

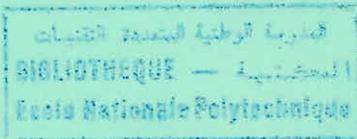
6/89

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

MSX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Genie Chimique



PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

OPTIMISATION DE L'EXTRACTION
PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR
D'EAU ET ETUDE ANALYTIQUE
DE L'HUILE ESSENTIELLE

de l'Artemisia Judaica Linn

Proposé par :

Mme CHARCHARI S.

Etudiée par :

BICHARI M.

Dirigé par :

Mme CHARCHARI S.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Genie Chimique



PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

OPTIMISATION DE L'EXTRACTION
PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR
D'EAU ET ETUDE ANALYTIQUE
DE L'HUILE ESSENTIELLE

de l'Artemisia Judaïca Linn

Proposé par :

Mme CHARCHARI S.

Etudiée par :

BICHARI M.

Dirigé par :

Mme CHARCHARI S.

الموضوع: يستهدف هذا البحث إقامة نموذج رياضي حتى ثلاثة عناصر مؤثرة على مردود استخلاص الزيوت الأساسية في "الأرتميزيا جديكا" بواسطة الجرببخار الماء وهذه العناصر هي:

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

- كتلة المادة المعالجة
- توزيعها
- سرعة التقطير

التحليل بواسطة الكروماتوغرافية في الطور الغازي مكنتنا من التعرف على 16 عنصرا من أصلهم "البويتون" ومن ناحية أخرى إتباع تغير الزيوت بواسطة لشرود المستعملة وأثناء سير عملية التقطير:

لقد مكنتنا كروماتوغرافية الطبقة الرهيفة من عزل عشرة عناصر من بينهم "النيرولود" و "سنت ديتيل".

RESUME :

Cette étude porte sur l'établissement d'un modèle mathématique, permettant l'optimisation de trois paramètres de l'extraction influençant le rendement de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaïca* L, obtenue par entraînement à la vapeur d'eau : la masse de la matière à traiter, sa répartition et la vitesse de distillation. L'analyse par CPG de l'huile essentielle a permis d'une part l'identification de 16 de ses constituants, y compris son constituant majoritaire : la piperitone, et d'autre part de constater et suivre la variation de la composition de l'huile essentielle en fonction des conditions opératoires et au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau. L'analyse de l'huile essentielle par CCM préparative a abouti à l'isolement de 10 de ses constituants, dont deux ont été identifiés : le nerolidol et le cinnamate d'ethyle.

Abstract :

This work aims for the establishment of a mathematical model providing the optimisation of three extraction parameters affecting the yield of the essential oil of "*ARTEMISIA judaïca*" obtained by means water vapor entrainment : the quantity of matter to be treated, its distribution and the rate of distillation.

The GCP Analysis of the essential oil has provided on one hand the identification of sixteen (16) of its constituents including its most important constituent the piperitone and on the other hand to notice and follow the variation of the composition of the essential oil as for a function of the operating conditions and during the water vapor entrainment.

The essential oil analysis with preparative C.C.M. has led to the isolation of ten (10) of its constituents, two of which have been identified "*Nerolidol*" and "*Cinnamate d'ethyle*".

De la seule intelligence , il n'est
jamais rien sorti d'intelligent , de la seule
raison , il n'est jamais rien sorti de raiso-
nnable .

Friedrich HOLDERLIN
(1770-1843)

DEDICACES

A ma mere

A mon pere

A mes freres et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Je voue une gratitude particuliere a Madame S. CHARCHARI qui a dirige mes travaux. Qu' il me soit permis de la remercier vivement pour la bienveillante attention qu'elle n'a cessee de me manifester, pour ses directives avisees et pour son aide constante qui m'ont permis de mener a bien ce travail.

Je suis tres sensible a l'honneur que me fait Monsieur le professeur R. BELABBES d'avoir bien voulu accepter de presider la commission d'examen . Qu'il me soit permis de lui exprimer en cette circonstance mes vives remerciements.

Je remercie egalement :

Mme .R. DERRICHE Chargee de cours .

M. A. CIESLAK Maitre assistant .

pour l'honneur qu'ils me font d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury d'examen et pour l'interet qu'ils ont porte a mon travail .

- Introduction	1.
I. L'Artemisia judaica Linn	3.
I.1. Rappel botanique	4.
I.2. Travaux anterieur	5.
II. Extraction et optimisation	7.
II. 1. Les procédés d'extraction en huilerie	9.
II.1.2. Hydrodistillation.....	9.
II.1.2.1. Hydrodistillation	9.
II.1.2.2. Hydrodistillation avec distillation a la vapeur	9.
II.1.2.3. Distillation à la vapeur d'eau	10.
II.2. Planification statistique des experiences (optimisation)	15.
II.2.1. Les modèles.....	15.
II.2.1.1. Modèle mathématique.	
II.2.1.2. Modèle homologique.	
II.2.1.3. Modèle analogique.	
II.2.2. Présentation de la planification statistique	16.
II.2.2.1 Le plan factoriel 2 ⁿ	
II.2.2.2. Expression des coefficients du modèle	
II.2.3. Effets principaux et interaction de deux facteurs.....	21.
II.2.3. Traitement statistique des données	23.
II.3.1. Analyse de la mesure	23.
II.3.2. Analyse statistique, exposée dans le cas d'un modèle du 1er ordre	25.
II.3.3. Effets et interaction significatifs	25.
II.3.4. Validité du modèle	25.
II.4. Définition des paramètres de l'extraction de l'huile essentielle par entrainement à la vapeur	28.
II.4.1. Rendement.....	28.

II.4.2. Vitesse de distillation	28.
II.4.3. Quantité de vapeur.....	28.
II.4.4. Courbe de distillation	29.
II.5. Description de l'appareil d'extraction	30.
II.5.1. La chaudière ou génératrice de vapeur	30.
II.5.2. Le distillatuer ou l'alambic	30.
II.5.3. Le condenseur	30.
II.6. Protocole expérimentale	34.
II.7. Planification des expériences	35.
II.8. Résultats et discussion	40.
II.8.1. Calcul de l'erreur quadratique moyenne	49.
II.8.2. Etude de La Forme polynomiale	50.
II.8.3. Analyse statistique	51.
II.8.4. Validité du modèle	51.
II.8.5. Méthode simple d'appréciation des interactions	51.
III. Etude analytique de l'huile essentielle d'A Judaica.L.....	55.
III.1. Généralité sur les huiles essentielles	56.
III.2. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle.....	58.
III.2.1. Caractéristiques physique	58.
III.2.1.1. Densité (NF. T. 75-111) (36)	
III.2.1.2. Indice de réfraction (NF.T. 75.112)	
III.2.2. Caractéristiques chimiques.....	59.
III.2.2.1. Indice d'acide (NF.T. 75.103)	
III.2.3. Propriétés olfactives	59.
III.2.4. Résultats et discussion.....	61.
III.3. Analyse de l'huile essentielle par spectroscopie infr-rouge ...	62.
III.3.1. Rappel.....	62.
III.3.2. Mode opératoire.....	62.
III.3.3. Résultats et discussion.....	62.

III.4. Analyse de l'huile essentielle par chromatographie en phase gazeuse	65.
III.4.1. Rappel.....	65.
III.4.2. Conditions opératoires	67.
III.4.3. Résultats et discussion	69.
III.3.5. Tentative d'isolement de quelques constituants de l'huile essentielle par chromatographie sur couche mince	76.
III.5.1. Rappel.....	76.
III.5.2. Mode opératoire.....	77.
III.5.3. Résultats.....	77.
IV. Conclusion générale.....	80.

- Annexe 1 : Les tables de fichiers 81.
- Annexe 2 : Taux d'humidité..... 84.
- Annexe 3 : Les courbes de distribution..... 86.
- Annexe 4 : La C.P.G des sommets du cube de l'huile essentielle 97.
- Annexe 5 : C.P.G des fractions prélevées toutes les 15 mn.....107.
- Annexe 6 : C.C.M de l'huile essentielle113.

INTRODUCTION
=====

L'utilisation des huiles essentielles par l'homme remonte à fort longtemps, puisque dans l'antiquité déjà les égyptiens, les perses et les grecs savaient procéder à leur extraction et mettaient à profit leurs propriétés aromatisantes et médicinales.

De nos jours, l'industrie des parfums utilise de préférence les produits aromatiques naturels et la tendance d'une production élevée pose le problème de valorisation des nouvelles espèces végétales et surtout de l'optimisation des procédés de leur extraction.

C'est dans ce sens, que nous avons entrepris l'étude de l'extraction de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaica* par l'entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi pilote.

Nous avons d'abord étudié l'influence des paramètres du procédé sur le rendement en huile essentielle en proposant un modèle mathématique permettant d'atteindre les conditions optimales pour un meilleur rendement.

L'huile essentielle de cette plante n'étant pas étudiée en Algérie, nous avons tenté l'identification de ses constituants en utilisant les techniques chromatographiques d'analyse.

Nous avons abordé aussi quelques problèmes pratiques qui peuvent surgir au cas où cette plante doit être valorisée, en l'occurrence l'influence de la période de végétation et de la durée du stockage de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle.

CHAPITRE I

L'ARTEMISIA JUDAICA LINN.

Les Artemisias portent le nom de la déesse Artemis, nom donné à ces plantes en reconnaissance des bienfaits qu'elles prodiguait aux hommes (1). D'autres auteurs pensent que Artemisia vient du nom de la femme de Mausele, roi de Carie (379 avant J.C) qui en faisait l'usage (2).

En Algérie *A. judaica* L. " est appelée chih par la population locale, nom donné aussi à une autre espèce l'*Artemisia herba alba* Asso. Cette plante a été décrite par les anciens auteurs arabes, Ibn - El-Bitar et DAWOOD EL Antarci et plus tard par Alfred Kaiser.

I.1 Rappel botanique

La classification botanique place l'*Artemisia judaica* L. dans la famille des composées : sous familles. Tubiflores
tribu . Anthemidées
sous espèces . Sahariensis (3)

C'est une plante aromatique, à feuilles rapprochées, obtus, à lobes courts, laineuses, comme les rameaux. Les capitules sont gros hémisphériques, de 3 mm de diamètre environ à involucre laineux, contenant 10 à 20 fleurs jaunes. Le fruit est un akène comprimé et lisse, non surmonté d'une papus. Les cellules sécrétrices de l'huile essentielle font partie de l'épiderme du végétal, ce sont des glandes composites ayant un pied court et une tête sécrétrice à plusieurs étages superposés de cellules (3,4).

L'*Artemisia judaica* L est répandue dans les lits sablonneux et sablonneux-limoneux des oueds dans l'étage tropical, monte parfois jusque dans l'étage méditerranéen inférieur. En Algérie, des peuplements importants existent aux endroits suivants :

- Tadmait : haut Myal.
- Hoggar : oued Tit à 1200-1300 m d'Altitude.
Tezzeit à 1700-1750 m.
au dessus de Tezzeit
Ideles à 1400-1500 m.
- Tefedest : Oued Gif Aman à 1100 m.
- Anatief : haut vallée de l'Igharghar (5)

L'*Artemisia judaica* est utilisée comme remède populaire. On lui attribue plusieurs effets : vermifuge, antispasmodique, stomachique, expectorant, diaphoretique et analgésique (6).

En 1933 Maire (5), en étudiant la végétation du Hoggar, rapporte que l'*Artemisia judaica* est récoltée en grande quantité, séchée et exportée au Soudan, où elle est employée comme condiment. Il remarque également que les touaregs suspendent dans les figuiers des petits sacs, remplis de cette plante et prétendent assurer ainsi le développement des figues. Il serait intéressant de savoir s'il s'agit seulement d'une pratique superstitieuse ou d'un effet insecticide de la plante.

L'*A. judaica* que nous avons utilisée dans cette étude a été cueillie en janvier et en avril 1989 aux environs de Tamanrasset et séchée à l'abri du soleil. Un échantillon de la plante a été identifié à l'herbarium de l'Institut National d'Agronomie comme étant celui d'*Artemisia judaica* L.

I.2. Travaux antérieurs:

L'*Artemisia judaica* L est très peu étudiée, les seuls travaux publiés la concernant sont effectués par des chercheurs égyptiens.

Ainsi, Khafagy et Tosson (7) isolent le principal constituant amer de cette plante ; le judaïcin. Galal et coll (8) testent l'action cardiaque de ce composé et trouvent qu'il provoque une prolongation de l'intervalle P-R et renforce les contractions cardiaques. Plus tard Karawya et coll (6) étudiant la composition de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaica* L, obtenue par hydro-distillation à l'échelle laboratoire.

Afin d'identifier les constituants de l'huile, ils l'analysent par GC/MS, par chromatographie en couche mince et par spectroscopie infrarouge. Leurs résultats montrent que l'huile essentielle est riche en dérivés carbonylés de monoterpènes : environ 57 % dont la piperitone 40 %, le camphre 15 % et isoartemisia cétone 2 %. La proportion élevée des cétones est confirmée par le spectre IR de l'huile, montrant des bandes d'absorption intenses à 1620, 1680, 1720 et 1760 cm^{-1} . Les constituants identifiés par ces auteurs sont représentés dans le tableau 1. D'autre part, ils déterminent les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle $d_4^{20} = 0,9121$, $n_d^{25} = 1,468$, $[\alpha]_d^{25} = +2$ dans un travail ultérieure, les mêmes auteurs (9) rapportent la présence de cinnamate d'éthyle en proportion élevée dans l'huile essentielle et arrivent à isoler par chromatographie en couche mince quelque uns de ces constitutants et les identifient par leurs caractéristiques spectrales.

Constituants.	%	Constituants	%
α - pinene	0,5	Camphre	3,0
camphene	-	Bornyl acetate	4,0
β - pinene	0,3	Borneol	4,0
Myrcene	0,5	isoborneol	3,0
Δ^3 .Carene	0,4	piperitone	40
Limonene	0,3	Sabinyll acetate	0,2
Terpinene	1,0	Thymol	0,2
P. Cymene	2,0	Caryophyllene	6
iso-artemisa cetone	1,5	δ elemene	3
Cuminyll alcohol	15	Nerolindol +	6
		Sesquiterpenes	

Tableau n° 1 : Les éléments constitutifs de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaica. 1. identifiés(9)

C H A P I T R E II

EXTRACTION ET OPTIMISATION.

Introduction

Cette étude consiste à déterminer les conditions optimales et à établir un modèle mathématique pour le processus d'extraction de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaica* par entraînement à la vapeur d'eau à l'aide d'un appareil réalisé au département de Génie chimique E.N.P (10).

Pour qu'une extraction soit menée rationnellement et économiquement, il est nécessaire de bien connaître les paramètres l'influençant le plus pour pouvoir les maîtriser. Parmi ces paramètres, outre la matière première elle-même (dont la composition peut varier suivant les origines, les récoltes, sa nature, et sa préparation) les plus importantes à considérer sont :

1. La masse de la matière à extraire.
2. La durée de l'extraction.
3. La température de l'extraction.
4. La vitesse de l'extraction.
5. La division et la granulométrie de la matière végétale.
6. La teneur en humidité de la matière première.
7. La nature et la quantité des constituantes extractibles (11).

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de quatre de ces paramètres sur le rendement de l'extraction de l'huile essentielle :

1. La durée d'extraction
2. La vitesse de distillation.
3. La masse de la matière végétale à extraire.
4. Le nombre de plateaux, permettant la répartition de la matière végétale dans l'alambic.

Ces paramètres comptent parmi les plus importants et sont facilement accessibles. Notre objectif est de trouver une équation, donnant la variation du rendement de l'huile essentielle en fonction de ces paramètres en faisant appel à une planification d'expérience. En effectuant des tests statistiques, nous vérifierons la validité du modèle proposé.

de chaleur de l'extérieure de l'alambic, et la vapeur formée au sein de l'appareil, saturée et humide, à basse pression, traverse la matière végétale entraînant l'huile essentielle.

II.1.2.3 : Distillation à la vapeur d'eau : le procédé est appelé encore entrainement à la vapeur d'eau. La matière végétale est déposée sur une grille 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 dessous de la grille. Traversant la matière végétale elle entraîne l'huile essentielle. Les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont périodiquement évacuées, afin d'éviter leur contact avec la plante.

* L'entrainement à la vapeur d'eau est le procédé d'usage pour l'extraction des huiles essentielles des végétaux. Etant donné que ces constituants volatils ont une pression appréciable aux environs de 100°C et sont pratiquement immiscibles à l'eau, la vapeur peut les entraîner et de cette manière les isoler. Il est préféré aux autres procédés, pour l'extraction des matières végétales riches en huile et dont les constituants sont stables aux hautes températures.

Sa mise en oeuvre assez simple et l'utilisation de la vapeur d'eau, disponible et ayant un prix bas, comptent parmi ses avantages. Nous rappelons brièvement quelques considérations, que nous jugeons indispensables pour la description de ce procédé.

** Un système d'eau et d'huile forme un liquide à deux phases. La pression de la phase vapeur est maintenue constante, soit en reliant l'espace vapeur à l'atmosphère, soit, par un contrôle judicieux pour maintenir la pression réduite ou élevée. Ceci nous ramène à la discussion de la distillation des liquides hétérogènes qui prévoit que la pression totale exercée par un tel mélange est due à la somme des pressions partielles des vapeurs.

" Tout se passe comme si chaque substance se vaporisait seul indépendamment de l'autre. Ainsi la pression partielle de chaque substance est égale à sa pression de vapeur à la température d'ébullition " (14) :

$$P_e = P_e^0$$

$$P_l = P_l^0 \quad \text{avec } P = P_e + P_l$$

$$P = \text{pression totale}$$

P_e° = la pression de vapeur de l'eau

P_e : la pression partielle de l'eau

P_1° : la pression de vapeur du liquide.

P_1 : la pression partielle du liquide.

A une pression constante d'une ou quelques atmosphères, il est justifié de considérer que la phase vapeur obéit à la loi des gaz parfaits. En conséquence la composition des phases peut être déterminé en appliquant la loi de DALTON :

$$Y_e = \frac{P_e}{P} = \frac{P_e^{\circ}}{P}$$
$$Y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^{\circ}}{P}$$

Y_e : Fraction molaire de la vapeur d'eau dans la phase vapeur.

Y_1 : Fraction molaire de la vapeur du liquide dans la phase vapeur

La composition de la phase vapeur est donc indépendante de la composition de la phase liquide et reste constante tant que ces deux constituants sont présents dans la phase liquide (14).

Cette composition, formée d'un mélange liquide à deux phases, dépend des pressions de vapeur partielles de ces constituants purs. Le rapport de leurs pressions de vapeurs multiplié par le rapport de leur poids moléculaires.

$$\frac{W_{H_2O}}{W_1} = \frac{P_{H_2O}^{\circ}}{P_1^{\circ}} \frac{M_{H_2O}}{M_L}$$

W_{H_2O} : poids de l'eau.

P_1° : pression de vapeur du liquide

W_1 : poids du liquide.

M_{H_2O} : masse moléculaire de l'eau.

$P_{H_2O}^{\circ}$: pression de vapeur de l'eau. M_L : masse moléculaire du liquide.

** Pour vaporiser complètement l'eau, il faut lui communiquer :

- de la chaleur sensible, qui élèvera sa température jusqu'à la température d'ébullition :

- de la chaleur latente qui transforme l'eau en vapeur sans modification de température : q_{lat} .

- La quantité de chaleur nécessaire pour la vaporisation de l'eau est donc :

$$q_{tot} = q_{sens} + q_{lat} = \lambda$$

Regnault a donné une formule qui permet de calculer la quantité de chaleur contenue dans un kg de vapeur :

$$\lambda = 606 + 0,305 \theta$$

λ : en Kcal/kg

θ : température d'ébullition en °C à une pression donnée (15).

La formule de REGNAULT n'est pas valable dans toute l'étendue des pressions, elle n'est vérifiée que pour les valeurs de la pression au dessous de 200 N/cm².

La quantité de chaleur peut être calculée aussi à partir du diagramme de Mollier, (Fig 1). Celui-ci permet l'évaluation des transformations thermodynamiques des vapeurs.

Dans le diagramme, sur l'axe des abscisses sont portées

$$\text{les entropies : } S = \frac{\Delta Q}{T}$$

et sur l'axe des ordonnées ; l'enthalpie : chaleur totale contenue dans 1 kg de vapeur (Kcal/kg vapeur).

C'est une abaque contenant plusieurs courbes (Fig 1)

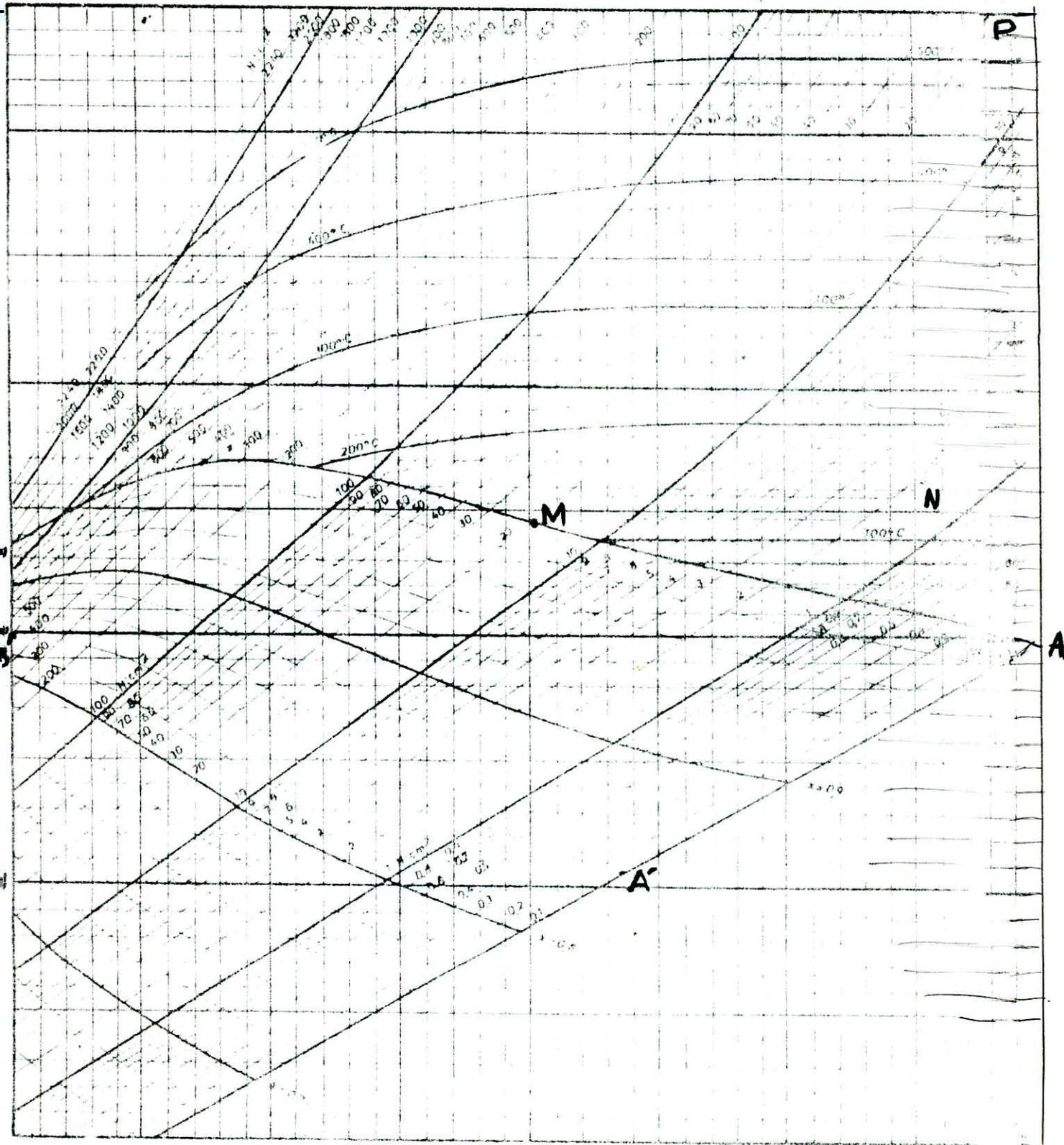
- Courbe de saturation AB qui separe le diagramme en deux zones
- Au dessus : vapeurs surchauffées.
- En dessous : vapeurs humides.
- Courbe isobares ou d'égale pression : MP
- Courbe isotitres ou d'égale titre A'B'
- Courbe isothermes ou de température égale : MN.

Les courbes permettent d'avoir l'accès rapidement aux différents paramètres concernant la vapeur d'eau et d'en déduire la quantité de chaleur nécessaire pour sa production.

— DIAGRAMME DE MOLLIER —

VAPEURS D'EAU FIG 1

Unités MKSA



1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8 1.9 2.0 2

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

Teller (16) a constaté lors de l'hydrodistillation des grains de carvi que les fractions oxygénées les moins volatils distillaient avant les hydrocarbures. Koedam (17) observe le même phénomène sur l'huile essentielle d'aneth. Le limonène hydrodistille après son homologue oxygéné; La carvone, alors que leurs températures d'ébullition sont respectivement de 177°C et 230°C.

Dès le début de siècle, von Rechenberg a tenté d'expliquer ce phénomène en affirmant, que durant une distillation, la vapeur pénètre dans les tissus de la plante et solubilise une partie des huiles essentielles contenues dans les glandes sécrétrices. Cette solution aqueuse chargée de composés terpéniques diffuse ensuite lentement à travers les membranes cellulaires pour atteindre la surface extérieure où l'huile essentielle se vaporise et est entraînée sous forme d'azéotrope par la vapeur d'eau. La plus grande partie de l'huile n'arrive à la surface qu'après une étape de diffusion à travers une épaisseur de tissu végétal.

En conséquence le processus de diffusion influe directement sur la cinétique d'hydrodistillation. Les constituants oxygénés plus solubles dans l'eau que les hydrocarbures lourds ont une vitesse de diffusion plus grande.

