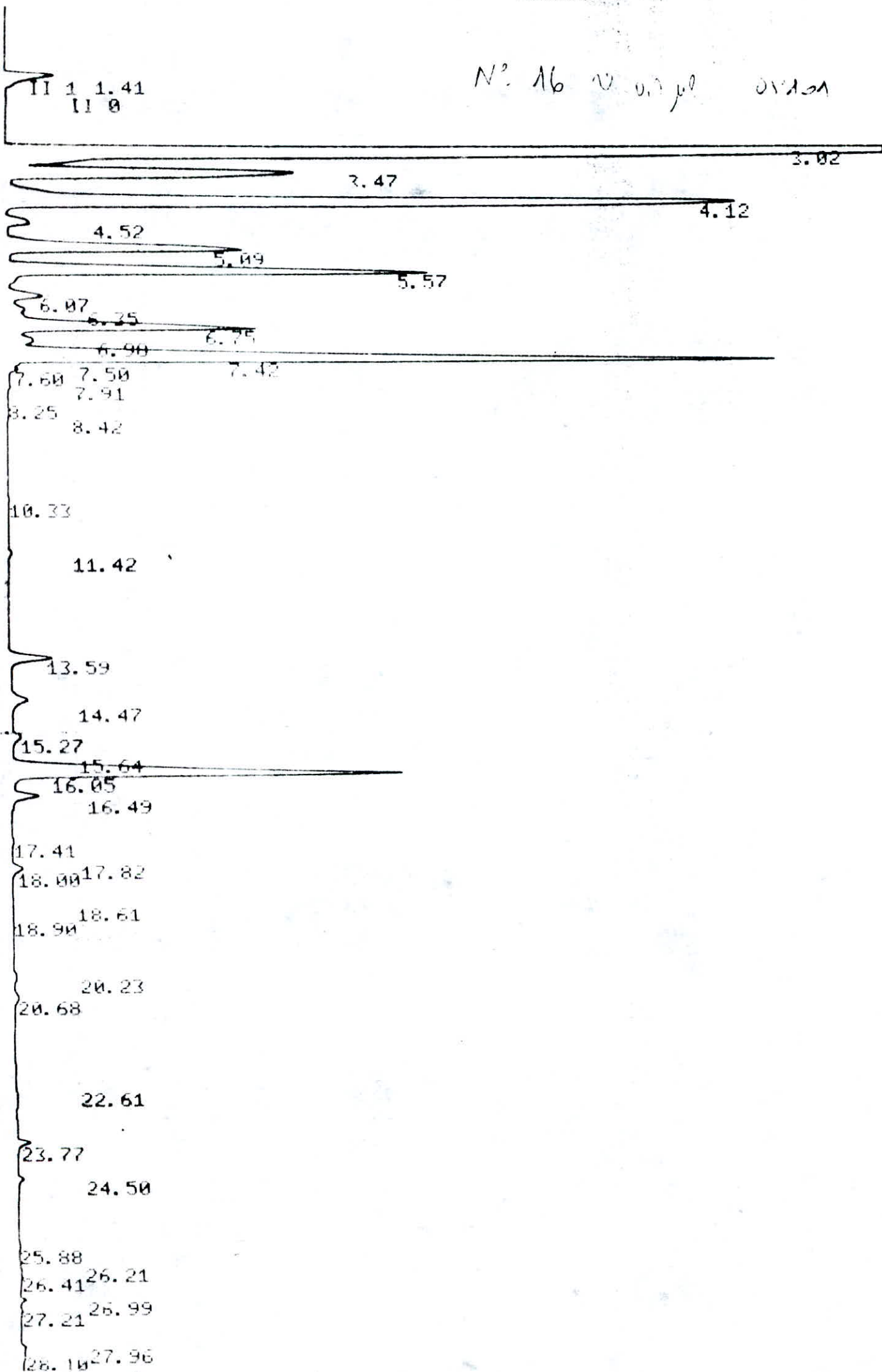


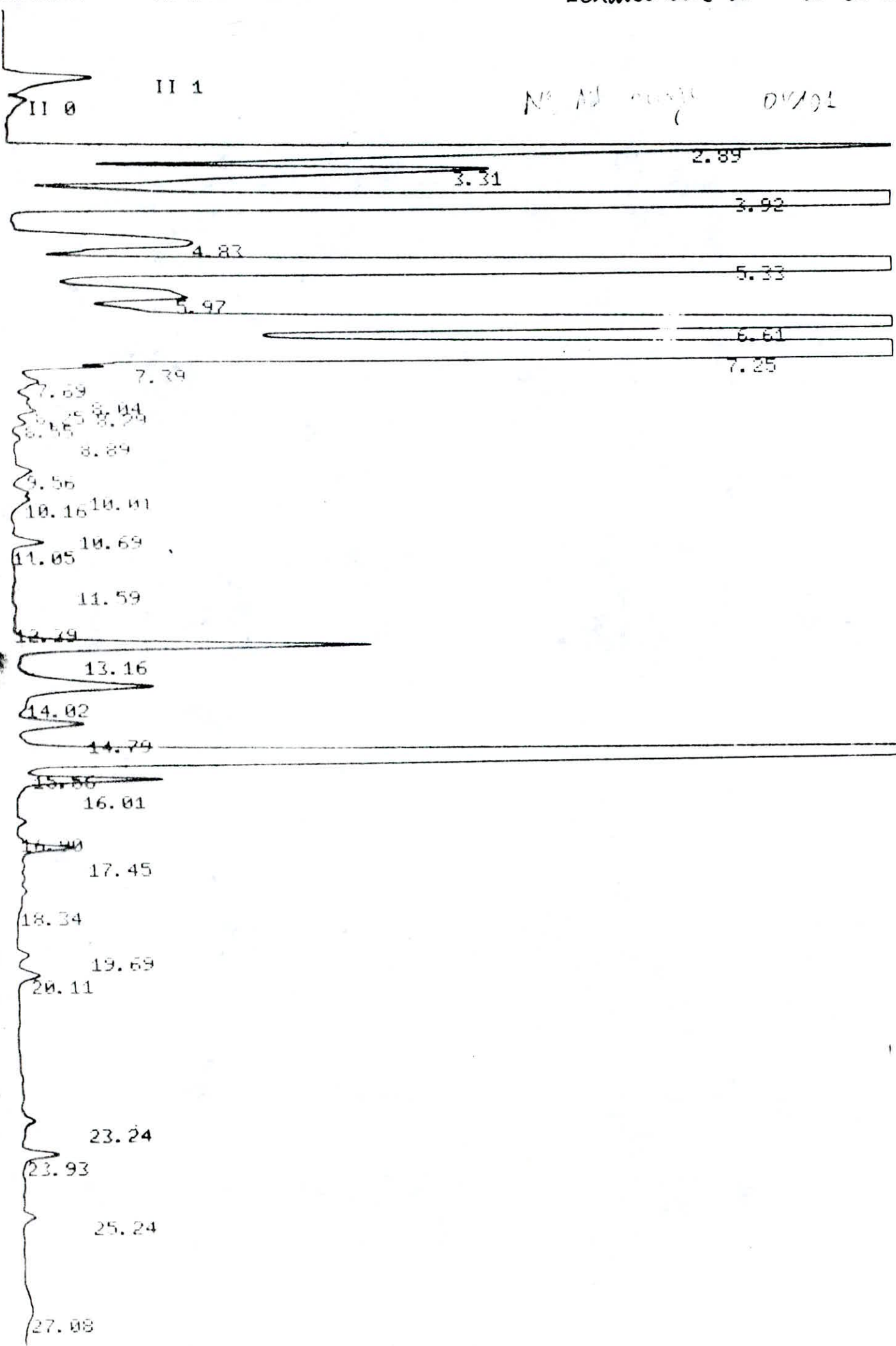
CHANNEL A

INJECT 23/04/91 17:30:39

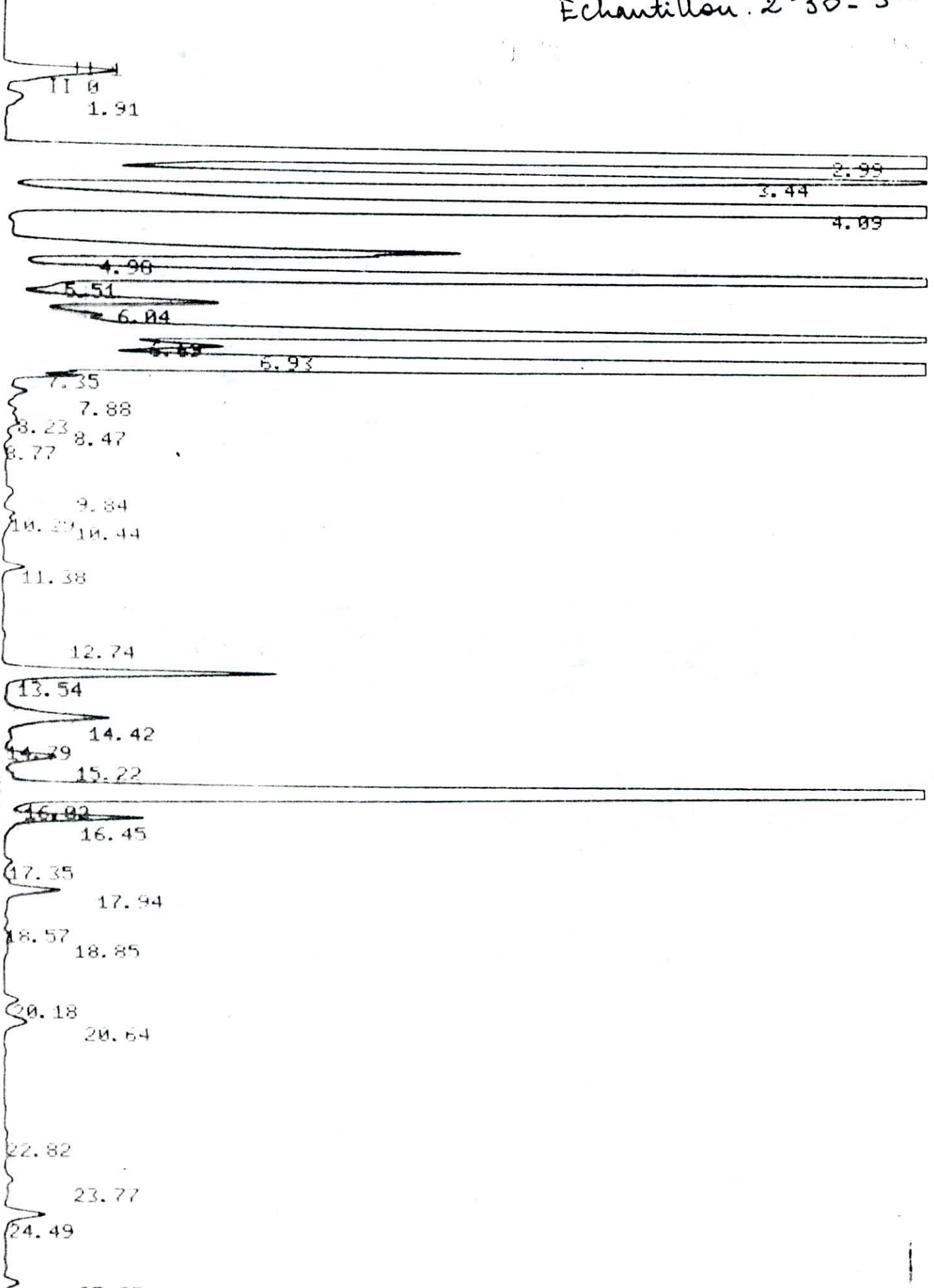
Echantillon. 90-120 mn.