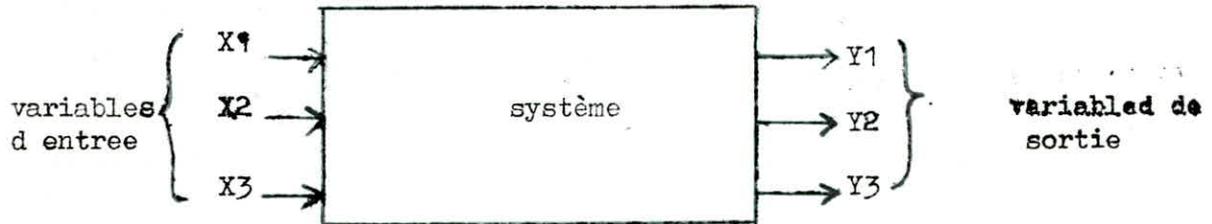
La vitesse d'hydrodistillation dépend donc de deux facteurs cinétiques :

l'hydrodiffusion et l'évaporation;

Il a été constaté que la température de la vapeur d'eau varie au cours de la distillation de l'huile, elle est faible au début de l'opération et la vapeur ne peut entraîner que les constituants très volatils. Ensuite, elle augmente graduellement et les constituants à point d'ébullition élevé sont vaporisés. Ces derniers deviennent prédominants dans la vapeur et la composition de l'huile obtenue diffère de celle obtenue auparavant. Lors de l'entraînement à la vapeur d'eau la matière végétale est exposée à une température élevée et dans ces conditions la fragilité thermique des constituants de l'huile essentielle et la propriété de certains d'hydrolyser conduisent à la formation des artefacts (13).

II.2 Planification statistique des expériences (optimisation)

Un système physique ; chimique ; biologique ; économique peut être considéré comme étant une relation entre des causes (variables d'entrée) et des conséquences (variables de sortie) et que l'on peut schématiser comme suit :



Etudier, un tel système, consiste à prévoir son comportement ; c'est à dire estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou une variation des grandeurs d'entrée. Pour ce faire ; il est nécessaire de concevoir un modèle, dont le comportement soit analogue à celui du système étudié, en reproduisant les mêmes relations entre ses grandeurs d'entrée et ses grandeurs de sortie. Ce modèle doit simuler le comportement du système (18).

II.2.1 Les Modèles :

L'ingénieur, l'organisateur, le sociologue ; ont souvent à prendre des décisions au sujet d'un phénomène dont ils ne connaissent le comportement qu'à partir de données (mesures) expérimentales.

Dans certains cas, la connaissance fondamentale des phénomènes en question permet de proposer un modèle mathématique précis. Mais lorsque les mécanismes du phénomène sont ignorés, ou encore lorsque les mesures effectuées sont influencées par des variations aléatoires (variables incontrables), un modèle statistique peut être proposé, et l'estimation de ses paramètres se fera à partir d'un échantillon de mesures requis.

Trois types de modèles sont couramment utilisés :

- modèle mathématique
- modèle homologique
- modèle analogique (19).

II.2.1.1 Modèle mathématique :

Le système est représenté par un ensemble de relations mathématiques :

$$X_1, X_2; \dots, X_n \text{ ----- } Y; Y_2; \dots, Y_n$$

X_i : variables d'entrée.

Y_i : variables de sortie.

Le modèle mathématique est celui, vers lequel tendent tous les autres. Il doit avoir la forme la plus générale, la plus facilement utilisable. Néanmoins, la variété des interactions entre les variables communes aux diverses équations rend l'ensemble généralement complexe.

II.2.1.2 Modèle homologique :

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

II 2.1.3 Modèle analogique :

Dans ce type de modèle, il y a transposition des variables. Ainsi, des modèles électriques, électromécaniques, pneumatiques, mécaniques peuvent être concus. L'analogie la plus familière est "hydraulique" électrique". Par exemple, une hauteur de chute d'eau peut être représenté par une différence de potentiel électrique et réciproquement.

II.2.2 : Présentation de la planification statistique :

L'établissement d'un modèle, aussi simple soit-il, requiert des résultats expérimentaux. Il est indispensable de connaître le nombre, la précision et la localisation des résultats nécessaires (20).

Lors de la conception d'un modèle, deux situations extrêmes peuvent se présenter; soit l'on dispose d'un certain nombre de résultats expérimentaux, soit on a un terrain vierge, pour lequel on imagine l'expérimentation : c'est les plans d'expériences (21).

La planification des expériences constitue un puissant outil d'investigation scientifique. Les principaux avantages d'une telle méthode sont les suivants (22):

- Les objectifs de l'étude sont exprimés d'une manière globale.

- Il est possible d'apprécier l'effet des interactions entre les variables étudiées.

- Le nombre d'essais requis pour atteindre un but fixé peut être estimé avec une meilleure précision qu'en suivant les méthodes de détermination classiques.

Ce nombre est généralement très inférieure à celui nécessaire sans planification.

- Elle permet d'estimer la variabilité résiduelle. Celle-ci exprime la probabilité pour qu'une unité expérimentale soumise plusieurs fois ou même traitement donne des réponses identiques.

- A partir d'un même investissement, cette méthode permet d'aboutir à un plus grand nombre d'information, de réduire considérablement l'effort total pour atteindre un objectif spécifié.

Cependant parfois à la suite de la non continuité de la variation des différentes grandeurs ; un résultat **aberrant** peut facilement passer inaperçu et erroner l'analyse de l'ensemble des résultats.

II.2.2.1 Le plan factoriel 2^n

Le plan d'expériences dont l'application est la plus générale pour les modèles formels est le plan factoriel à deux niveaux, dit plan factoriel 2^n . Un tel plan nécessite 2^n essais et correspond au total des combinaisons des 2 niveaux des n variables (23).

Nous avons choisi de réaliser les expériences d'extraction de l'huile essentielle d'*Artemisia judaica* suivant une méthode de planification, factorielle 2^3 le plan nécessite huit essais ; le total des combinaisons des deux niveaux des trois variables.

Afin de simplifier l'écriture de toutes ces combinaisons, il est nécessaire de définir un nouveau système de coordonnées en prenant pour origine le point d'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable soient X_1, X_2, X_3 les trois variables et $x_{1i}; x_{2i}; x_{3i}; x_{1s}; x_{2s}; x_{3s}$ leurs valeurs inférieures et supérieures.

Le nouveau système de coordonnées ainsi définies aura pour origine le point

$$\frac{x_{1i} + x_{1s}}{2} ; \frac{x_{2i} + x_{2s}}{2} ; \frac{x_{3i} + x_{3s}}{2}$$

X_{1m} X_{2m} X_{3m}

En substituant aux trois variables, les variables réduites $X_1; X_2; X_3$

$$X_1 = \frac{x_{1s} - x_{1i}}{\Delta x_1} = \alpha_1 x_1 + \beta_1 \quad \text{où} \quad \Delta x_1 = \frac{x_{1s} - x_{1i}}{2}$$

$$X_2 = \frac{x_{2s} - x_{2i}}{\Delta x_2} = \alpha_2 x_2 + \beta_2 \quad \text{où} \quad \Delta x_2 = \frac{x_{2s} - x_{2i}}{2}$$

$$X_3 = \frac{x_{3s} - x_{3i}}{\Delta x_3} = \alpha_3 x_3 + \beta_3 \quad \text{où} \quad \Delta x_3 = \frac{x_{3s} - x_{3i}}{2}$$

Le domaine expérimental est transformé dans le nouveau système, en un cube centré à l'origine (0,0,0) (Fig 2 - Fig 3).

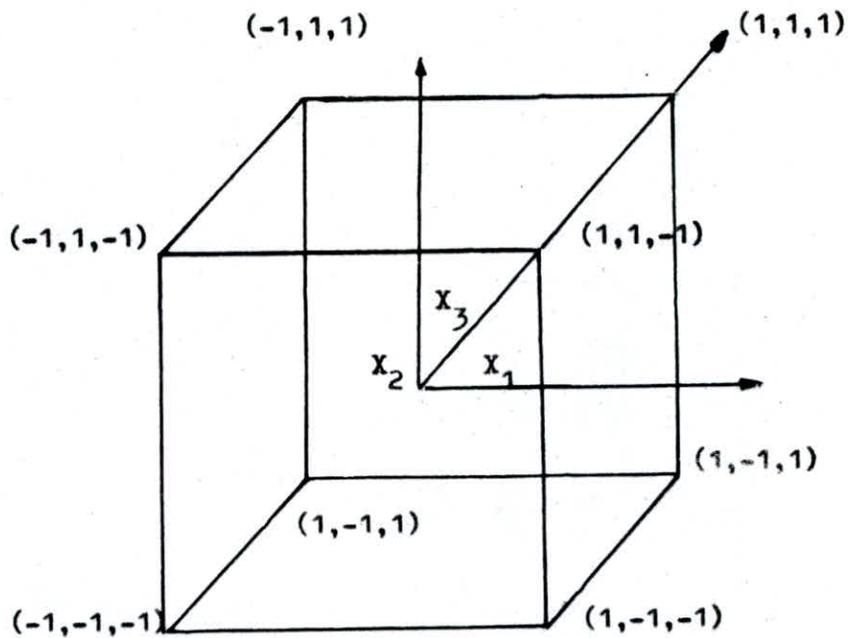


Fig 2 : Schématisation de la planification Factorielle 2^3 .

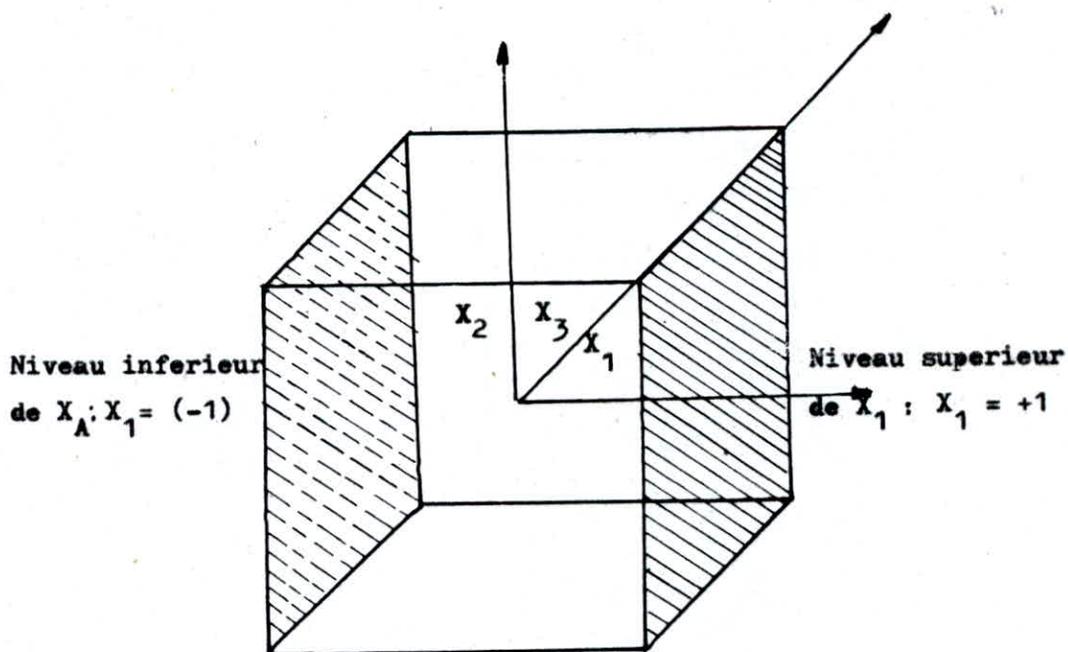


Fig 3 Niveau inférieur et supérieur de la variable X_1 .

Les sommets du cube ont les coordonnées suivants :

(-1, -1, -1) (1, -1, -1) (-1, 1, -1) (-1, -1, 1)
 (1, 1, -1) (-1, 1, 1) (1, -1, 1) (1, 1, 1)

Autour de l'origine, il est admis que la grandeur caractéristique ou réponse Y dont on étudie la variation, peut être développée suivant une fonction polynomiale de X_1 ; X_2 ; X_3 ; du type

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

Les huit coefficients de cette équation peuvent être déterminés à partir de P expériences, dont huit sont nécessairement effectuées dans des conditions correspondant aux sommets du cube, les autres étant des essais répétitifs. Ces derniers sont destinés à évaluer l'erreur expérimentale soit pour les sommets du cube, soit pour le point central du domaine.

II.2.2 Expression des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle sont calculés de telle sorte que la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales Y_{exp} et les valeurs calculées \hat{Y} de la grandeur Y soit minimale

$$\sum_{n,L} (Y_{exp} - \hat{Y}_n)^2 = \text{minimum}$$

Où "n" désigne le numéro de l'expérience et "l" celui de la répétition.

En chaque point, la grandeur Y peut être développée de la façon suivante :

$$\hat{Y}_n = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i X_{in} + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} X_{in} X_{jn} + a_{123} X_{1n} X_{2n} X_{3n}$$

Les résultats des essais répétitifs, effectués au point central ou bien sommet du cube permettent la détermination des coefficients du polynôme à partir des expressions

$$a_0 = \frac{1}{nL} \sum_{n=1}^n \sum_{L=1}^L Y_{exp, n, L}$$

$$a_i = \frac{1}{nL} \sum_{n=1}^n \sum_{L=1}^L Y_{exp, n, L} X_{iLn}$$

$$a_{ij} = \frac{1}{nL} \sum_{n=1}^n \sum_{L=1}^L Y_{exp, n, L} X_{iLn} X_{jLn}$$

$$a_{123} = \frac{1}{nL} \sum_{n=1}^n \sum_{L=1}^L Y_{exp, n, L} X_{1Ln} X_{2Ln} X_{3Ln}$$

Où N est le nombre d'expériences différents et l désigne le nombre de répétitions pour chaque expérience.

Ces expressions peuvent être généralisées à des planifications factorielles d'ordre différent de trois.

II.2.3 Effets principaux et interaction de deux facteurs :

L'effet simple d'un facteur (variable) peut être définie comme la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce facteur. Dans un plan factoriel 2^3 chaque facteur possède quatre effets simples. La moyenne de ces effets simples représente l'effet global moyen de ce facteur et caractérise son influence individuelle (indépendante). L'un des avantages de la planification factorielle est qu'elle permet de connaître non seulement les effets indépendants de chaque variables mais aussi leurs interactions (24). L'interaction de deux facteurs peut être illustrée de la façon suivante. On considère les variables x_1 et x_2 . Si l'effet du changement de x_1 est le même pour les deux niveaux de x_2 on dira qu'il n'y a pas d'interaction entre x_1 et x_2 . Par contre, si l'effet de changement de x_1 n'est pas le même pour les 2 niveaux de x_2 , x_1 et x_2 interagissent et l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre. Dans le tableau des interactions de deux entr'elles sont données par :

$$x_1, x_2 (E_{12}) ; x_2, x_3 (E_{13}) ; x_1, x_3 (E_{23})$$

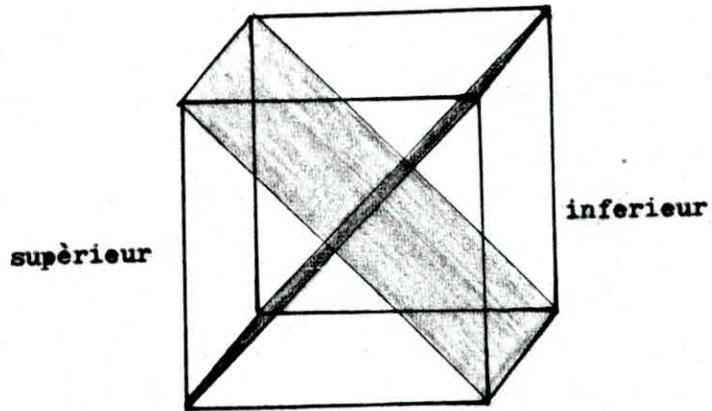
Ces interactions peuvent être calculées par les corrélations suivantes (25).

$$E_i = \sum_{j=1}^n X_{ij} Y_j \quad i=1, 2, 3 \quad \text{et } j=1, 2, \dots, 8$$

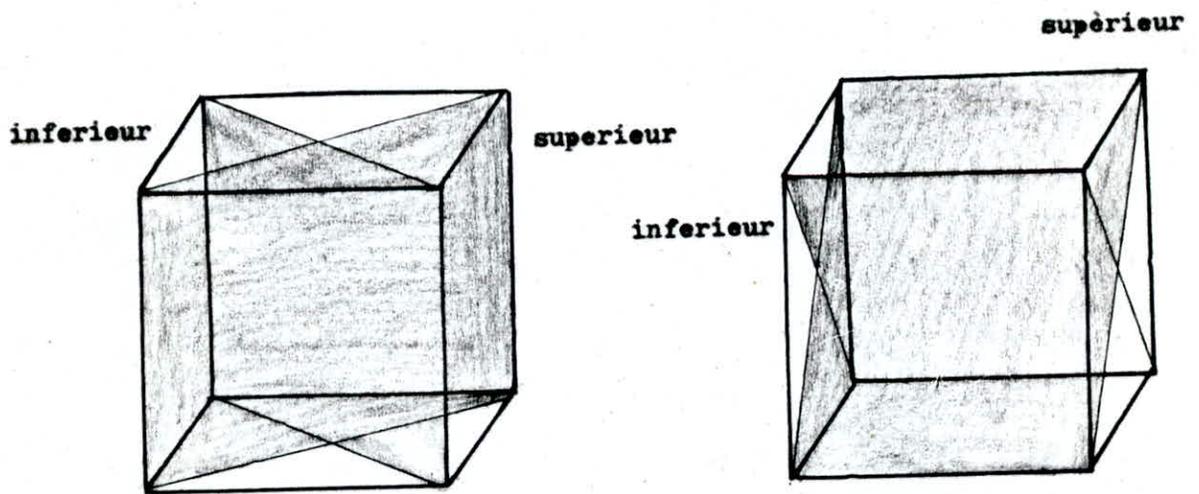
$$E_{ik} = \sum_{j=1}^n X_{ij} X_{kj} Y_j \quad i=1, 2, 3 : k=2, 3 \dots i \neq k, \quad j=1, \dots, 8$$

Les valeurs ainsi obtenues permettent d'apprécier l'influence des interactions entre les variables sur la réponse du système étudiée.

L'interaction de deux variables est schématisée à la figure 4.



- E12 -



- E13 -

- E 23 -

Fig 4 : Interaction de deux facteurs -

II.3 Traitement statistique des données

Le traitement statistique des données offre la possibilité d'évaluer l'importance réelle des effets simples et des interactions des variables sur le comportement de la réponse étudiée et de juger la validité du modèle et de son acceptabilité.

II.3.1 Analyse de la mesure (26.27)

Le modèle établi permet le calcul, des valeurs de \hat{Y} en chaque point (X_1, X_2, X_3) du plan et la détermination de $\sum \hat{Y}^2$, appelée somme des carrés due à la regression.

Cette somme peut-être divisée en plusieurs composantes

- S_0 : une somme de carrés à un degré de liberté, associée au coefficient estimé a_0 .

- $\sum S_i$: somme des carrés à P degrés de liberté ; associée aux P autres coefficient estimés, chaque S_i ayant un degré de liberté

La somme des carrés des observations peut-être dévisée en deux composantes :

- $\sum \hat{Y}^2$ somme des carrés due à la regression
- $\sum (Y - \hat{Y})^2$ somme des carrés des résidus.

Une fois que les coefficients du modèle sont déterminées avec précision, on pourra écrire

$$\sum Y^2 = \sum \hat{Y}^2 + \sum (Y - \hat{Y})^2$$

La somme des carrés des résidus peut elle aussi être divisée en deux composantes additives ; une somme de carrés due à l'erreur de et une somme carrés due à l'insuffisance du modèle pour représenter les données : Si Z observations interviennent dans $\sum Y^2$, cette quantité est dite avoir Z degrés de liberté.

Si V coefficients sont nécessaires pour calculer les valeurs \hat{Y} , elle est dite avoir V degrés de liberté.

Les degrés de liberté de $\sum (Y - \hat{Y})^2$ sont obtenus par différence.
 Toutes ces données sont regroupées dans la table d'analyse de la variance avec les différentes degrés de liberté :

- Somme des carrés des observations $\sum Y^2$	degré de liberté $z = 2^n + 2n + 1$ $n =$ nombre de variable $l =$ nombre de repetition
- Somme des carrés due à la regression $\sum \hat{Y}^2 = S_0 + \sum_{i=1}^{p-d'} S_i$	$v = (1 + p - d')$
S_0 : somme des carrés associée.	\uparrow
$\sum_{i=1}^p S_i$: somme des carrés associés au $P - d'$ coefficient estimé et non négligé d' : nombre de coefficients négligés.	$(P - d')$
- somme des carrés des résidus. $\sum (Y - \hat{Y})^2 = \sum Y^2 - \sum \hat{Y}^2$	$(2^n + 2n - 1) - (1 + p - d')$
- Somme des carrés due à l'erreur $S_e = \sum (Y_i - Y_m)^2$ Y_m : valeur moyenne de Y	$1 - 1$
- Somme des carrés due à l'insuffisance du modèle pour représenter les données $(\sum Y^2 - \sum \hat{Y}^2) - S_e$	$(2^n + 2n + 1) - (1 + p - d')$
- Moyenne quadratique de "manque de correlation" $MQ_{mc} = \frac{(\sum Y^2 - \sum \hat{Y}^2) - S_e}{2^n + 2n - p + d'}$	$2^n + 2n - p + d'$
- Erreur quadratique moyenne $EQM = \frac{S_e}{l}$	$1 - 1$

II 3.2 Analyse statistique, exposée dans le cas d'un modèle du 1er ordre :

Dans un premier temps il faut estimer l'erreur quadratique moyenne sur les résultats expérimentaux. Si l'on admet que l'erreur est la même pour chaque expérience, il suffit de répéter cette dernière plusieurs fois et de calculer l'erreur quadratique moyenne (E.Q.M) par la formule :

$$EQM = \sum_{i=1}^L \frac{(Y_i - Y_m)^2}{L-1}$$

L est le nombre de répétitions de l'expérience et Y_m la valeur moyenne de la grandeur Y définie par

$$Y_m = \sum_{i=1}^L \frac{Y_i}{L}$$

L'EQM est une estimation valable de la variance σ^2 indépendante du modèle puisqu'elle est obtenue à partir d'observations répétées.

II 3.3 Effets et interactions significatifs

Comme nous l'avons déjà cité dans l'analyse de la variance, la somme des carrés due à la regression se divise en deux composantes S_0 et $\sum_{i=1}^{p-d} S_i$. Si les rapports des S_i et de leur degré de liberté (égale à 1) sont en fait des grandeurs statistiques ; dérivées des effets principaux et des interactions, appelées moyenne quadratique MQi. La comparaison des MQi avec l'erreur quadratique moyenne EQM permet d'éliminer les effets et interactions non significatifs. Cette comparaison s'effectue à l'aide des tests statistiques de FISHER (voir Annexe I).

IV Validité du modèle (27)

La validité du modèle est déterminée à l'aide des données mesurées : Y et celles calculées : \hat{Y} et utilisé de nouveau le critère de FISHER. Pour tester le modèle proposé, il faut calculer F (de manque de corrélation),

En divisant la moyenne quadratique du manque de corrélation par l'erreur quadratique moyenne.

Lorsque le rapport F est non significatif, la variation sur le modèle proposé est inférieure aux erreurs expérimentales et en conséquence ce modèle représente convenablement les données.

Le modèle proposé est valable si la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{MQ_{mc}}{E \cdot Q \cdot M} < F(2^n + 2n - p + d', 1-1) 0,95,$$

0,95 étant le seuil de confiance généralement adopté en génie chimique.

II.4 Définition des paramètres de l'extraction de huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau (28)

II.4.1 : le rendement :

$$R = \frac{g}{G} \cdot 100 \%$$

g : masse de l'huile essentielle (g : gramme)

G : masse de la matière végétale (g)

II.4.2 La vitesse de distillation :

La vitesse de distillation est évaluée par le débit de distillat et donnée en ml/mn ou l/h. Souvent elle est exprimée en pourcentage et représente dans ce cas le volume de distillat (l) recueilli pendant 1 heure à partir d'un appareil de distillation de capacité de 100l :

$$v = \frac{a \cdot 36 \cdot 10^4}{t \cdot V}$$

v : vitesse de distillation en %

a : volume du distillat (l)

t : durée de distillation (s)

v : volume de l'appareil de distillation (l)

La vitesse de distillation calculée par ces formules ne tiend pas compte du rapport H/D de l'alambic (H : hauteur ; D diamètre). Si l'on doit comparer les vitesses de distillation des alambics ayant différents rapports H/D. Nous utilisons la formule suivante pour calculer la vitesse relative

$$v_n = \frac{a \cdot 36 \cdot 10^4 \cdot H}{t \cdot V \cdot D}$$

H et D : en m

v_n = en %

a : ml

t : s

v : ml

II.4.3 Quantité de vapeur

La quantité de vapeur nécessaire pour un processus technologique tel que l'entraînement à la vapeur est la somme des quantités de vapeur utilisées pour :

- L'échauffement de la matière végétale et appareillage
- La distillation proprement dite de l'huile essentielle
- L'échange de chaleur par convection et rayonnement
- La condensation.

La vapeur utilisée pour la distillation proprement dite est appelé vapeur utile. Sa quantité varie en fonction du type de la matière végétale et son état (fraîche ; fanée et sèche).

- de la quantité et la composition de l'huile essentielle que la plante contient de la vitesse de distillation.

La quantité de vapeur utile est évaluée par la quantité des eaux de distillation et s'exprime en kg de vapeur par kg d'huile essentielle (Q_{HE}) ou bien en kg de vapeur par kg de matière végétale

($Q_{m;v}$).

$$Q_{HE} = \frac{a}{g}$$

a = volume du distillat (l)*

g = masse de l'huile essentielle (kg)

$$Q_{mv} = \frac{a}{G}$$

G : masse de la matière végétale (kg)

a : volume des eaux de distribution (l)*

Si l'on néglige la quantité de vapeur utilisée pour l'échauffement de la matière végétale et l'appareillage et celle de convection on peut calculer la quantité de vapeur totale nécessaire pour le processus technologique par les formules.

$$Q_{THE} = \frac{a + c}{g}$$

$$Q_{TMV} = \frac{a + c}{G}$$

c : volume des eaux de condensation (l)*.

* La densité de l'eau est prise égale à 1.

II4.4 : courbe de distillation :

La courbe de distillation peut être tracée, en adoptant un protocole expérimentale, lequel consiste à recueillir à partir des fractions contenant les eaux de distillation et l'huile essentielle extraite pendant des intervalles réguliers du temps, une masse d'huile et un volume de distillat, tout deux mesurables après décantation.

La courbe de distillation représente alors la variation de la masse de l'huile en fonction de la durée de l'extraction et fournit des renseignements concernant la cinétique du processus. Son allure varie en fonction de la composition de l'huile essentielle. Un maximum observé au début de cette courbe indique que l'huile essentielle contient en grande proportion des hydrocarbures terpéniques. Lorsque le maximum apparaît vers le milieu de la courbe, l'huile essentielle est riche en dérivés oxygénés des terpènes. Un maximum mal dessiné vers la dernière partie de celle-ci suggère la présence des sesquiterpènes et d'autres constituants lourds dans l'huile essentielle. La courbe de distillation permet de déterminer, la fin du processus. Cette dernière coïncide avec le point (le temps) pour lequel la courbe tend asymptotiquement vers l'axe des abscisses.

II.5. description de l'appareil d'extraction (Fig 5)

Les principaux éléments de l'appareil distillatoire sont les suivants :

II.5.1. La chaudière ou génératrice de vapeur

La chaudière se présente sous la forme d'un bac parallélépipédique surmontée à sa partie supérieure d'une sortie de vapeur commandée par une vanne et d'une soupape de sécurité. Le contrôle du niveau d'eau de la chaudière est assuré par un tube en verre fixé le long de la paroi latérale externe du bac. Le chauffage est réalisé par une série de rampes à gaz placée au dessus du bac. Les faces de la chaudière sont recouvertes de plaques d'amiante dans le but de minimiser les pertes de chaleur.

II.5.2 Le distillateur ou alambic

Il comprend deux parties ; l'une appelée cucurbite et l'autre chapiteau se terminant par un col de cygne. La cucurbite servant à contenir la matière végétale constitue le siège de l'entraînement à la vapeur. Quatre plateaux circulaires peuvent être placés à l'intérieure de l'alambic pour assurer une repartition uniforme de la matière végétale.

La cucurbite possède une double parois, chauffée à la vapeur afin d'y minimiser la condensation des vapeurs.

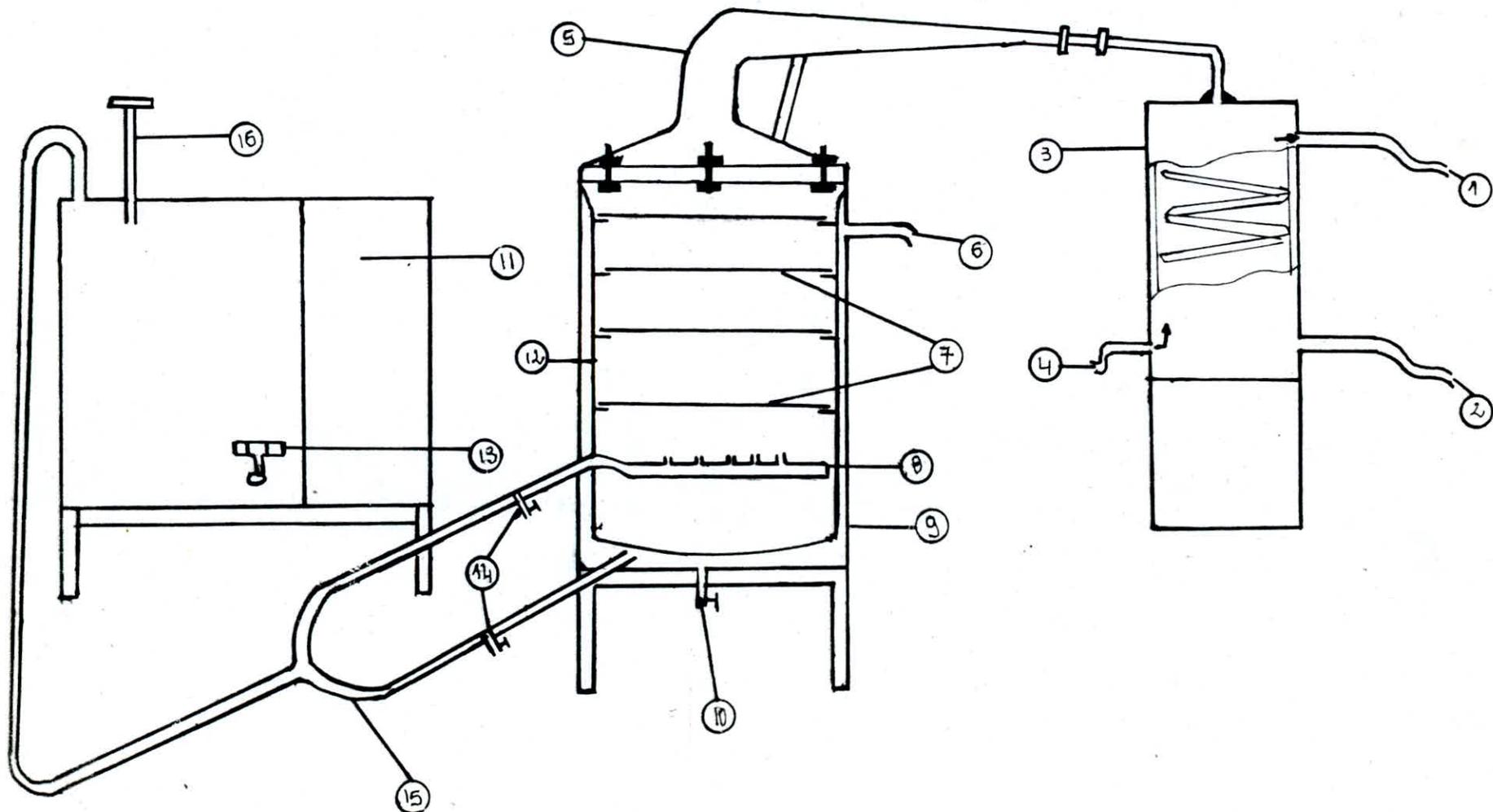
Arrivant de la chaudière, la vapeur d'eau est introduite au fond de l'alambic à travers un distributeur. La liaison entre la cucurbite et le chapiteau est assurée par une bride, munie d'un joint étanche en caoutchouc.

II.5.3 Le condenseur :

Le condenseur est un échangeur de chaleur ayant pour rôle de refroidir et condenser les vapeurs, venant de l'alambic. C'est un

- APPAREIL DE DISTILLATION -

- 31 -



LEGENDE

- 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) Paroi intérieure de l'Alambic
- 13) Purge
- 14) Vannes de contrôle
- 15) Conduite de vapeur
- 16) Sonde thermométrique.

cyindre en cuivre, muni d'un serpentín de surface d'échange suffisante pour condenser totalement les vapeurs. Ces dernières circulent à contre courant de l'eau de refroidissement.

II.6. Protocole expérimentale :

La matière végétale, constituée des parties aériennes de l'*Artemisia judaica*, de poids connu est introduite dans l'alambic et uniformément répartie sur les plateaux en évitant le tassement. Un échantillon de la plante est réservé pour la détermination du taux d'humidité*. Après la fermeture hermétique de l'alambic, la vapeur est mise en circulation dans la double paroi. Dès que celle-ci est chauffée, la vapeur est envoyée à l'intérieur de l'alambic. Les vapeurs, venant de l'alambic, chargées de l'huile sont refroidies, condensées et récupérées à la sortie du condenseur.

Le débit de l'eau de réfrigération est réglé de façon à ce que la température du distillat ne dépasse pas 25 à 30 °C chaque fraction du distillat, obtenue dans un intervalle de 15 minutes est récupérée dans un récipient à part.

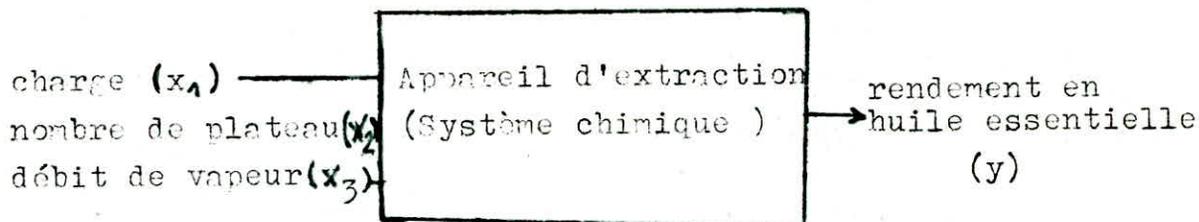
L'huile, phase surnageante est séparée de l'eau par décantation dans des ampoules à décanter et relarguée par addition de NaCl au distillat. Pour chaque fraction ; l'**huile** essentielle est récupérée dans un tube à essai taré et pesée ; le volume de l'eau de condensation est aussi mesuré. Enfin, les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont récupérées et leur volume mesuré .

Nous avons effectué suivant ce mode opératoire des extractions dans des conditions opératoires différentes, imposées par le plan d'expérience adopté.

* Taux d'humidité (voir Annexe II).

II.7 Planification et programmation des expériences :

Le système chimique dont le comportement est étudié par le biais des variables d'entrée et de sortie peut être schématisé comme suit :



La variable d'entrée " durée d'extraction " a été évaluée expérimentalement et fixée à deux heures pour toutes les expériences. En effet le rendement de l'huile essentielle obtenue au delà de cette durée devient négligeable. Disposant des résultats (29) une série d'essais préliminaires, représentés à la (Fig 6), nous avons procédé à l'optimisation du système chimique en adoptant la planification 2^3 .

Ces données nous ont permis de choisir pour point central le point correspondant au maximum de rendement (0,098 %).

$$x_1 = 1200 \text{ g}$$

$$x_2 = 1 \text{ plateau}$$

$$x_3 = 6 \% \text{ (correspondant à un débit de distillat de } 1,48 \frac{\text{ml}}{\text{s}})$$

Nous avons fixé les niveaux inférieurs et supérieurs des trois variables comme suit :

$$x_{1i} = 1000 \text{ g}$$

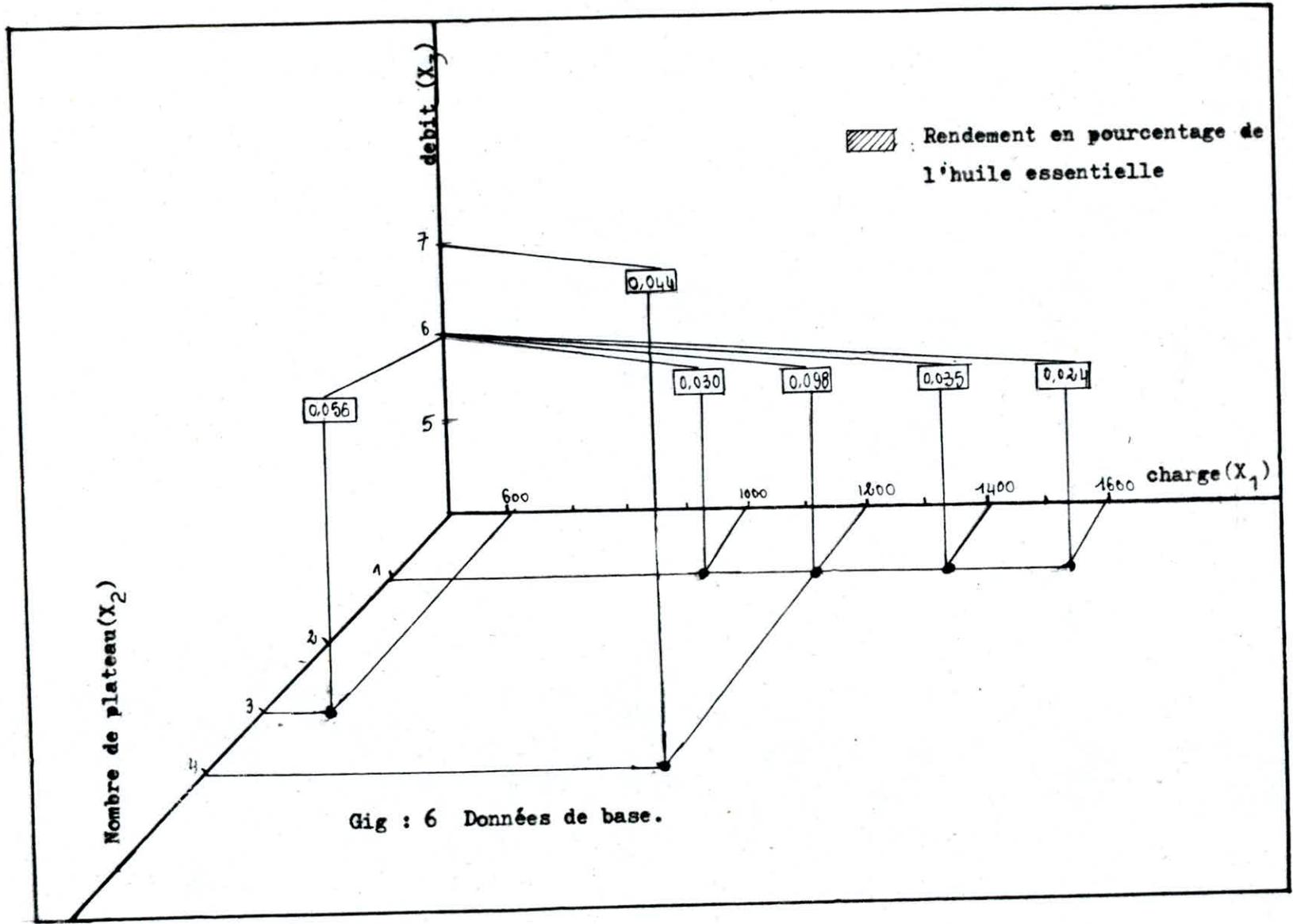
$$x_{1s} = 1400$$

$$x_{2i} = 1$$

$$x_{2s} = 2$$

$$x_{3i} = 5 \% (1,23 \text{ ml/s})$$

$$x_{3s} = 7 \% (1,73 \text{ ml/s})$$



Gig : 6 Données de base.

domaine de variation des paramètres étudiés est représenté dans le tableau suivant :

variables indépendantes	niveau inférieur (-1)	niveau intermédiaire	niveau supérieur (+1)
La charge (c)	1000. g	1200 g	1400 g
Nombre de plateaux (P)	1	--	2
Vitesse de distillation	5 % (1,23ml/s)	6 % (1,48ml/s)	7 % (1,73 ml/s)

Tableau : 2 Les niveaux inf et sup des 3 variables.

Pour simplifier l'écriture et le calcul du rendement nous introduisons Les variables réduites suivantes définies par: X_1 (CHARGE) X_2 (nombre de plateaux) ; X_3 : (vitesse de distillation). Elles sont calculées par le biais du changement de variable suivant

$$C_n = \frac{C_1}{2} + \frac{C_2}{2} = \frac{1000 + 1400}{2} = 1200 \text{ g}$$

$$P_m = \frac{P_1}{2} + \frac{P_2}{2} = \frac{1 + 2}{2} = 1,5 \text{ P}$$

$$V_m = \frac{V_1}{2} + \frac{V_2}{2} = \frac{5 + 7}{2} = 6 \%$$

$$\text{et } \Delta C = \frac{C_2 - C_1}{2} = \frac{1400 - 1000}{2} = 200$$

$$\Delta P = \frac{P_2 - P_1}{2} = \frac{2 - 1}{2} = 0,5 \text{ P}$$

$$\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{2} = \frac{7 - 5}{2} = 1 \%$$

Nous effectuons alors le changement de variable suivant (variable réduite)

$$X_1 = \frac{C - C_m}{\Delta C} \text{ (charge).}$$

$$X_2 = \frac{P - P_m}{\Delta P} \text{ (repartition).}$$

$$X_3 = \frac{V - V_m}{\Delta V} \text{ (vitesse)}$$

Dans un repéré orthonormé à trois dimensions correspondant aux variables réduites charge (X_1) ; nombre de plateau (X_2) ; vitesse de distillation (X_3) le domaine expérimental devient un cube centre à l'origine (0 ; 0 ; 0) ou (C_m ; P_m ; V_m) en grandeurs réelles et dont les sommets ont pour coordonnées (fig 7).

(+ 1, +1, +1) ; (+1, +1, -1) ; (+1, -1, -1) ; (-1, +1, +1)
 (- 1, +1, +1) ; (+1, -1, +1) ; (-1, +1, -1) ; (-1, -1, -1).
 (0;0;0).

Comme il est impossible d'avoir 1,5 plateaux, nous avons remplacé l'expérience centrale par les expériences se situant dans les points (0, +1, 0) et (0, -1 ; 0) du domaine expérimental.

Le domaine expérimental ainsi delimité, nous avons pu fixer le nombre et les conditions opératoires des expériences à effectuer (tableau 3).

points expérimentaux à réaliser	En coordonnées réduites			En coordonnées non réduites		
	X_1	X_2	X_3	x_1 (charge)	x_2 (plateaux)	x_3 (Vir)
Exp I	+1	+ 1	+ 1	1400	2	7
Exp II	-1	+ 1	+ 1	1000	2	7
Exp III	-1	+ 1	+ 1	1000	1	7
Exp IV	+1	- 1	+ 1	1400	1	7
Exp V	+1	+ 1	- 1	1000	2	5
Exp VI	-1	+ 1	- 1	1000	2	5
Exp VII	-1	- 1	- 1	1000	1	5
Exp VIII	+1	- 1	- 1	1400	1	5
Exp IX	0	+ 1	0	1200	2	6
Exp X	0	- 1	0	1200	1	6

Tableau 3 : Programmation des expériences.

Ainsi nous avons envisagé dix expériences : huit seront effectuées dans les conditions, correspondant aux sommets du cube et les deux autres au four de son centre. Le rendement de l'huile Y, obtenu pour chaque expérience est une fonction polynomiale de X_1 , X_2 , X_3 du type :

$$Y = A_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3,$$

Son évaluation nous permettra la détermination des huit coefficients de cette équation.

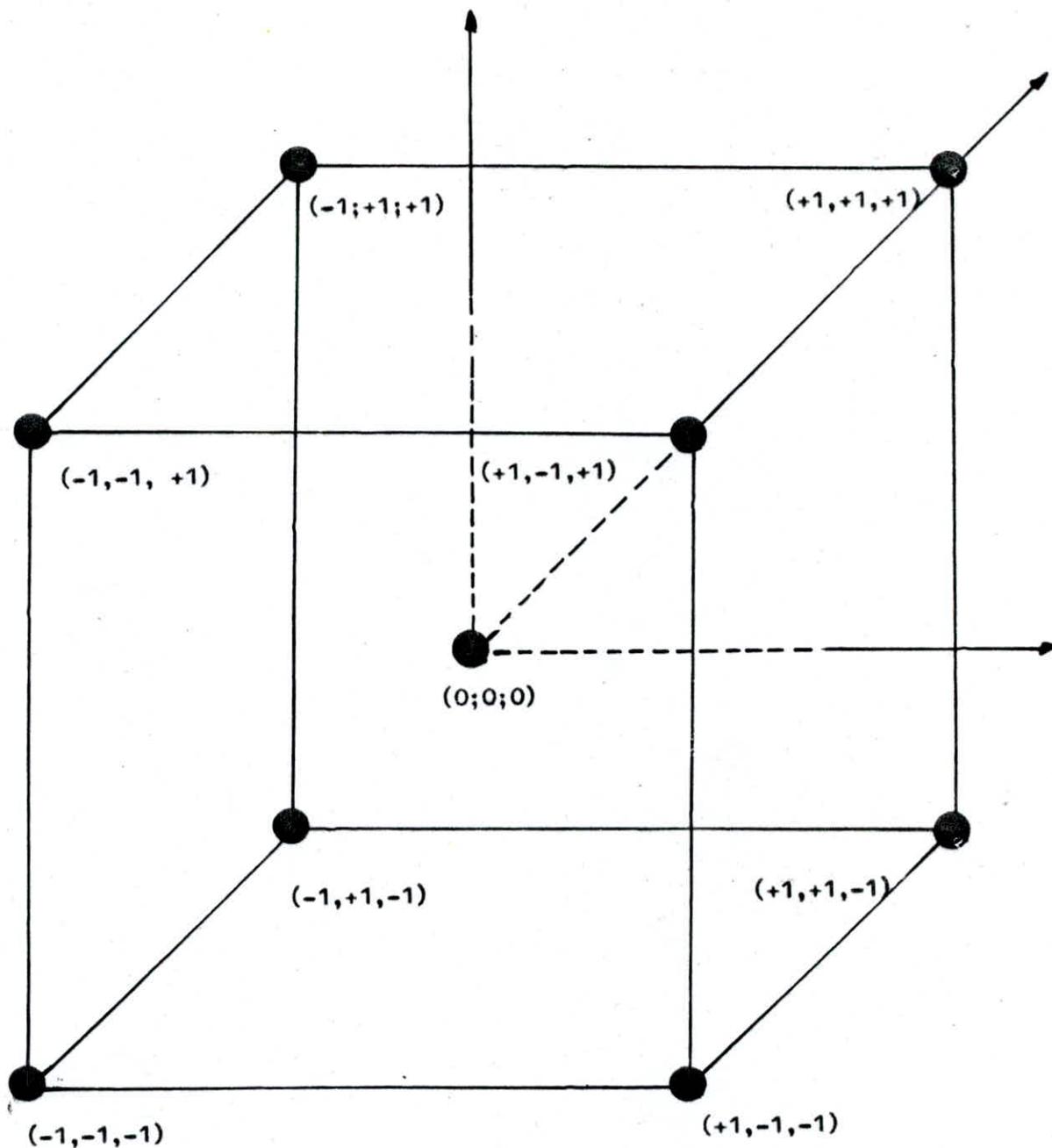


Fig 7 domaine experimentale

X_1 : variable reduite charge

X_2 : variable reduite plateau

X_3 : variable reduite vitesse de distillation

+1 : niveau sup - 0 ; niveau intermediaire -1 ; niveau inf.

II.8 Resultats et discussion :

* Les résultats des dix expériences d'extraction de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaica* L. Réalisées dans des conditions fixées par le plan d'expérience sont présentées dans le tableau 4. L'examen de ces résultats nous permet de constater qu'un meilleur rendement en huile essentielle : 6,53 % est obtenu dans les conditions suivantes

- masse de matière végétale à extraire : 1000 g
- vitesse de distillation : 5 s/Correspondant à un débit de distillat 1,26 ml/S
- nombre de plateau : 2

D'autre part, en comparant les rendements des expériences pour lesquelles deux des paramètres étudiés sont identiques, alors que le troisième varie, nous ont permis d'apprécier l'influence de chacun d'eux sur le rendement, ainsi nous observons que :

- seule la masse de la matière végétale varie pour chaque couple des expériences I et II ; III et IV ; V et VI ; VII et VIII.
- uniquement la vitesse de distillation différencie chaque couple des expériences I et V ; II et VI ; III et VIII ; IV et VII.
- Le nombre de plateaux est différent pour chaque couple des expériences I et IV ; II et III ; V et VII ; VI et VIII.

Nous arrivons alors à quelques conclusions, tout à fait logiques à notre avis :

1. Le rendement de l'huile essentielle est très affecté par la variation conjuguée de la masse et de la vitesse de distillation alors que l'influence de la répartition de la plante est assez aléatoire.

2. Quelque soit la vitesse de distillation, le rendement est inversement proportionnel à la masse de la matière végétale à extraire. Ceci est probablement dû au tassement de la plante dans l'alambic, imposant à la vapeur d'emprunter des chemins préférentiels.

Expériences (X ₁ , X ₂ , X ₃)	masse d'H.E. recueillie Toutes les 15 min								masse d'H.E. recueillie (g)	viscosité moyenn. m (cP)	taux d'hum- idité (%)	masse de matière sèche	rendement / à Mat. humide (%)	rendement / à Mat. sèche (%)
	15	30	45	60	75	90	105	120						
Exp I: (+, +, +)	0,1750	0,3212	0,4225	0,0864	0,0492	0,0053	0,0450	0,0601	0,8647	7,36	11,48	1239,3	0,62	0,69
Exp II: (-, +, +)	0,5137	3,9779	0,6537	0,1236	0,1463	0,0879	0,0132	0,0036	5,5139	7,62	11,48	885,2	5,51	6,23
Exp III: (-, -, +)	2,4790	1,6643	0,2686	0,0918	0,0537	0,0239	0,0572	0,0034	4,6479	7,39	11,48	885,2	4,65	5,25
Exp IV: (+, -, +)	1,2405	3,1909	0,7452	0,2667	0,0301	0,0304	0,0208	0,0169	5,5475	7,54	11,48	1239,3	3,96	4,47
Exp V: (+, +, -)	0,1614	4,3739	2,3736	0,6710	0,0754	0,0645	0,0217	0,0212	7,7627	5,22	11,48	1239,3	5,54	6,26
Exp VI: (-, +, -)	2,3912	1,7995	1,4216	0,0874	0,0164	0,0095	0,0384	0,0784	5,7824	5,41	11,48	885,2	5,78	6,53
Exp VII: (+, -, -)	0,7271	2,5063	2,2423	0,1108	0,8214	0,0583	0,0588	0,4287	6,9531	5,48	15,97	1176,4	4,97	5,91
Exp VIII: (-, -, -)	0,8328	0,4146	0,5430	0,2301	0,1338	0,1029	0,0508	0,0447	2,3527	5,02	15,97	840,3	2,35	2,80
Exp IX: (0, +, 0)	1,4047	2,3890	0,1938	0,0672	0,0203	0,0440	0,0167	0,0168	4,1531	6,60	15,97	1008,4	3,46	4,12
Exp X: (0, -, 0)	2,6715	1,2548	0,1880	0,0917	0,0680	0,0324	0,0606	0,0533	4,4203	6,19	15,97	1008,4	3,68	4,38

Tableau 4 : Résultats des expériences d'extraction de l'huile essentielle de l'Artemisia judaica L réalisées dans les conditions fixées par la planification d'expérience.