N° 16 v. 0.7 µl 01/10/91





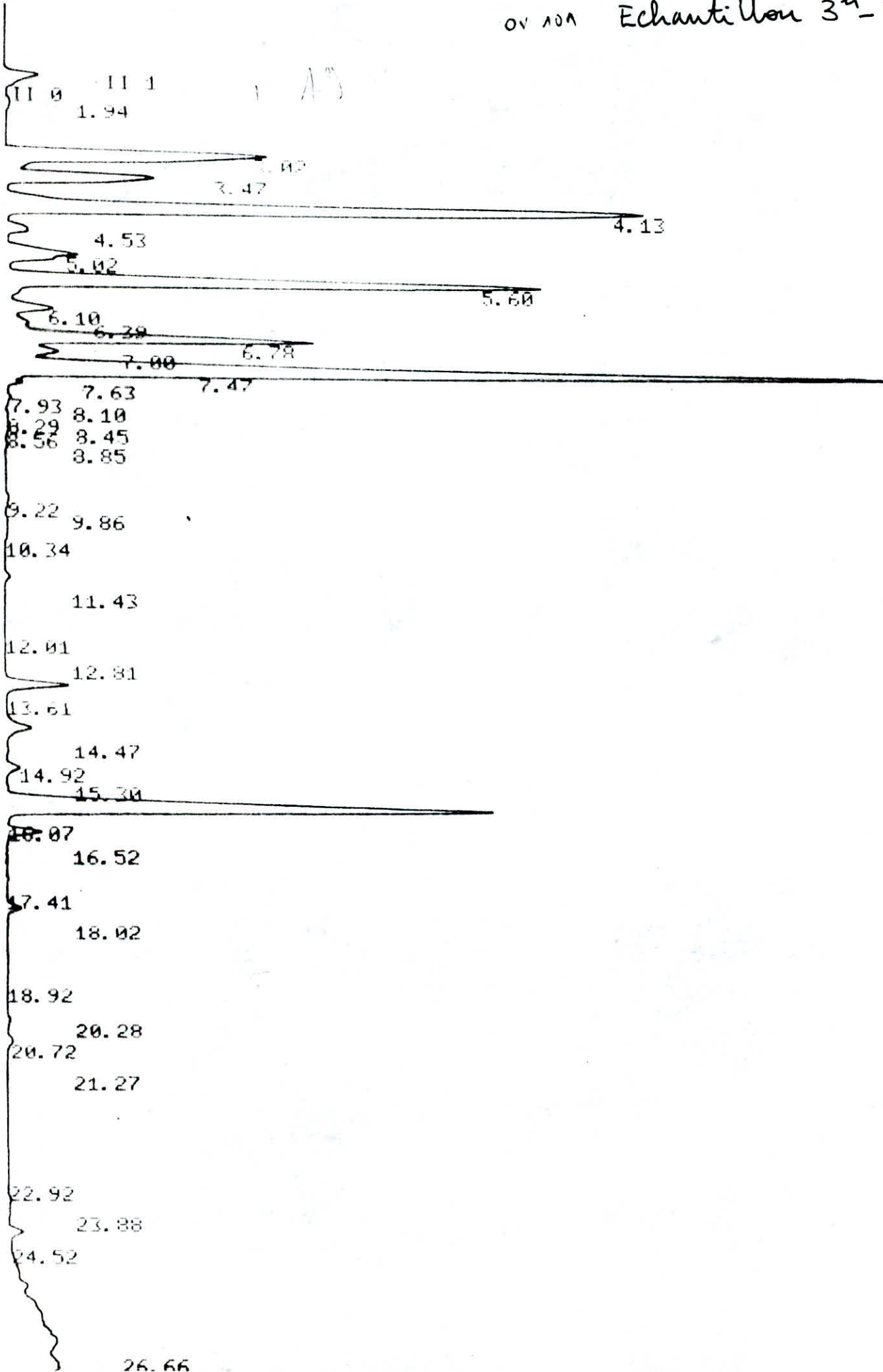
Echantillon 2<sup>h</sup>30-3<sup>h</sup>



54.

1005 1005 1004 1002 1002 1003 1004 1005 1010 1012 1001 999  
999 1000 1000 1001 1000  
CHANNEL A INJECT 23/04/91 19:05:58

OV 10A Echantillon 3<sup>h</sup> - 3<sup>h</sup>30mn





1120  
Echantillon 3<sup>h</sup>30 - 4<sup>h</sup>

1.95	1.40
2.49	3.03
	4.14
5.03	5.64
6.10	
7.06	6.82
	7.46
8.07	
8.58	8.95
9.33	
10.51	10.03
	10.66
11.61	
	12.17
	13.80
14.69	
	15.49
16.29	16.74
17.67	18.23
19.17	
20.97	20.55
	21.54
22.68	
	23.17
24.17	
	24.87
25.47	
	26.20
26.57	27.08
28.92	
	31.46
33.64	
	36.63
37.29	
38.61	38.17
	39.53
41.67	42.15
42.85	
	43.77
44.77	45.01
45.48	45.92
46.51	46.85
47.41	
	48.17
48.79	
	49.86

CHROMATOGRAMMES DES ECHANTILLONS D'HUILE ESSENTIELLE  
EXTRAITE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR  
DES COUREAUX DE BOIS MORT DE PIN D'ALEP.  
ECHELLE SEMI-PILOTE.

EXTRACTION N°2.

---

Echantillon 0-30 mn.