3. Lorsque la matière végétale n'est pas répartie (1 plateau) Le rendement est directement proportionnel à la vitesse de distillation par contre un meilleur rendement est obtenu à une faible vitesse de distillation, lorsque la matière végétale est répartie sur les plateaux. En effet, un fort débit de vapeur est nécessaire pour que celle-ci puisse traverser la plante en tas, alors qu'un faible débit est suffisant pour entraîner l'huile lorsque la plante est répartie sur les plateaux, la surface de contact entre la vapeur et la plante étant grande.

* Nous avons ensuite tracée et examiné les courbes de distillation pour chacune des expériences (annexe III). Nous constatons alors qu'elles ont plus ou moins la même allure et que toutes présentent un maximum prononcé en début de distillation l'augmentation du rendement en fonction de la durée d'extraction au début du processus peut être expliquée par le fait que la vapeur n'arrive pas à pénétrer de suite toute la masse de la matière végétale et entraîne peu d'huile. Au fur et à mesure que la vapeur traverse la plante, la quantité d'huile essentielle extraite augmente. De plus l'hydrodiffusion étant relativement lente, limite en partie la vitesse du processus. En effet nous constatons que le rendement atteint son maximum plus rapidement (15 mn), Lorsque la masse de la matière végétale est petite (exp III, VI, VII, X) et plus lentement (en 30 mn) lorsque la charge est plus importante (exp I, IV, V).

Nous remarquons que le maximum de l'huile essentielle est obtenu en un intervalle de temps relativement court et d'une manière générale la durée d'extraction de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaica* est relativement courte comparée à celles d'extraction du bois de cedre : 4 heures (30-31) et d'*eucalyptus globulus*: 3 heures (32), effectuées en utilisant le même appareillage. Ceci est tout à fait normal étant donné que les glandes composites sécrétrices de l'huile essentielle d'*Artemisia judaica* sont exogènes ; alors que celle du bois du cedre et d'*eucalyptus globulus* endogènes.

Le fait que le maximum des courbes de distillation est bien prononcé et apparaît après une durée d'extraction relativement courte ; nous renseigne sur la composition de l'huile essentielle.

En effet une telle allure de la courbe suggère la présence dans l'huile d'une forte proportion des dérivés monoterpéniques oxygénés (28).

Certaines courbes de distillation (exp I, VI, VII, VIII) sont assez irrégulières. Ceci est probablement dû aux fluctuations du débit de vapeur et au fait que la vapeur ayant suivie des chemins préférentiels, à un instant donné est déviée et emprunté des nouveaux chemins en rencontrant de la matière végétale n'ayant pas été en contact avec la vapeur.

En utilisant les relations données dans le paragraphe nous avons calculé pour chaque expérience. (II.4).

- La qualité de vapeur utile pour la distillation par kg d'huile essentielle (Q_{HE}).

- La quantité de vapeur utilisée pour l'entraînement de l'huile par kg de matière végétal ($Q_{M.V}$).

- La quantité de vapeur totale nécessaire pour le processus par kg d'huile essentielle (Q_{THE}).

- La quantité de vapeur totale nécessaire pour le processus par kg de matière végétale : (Q_{TMV}).

Les résultats sont représentés dans le tableau 5

La courbe de la figure 8 montre l'évolution du rendement en fonction de la quantité de la vapeur nécessaire pour le processus par kg d'huile essentielle. Cette estimation de la quantité de vapeur, nous donne une idée sur la quantité de chaleur optimale pour le processus, Ce n'est qu'une approximation, car l'appareil tel qu'il est construit ne permet pas de maintenir constant le débit de vapeur durant tout le processus.

L'installation d'un système de régulation de débit, des instruments de mesure de la température et de la pression de vapeur, permettraient d'avoir l'accès aux grandeurs nécessaires pour utiliser le diagramme de mollier, et ainsi estimer avec précision la quantité de chaleur nécessaire pour la mise en oeuvre du procédé économique d'extraction de l'huile essentielle.

Expérience quantité de vapeur $\left(\frac{kg}{kg}\right)$	Exp I (+1,+1,+1)	Exp II (-1,+1,+1)	Exp III (-1,-1,+1)	Exp IV (+1,-1,+1)	Exp V (+1,+1,-1)	Exp VI (-1,+1,-1)	Exp VII (+1,-1,-1)	Exp VIII (-1,-1,-1)	Exp IX (0,+1,0)	Exp X (0,-1,0)
Q _{HE}	12675,09	2461,05	2829,23	2421,73	1195,46	1665,40	1405,85	3799,88	2826,80	2493,14
Q _{MV}	9,24	13,57	13,15	9,58	6,63	9,63	6,98	8,94	9,78	9,18
Q _{T.H.E}	25017,24	4093,29	4550,44	3378,15	1867,90	3111,16	2099,06	7293,75	4656,76	4619,59
Q _{T.M.V}	18,24	22,57	21,15	13,37	10,36	17,99	10,42	17,16	16,11	17,01

Tableau 5 : bilan thermique du processus

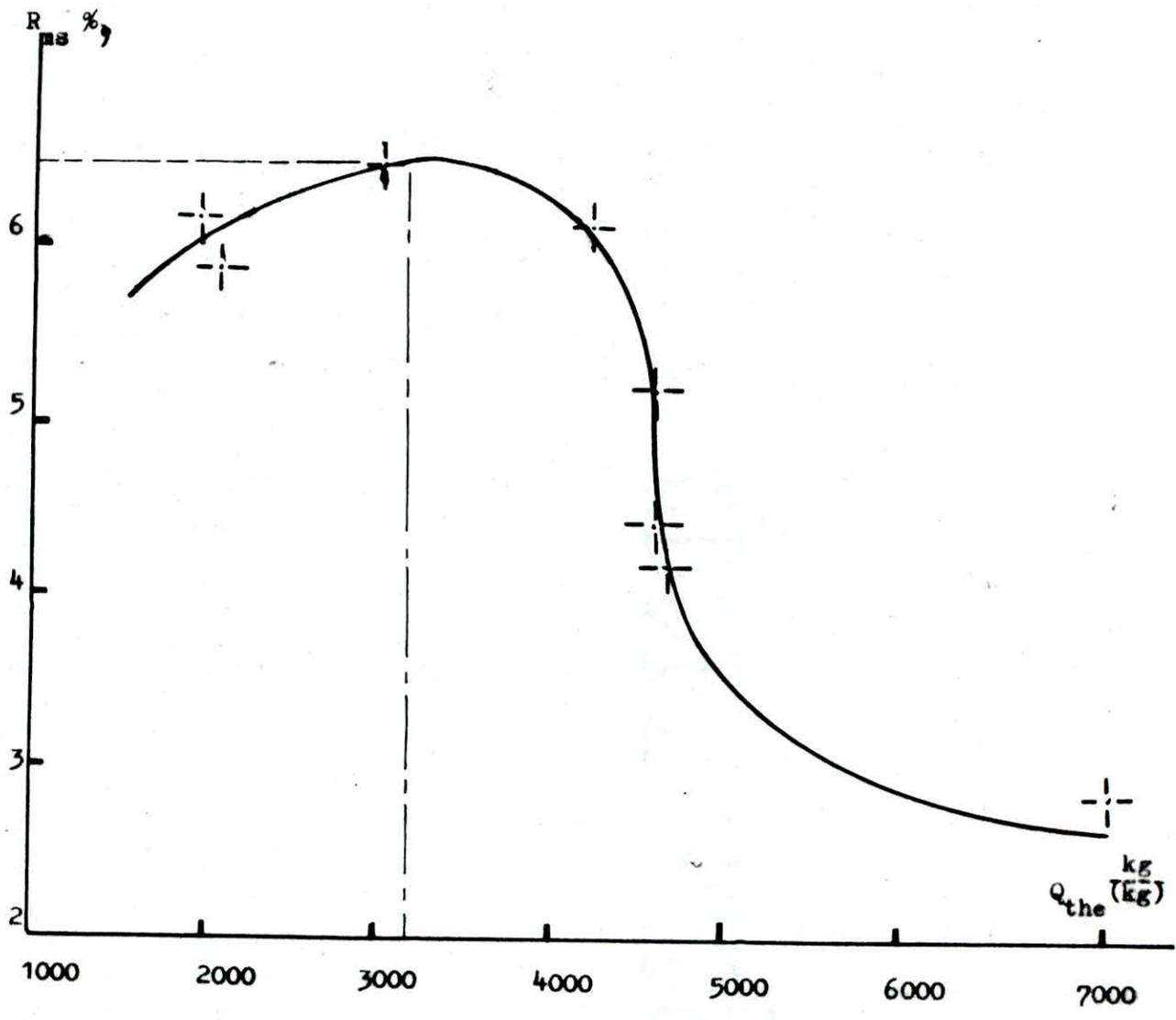


Fig 8 : variation du rendement en fonction de Q_{the}

Comme nous avons déjà noté, le rendement de l'huile essentielle dépend outre des paramètres du procédé, de la nature de la matière végétale.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence sur le rendement de deux facteurs, concernant la matière végétale : la période de végétation de la plante et le stockage.

En effet il est important d'évaluer comment ces deux facteurs affectent le rendement pour des raisons pratiques

Nous avons effectué deux expériences dans les conditions optimales d'extraction : l'une en utilisant un échantillon de la plante cueilli en janvier et stocké à l'abri du soleil pendant trois mois (expérience XII) et l'autre en utilisant un échantillon de la plante en fin de floraison, cueilli en avril (exp XIII).

Dans le tableau 6 nous présentons les résultats de ces deux expériences et ceux de l'expérience VI effectuée sur un échantillon de la plante fraîche, en période de boutonisation cueillie en janvier).

L'examen des résultats du tableau 6 montre que :

Le rendement en huile essentielle diminue considérablement dans les deux cas. (voir fig 9 et 10).

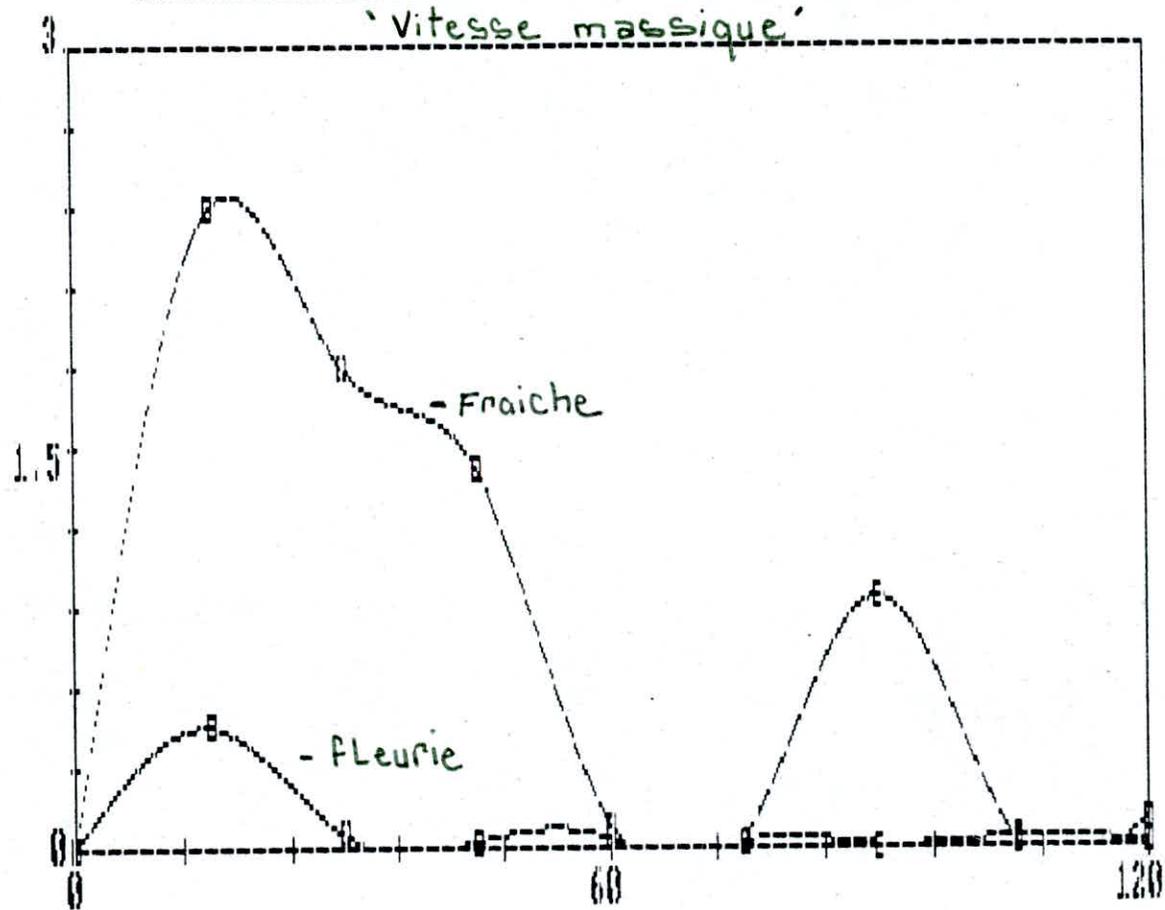
Ceci nous amène à conclure que :

- un stockage prolongé de la plante est à éviter
- la période à envisager pour la cueillette de la plante est celle de boutonisation et de floraison.

Exp VI	masse d'HE recueillie toute les 15 mn								masse ϱ	taux (%)	R (%)	R1 (%)	
	15	30	45	60	75	90	105	120					
P. Fraîche ^{VI}	2,33	1,80	1,42	0,09	0,02	0,01	0,04	0,02	5,78	5,41	11,48	5,78	6,53
P. stocké ^{XII}	0,22	0,60	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	1,003	4,61	9,48	1,00	1,11
P. fleurie ^{XIII}	0,45	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03	0,015	0,07	1,646	5,30	9,48	1,64	1,67

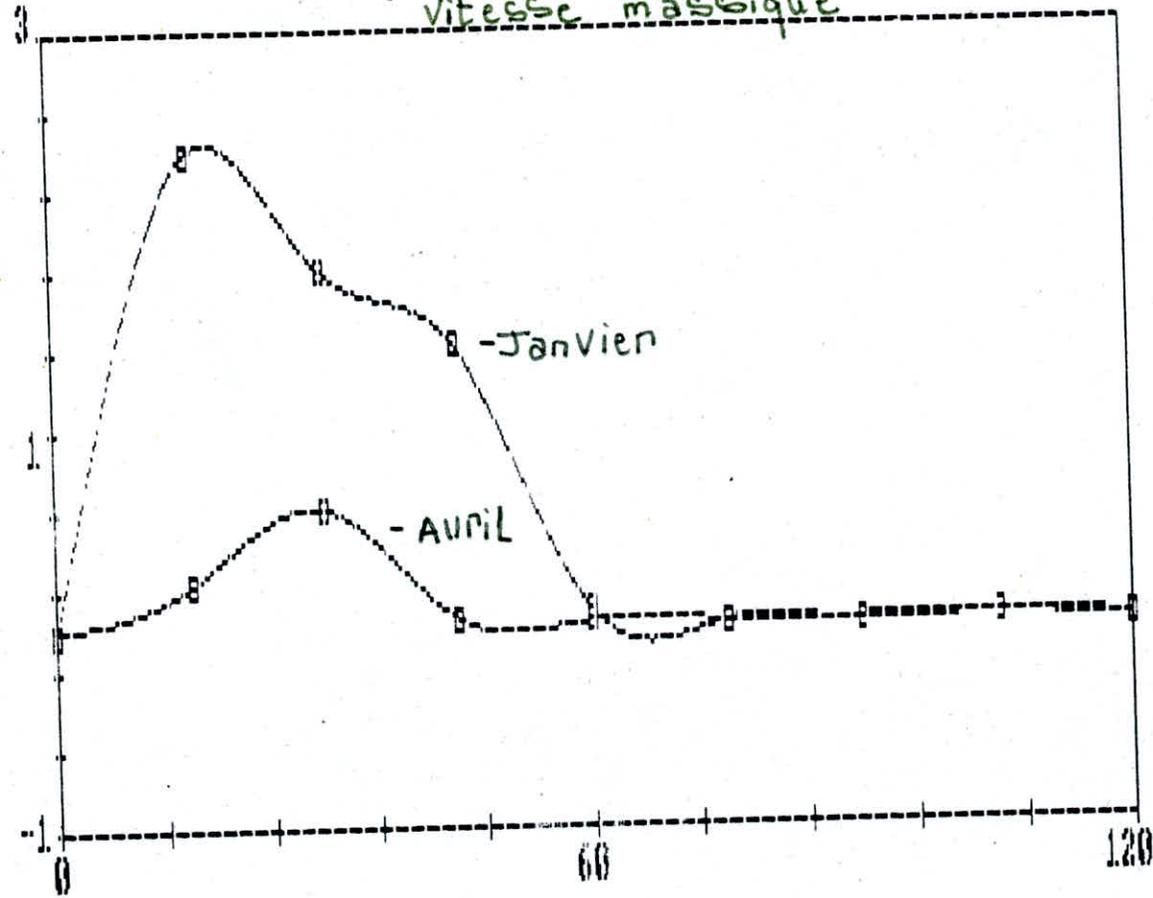
Tableau 6 : influence du stockage et de la floraison

INFLUENCE DE LA PERIODE DE VEGETATION SUR LE RENDEMENT



INFLUENCE DU STOCKAGE SUR LE RENDEMENT

vitesse massique



En utilisant les résultats expérimentaux obtenus, nous avons procédé à la détermination du modèle mathématique.

II. 8.1 Calcul de l'erreur quadratique moyenne

Pour pouvoir calculer cette grandeur, nous avons répété l'expérience X encore une fois

Expérience	masse d'Hg recueillie toute les 15 _{mn}								masse γ (tot)	γ (moy)	taux d'humidité	R (humide)	R (sèche)
	15	30	45	60	75	90	105	120					
I (0, -1, 0)	2,67	1,25	0,19	0,09	0,07	0,03	0,06	0,05	4,42	6,19	15,97	3,68	4,38
II (0, -1, 0)	1,79	1,04	0,60	0,12	0,09	0,05	0,04	0,06	3,78	6,01	15,97	2,97	3,75

Ces résultats nous ont permis de calculer l'erreur quadratique moyenne E.Q.M

$$E.Q.M = \sqrt{\sum_{i=1}^L \frac{(Y_i - Y_m)^2}{L-1}} \quad \text{où } l = 2 \text{ (nombre de répétition)}$$

Nous avons calculé la valeur moyenne Y_m de la grandeur Y
 par : $Y_m = \frac{\sum_{i=1}^L (Y_i / 2)}{2} = 4,065$
 d'où $E.Q.M = 0,198$

II.8.2 Etude de la forme $Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{23} x_2 x_3 + a_{13} x_1 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3$

Dans le but d'évaluer l'influence des effets des trois variables et l'effet de leurs interactions sur le rendement en huile essentielle, nous avons à résoudre le système de huit equations à huit inconnues.

0

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n Y_i &= n a_0 - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i} - a_2 \sum_{i=1}^n X_{2i} - a_3 \sum_{i=1}^n X_{3i} - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} - a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{3i} - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{3i} - \\ & a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} = 0 \\ \sum_{i=1}^n X_{1i} Y_i &= a_0 \sum_{i=1}^n X_{1i} - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 - a_2 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} - a_3 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{3i} - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} - a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{3i} \\ & - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} - a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} X_{3i} = 0 \\ \sum_{i=1}^n X_{2i} Y_i &= a_0 \sum_{i=1}^n X_{2i} - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} - a_2 \sum_{i=1}^n X_{2i}^2 - a_3 \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{3i} - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 - \\ & a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{2i}^2 X_{3i} - a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 X_{3i} = 0 \\ \sum_{i=1}^n X_{3i} Y_i &= a_0 \sum_{i=1}^n X_{3i} - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{3i} - a_2 \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{3i} - a_3 \sum_{i=1}^n X_{3i}^2 - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} - a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{3i}^2 \\ & - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{3i}^2 - a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i}^2 = 0 \\ \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} Y_i &= a_0 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} - a_2 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 - a_3 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i}^2 \\ & - a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} X_{3i} - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 X_{3i} - a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i}^2 X_{3i} = 0 \\ \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{3i} Y_i &= a_0 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{3i} - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{3i} - a_2 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} - a_3 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{3i}^2 - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} X_{3i} \\ & - a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{3i}^2 - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i}^2 - a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} X_{3i}^2 = 0 \\ \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{3i} Y_i &= a_0 \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{3i} - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} - a_2 \sum_{i=1}^n X_{2i}^2 X_{3i} - a_3 \sum_{i=1}^n X_{2i} X_{3i}^2 - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 X_{3i} \\ & - a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i}^2 - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{2i}^2 X_{3i}^2 - a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 X_{3i}^2 = 0 \\ \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} Y_i &= a_0 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i} - a_1 \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} X_{3i} - a_2 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 X_{3i} - a_3 \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i} X_{3i}^2 \\ & - a_{12} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i}^2 X_{3i} - a_{13} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i} X_{3i}^2 - a_{23} \sum_{i=1}^n X_{1i} X_{2i}^2 X_{3i}^2 - a_{123} \sum_{i=1}^n X_{1i}^2 X_{2i}^2 X_{3i}^2 = 0 \end{aligned}$$

Le calcul effectuée sur l'ordinateur nous a donné les valeurs numériques des huit constantes :

$$a_0 = 4.578000$$

$$a_{12} = -1,0175000.$$

$$a_3 = -0,5621875$$

$$a_{13} = -1.1665625.$$

$$a_2 = +0,188$$

$$a_{23} = -0,86..$$

$$a_3 = -0,715$$

$$a_{123} = 0,1725000.$$

Ainsi l'équation exprimant la variation du rendement de l'huile essentielle en fonction de la masse de la matière végétale X_1 , le nombre de plateaux X_2 et de la vitesse de distillation X_3 , est la suivante: $Y = 4.578 - 0.56X_1 + 0.188X_2 - 0.715X_3 - 1.0175X_1X_2 - 1.16X_1X_3 - 0.86X_2X_3 - 0.172X_1X_2X_3$

II.8.3 Analyse statistique

L'analyse statistique nous à permis d'évaluer l'importance effective de chacun des paramètres, étudier sur le rendement en huile essentielle.

On estime dans un premier temps, la moyenne quadratique MQ_i

$$MQ_i = \sum_{j=1}^p (a_i X_j - X_j X_m)^2; \quad j; \text{ représente la } j\text{-ème exp}$$

Si le rapport MQ_i/EQM est nettement inférieur à $F(1, p-1)$, alors on dira qu'il n'y a pas de relation entre la réponse et la variable X_i dressant alors le tableau suivant :

Coefficients	MQi	MQ/E.Q.M
a_0	230,54	1164,34
a_1	2,53	12,77
a_2	0,388	1,96
a_3	4,09	20,65

Coefficients	MQ	MQ/EQM
a_{12}	8,27	41,76
a_{13}	10,88	54,95
a_{23}	5,92	29,90
a_{123}	0,237	1,19

Tableau 6 : test de Fischer.

$F(1,1) = 161$ (voir annexe I.)

Les valeurs élevés de a_{12} ; a_{13} ; a_{23} montrent l'importance significative des interactions entre les trois paramètres étudiés. Nous constatons que l'effet simple de a_1 (charge) et a_3 (débit) est plus important que l'effet de la répétition a_2 (plateau)

Les valeurs de a_2 et a_{23} sont très inférieures au rapport à $F(14)$ et peuvent être négligées et donc éliminées de l'équation.

II.8.4 Validité du modèle

Les tests statistiques nous ont permis de décider s'il y a lieu ou non d'introduire des termes supplémentaires, dans le modèle.

Pour cela nous avons procédé à l'analyse de la variance (page). Les résultats de calculs sont donnés ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 \sum Y^2 &= 251,56 && 11 \\
 \sum \hat{Y}^2 &= 255,93 && 8 \\
 \sum (Y - \hat{Y})^2 &= \sum Y^2 - \sum \hat{Y}^2 = 5,64 && 3 \\
 S_E &= \sum_{i=1}^L (Y_i - Y_{im})^2 = 0,198 && 1 \\
 \sum (Y - \hat{Y})^2 - S_E &= 5,442 && 2 \\
 MQMC &= 5,442/2 = 2,721 && 2 \\
 E.Q.M &= 0,198 && 1 \\
 MQMC/E.Q.M &= 13,74 &&
 \end{aligned}$$

Le facteur de Fisher est déterminé pour les degrés de liberté 3 et 1 à partir des tables (annexe II). Ces tables donnent la valeurs $F(3,1)_{0,95} = 216$

La comparaison des rapports $MC_{mc}/E.Q.M F(3,1)_{0,95} : 13,74 \ll 216$ nous ~~ont~~ permet d'affirmer que le modèle mathématique que nous avons proposé est valable dans le domaine expérimental considéré.

II.8.5 Méthode simple d'appréciation des interactions

Nous avons utilisé une autre méthode (25) pour apprécier l'influence de l'effet de chacun des paramètres étudiés et de leur interactions sur le rendement de l'huile essentielle. Cette méthode consiste à calculer les valeur suivantes et de les comparer.

effet simple

$$E_1 = \sum_{j=1}^8 X_{1j} y_j = -3,48$$

$$E_2 = \sum_{j=1}^8 X_{2j} y_j = -2,51$$

$$E_3 = \sum_{j=1}^8 X_{3j} y_j = -4,86$$

effet double

$$E_{1,2} = \sum_{j=1}^8 X_{1j} X_{2j} y_j = -8,14$$

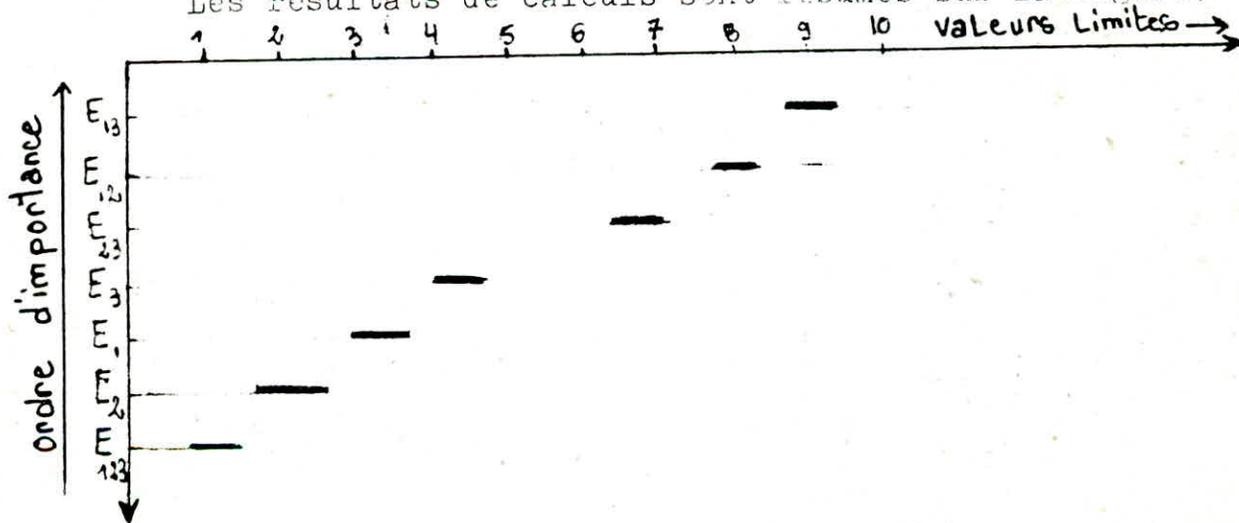
$$E_{1,3} = \sum_{j=1}^8 X_{1j} X_{3j} y_j = -9,16$$

$$E_{2,3} = \sum_{j=1}^8 X_{2j} X_{3j} y_j = -6,88$$

effet triple

$$E_{1,2,3} = \sum_{j=1}^8 X_{1j} X_{2j} X_{3j} y_j = -$$

Les résultats de calculs sont résumés sur la figure :



Le graphe nous a permis de classer par ordre d'importance.

L'influence des paramètres indépendants et celles des interactions des paramètres sur le rendement de l'huile essentielle. Nous constatons que les interactions entre les paramètres sont très importantes et que la variation du rendement est plus sensible à la variation conjuguée de la masse de la matière végétale à extraire et de la vitesse de distillation que à celle de la masse et de la répartition de la matière végétale. .

En considérant l'effet de chacun des paramètres étudiés sur le rendement nous concluons que ce dernier est fortement influencé par la vitesse de distillation et la masse de la matière végétale à extraire, alors que la répartition de la plante influence peu sur le rendement.

Ces constatations sont en accord total avec les conclusions auxquelles nous avons aboutis en effectuant le test de Fischer.

Remarque : dans des études de ce genre il est indispensable d'utiliser pour chacun des expériences un échantillon représentatif de la matière végétale.

C H A P I T R E I I I

=====

ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE
ESSENTIELLE D'ARTEMISIA JUDAICA L.

III.1 Généralités sur les huiles essentielles :

Le nom " essence " ou " huile essentielle " désigne des mélanges complexes, largement répandues dans le règne végétal et susceptibles d'être obtenus par entraînement à la vapeur ou par expression. La dénomination essence a été abandonnée, seule subsiste celle d'huile essentielle " depuis 1972, La pharmacopée française l'utilise exclusivement (32).

La connaissance d'une huile essentielle demande des informations concernant la matière végétale d'où elle provient, son mode d'élaboration, sa composition chimique et des usages. Cette connaissance est hérissée de difficultés. En effet, la composition de tout végétal est liée très étroitement à son environnement à l'ensemble des conditions énergétiques, physiques, chimiques et biologiques qui régissent dans son voisinage immédiat : ces végétaux qui croissent et se reproduisent dans cet environnement dépendent de :

- facteurs climatiques et atmosphériques : (lumière, température, humidité de l'air) liées au vent et aux perturbations atmosphériques.

- facteurs edaphiques : liés au sol. Les uns sont physiques (structure commandant la compacité et l'aération du sol, stabilité, hydratation, température) Les autres sont chimiques (pH, teneur en calcium, en chlorures, en nitrates....)

- facteurs topographiques : (Altitude) entraînant des modifications climatiques, atmosphériques et edaphiques.

- facteurs biotiques : il s'agit soit d'interaction entre végétaux : influence de la microflore du sol (bactéries et champignons), parasitisme (maladies provoquées par des champignons), soit d'interaction entre végétaux et animaux : pollinisation par les insectes et pollution (33).

Dans la plupart des cas, les huiles se trouvent toutes formées dans les différents organes de la plante, les feuilles, les fleurs, les fruits, les tiges ou les racines. Elles sont alors localisées soit dans les glandes sécrétrices soit dans les réservoirs intercellulaires. Il arrive fréquemment que la composition de l'huile d'une même plante soit très variable selon qu'elle est extraite de l'un ou l'autre organe de cette plante (34). La fonction des huiles essentielles dans les plantes n'a pas pu être clairement démontrée, on considère qu'il s'agit de produits de déchets de métabolisme. Certains auteurs pensent que la plante utilise son huile essentielle pour repousser les insectes ou au contraire pour les attirer

favoriser la pollinisation, d'autres ont voulu voir dans les huiles essentielles, une ressource énergétique facilitant certaines réactions chimiques. (32).

Le nombre des composés isolés des huiles essentielles est environ 1 millier et il en reste encore beaucoup à découvrir. Dans la plupart, des carbures terpéniques et leurs dérivés oxygénés.

Les hydrocarbures terpéniques ont pour formule générale $C_{10}H_{16}$. La nomenclature utilisée pour les désigner a pour base une "unité terpénique" en C_{10} .

10 : Monoterpènes.

15 sesquiterpènes.

20 : Diterpènes

30 triterpènes.

Nous trouvons aussi

- des carbures d'hydrogène : phèlandrine, camphène,
- des Alcools et des éthers oxydés : Bornéol, Cinéol
- des phénols; thymol, anethol.
- des Aldéhydes : cinnamique, Benzoïque.
- des cétones : thuyone, carbone, menthone, camphre (35).

III.2. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle

Les huiles essentielles objet de transactions commerciales souvent très importantes en valeur monétaire doivent répondre à des normes imposées par les pays exportateurs et importateurs, les normes utilisées actuellement ont été établies par : l'AFNOR (1974) pour les caractéristiques physiques et par la commission de normalisation du syndicat de grasse (1959) pour les caractéristiques chimiques (36).

III.2.1 Caractéristiques physiques

Les constantes physiques les plus utilisées sont :

III.2.1.1 densité (NF. T 75 - 111) (36)

Le principe consiste en la détermination à l'aide d'un pycnomètre, de la masse d'un ~~fixe volume d'huile essentielle et~~ d'eau, à la température de référence. La densité relative à 20°C d'une huile essentielle est le rapport de la masse volumique de l'eau à 4° ou 20°C. Cette grandeur est sans dimension et son symbole est d_{4}^{20} ou d_{20}^{20} .

nous avons effectué la mesure de la densité de l'huile essentielle à l'aide d'un pycnomètre de 1 ml, d'une balance analytique digitale de haute précision de type sartorius et à une température de 20°C.

III.2.1.2 Indice de réfraction (NF.T.75 112)(36).

L'indice de réfraction d'une huile essentielle 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.

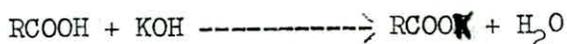
La longueur d'onde spécifiée est (589,3 ± 0,3) nm, correspondant aux raies D₁ et D₂ du spectre du sodium. La température de référence est prise à 20°C, sauf pour les huiles essentielles qui ne sont pas à l'état liquide à cette température. Dans ce cas, il est préconisé d'adopter les températures de 25°C ou de 30°C suivant les points de fusion des huiles essentielles considérées.

Nous avons effectué la mesure d'indice de refraction à l'aide d'un refractomètre de type "ATOGO -3T," permettant la lecture directe des indices de refraction et étalonné de manière à obtenir, à la temperature de 20°C, l'indice de refraction de 1,3330 pour l'eau distillée.

III.2.2 Caracteristiques chimiques :

III.2.2.1 Indice d'acide : (NF.T.75-103) (36).

Il représente les miligramme KOH, necessaires pour la neutralisation des acides libres contenus dans 1 g de produit (huile essentielle). La determination de l'indice d'acide est basée sur la réaction



D'une manière générale l'indice d'acide des huiles essentielles est faible alors que celui des concrètes est habituellement élevé. La formation des acides libres dans les huiles essentielles est due à l'hydrolyse des esters, lors de leur extraction.

L'indice d'acide est calculé par la formule :

$$I_a = \frac{28,05 \text{ a.f}}{G}$$

où a = volume de KOH utilisé (ml)

f = facteur de KOH (05)

g = masse de l'échantillon (g)

28,05 : correspond au mg de KOH dans 1 ml de solution de 0,5 n

III.2.3 Propriétés olfactives

Tous les échantillons de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaica que nous avons obtenues sont de couleur marron claire et d'odeur agréable.

Expérience propriété	Exp I (+1,+1,+1)	Exp II (-1,+1,+1)	Exp III (-1,-1,+1)	Exp IV (+1,-1,+1)	Exp V (+1,+1,-1)	Exp VI (-1,+1,-1)	Exp VII (+1,-1,-1)	Exp VIII (-1,-1,-1)	Exp IX (0,+1,0)	Exp X (0,-1,0)
- densité	-	0,9527	0,9511	0,9437	0,9594	0,9693	0,9633	0,9649	0,9609	0,9641
- Indice de refraction.	1,4893	1,4878	1,4663	1,4663	1,4851	1,4913	1,4883	1,4846	1,4883	1,4859
- Indice d' Acide	4,40	4,43	5,50	5,41	9,96	8,65	7,96	9,20	7,68	8,33

Tableau 7 : les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaica* L.

III.2.4 Résultats et discussion

Nous avons mesuré la densité et l'indice de refraction et determine l'indice d'acide pour chacun des echantillons de l'huile essentielle, obtenus par les experiences I à X, suivant les modes operatoires préconisés par les normes A.F.N.O.R.

Les résultats obtenus sont présente dans le tableau 7.

L'examen de ces resultats nous permet d'observer des variations assez important des ces trois caracteristiques de l'huile essentielle en fonction des conditions experimentales de l'entrainement à la vapeur d'eau :

$$\begin{array}{l} - \quad 0,9411 < d^{20} < 0,9641 \\ - \quad 1,4663 < n_d^{20} < 1,4913 \\ - \quad 4,40 < I_a < 9,96. \end{array}$$

Nous constatons que l'indice de refraction de l'huile varie d'une manière assez aléatoire d'une experience à une autre, mais reste proche de la valeur de reference : 1,468 (9).

Par contre la densité et l'indice d'acide de l'huile obtenue à une faible vitesse de distillation : 5 % et 6 % l'experiences V à x) sont nettement plus élevés à ceux de l'huile obtenue à une vitesse élevée (experiences I a IV)

a notre avis une explication possible de ce fait peut être formulée ainsi : lorsque la vitesse de distillation est élevée, le débit de la vapeur est grand et ~~constituants~~ de l'huile essentielle sont entrainés rapidement sans avoir le temps de reagir avec l'eau ou de subir des transformations. En conséquence l'hydrolyse de l'huile etant en partie empêché, son indice d'acide est faible et d'autre part d'absence des artefaits peut être eventuellement la cause de la densité moins élevée de ces echantillons de l'huile.

III. 3. - ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

III. 3.1. Rappel [37].

La spectroscopie infra-rouge est basée sur l'interaction des ondes électromagnétiques de longueurs $2,5 \mu$ à 15μ avec la matière. L'absorption de ces radiations par une molécule conduit à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires de deux types : de valence et de déformation de l'angle valenciel. Le retour de la molécule son état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Ces transitions étant quantifiées. Le spectre de vibration moléculaire : spectre infra-rouge est constitué des bandes plus ou moins larges, spécifiques pour chaque groupement particulier d'atomes dans la molécule. Ainsi l'interprétation du spectre infra-rouge permet l'analyse fonctionnelle des molécules organiques.

La spectroscopie infra-rouge peut être utilisée pour l'analyse qualitative des mélanges complexes. Dans ce cas, le spectre infra-rouge peut fournir des informations approximatives concernant la classe chimique des constituants majoritaires du mélange.

III 3.2. Mode opératoire.

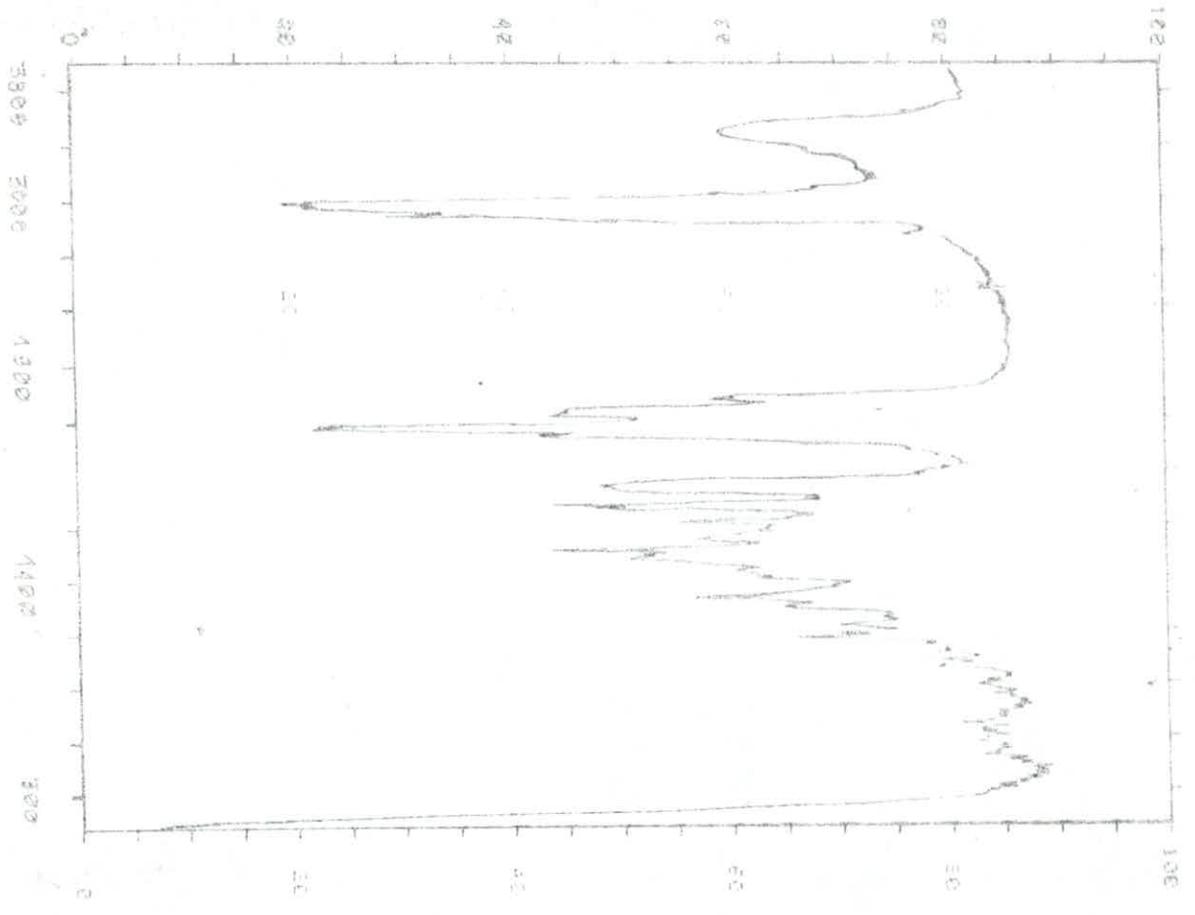
Nous avons enregistré le spectre infra-rouge de l'huile essentielle en film du liquide pur sur pastille de KBr, à l'aide d'un appareil du type "Perkin Elmer 903 G."

Cette technique consiste à utiliser une pastille de KBr pur comme support sur lequel est déposée une goutte de l'huile essentielle. Le spectre I.R du film ainsi obtenu est enregistré dans l'intervalle $4000 - 100 \text{ cm}^{-1}$.

III. 3.3. Résultats et discussion.

Le spectre infra-rouge de l'huile essentielle est présentée à la figure 11.

Le spectre, malgré sa complexité nous a fourni ces



IR Spectrum

1710

2920
 1710
 1600
 1450
 1380
 1270
 1100
 700

FIG. 11

IR Spectrum

1710

2920
 1710
 1600
 1450
 1380
 1270
 1100
 700

informations très utiles sur la composition chimique de l'huile essentielle.

La présence des bandes fortes dans le domaine de l'absorption du groupement carbonyle (autour de 1700 cm^{-1}) suggère la forte proportion des dérivés carbonyles dans l'huile essentielle. La bande à 1367 cm^{-1} est particulièrement intense et peut être attribuée à l'absorption d'un groupement cétone, conjugué à une double liaison. En effet, la bande à 1637 cm^{-1} est fort probablement due à la présence de doubles liaisons.

Une telle allure du spectre nous permet d'envisager d'autre part la présence des alcools (bande large autour de 3500 cm^{-1}) et éventuellement des aldéhydes (bande d'intensité faible à 2731 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C-H d'un groupement aldéhyde).

La partie du spectre au-dessous de 1300 cm^{-1} est très complexe et ne peut pas être exploitée.

III.4. - ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

III. 4.1. Rappel [33].

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode permettant la séparation des constituants des mélanges complexes de gaz ou liquides, susceptibles à être volatilisés sans se décomposer.

Elle est donc la méthode tout indiquée pour l'analyse des huiles essentielles.

La séparation est basée sur les coefficients de partage des constituants du mélange entre un gaz (la phase mobile ou gaz vecteur) et un liquide non volatile, déposé sur un support solide (phase stationnaire).

Quelle que soit sa construction, un chromatographe comporte principalement :

- Une chambre d'injection, dans laquelle le mélange à analyser est vaporisé ;
- une colonne de séparation, contenant la phase stationnaire et constituant le siège de la séparation,
- un détecteur, permettant la détection du passage de chacun des constituants du mélange ;
- un enregistreur, relié au détecteur et effectuant l'enregistrement du chromatogramme ;
- une alimentation en phase mobile (Fig. 12).

Evaporés dans la chambre d'injection, les constituants du mélange sont entraînés par le gaz vecteur à travers la colonne. Retenus de manière différente par la phase stationnaire, ils quittent la colonne, après y avoir séjourné chacun pendant un temps bien déterminé. Ce temps, appelé temps de rétention caractérise qualitativement le constituant, alors que l'aire du pic correspondant dans le chromatogramme permet de mesurer sa teneur relative dans le mélange.

Les constituants du mélange peuvent être identifiés à partir du chromatogramme par comparaison de leurs temps de rétention à ceux des composés purs (étalons), déterminés dans les mêmes conditions d'analyse. Une autre possibilité d'identification présente la méthode des rajouts. Elle consiste à ajouter dans le mélange à analyser un éta-

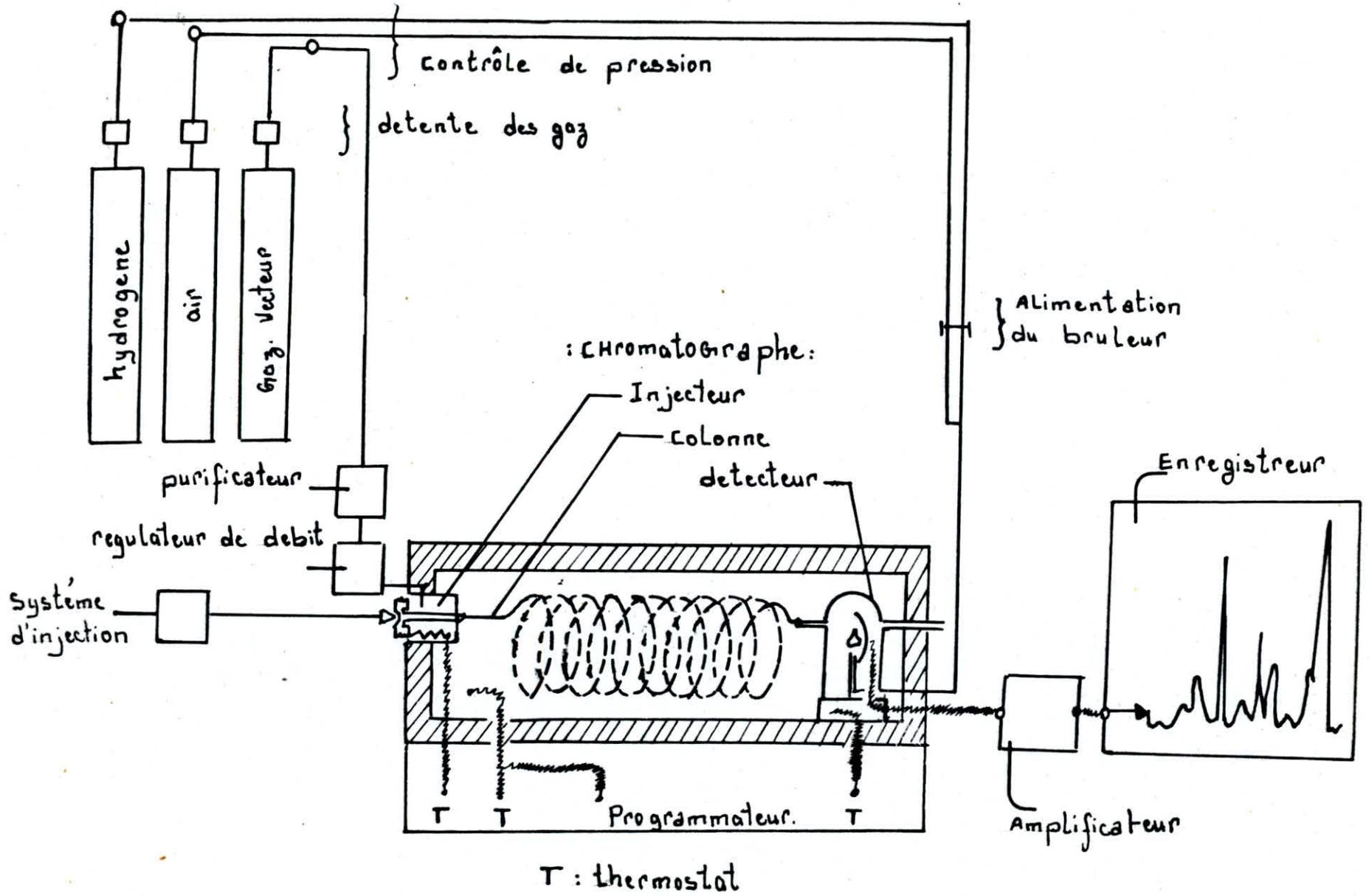


FIG 12 : SCHEMA DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

lon. Dans le cas où il fait partie du mélange, l'aire du pic correspondant augmente, dans le cas contraire, un autre pic dû à la présence de l'étalon apparaît sur le chromatogramme.

L'identification de la composition d'un mélange par dépouillement du chromatogramme comporte cependant quelques risques et peut-être parfois complètement erronée, entre autres pour les raisons suivantes :

- présence dans le chromatogramme des pics "fantômes", dûs à la formation des artefacts au cours d'analyse en résultant des effets parasites de l'électronique de l'appareil ;
- condensation éventuelle avant la colonne de certains constituants du mélange et donc absence dans le chromatogramme de pics les caractérisant ;
- inexactitude des grandeurs de rétention, provoquée par des manipulations non reproductibles ou par des variations du débit du gaz vecteur au cours d'analyse.

III. 4.2. Conditions opératoires.

Nous avons effectué l'analyse de l'huile essentielle à l'aide d'un chromatographe de type PYE UNICAM, série 304 à détecteur à ionisation de flamme.

Une série d'expériences préliminaires, nous a permis d'optimiser les conditions d'analyse.

Paramètres	Colonne capillaire
- Phase stationnaire	P.E.G. - 20 m.
Longueur - diamètre	25 m - 0,25 mm.
- Gaz - vecteur	Azote
- Température	Programmation
. Colonne	3 mn à 50°C et de 50° à 200°C à raison de 4°C/mn
. Détecteur	300°C.
. Injecteur	200°C.
- Débits des gaz en ml/mn	
. Azot	2
. Hydrogène	30 - 40
. Air	300 - 400
- Sensibilité	10 ⁻³
- Volume injecté en ul	0,1 ul (split 20 : 1)
- Atténuation	120
- Vitesse au papier	0,9 mm/min.

Dans ces conditions opératoires, nous avons analysé les échantillons de l'huile essentielle, obtenus par les expériences de I à X, ainsi que les huit fractions de l'huile, recueillies pendant les intervalles de 15 minutes au cours de l'expérience XII. Les chromatogrammes obtenus sont présentés en annexes 4 et 5 respectivement.