N<sup>o</sup> 21

1.95 1.44

~~2.49 3.42~~

~~4.13 4.58~~

~~5.09~~

~~5.90 6.21~~ 5.68

~~6.87~~

~~7.53 7.74~~ 7.50

~~8.51 8.72~~

~~9.29~~

~~10.53 10.69~~

~~11.64~~

~~12.00~~ 12.20

~~13.83~~

~~14.73~~

~~15.11~~

~~16.33~~

16.77 16.33

18.28 17.67

19.21

20.60 21.00

21.59

22.69

23.11

24.21

24.90

25.50

26.23

26.63

27.11

28.36

28.93

30.95

31.46

31.97

33.66

36.66

36.20

37.30

39.97

41.70

42.13

42.87

43.80

45.05

45.94

46.87

46.55

47.40

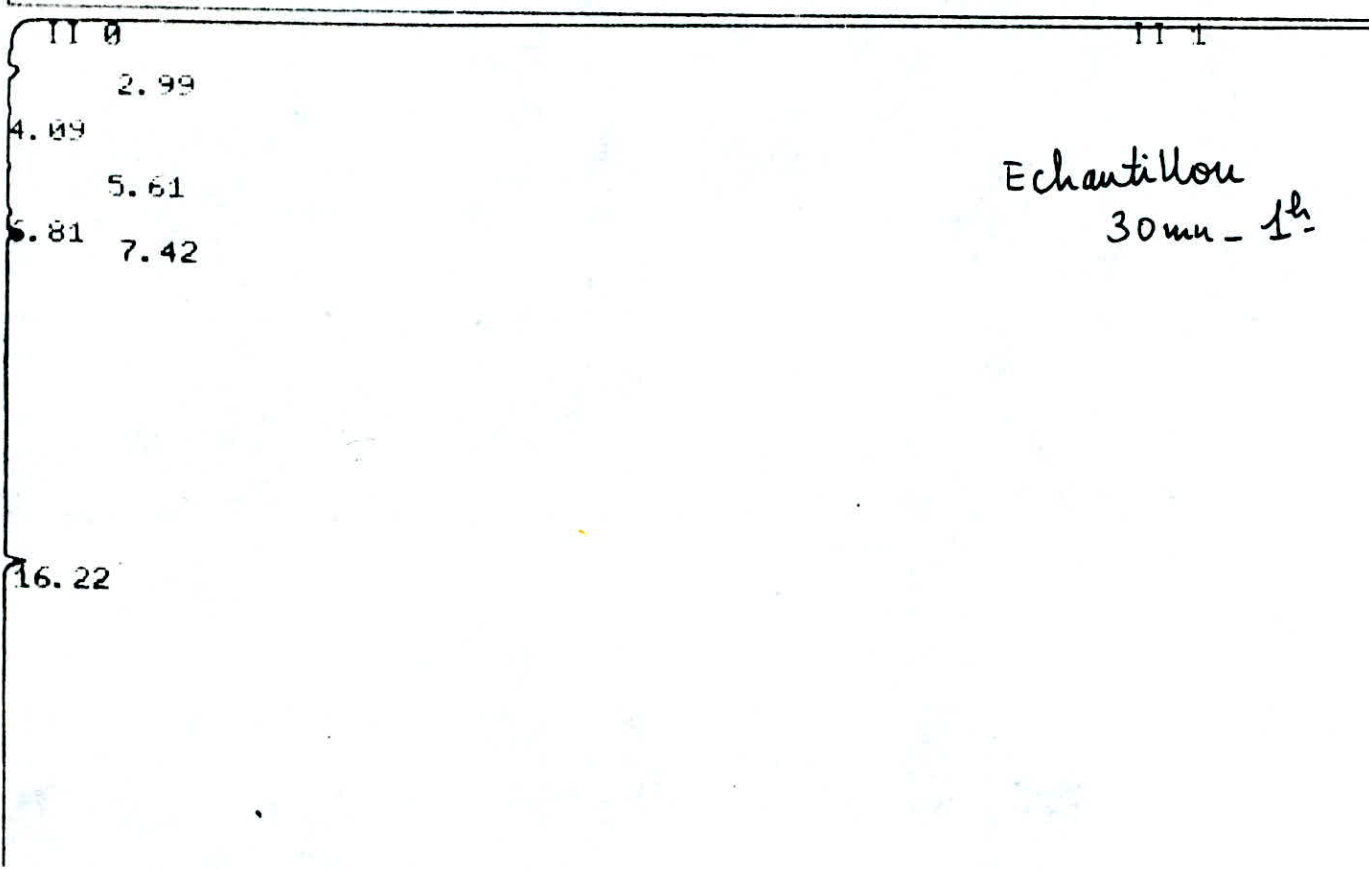
48.19

48.79

49.53

49.88

11



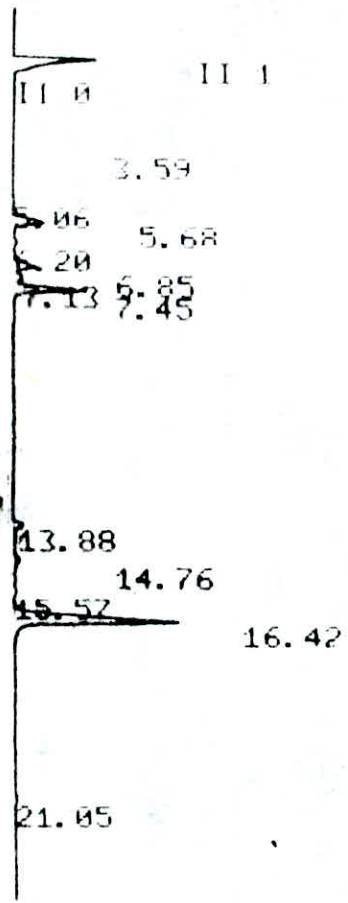
Echantillon  
30mn - 1<sup>h</sup>

25:05:1 16:36:33 CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD	R.	RUN 11	INDEX 11
PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	22.446	2.99	5782	01
2	6.297	4.09	1622	01
3	6.102	5.61	1572	01
4	7.632	6.81	1966	01
5	23.979	7.42	6177	01
6	33.544	16.22	8641	01
TAL	100.		25760	



Echantillon. 1<sup>h</sup> - 1<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>



25:05:1 15:21:48 CH= "R" PS= 1.

FILE 1.	METHOD	N.	RUN 9	INDEX 9
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.263	3.59	2081	01
2	0.895	5.06	1475	01
3	8.643	5.68	14240	01
4	1.18	6.2	1944	02
5	7.07	6.85	11648	02
6	2.784	7.13	4586	02
7	17.206	7.45	28347	03
8	2.511	13.88	4137	01
9	3.099	14.76	5106	02
10	1.07	15.57	1763	03
11	53.543	16.42	88214	01
12	0.736	21.05	1212	01

TOTAL 100. 164753

Echantillon. 1<sup>h</sup> 30m - 2<sup>h</sup>

11 0 1.91

~~2.99 3.18~~  
~~3.40 3.68~~  
4.13

~~5.03~~  
~~6.14 6.79 6.87~~  
5.65

~~7.03 7.61 7.43~~  
7.71 8.17

10.00  
10.67

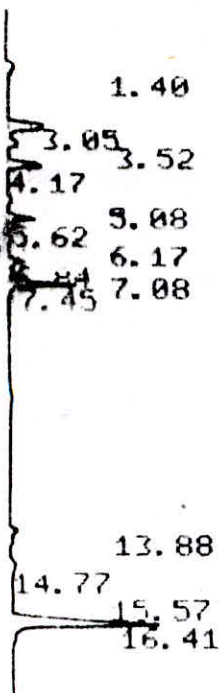
13.55 13.77

14.66  
15.48 15.13  
16.15

20.00

23.03 23.19  
24.29 23.97  
25.19

26.28 26.60  
27.10 27.25  
27.97



25:05:1 18:25:37 CH= "A" PS= 1.

LE 1.	METHOD 0.	RT	AREA 8C
1	2.645	1.4	4692 01
2	12.508	3.05	22187 02
3	3.028	3.52	5372 03
4	10.216	4.17	18122 01
5	1.391	5.08	2468 02
6	5.892	5.62	10452 03
7	0.461	6.17	818 01
8	3.297	6.84	5848 02
9	1.014	7.08	1798 02
10	12.794	7.45	22695 03
11	1.728	13.88	3065 01
12	1.933	14.77	3428 01
13	0.699	15.57	1240 01
14	42.394	16.41	75200 01
TOTAL	100.		177385

09

1.38

3.03  
 4.15  
 7.44  
 12.58  
 13.72  
 15.93

Echantillon 2<sup>h</sup> 30mn - 3<sup>h</sup>

25:05:1 18:49:19 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 16 INDEX 16

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	99.153	1.38	7454076	01
2	0.043	3.03	1497	01
3	0.038	4.15	1708	01
4	0.083	7.44	2884	01
5	0.072	12.58	2518	01
6	0.018	13.72	634	01
7	0.594	15.93	20676	01
TOTAL	100.		7487593	



CHROMATOGRAMMES DES ECHANTILLONS D'HUILE ESSENTIELLE  
EXTRAITE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR  
DES COPEAUX DE BOIS MORT DE PIN D'ALEP.  
ECHELLE SEMI-PILOTE ET LAISSES A L'AIR ET A LA LUMIERE  
PENDANT DEUX SEMAINES.