D'autre part, nous avons enregistré les chromatogrammes des étalons dans les mêmes conditions opératoires et déduit le temps de rétention de chacun. Pour le choix des étalons, nous nous sommes basés sur les données bibliographiques [9].

III. 4.3. Résultats et discussion.

Pour faciliter l'identification des constituants de l'huile essentielle et pour évaluer leur teneur relative dans chacun des échantillons analysés, nous avons dressé le tableau 8.

L'examen de ce tableau montre que la teneur relative des 16 constituants identifiés varie dans une plage assez large, selon les conditions opératoires de l'extraction de l'huile. Par exemple, la teneur du constituant principal de l'huile : la piperitone varie entre 44,5 à 62,8% ; celle du nerolidol : de traces à 5,7%.

La variation de la teneur du constituant non identifié (A) est particulièrement appréciable de 2,9 à 23,2%.

Nous arrivons alors à la conclusion que la composition de l'huile essentielle est fortement influencée par les conditions opératoires de son extraction.

La figure 13 illustre bien cette conclusion. Nous remarquons que la teneur de piperitone et le rendement de l'huile varient dans le même sens, lorsque l'extraction de l'huile est effectuée à des vitesses de distillation 5% et 3%. Cette variation est tout à fait aléatoire à une vitesse de distillation de 7%. D'autre part, nous constatons que l'huile essentielle obtenue par l'expérience IX (0,1,0) est la plus riche en piperitone (62,8%) et que son rendement figure parmi les plus élevés : 5% (le rendement maximal étant de 6,5%).

En conséquence, dans le cas où la qualité de l'huile essentielle de l'*A. judaica* doit être appréciée selon la teneur en piperitone, il y a lieu de faire un compromis entre le rendement max. et la composition de l'huile désirée. Dans le cadre de cette étude ceci consistera à adopter comme conditions optimales, celles de l'expérience IX :

- . masse de la matière végétale 1 200g,
- . vitesse de distillation : 3%,
- . répartition : 2 plateaux.

		teneur relatives des constituants identifiés dans l'huile essentielle par C.P.G										Variation du % relatif -
étalon	t _R	I (+1,+1)	II (-1,+1)	III (-1,-1)	IV (-1,-1)	V (+1,-1)	VI (-1,+1)	VII (+1,-1)	VIII (-1,-1)	IX (0,+1,0)	X (0,-1,0)	
α-pinène	3,15	0,021	0,232	0,693	0,327	0,380	0,116	1,26	0,162	0,688	0,603	0,021 - 1,26
Camphène	3,43	0,002	-	-	0,122	-	0,11	0,389	0,037	0,073	0,033	0,002 - 0,389
β-pinène	4,48	0,139	0,564	0,584	0,225	0,575	0,237	0,215	0,291	0,667	0,709	0,739 - 0,667
Δ ³ -Carene	5,30	0,199	0,208	0,789	1,011	0,602	0,044	0,170	0,423	0,846	0,783	0,044 - 1,011
α-terpinène	5,95	0,005	1,211	0,004	0,043	0,205	1,109	0,177	0,108	0,267	0,272	0,005 - 1,211
Limonène-cinéol	6,50	1,333	0,628	2,358	0,701	2,12	0,817	2,866	1,43	3,074	2,889	0,628 - 3,074
β-terpinène	7,48	0,560	0,102	0,387	-	0,248	0,045	0,015	-	-	-	- - 0,560
μ-cymène	7,99	0,003	0,512	0,005	0,029	0,036	0,702	0,391	0,005	0,002	0,017	0,003 - 0,702
- ? -	13,55	20,383	23,173	18,84	19,573	15,637	2,936	16,085	13,677	9,736	14,48	2,936 - 23,173
isobornéol	18,64	0,174	0,076	0,029	0,034	0,062	0,109	0,140	0,198	0,335	0,105	0,029 - 0,335
piperitone	20,79	59,459	44,522	45,797	49,415	55,096	55,021	53,274	46,063	62,833	50,613	44,522 - 62,833
carvophylène	27,54	0,080	0,286	0,276	0,276	0,23	0,204	0,144	0,279	0,028	0,102	0,028 - 0,286
nerolidol	28,57	0,058	5,737	1,776	0,213	0,223	0,424	0,109	0,11	0,024	0,001	0,001 - 5,737
cinnamate de méthyle	29,20	0,185	0,163	0,066	0,071	0,175	0,091	0,047	0,150	0,012	0,012	0,012 - 0,185
cinnamate d'éthyle	31,35	0,295	0,810	0,823	0,754	0,653	1,542	0,485	0,613	0,585	0,562	0,295 - 1,542
thymol	32,21	0,042	0,133	0,155	0,146	0,133	0,104	0,166	0,023	0,002	0,064	0,002 - 0,155

Tableau 8 : Identification des principaux constituants de l'huile essentielle de *A. judaica* L.

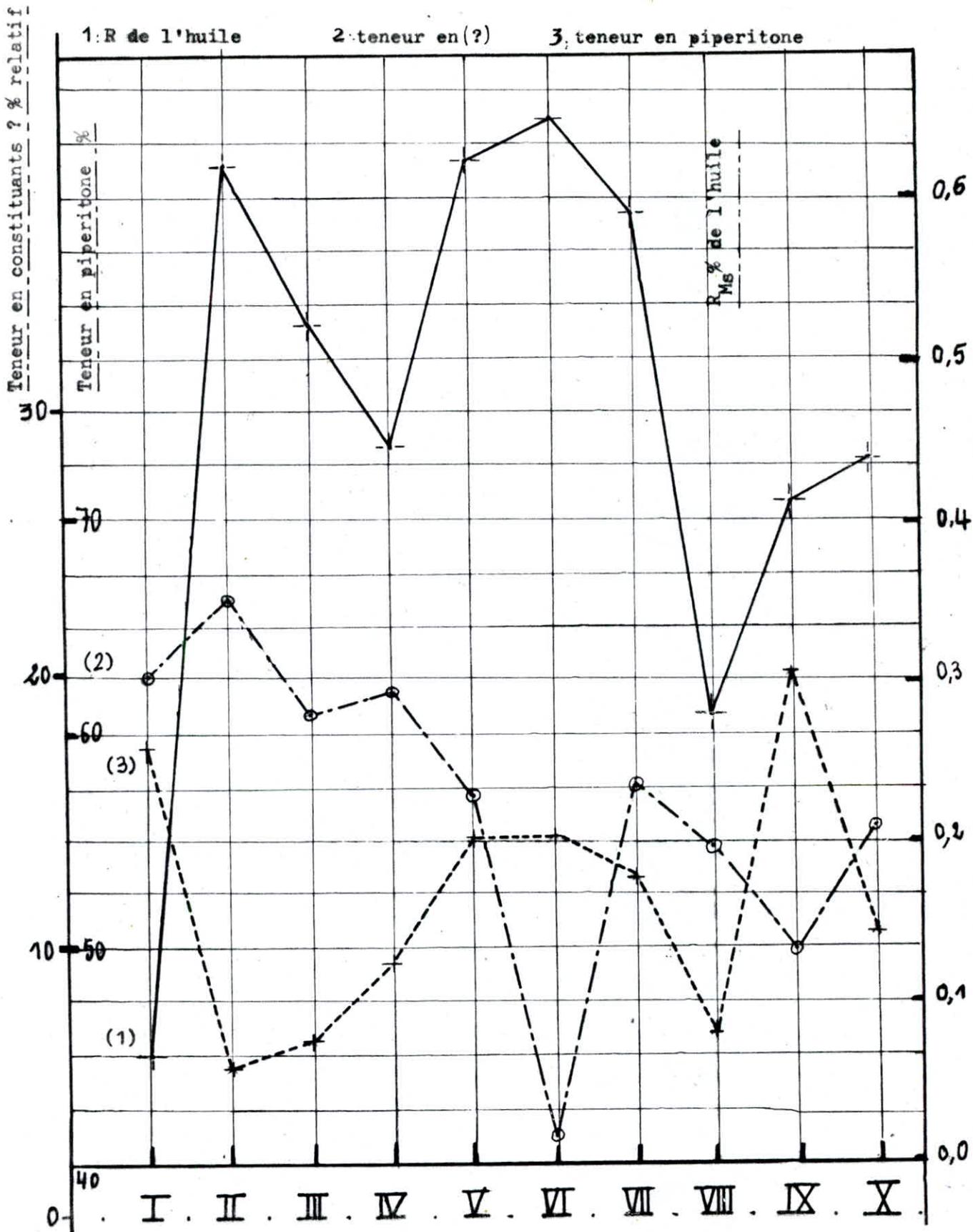


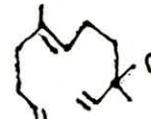
Fig 13: Variation du rendement de l'huile, de la teneur en piperitone et du constituant (?) en fonction des conditions operatoires de l'entrainement a la vapeur.

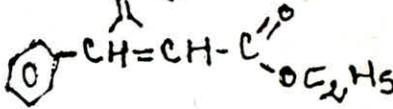
L'examen des chromatogrammes de chaque fraction de l'huile, recueillie chaque 15 minutes au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau nous a permis de constater et évaluer la variation de la teneur des constituants de l'huile en fonction du temps.

Nous avons présentée dans le tableau (9) la teneur relative dans l'huile de chaque fraction de quatre de ses constituants, appartenant chacun à une classe chimique des composés et ayant des températures d'ébullition différentes : [39].

- α -terpinène : hydrocarbure monoterpénique :  : $T_{eb} = 176^{\circ}C$

- piperitone : cétone  : $T_{eb} = 235^{\circ}C$

- Nerolidol : alcool sesquiterpénique  $T_{eb} = 275^{\circ}C$

- cinnamate d'éthyle : ester aromatique  $T_{eb} = 271^{\circ}C$

En se basant sur les valeurs du tableau 9, nous avons tracé les courbes, représentées à la figure 14.

Nous constatons que les teneurs de piperitone et de nerolidol atteignent leur maximum dans la fraction recueillie à 30 min, malgré que leurs températures d'ébullition diffèrent de $40^{\circ}C$.

D'autre part le nerolidol et le cinnamate d'éthyle dont les températures d'ébullition ne diffèrent que de $4^{\circ}C$ ne sont pas entraînés en même temps : la teneur de cinnamate d'éthyle atteint son maximum dans la fraction recueillie à 60 minutes.

Par contre le α -terpinène ($T_e = 176^{\circ}C$) est entraîné en grande quantité dans les premières 15 min.

Ainsi la considération des températures d'ébullition de ces composés ne permet pas d'expliquer leur "ordre de sortie" au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Le même phénomène est observé très récemment par Monin et Coll [40] lors de l'hydrodistillation de la lavande. Selon ces auteurs, si le facteur hydrodiffusion est l'étape cinétique lente du procédé d'hydrodistillation, "l'ordre de sortie" des constituants de l'huile

- Durée de L'Extraction -

Temps Constituants	- Durée de L'Extraction -								
	15	30	45	60	75	90	105	120	melange
piperitone	52,878	60,078	44,667	43,834	40,964	30,067	30,405	28,997	61,242
α terpinene	1,975	0,749	0,149	0,006	0,001	-	-	-	-
nerolidol	1,457	3,646	1,79	0,73	0,869	0,16	0,078	0,21	1,144
cinnamate d'ethyle	0,146	0,192	0,374	0,34	0,102	0,039	0,045	-	0,121

TABLEAU 9 : Evolution de la teneur des différents constituants dans l'huile essentielle en fonction du Temps.

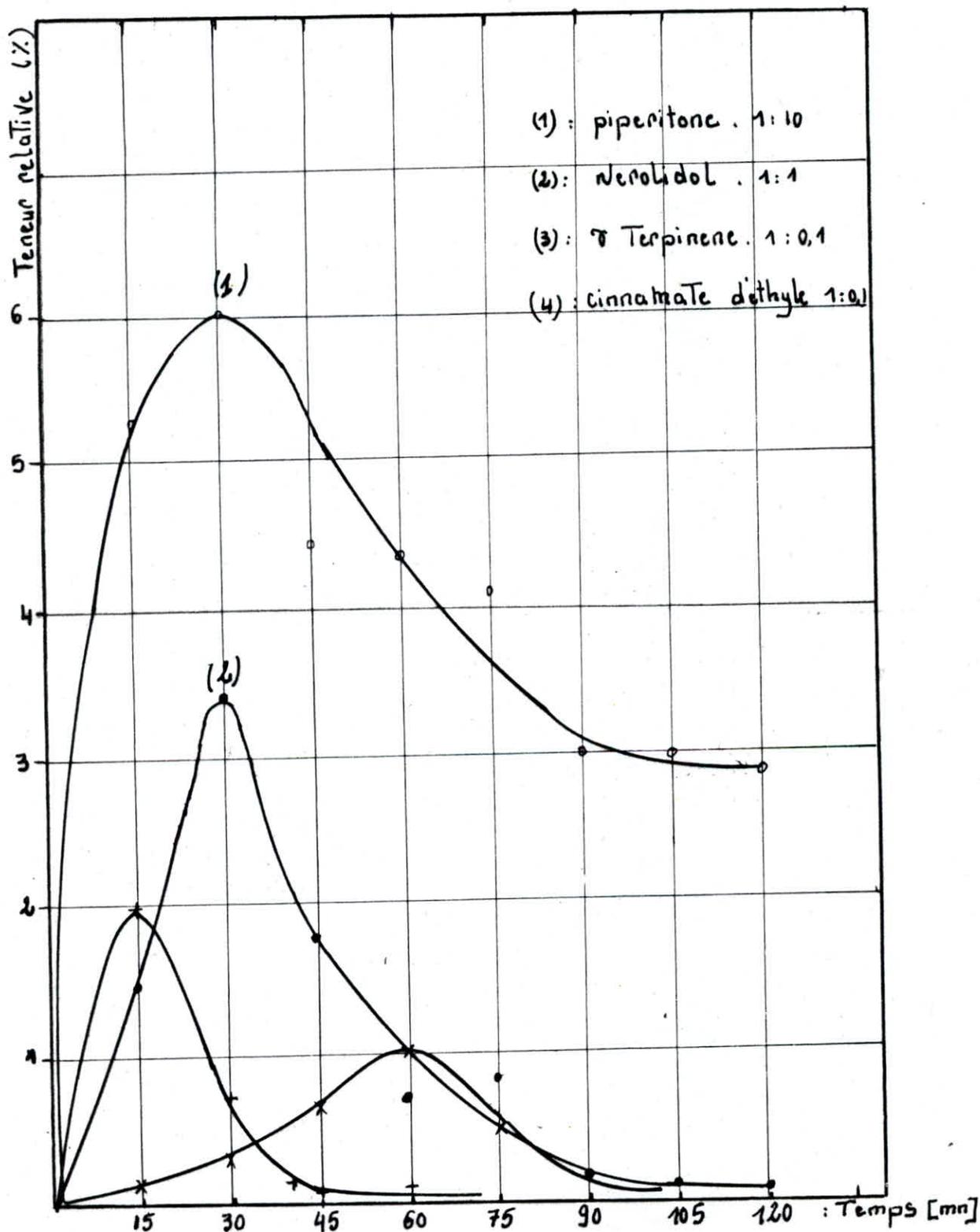


FIG: 14. Teneur relatives de piperitone, nerolidol, γ terpinene et cinnamate d'ethyle, presents dans la fraction de l'huile essentielle prelevee à l'instant t.

essentielle est dicté par leur polarité et non par leur volatilité. Dans le cas des composés moins volatiles (comme c'est le cas ici de cinamate d'éthyle) aucun des deux facteurs cinétiques : l'hydrodiffusion et l'évaporation, n'est négligeable et la cinétique de leur entraînement à la vapeur dépend des deux à la fois. En effet nous remarquons par l'allure des chromatogrammes que les fractions de l'huile obtenues au-delà de 60 min deviennent de plus en plus riches en constituants lourds, probablement des sesquiterpènes.

III. 5. - TENTATIVE D'ISOLEMENT DE QUELQUES CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE PREPARATIVE

III. 5.1. Rappel [41].

La chromatographie sur couche mince (CCM) est utilisée pour la séparation et l'identification des constituants d'un mélange. Elle est fondée théoriquement sur les mêmes principes que la CPG, mais au lieu d'opérer sur colonne, la séparation s'effectue sur des plaques de verre, recouvertes d'un absorbant approprié. La CCM est très simple à réaliser. La phase stationnaire, le plus souvent gel de silice ou alumine est répartie uniformément sur une plaque de verre. Sur la ligne de départ, tracée à 2 cm de l'une des extrémités de la plaque sont déposées des gouttes du mélange à séparer. Elle est ensuite placée dans une cuve contenant la phase mobile généralement un mélange de solvants. Les constituants du mélange sont entraînés par le solvant et migrent à différentes vitesses à travers la phase stationnaire. Dès que le solvant se soit déplacé à une distance appréciable de la ligne de départ, la plaque est retirée de la cuve et relevée.

Le fait que les constituants du mélange ne quittent pas la phase stationnaire constitue un des avantages de la CCM. Non entraînés par la phase mobile, certains des constituants lourds restent sur la ligne de départ et ne perturbent pas la séparation des autres.

Un autre avantage de cette technique est le fait, qu'elle ne nécessite pas l'utilisation d'un détecteur, comme la CPG. La détection est visuelle et s'effectue, par révélation des tâches à l'aide d'un réactif, donnant lieu à des réactions colorées, par observation de la plaque exposée à la lumière U.V.

Un des inconvénients de la CCM est la petite vitesse de migration de la phase mobile. En effet, le déplacement du solvant étant régi par les forces de capillarité et de gravité, sa vitesse est incontrôlable.

Les constituants du mélange sont identifiés par leur facteur de rétention :

$$R_f = \frac{a_f}{a_0} \quad , \quad \text{ou}$$

- a : distance entre la ligne de départ et le centre de la tache [cm]
- b : distance entre la ligne de départ et la ligne de front du solvant [cm].

III. 5.2. Mode opératoire.

Nous avons préparé six plaques pour CCM d'épaisseur 1 mm environ à l'aide d'un appareil de type :

Nous avons utilisé comme phase stationnaire le gel de silice G F25, Merck et comme phase mobile un mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle dans proportion 90 . 10 en volume. L'huile essentielle déposée sur la ligne de départ sous forme d'une bande, nous avons procédé au développement des plaques. Le solvant s'étant déplacé à 12 cm de la ligne de départ nous avons retiré les plaques. Après les avoir séchées à l'air libre, nous avons procédé à la révélation des bandes en exposant les plaques à la lumière U.V de longueur d'onde 254 nm. Nous avons localisé six bandes sur chacune des plaques, ayant les mêmes R_f.

Ayant prélevé à l'aide d'une spatule chaque bande à part, nous avons épuisé le gel de silice ainsi récupéré à l'éther éthylique.

Dès l'évaporation de l'éther, nous avons analysé le résidu par CP3, et comparé son temps de rétention à celui des étalons, déterminés dans les mêmes conditions d'analyse.

III. 5.3. Résultats.

Les résultats d'analyse par CCM sont présentés dans le tableau 10 et en chromatogrammes des composés isolés dans l'annexe 6.

Constituant isolé par CCM			étalon	
R _f	t _R	Teneur dans l'huile %	t _R	Nom
0,104	18,35	0,505	-	-
	19,91	0,829	-	-
0,208	23,37	0,97	-	-
	28,65	1,713	28,65	nerolidol
	31,53	0,655	31,53	cinnamate d'éthyle
0,333	19,68	0,402	-	-
	30,29	0,185	-	-
0,508	19,57	0,426	-	-
0,742	15,51	3,937	-	-
0,758	19,01	12,934	-	-

Tableau 10 : Constituants isolés par CCM.

L'analyse par CPG des composés isolés a montré que trois parmi les six sont à l'état pur. Ne disposant pas des étalons dont les temps de rétention correspondent à ceux de tous les composés isolés, nous avons pu identifier que deux : le nerolidol et le cinnamate d'éthyle.

C H A P I T R E I V

=====

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons tenté l'optimisation de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de *L'Artemisia judaïca* L.

En étudiant l'influence sur le rendement de l'huile de trois paramètres accessibles expérimentalement : la masse de la matière végétale, la vitesse de distillation et la répartition de la plante dans l'alambic, nous avons procédé à une planification de l'expérience du type 2³. Le modèle mathématique proposé s'est avéré valable dans le domaine expérimental étudié et nous a permis de constater que le rendement de l'huile essentielle est affecté le plus par l'effet conjugué de deux des paramètres considérés : la masse de la matière végétale à traiter et la vitesse de distillation. D'autre part, il nous a donné l'accès aux conditions optimales assurant un meilleur rendement. Nous n'avons pu qu'entamer l'étude de l'influence sur le rendement de deux autres facteurs : la durée de stockage de la matière végétale et la période de végétation de la plante.

L'analyse par CPG de l'huile essentielle nous a donné la possibilité d'identifier 16 de ses constituants, y compris son constituant majoritaire : la piperitone, et d'observer une variation de la composition de l'huile en fonction des conditions opératoires de l'extraction.

Nous avons situés alors les conditions optimales, permettant d'extraire avec un bon rendement une huile très riche en piperitone, allant jusqu'à 62%.

De plus nous avons pu suivre l'évolution de la composition de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau et d'atteindre en partie la cinétique du processus.

Enfin nous avons essayé d'isoler quelques constituants de l'huile essentielle par chromatographie sur couche mince préparative. Parmi les 10 composés isolés, nous avons réussi à identifier le nerolidol, dont la présence dans l'huile n'était pas certaine jusqu'à présent et le cinnamate d'éthyle.

Ce travail n'est qu'une contribution à la recherche de nouvelles ressources des huiles essentielles et mérite d'être approfondi, afin de permettre éventuellement une valorisation de *L'Artemisia judaïca* L.

A N N E X E - 1 .

TABLES DE FISCHERS.

	Nombres de degrés de liberté du numérateur (v_1)																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	245	246	246	247	247
2	18,5	2,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,76	8,74	8,73	8,71	8,70	8,69	8,68	8,67
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,94	5,91	5,89	5,87	5,86	5,84	5,83	5,82
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,70	4,68	4,66	4,64	4,62	4,60	4,59	4,58
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00	3,98	3,96	3,94	3,92	3,91	3,90
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,60	3,57	3,55	3,53	3,51	3,49	3,48	3,47
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,31	3,28	3,26	3,24	3,22	3,20	3,19	3,17
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,10	3,07	3,05	3,03	3,01	2,99	2,97	2,96
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,89	2,86	2,85	2,83	2,81	2,80
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,82	2,79	2,76	2,74	2,72	2,70	2,69	2,67
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,72	2,69	2,66	2,64	2,62	2,60	2,58	2,57
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,63	2,60	2,58	2,55	2,53	2,51	2,50	2,48
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,57	2,53	2,51	2,48	2,46	2,44	2,43	2,41
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,51	2,48	2,45	2,42	2,40	2,38	2,37	2,35
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,46	2,42	2,40	2,37	2,35	2,33	2,32	2,30
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,41	2,38	2,35	2,33	2,31	2,29	2,27	2,26
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,31	2,29	2,27	2,25	2,23	2,22
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,34	2,31	2,28	2,26	2,23	2,21	2,20	2,18
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,31	2,28	2,25	2,22	2,20	2,18	2,17	2,15
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,28	2,25	2,22	2,20	2,18	2,16	2,14	2,12
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,26	2,23	2,20	2,17	2,15	2,13	2,11	2,10
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,23	2,20	2,18	2,15	2,13	2,11	2,09	2,07
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,21	2,18	2,15	2,13	2,11	2,09	2,07	2,05
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,20	2,16	2,14	2,11	2,09	2,07	2,05	2,04
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,18	2,15	2,12	2,09	2,07	2,05	2,03	2,02
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,17	2,13	2,10	2,08	2,06	2,04	2,02	2,00
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,15	2,12	2,09	2,06	2,04	2,02	2,00	1,99
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,14	2,10	2,08	2,05	2,03	2,01	1,99	1,97
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,13	2,09	2,06	2,04	2,01	1,99	1,98	1,96
32	4,15	3,29	2,90	2,67	2,51	2,40	2,31	2,24	2,19	2,14	2,10	2,07	2,04	2,01	1,99	1,97	1,95	1,94
34	4,13	3,28	2,88	2,65	2,49	2,38	2,29	2,23	2,17	2,12	2,08	2,05	2,02	1,99	1,97	1,95	1,93	1,92
36	4,11	3,26	2,87	2,63	2,48	2,36	2,28	2,21	2,15	2,11	2,07	2,03	2,00	1,98	1,95	1,93	1,92	1,90
38	4,10	3,24	2,85	2,62	2,46	2,35	2,26	2,19	2,14	2,09	2,05	2,02	1,99	1,96	1,94	1,92	1,90	1,88
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,04	2,00	1,97	1,95	1,92	1,90	1,89	1,87
42	4,07	3,22	2,83	2,59	2,44	2,32	2,24	2,17	2,11	2,06	2,03	1,99	1,96	1,93	1,91	1,89	1,87	1,86
44	4,06	3,21	2,82	2,58	2,43	2,31	2,23	2,16	2,10	2,05	2,01	1,98	1,95	1,92	1,90	1,88	1,86	1,84
46	4,05	3,20	2,81	2,57	2,42	2,30	2,22	2,15	2,09	2,04	2,00	1,97	1,94	1,91	1,89	1,87	1,85	1,83
48	4,04	3,19	2,80	2,57	2,41	2,29	2,21	2,14	2,08	2,03	1,99	1,96	1,93	1,90	1,88	1,86	1,84	1,82
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,99	1,95	1,92	1,89	1,87	1,85	1,83	1,81
55	4,02	3,16	2,77	2,54	2,38	2,27	2,18	2,11	2,06	2,01	1,97	1,93	1,90	1,88	1,85	1,83	1,81	1,79
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,95	1,92	1,89	1,86	1,84	1,82	1,80	1,78
65	3,99	3,14	2,75	2,51	2,35	2,24	2,15	2,08	2,03	1,98	1,94	1,90	1,87	1,85	1,82	1,80	1,78	1,76
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,93	1,89	1,86	1,84	1,81	1,79	1,77	1,75
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,91	1,88	1,84	1,82	1,79	1,77	1,75	1,73
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,90	1,86	1,83	1,80	1,78	1,76	1,74	1,72
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,89	1,85	1,82	1,79	1,77	1,75	1,73	1,71
125	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,08	2,01	1,96	1,91	1,87	1,83	1,80	1,77	1,75	1,72	1,70	1,69
150	3,90	3,06	2,66	2,43	2,27	2,16	2,07	2,00	1,94	1,89	1,85	1,82	1,79	1,76	1,73	1,71	1,69	1,67
200	3,89	3,04	2,65	2,42	2,26	2,14	2,06	1,98	1,93	1,88	1,84	1,80	1,77	1,74	1,72	1,69	1,67	1,66
300	3,87	3,03	2,63	2,40	2,24	2,13	2,04	1,97	1,91	1,86	1,82	1,78	1,75	1,72	1,70	1,68	1,66	1,64
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85	1,81	1,77	1,74	1,71	1,69	1,66	1,64	1,62
1 000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,11	2,02	1,95	1,89	1,84	1,80	1,76	1,73	1,70	1,68	1,65	1,63	1,61
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,79	1,75	1,72	1,69	1,67	1,64	1,62	1,60

F ayant la probabilité 0,05 d'être dépassé

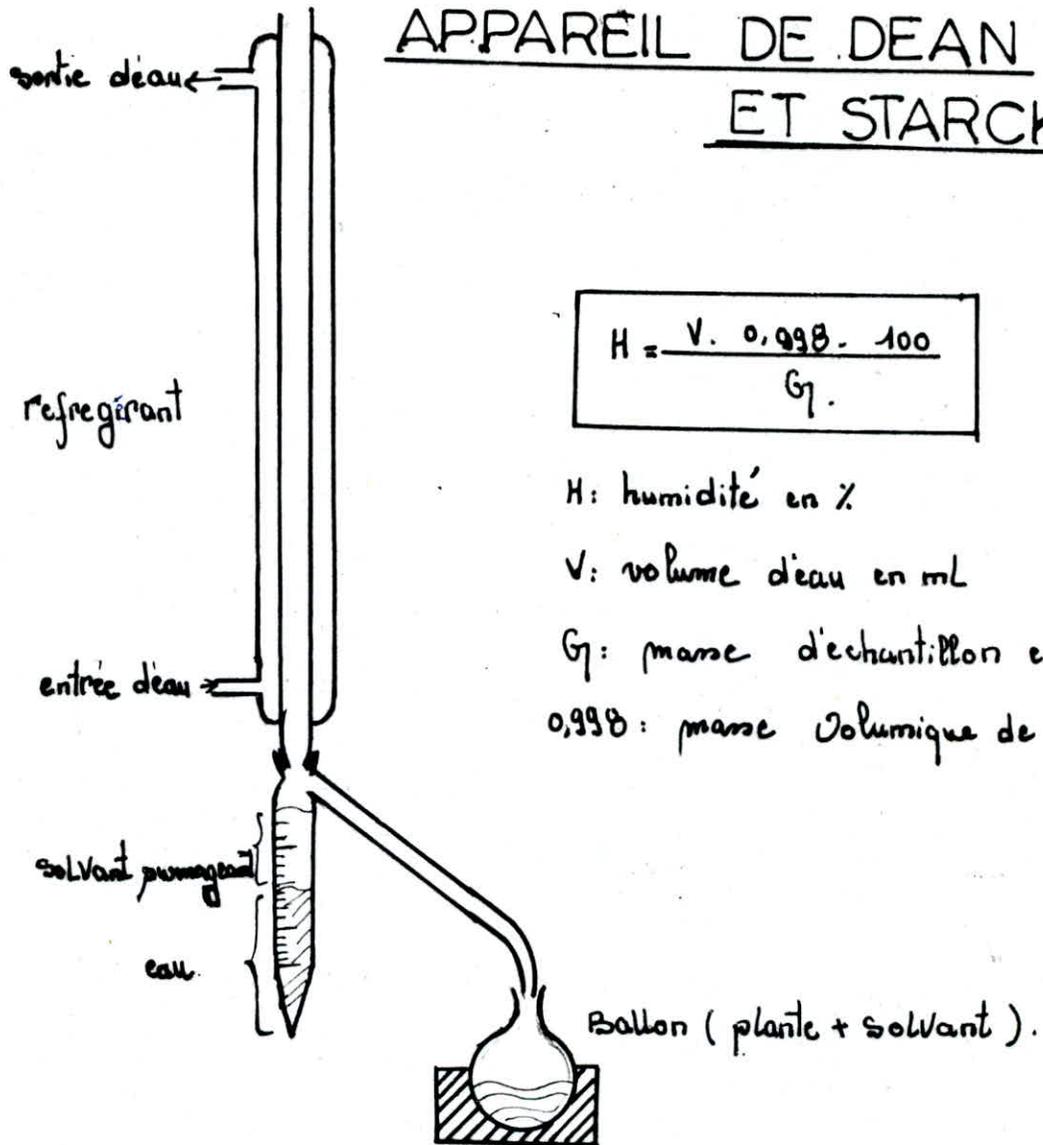
Degrés de liberté du numérateur (v_1)																Degrés de liberté du dénominateur (v_2)	
19	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500		∞
248	248	249	249	249	250	250	251	251	251	252	252	252	253	254	254	254	1
19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	2
8,67	8,66	8,65	8,64	8,63	8,62	8,62	8,60	8,59	8,59	8,58	8,57	8,56	8,55	8,54	8,53	8,52	3
5,81	5,80	5,79	5,77	5,76	5,75	5,75	5,73	5,72	5,71	5,70	5,69	5,67	5,66	5,65	5,64	5,63	4
4,57	4,56	4,54	4,53	4,52	4,50	4,50	4,48	4,46	4,45	4,44	4,43	4,41	4,41	4,39	4,37	4,37	5
3,88	3,87	3,86	3,84	3,83	3,82	3,81	3,79	3,77	3,76	3,75	3,74	3,72	3,71	3,69	3,68	3,67	6
3,46	3,44	3,43	3,41	3,40	3,39	3,38	3,36	3,34	3,33	3,32	3,30	3,29	3,27	3,25	3,24	3,23	7
3,16	3,15	3,13	3,12	3,10	3,09	3,08	3,06	3,04	3,03	3,02	3,01	2,99	2,97	2,95	2,94	2,93	8
2,95	2,94	2,92	2,90	2,89	2,87	2,86	2,84	2,83	2,81	2,80	2,79	2,77	2,76	2,73	2,72	2,71	9
2,78	2,77	2,75	2,74	2,72	2,71	2,70	2,68	2,66	2,65	2,64	2,62	2,60	2,59	2,56	2,55	2,54	10
2,66	2,65	2,63	2,61	2,59	2,58	2,57	2,55	2,53	2,52	2,51	2,49	2,47	2,46	2,43	2,42	2,40	11
2,56	2,54	2,52	2,51	2,49	2,48	2,47	2,44	2,43	2,41	2,40	2,38	2,36	2,35	2,32	2,31	2,30	12
2,47	2,46	2,44	2,42	2,41	2,39	2,38	2,36	2,34	2,33	2,31	2,30	2,27	2,26	2,23	2,22	2,21	13
2,40	2,39	2,37	2,35	2,33	2,32	2,31	2,28	2,27	2,25	2,24	2,22	2,20	2,19	2,16	2,14	2,13	14
2,34	2,33	2,31	2,29	2,27	2,26	2,25	2,22	2,20	2,19	2,18	2,16	2,14	2,12	2,10	2,08	2,07	15
2,29	2,28	2,25	2,24	2,22	2,21	2,19	2,17	2,15	2,14	2,12	2,11	2,08	2,07	2,04	2,02	2,01	16
2,24	2,23	2,21	2,19	2,17	2,16	2,15	2,12	2,10	2,09	2,08	2,06	2,03	2,02	1,99	1,97	1,96	17
2,20	2,19	2,17	2,15	2,13	2,12	2,11	2,08	2,06	2,05	2,04	2,02	1,99	1,98	1,95	1,93	1,92	18
2,17	2,16	2,13	2,11	2,10	2,08	2,07	2,05	2,03	2,01	2,00	1,98	1,96	1,94	1,91	1,89	1,88	19
2,14	2,12	2,10	2,08	2,07	2,05	2,04	2,01	1,99	1,98	1,97	1,95	1,92	1,91	1,88	1,86	1,84	20
2,11	2,10	2,07	2,05	2,04	2,02	2,01	1,98	1,96	1,95	1,94	1,92	1,89	1,88	1,84	1,82	1,81	21
2,08	2,07	2,05	2,03	2,01	2,00	1,98	1,96	1,94	1,92	1,91	1,89	1,86	1,85	1,82	1,80	1,78	22
2,06	2,05	2,02	2,00	1,99	1,97	1,96	1,93	1,91	1,90	1,88	1,86	1,84	1,82	1,79	1,77	1,76	23
2,04	2,03	2,00	1,98	1,97	1,95	1,94	1,91	1,89	1,88	1,86	1,84	1,82	1,80	1,77	1,75	1,73	24
2,02	2,01	1,98	1,96	1,95	1,93	1,92	1,89	1,87	1,86	1,84	1,82	1,80	1,78	1,75	1,73	1,71	25
2,00	1,99	1,97	1,95	1,93	1,91	1,90	1,87	1,85	1,84	1,82	1,80	1,78	1,76	1,73	1,71	1,69	26
1,99	1,97	1,95	1,93	1,91	1,90	1,88	1,86	1,84	1,82	1,81	1,79	1,76	1,74	1,71	1,69	1,67	27
1,97	1,96	1,93	1,91	1,90	1,88	1,87	1,84	1,82	1,80	1,79	1,77	1,74	1,73	1,69	1,67	1,65	28
1,96	1,94	1,92	1,90	1,88	1,87	1,85	1,83	1,81	1,79	1,77	1,75	1,73	1,71	1,67	1,65	1,64	29
1,95	1,93	1,91	1,89	1,87	1,85	1,84	1,81	1,79	1,77	1,76	1,74	1,71	1,70	1,66	1,64	1,62	30
1,92	1,91	1,88	1,86	1,85	1,83	1,82	1,79	1,77	1,75	1,74	1,71	1,69	1,67	1,63	1,61	1,59	32
1,90	1,89	1,86	1,84	1,82	1,80	1,80	1,77	1,75	1,73	1,71	1,69	1,66	1,65	1,61	1,59	1,57	34
1,88	1,87	1,85	1,82	1,81	1,79	1,78	1,75	1,73	1,71	1,69	1,67	1,64	1,62	1,59	1,56	1,55	36
1,87	1,85	1,83	1,81	1,79	1,77	1,76	1,73	1,71	1,69	1,68	1,65	1,62	1,61	1,57	1,54	1,53	38
1,85	1,84	1,81	1,79	1,77	1,76	1,74	1,72	1,69	1,67	1,66	1,64	1,61	1,59	1,55	1,53	1,51	40
1,84	1,83	1,80	1,78	1,76	1,74	1,73	1,70	1,68	1,66	1,65	1,62	1,59	1,57	1,53	1,51	1,49	42
1,83	1,81	1,79	1,77	1,75	1,73	1,72	1,69	1,67	1,65	1,63	1,61	1,58	1,56	1,52	1,49	1,48	44
1,82	1,80	1,78	1,76	1,74	1,72	1,71	1,68	1,65	1,64	1,62	1,60	1,57	1,55	1,51	1,48	1,46	46
1,81	1,79	1,77	1,75	1,73	1,71	1,70	1,67	1,64	1,62	1,61	1,59	1,56	1,54	1,49	1,47	1,45	48
1,80	1,78	1,76	1,74	1,72	1,70	1,69	1,66	1,63	1,61	1,60	1,58	1,54	1,52	1,48	1,46	1,44	50
1,78	1,76	1,74	1,72	1,70	1,68	1,67	1,64	1,61	1,59	1,58	1,55	1,52	1,50	1,46	1,43	1,41	55
1,76	1,75	1,72	1,70	1,68	1,66	1,65	1,62	1,59	1,57	1,56	1,53	1,50	1,48	1,44	1,41	1,39	60
1,75	1,73	1,71	1,69	1,67	1,65	1,63	1,60	1,58	1,56	1,54	1,52	1,49	1,46	1,42	1,39	1,37	65
1,74	1,72	1,70	1,67	1,65	1,64	1,62	1,59	1,57	1,55	1,53	1,50	1,47	1,45	1,40	1,37	1,35	70
1,72	1,70	1,68	1,65	1,63	1,62	1,60	1,57	1,54	1,52	1,51	1,48	1,45	1,43	1,38	1,35	1,32	80
1,70	1,69	1,66	1,64	1,62	1,60	1,59	1,55	1,53	1,51	1,49	1,46	1,43	1,41	1,36	1,32	1,30	90
1,69	1,68	1,65	1,63	1,61	1,59	1,57	1,54	1,52	1,49	1,48	1,45	1,41	1,39	1,34	1,31	1,28	100
1,67	1,65	1,63	1,60	1,58	1,57	1,55	1,52	1,49	1,47	1,45	1,42	1,39	1,36	1,31	1,27	1,25	125
1,66	1,64	1,61	1,59	1,57	1,55	1,53	1,50	1,48	1,45	1,44	1,41	1,37	1,34	1,29	1,25	1,22	150
1,64	1,62	1,60	1,57	1,55	1,53	1,52	1,48	1,46	1,43	1,41	1,39	1,35	1,32	1,26	1,22	1,19	200
1,62	1,61	1,58	1,55	1,53	1,51	1,50	1,46	1,43	1,41	1,39	1,36	1,32	1,30	1,23	1,19	1,15	300
1,61	1,59	1,56	1,54	1,52	1,50	1,48	1,45	1,42	1,40	1,38	1,34	1,30	1,28	1,21	1,16	1,11	500
1,60	1,58	1,55	1,53	1,51	1,49	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36	1,33	1,29	1,26	1,19	1,13	1,08	1 000
1,59	1,57	1,54	1,52	1,50	1,48	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35	1,32	1,27	1,24	1,17	1,11	1,00	∞

F ayant la probabilité 0,05 d'être dépassé.

ANNEXE - 2.

TAUX D' HUMIDITE.

APPAREIL DE DEAN ET STARCK



$$H = \frac{V \cdot 0,998 \cdot 100}{G}$$

H: humidité en %

V: volume d'eau en ml

G: masse d'échantillon en g.

0,998: masse volumique de l'eau à 20°C

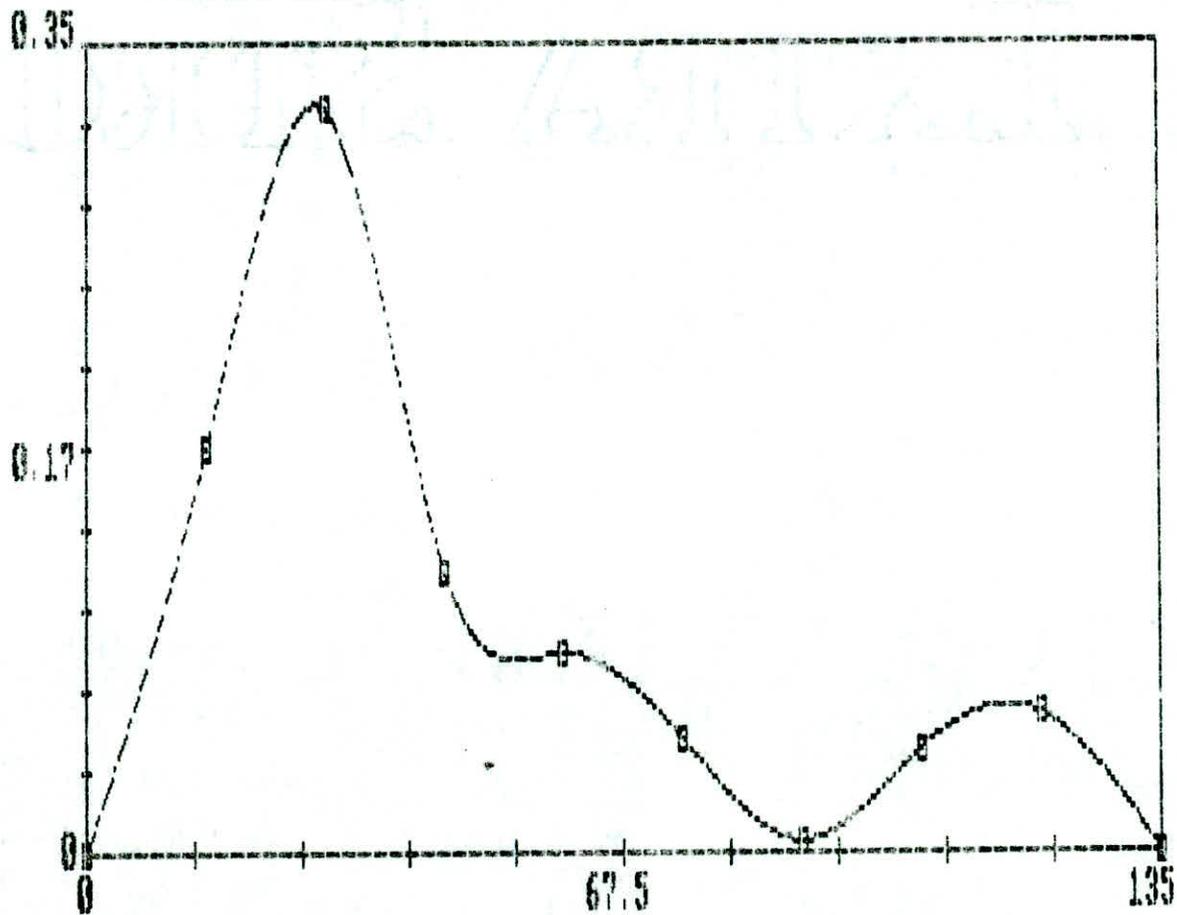
Introduire dans un ballon de 500 mL ; 20 à 30 g ($\pm 0,01$ g) de matière végétale grossièrement confusée. Verser dans ce ballon 100 à 200 ml de solvant (xylène ou Toluène) et surmonter le ballon du réfrigérant muni d'un récipient gradué. Porter à reflux (2 à 4 gouttes par sec) jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surmontant l'eau dans le récipient devient limpide (environ .1 heure)

Vers la fin du dosage, augmenter le chauffage dans le but de récupérer toutes les gouttelettes d'eau déposées sur les parois. Laisser refroidir à 20°C et on note le niveau d'eau.

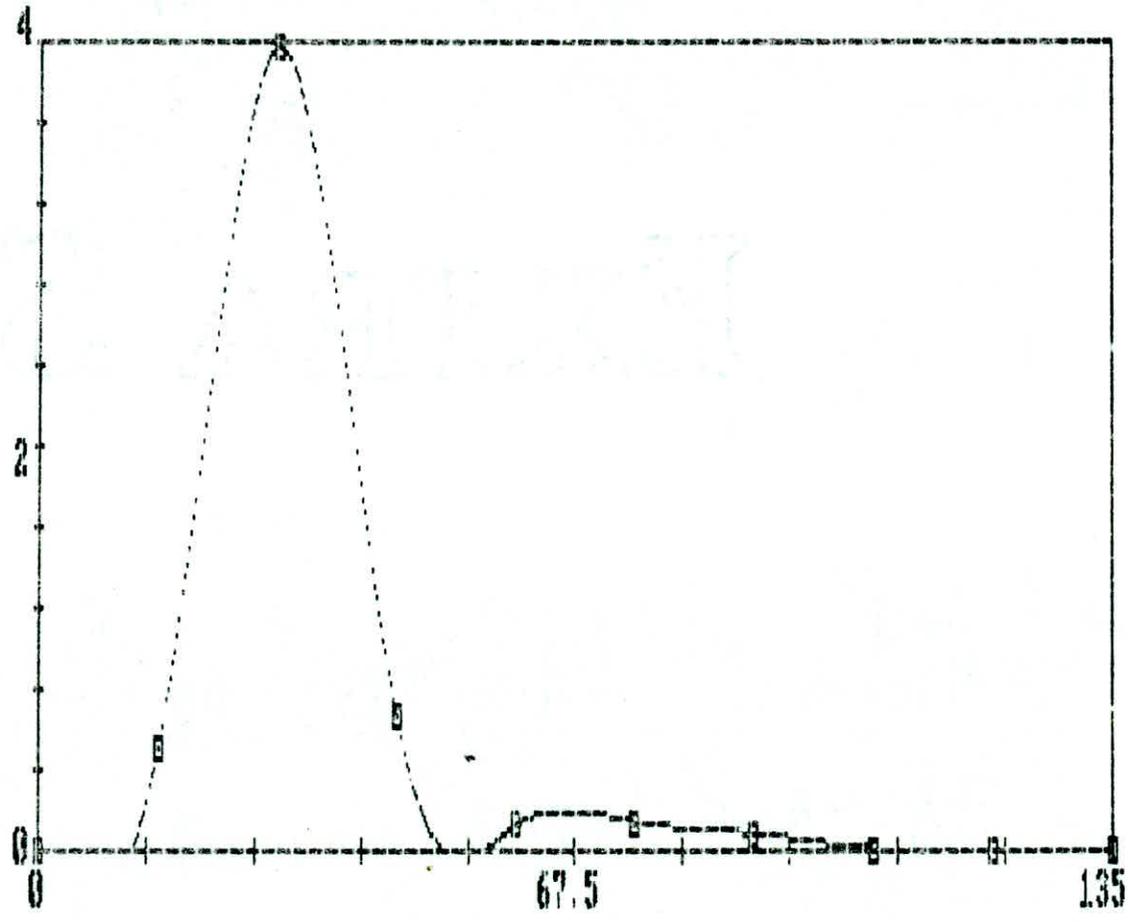
ANNEXE - 3.