EXTRACTION N°1.

Echantillon. 0-30 mn

11 0 11.1  
1.88

2.44 2.97

4.10

5.07

5.66

6.20

6.99

7.99 7.99

7.71

8.77 8.77

9.31

10.01 10.51

10.64 11.19

11.57 12.15

12.97

13.80

14.65 15.02

15.47

16.71 16.34

17.62

18.20

19.11 18.83

20.91 20.46

23.08

24.07

24.68

25.16 25.67

27.30 27.67

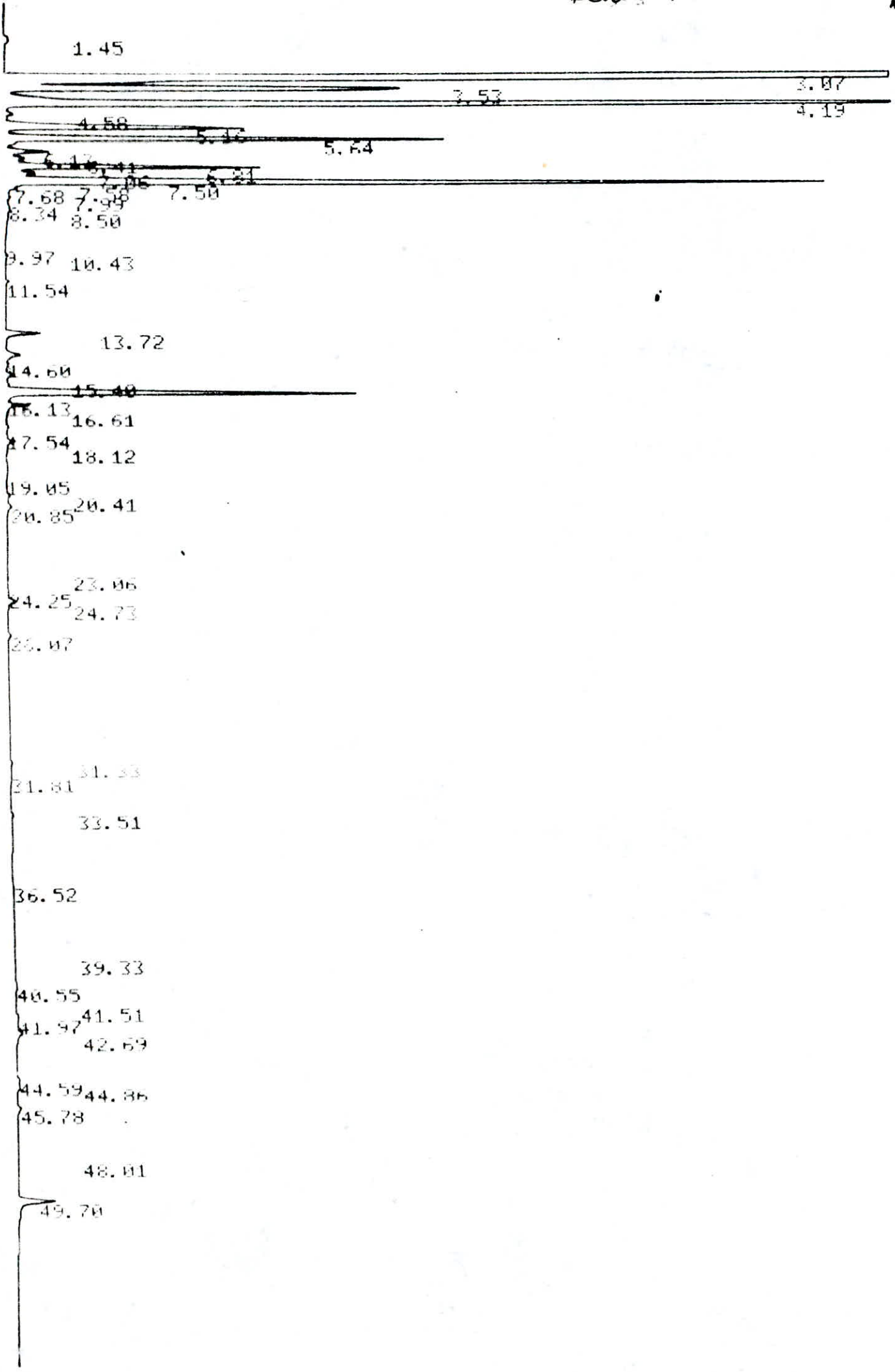
28.60 28.83

29.47 29.65

30.04 30.81

30.81

Echantillon. 30 mm - 1-30



READY  
DATE " 04/05/91  
TIME " 10:04:34

Echantillon 1<sup>h</sup> 30mn - 2<sup>h</sup>.

AT=100  
S= .5  
AT= 64  
287 287 338 395 433 476 526 614 614 687 718 811  
850 883 934 947 947 986 1003 999 1001 1001 1001 1001  
1001  
CHANNEL A INJECT 04/05/91 10:39:30

N° 42 04/05/91

1.0 1.92  
2.33 2.65  
3.24 3.46  
4.14  
5.00  
6.42 6.15  
7.04 7.49  
8.59 8.13  
9.84 9.18  
10.51 9.96  
10.61  
11.53  
12.09 12.32  
13.82  
14.09 13.70  
15.08 14.60  
16.18 16.41  
16.18 16.65  
17.55  
18.15  
19.05  
20.87 20.44  
21.43  
22.55 22.93  
24.04  
24.74  
25.73 25.73  
26.04 26.97  
27.94 28.21  
28.79 29.35  
30.41  
31.83 31.35  
33.53  
34.60  
36.53  
37.16  
41.99 41.54  
42.70  
43.62  
44.84  
45.77  
46.57



Echantillon. 2<sup>h</sup> - 2<sup>h</sup>30mn

n° 12

1.01	1.51
2.06	2.69
3.06	3.53
4.17	
5.07	
5.68	
6.20	
6.86	
7.61	7.73
7.52	
8.57	
10.02	
10.50	10.66
11.61	
13.55	
14.69	
15.49	
16.31	
16.72	
17.65	
18.23	
19.64	
20.04	20.52
20.93	

05/05/91 12:28:35 CH="A" PS= 1.

E 1.	METHOD	0.	RUN	7	INDEX	7
K#	AREA%	RT	AREA	BC		
1	1.328	1.51	50188	02		
2	0.249	2.01	9398	03		
3	0.057	2.69	2156	02		
4	0.528	3.06	19964	02		
5	0.985	3.53	37224	02		
6	18.133	4.17	685031	03		
7	1.25	5.07	47222	02		
8	0.099	5.2	3723	02		
9	16.78	5.68	633932	08		
10	0.015	5.88	561	05		
11	1.135	6.2	42877	06		
12	0.135	6.47	5101	06		
13	9.234	6.86	348846	02		
14	1.592	7.07	60136	02		
15	21.572	7.52	814950	02		
16	0.181	7.61	6830	02		
17	0.202	7.73	7630	03		
18	0.144	8.16	5441	01		
19	0.022	8.57	832	02		
20	0.046	8.69	1734	03		
21	0.256	10.02	9682	01		
22	0.055	10.5	2087	02		
23	0.299	10.66	11283	03		
24	0.116	11.61	4397	01		
25	0.107	13.55	4057	02		
26	1.479	13.81	55859	03		
27	1.015	14.69	38357	02		
28	0.271	15.12	10234	02		
29	0.428	15.49	16174	02		
30	0.056	15.93	2129	02		
31	18.452	16.31	697091	08		
32	0.25	16.72	42214	05		

CHROMATOGRAMMES DES ECHANTILLONS D'HUILE ESSENTIELLE  
EXTRAITE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR  
DE LA RESINE DE PIN D'ALEP.  
ECHELLE LABORATOIRE.

EXTRACTION N°1,2,3.

996 996 996 996 998 997 1000 1001  
 CHANNEL A INJECT 08/05/90 17:16:30

AT= 52  
 22500

0	1.90	11.1
2.25		
3.50	3.12	
4.14		
4.57		
5.15		
5.67	5.43	
6.50	6.57	
7.71	7.38	
	8.05	
8.90		
11.62	11.40	
	12.04	
14.85		
16.71	16.13	
18.57	18.21	
	19.08	
20.45		

Echantillon de  
 L'extraction n°1.

INPUT OVERRANGE AT RT= 1.42

08/05/90 17:16:30 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

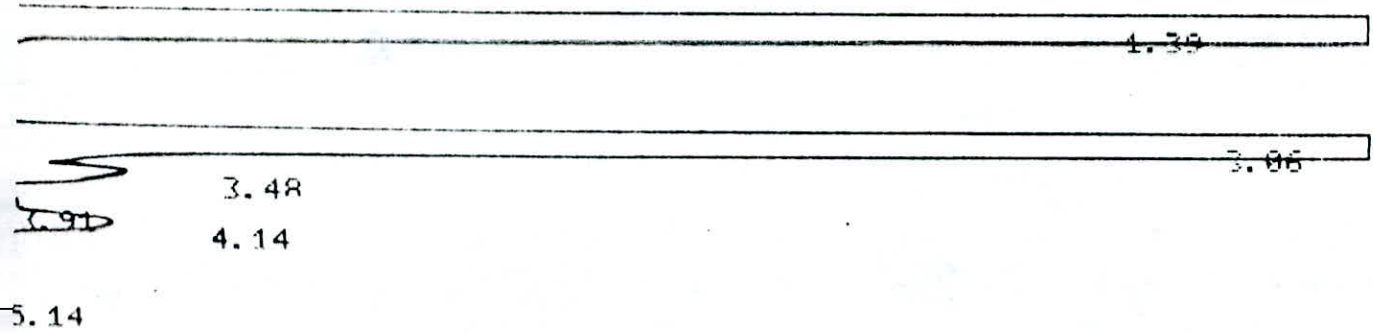
PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.227	1.9	34282	01
2	96.752	3.12	14613792	02
3	1.167	3.5	176264	02
4	0.134	3.9	20201	02
5	1.173	4.14	177196	03
6	0.091	5.15	13794	03
7	0.096	14.85	14440	02
8	0.065	16.13	9821	02
9	0.141	16.71	21326	02
10	0.108	18.21	16273	02
11	0.046	19.08	6982	03

TOTAL 100. 15104371

1PT EVAL:  
 4.  
 AL:  
 8:40PT EVAL:  
 15.  
 15.  
 2

Echantillon de  
 l'extraction n°2.

4 1002 1000  
 EL A INJECT 08/05/91 19:01:15



OUT OVERRANGE AT RT= 1.41

08/05/91 19:01:15 CH= "R" PS= 1.

E	1.	METHOD	0.	RUN	2	INDEX	2
K#		AREA%	RT	AREA		BC	
1		76.994	1.39	23216241		01	
2		22.504	3.06	6785771		02	
3		0.235	3.48	70759		02	
4		0.024	3.91	7301		02	
5		0.223	4.14	67143		03	
6		0.02	5.14	6168		01	

AL 100. 30153383



1.46

3.11

3.55

4.21

4.00

5.18

Echantillon de l'extraction n°3.

08/05/91 19:22:50

CH= "R" PS= 1.

LE	1.	METHOD	A.	RTIN	3	INDEX	3
AK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	75.859	1.46	15417911	01			
2	23.63	3.11	4802646	02			
3	0.231	3.55	46876	02			
4	0.023	4.	4646	02			
5	0.235	4.21	47814	03			
6	0.022	5.18	4514	01			
TOTAL	100.		20324407				

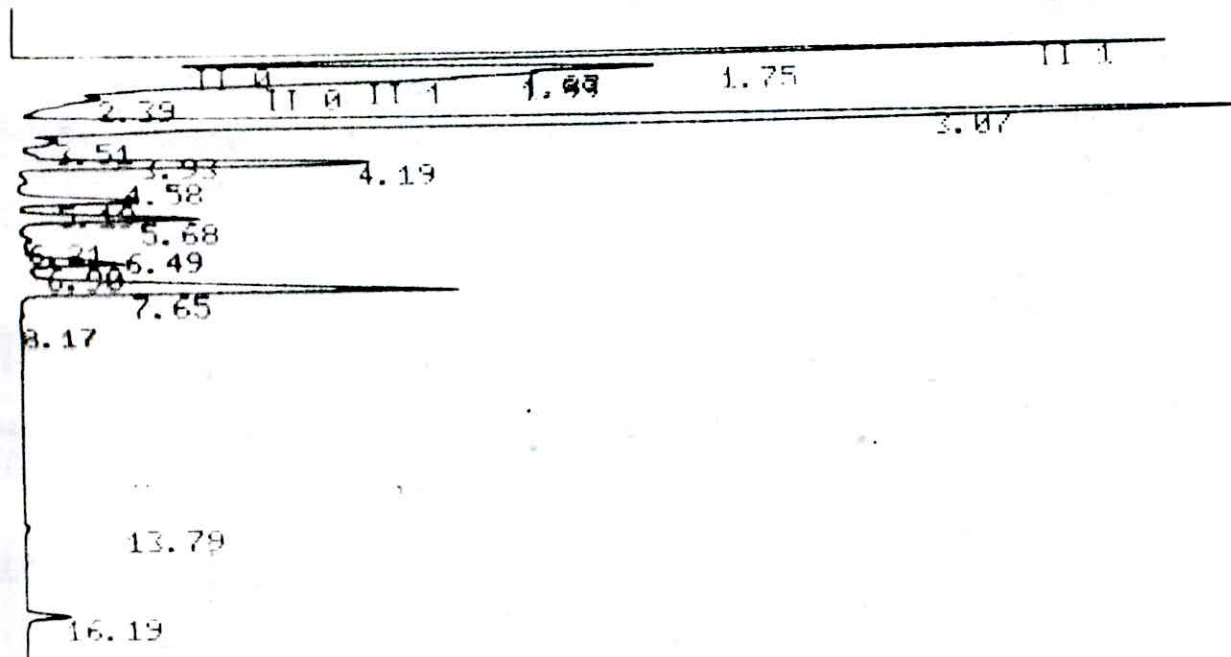
CHROMATOGRAMMES DES ECHANTILLONS D'HUILE ESSENTIELLE  
EXTRAITE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR  
DE LA CONCRETE DE BOIS DE PIN D'ALEP.

ECHELLE LABORATOIRE.

---

Echantillon 0-30 mm.

INEL A INJECT 25:05:1 12:06:09

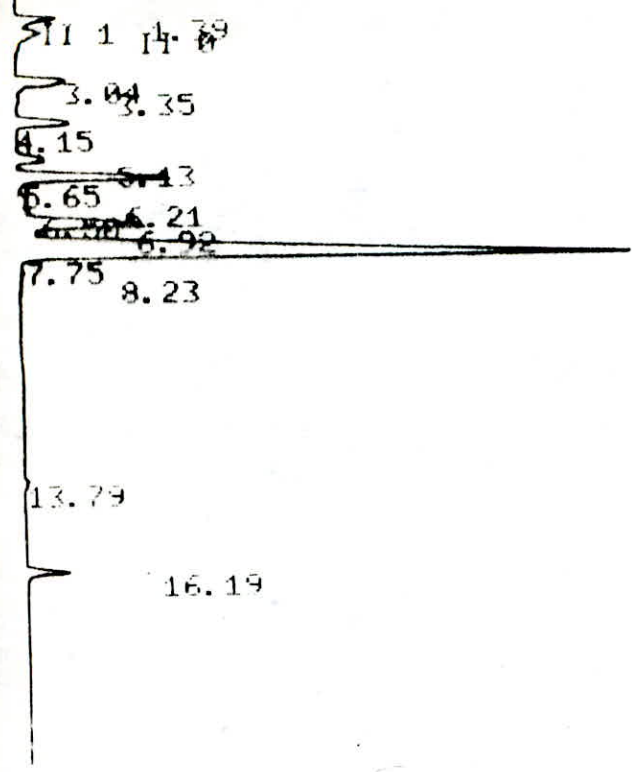


25:05:1 12:06:09 CH= "A" PS= 1.

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	9.706	1.75	172974	02
2	7.053	1.87	54402	02
3	0.278	1.99	4959	03
4	0.462	2.39	8234	01
5	43.901	3.07	782376	02
6	1.079	3.51	19231	02
7	0.389	3.93	6930	02
8	11.004	4.19	196106	02
9	0.246	4.58	4390	03
10	3.646	5.19	64980	02
11	5.393	5.68	96111	08
12	0.279	6.21	4966	06
13	0.078	6.49	1391	06
14	3.452	6.9	61524	02
15	15.838	7.65	282262	03
16	0.083	8.17	1475	01
17	0.112	13.79	1991	01
18	1.001	16.19	17833	01

TAL 100. 1782135

Echantillon 30mm - 15

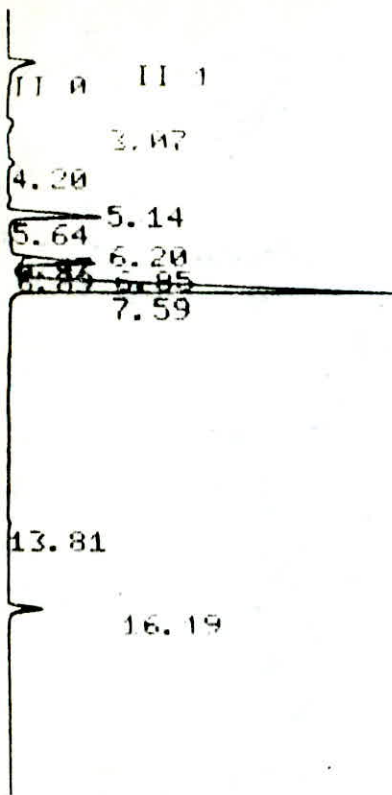


25:05:1 12:28:37 CH= "A" PS= 1.

LE 1.	METHOD	A.	RIIN 6	INDEX 6
AK#	AREA%	RT	AREA	RC
1	0.517	1.79	4201	01
2	4.013	3.04	32612	02
3	0.034	3.35	273	03
4	4.014	4.15	32620	02
5	2.271	5.13	18452	02
6	10.704	5.65	86981	02
7	0.987	6.21	7991	02
8	0.604	6.5	4909	02
9	11.939	6.92	97021	02
10	62.535	7.75	508172	02
11	0.161	8.23	1309	03
12	0.192	13.79	1563	01
13	2.032	16.19	16510	01
TOTAL	100.		812614	



Echantillon 1<sup>h</sup> - 1<sup>h</sup> 30 mn



25:05:1 12:55:32 CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD	A.	RIIN 7	INDEX 7
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.213	3.07	4213	01
2	0.958	4.2	3328	01
3	0.638	5.14	2215	02
4	12.315	5.64	42782	02
5	0.715	6.2	2483	02
6	0.674	6.47	2341	02
7	8.415	6.85	29236	02
8	4.958	6.89	17226	02
9	65.907	7.59	228967	03

JT OF PAPER

CHANNEL A INJECT 25:05:1 14:08:55

Echantillon 1<sup>h</sup> 30mn - 2<sup>h</sup>.

II 0 II 1  
 4.17  
 5.21 5.80

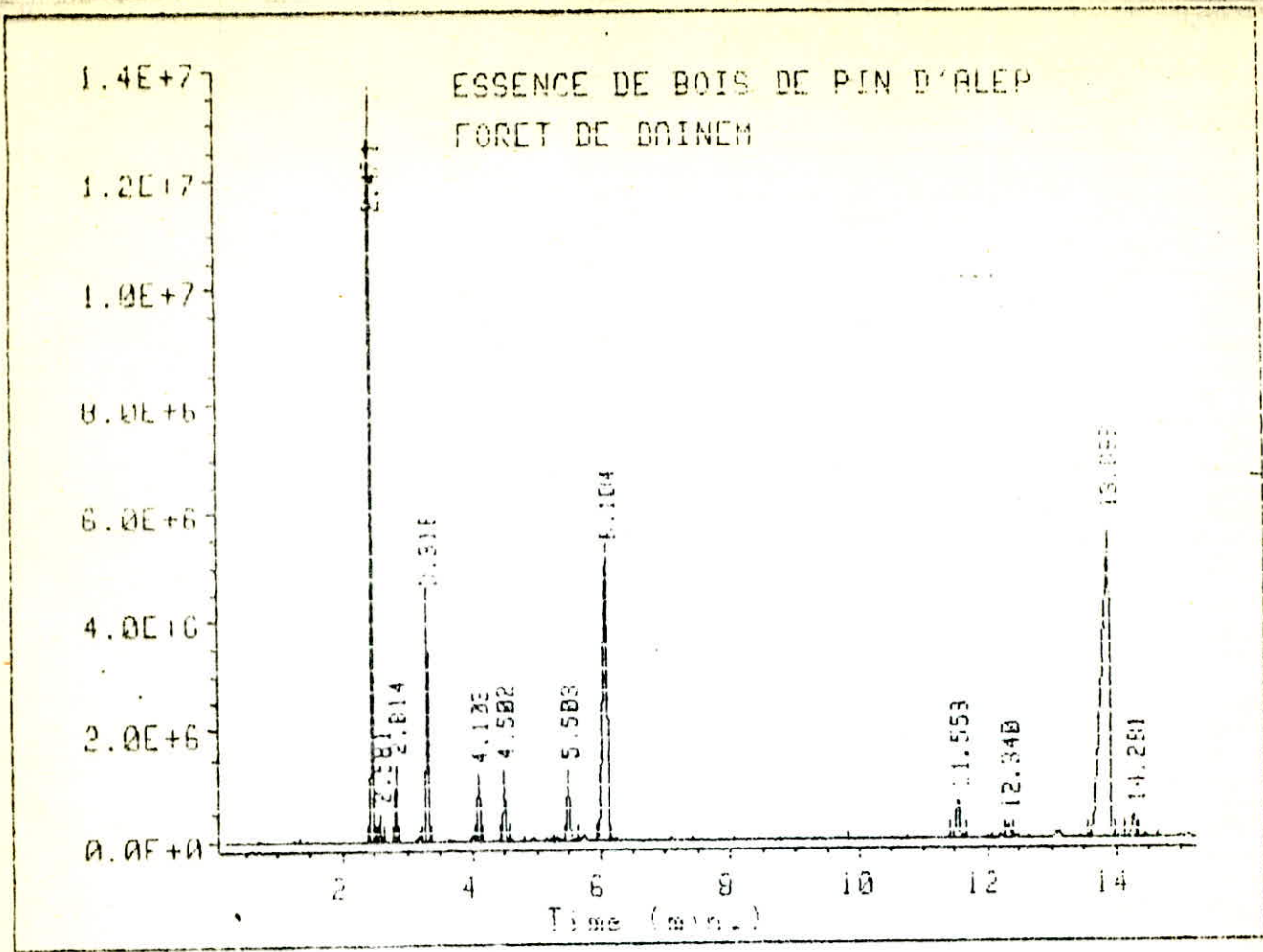
8.21 8.52  
 10.96  
 13.95  
 14.81  
 15.61  
 16.37  
 16.84

25:05:1 14:08:55 CH= "A" PS= 1.

FILE 1.	METHOD A.	RIIN 8	INDEX 8
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.349	4.17	6445 01
2	0.335	5.21	6187 02
3	8.192	5.8	151348 02
4	87.978	8.21	1625454 02
5	0.29	8.52	5366 03
6	0.035	10.96	649 01
7	0.231	13.95	4263 01
8	0.12	14.81	2213 01
9	0.05	15.61	921 01
10	2.346	16.37	43339 01
11	0.075	16.84	1386 01
TOTAL	100.		1847571

CHROMATOGRAMME ET SPECTRE DE MASSE DE L'ECHANTILLON  
D'HUILE ESSENTIELLE EXTRAIT PAR ENTRAINEMENT A LA  
VAPEUR D'EAU A PARTIR DU BOIS MORT DE PIN D'ALEP  
AU BOUT DE UNE HEURE ET DEMIE.

EXTRACTION N°1.  
-----



TEXT RESULTS

Version 3.2 18-Apr-88

000000-00-0	70
017334-55-3	70
Naphthalene, 1,2,3,4	70
059029-41-9	70
2H-2,4a-Methanonaph	70
001135-66-6	70
ULLIN, ULLINENE	64
028624-23-9	64
1H-Cyclopropylazulene	64
023245-27-9	64
Cyclotrioxane, triethan	62
005951-67-7	62
Naphthalene, 1,2,3,4	50
054621-74-0	50
1H-Cyclopropylazulene	49
000469-29-2	49

Entry# = 17612                      CAS Num = 000514-51-2  
 Company ID Num = NBS 12787  
 Mol. Weight = 204.187      Retention Index = 0.000  
 Melting Point = °C              Boiling Point = °C  
 Name =  
 4,7-Methanoazulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4,9  
 ,9-tetramethyl-, [1S-(1.alpha.,4.alpha.,7.alpha.)]-  
 (9CI)  
 Mol. Formula =  
 C15H24  
 Misc. Info. =



CG/MS : Chromatogramme de l'échantillon  
30 min - 1<sup>h</sup>30 min Extraction N°1