LES COURBES DE DISTRIBUTIONS

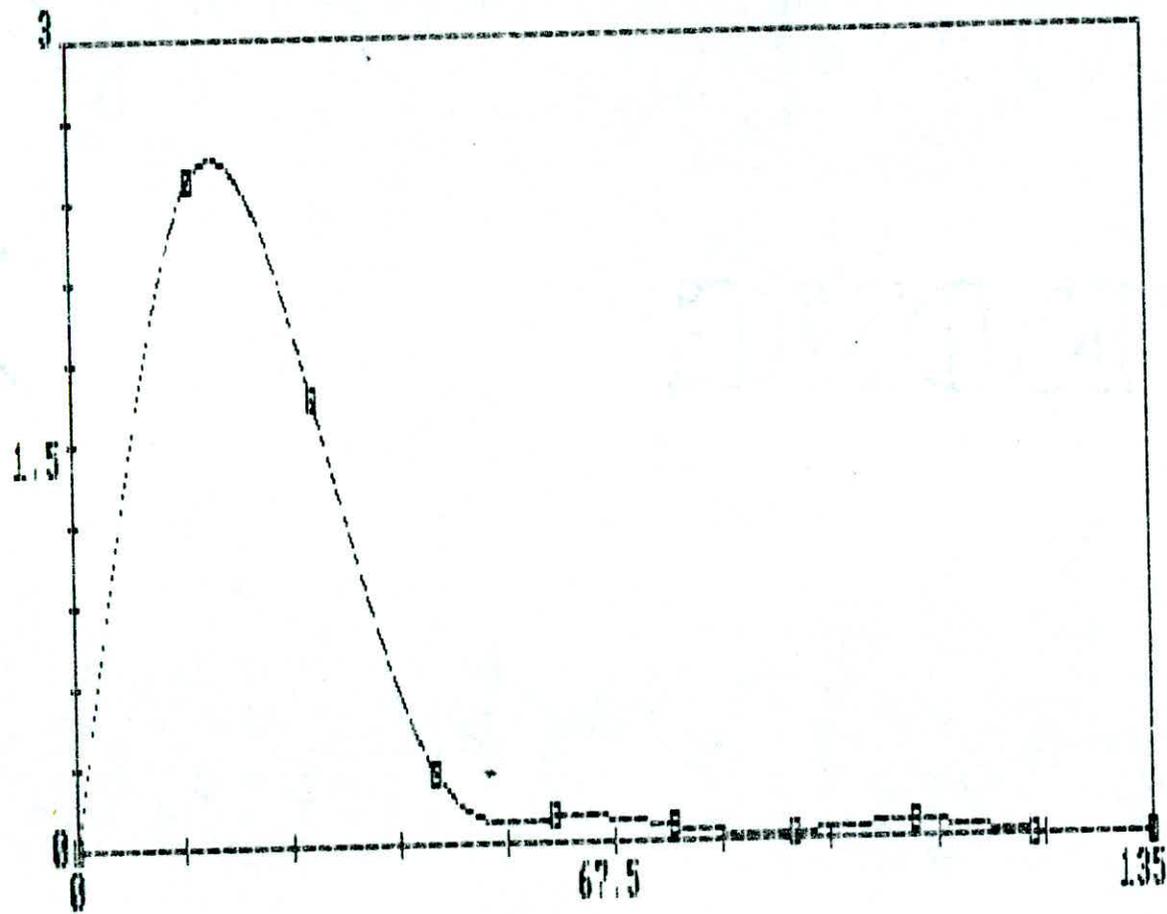
EXP I : (+1,+1,+1) : masse(g)=F(temps(mn))



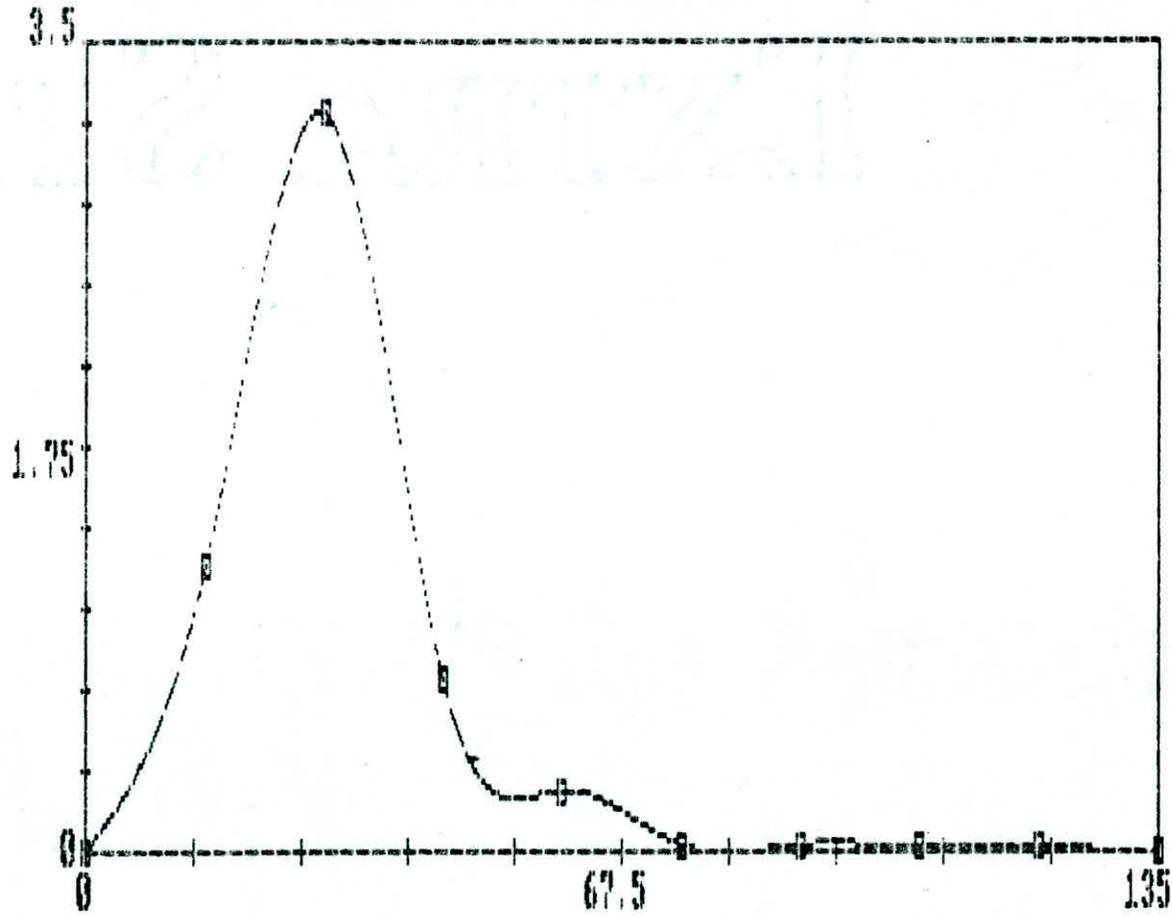
EXP 11 : (-1,+1,+1) : masse(g)=F(temps(m))



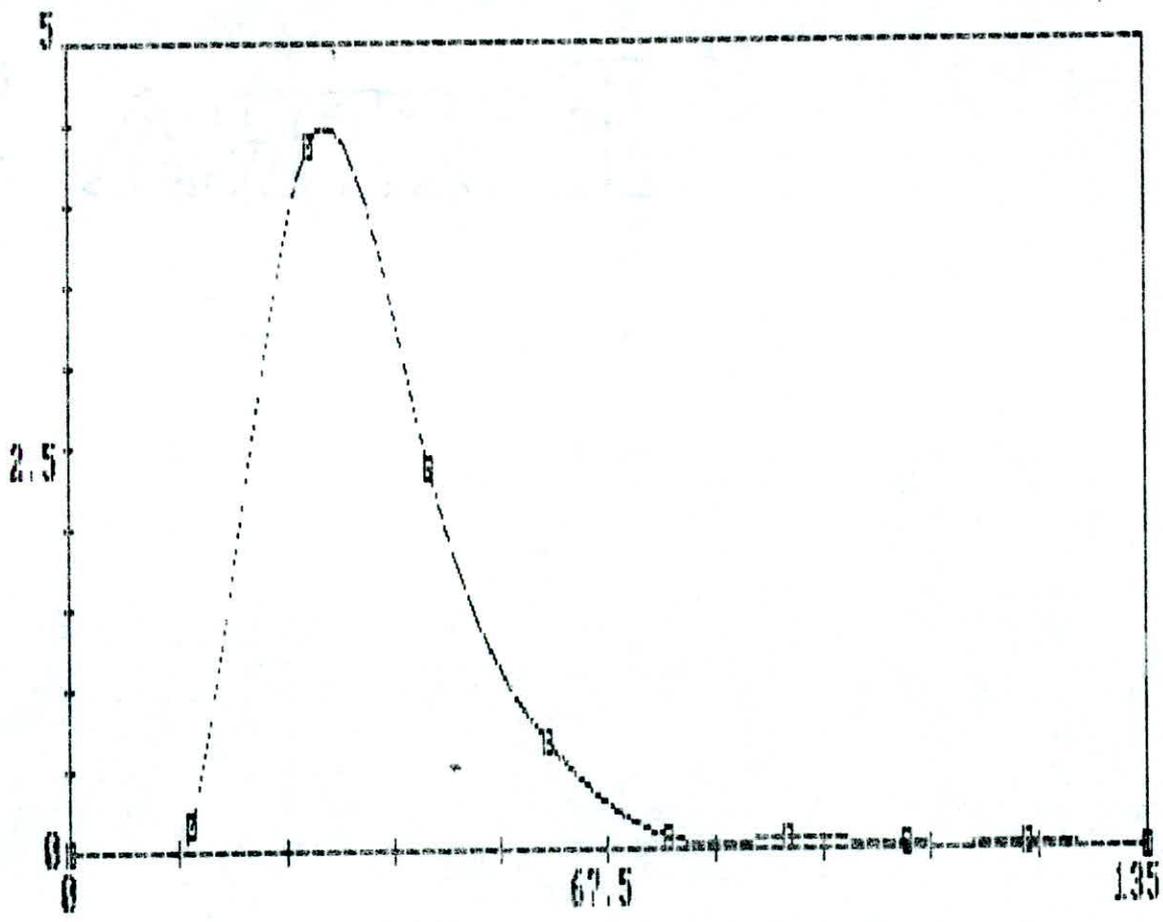
EXP III : (-1, -1, +1) : masse(g) = F(temps(m))



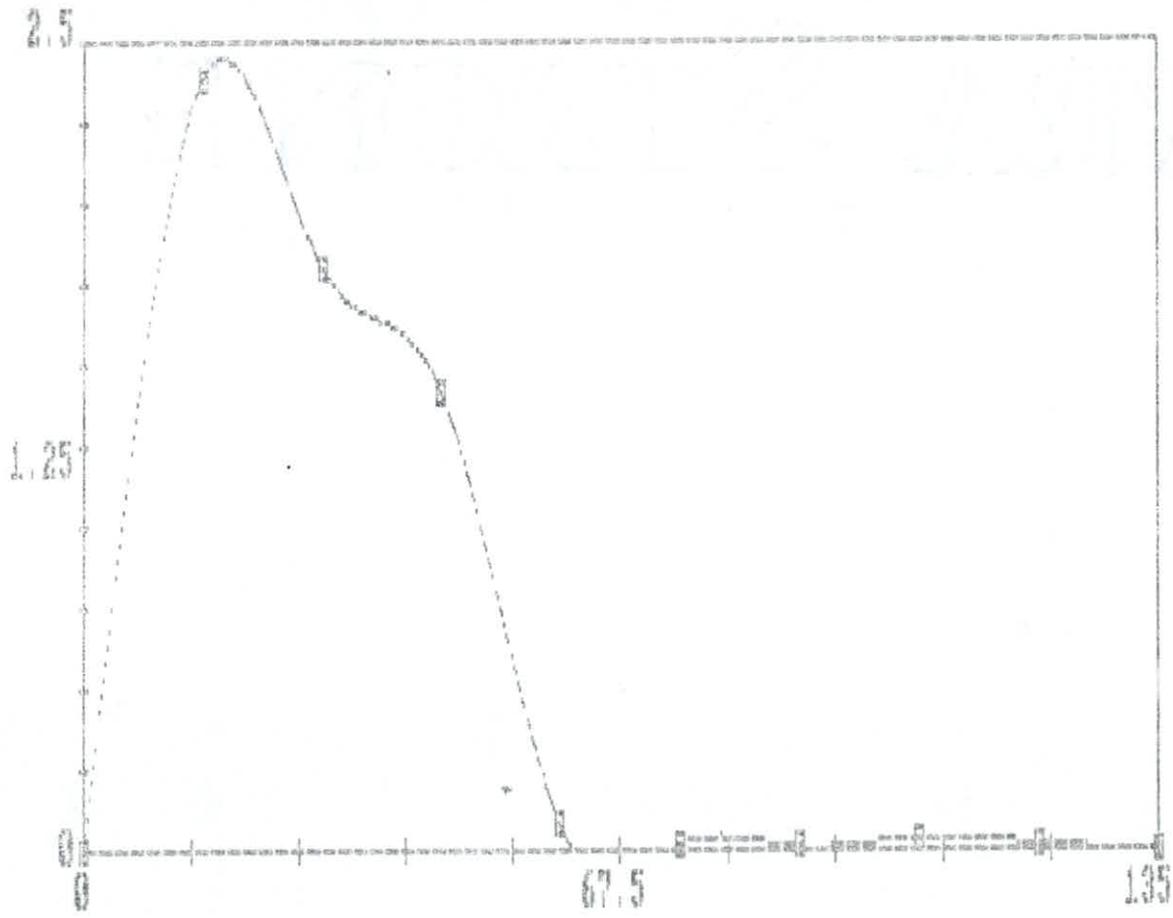
EXP IV (+1, -1, +1) : masse(g)=F(temps(m))

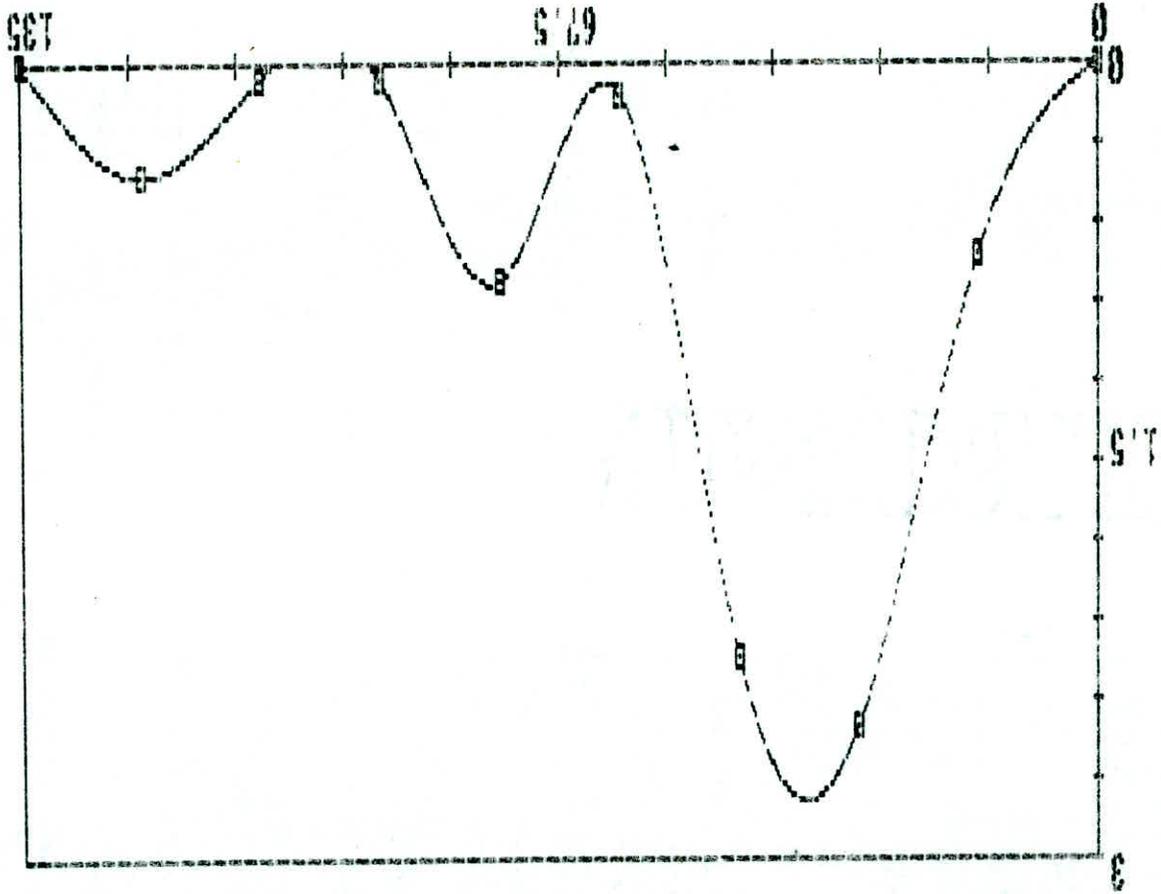


EXP 0: (+1,+1,-1) : masse(g)=F(temps)



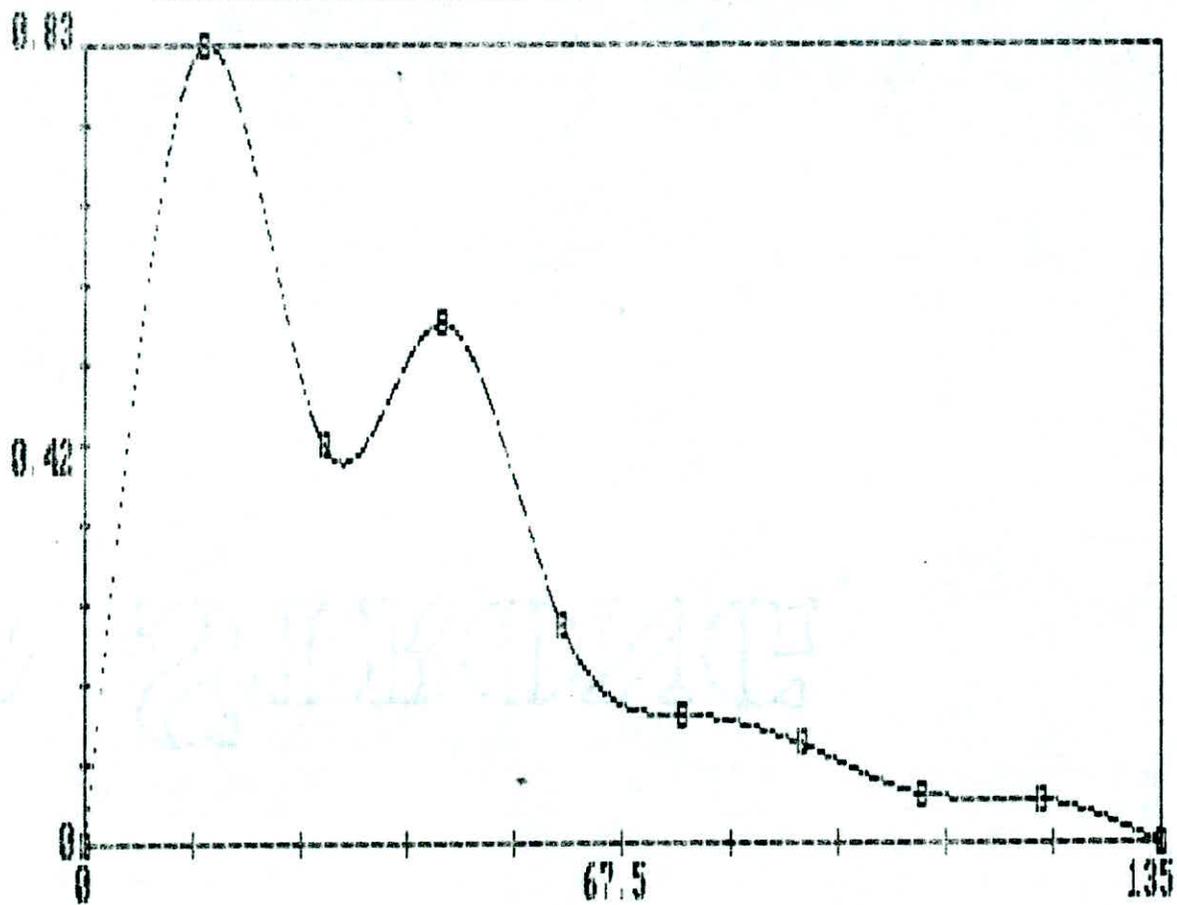
EXP VI : (-1,+1,-1) (masse(g)=F(temps(°C)))





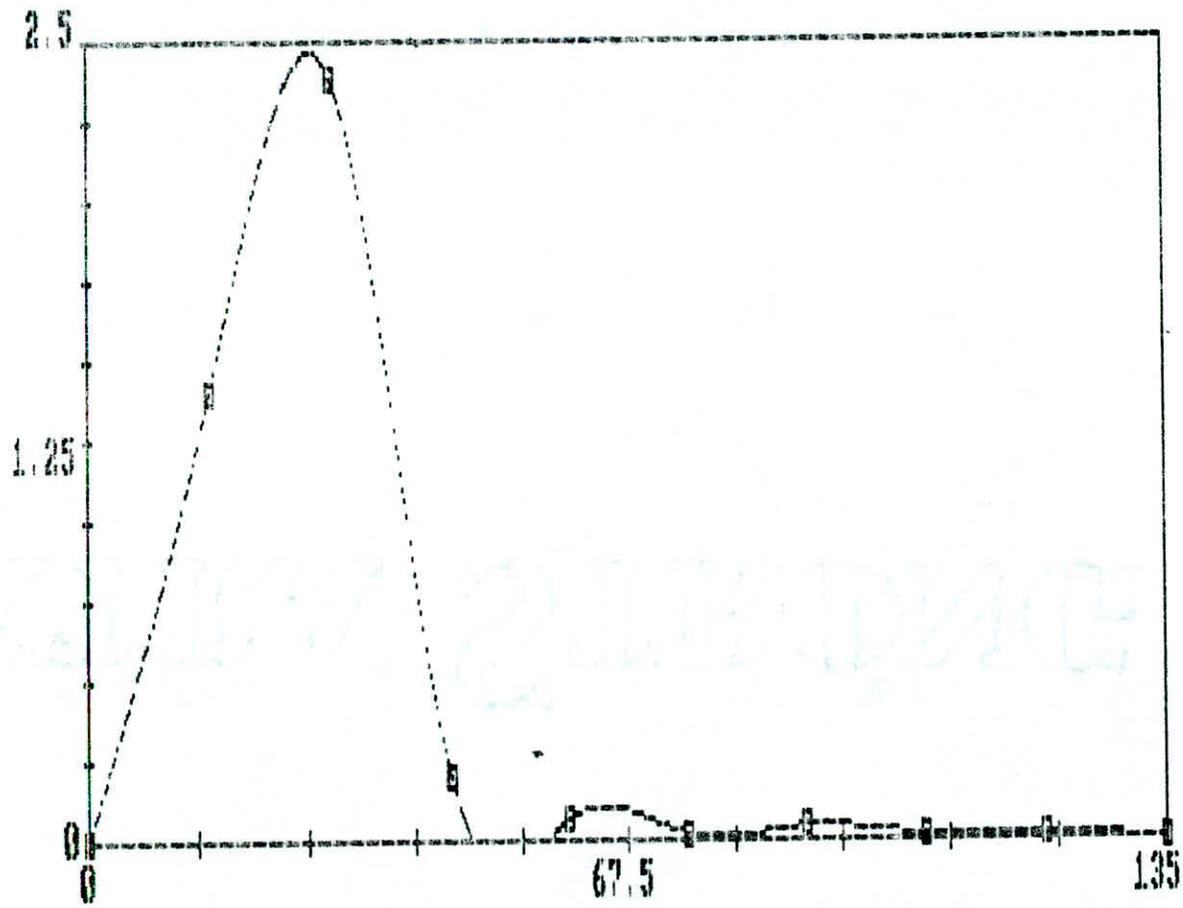
EXP VII : (+T'-T'-1) : MASSE (g) = F (COMPS (MM))

EXP VIII : (-1,-1,-1) : masse(g)=f(temps(m))

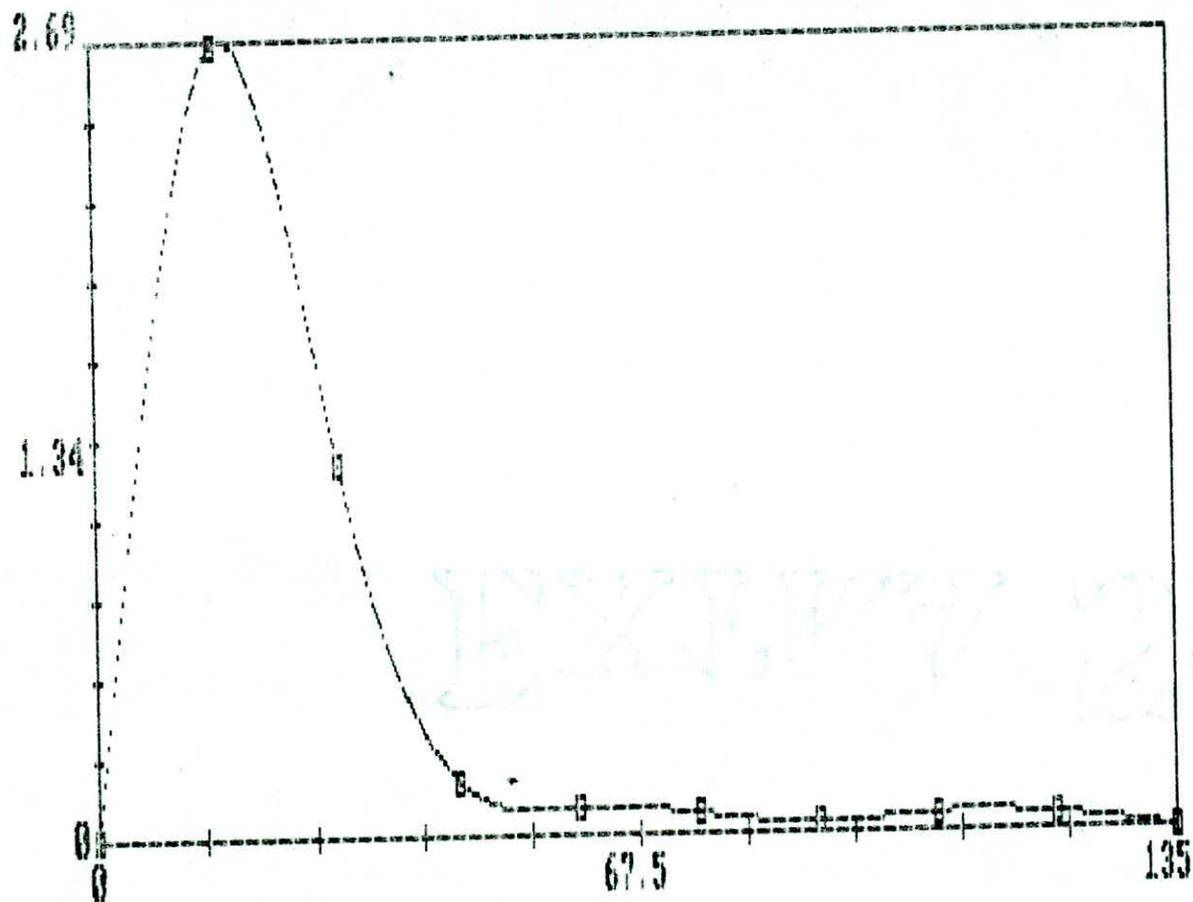


-76-

EXP IX : (0,+1,0) Inasse(y)=F(temps(x))



EXP X : (0, -1, 0) : nasse(g)=F(temp(m))



ANNEXE - 4.

LA C.P.G. DES SOMMETS DU CUBE
DE L'HUILE ESSENTIELLE.

1.42
 1.50
 1.55
 1.60
 1.65
 1.70
 1.75
 1.80
 1.85
 1.90
 1.95
 2.00
 2.05
 2.10
 2.15
 2.20
 2.25
 2.30
 2.35
 2.40
 2.45
 2.50
 2.55
 2.60
 2.65
 2.70
 2.75
 2.80
 2.85
 2.90
 2.95
 3.00
 3.05
 3.10
 3.15
 3.20
 3.25
 3.30
 3.35
 3.40
 3.45
 3.50
 3.55
 3.60
 3.65
 3.70
 3.75
 3.80
 3.85
 3.90
 3.95
 4.00
 4.05
 4.10
 4.15
 4.20
 4.25
 4.30
 4.35
 4.40
 4.45
 4.50
 4.55
 4.60
 4.65
 4.70
 4.75
 4.80
 4.85
 4.90
 4.95
 5.00
 5.05
 5.10
 5.15
 5.20
 5.25
 5.30
 5.35
 5.40
 5.45
 5.50
 5.55
 5.60
 5.65
 5.70
 5.75
 5.80
 5.85
 5.90
 5.95
 6.00
 6.05
 6.10
 6.15
 6.20
 6.25
 6.30
 6.35
 6.40
 6.45
 6.50
 6.55
 6.60
 6.65
 6.70
 6.75
 6.80
 6.85
 6.90
 6.95
 7.00
 7.05
 7.10
 7.15
 7.20
 7.25
 7.30
 7.35
 7.40
 7.45
 7.50
 7.55
 7.60
 7.65
 7.70
 7.75
 7.80
 7.85
 7.90
 7.95
 8.00
 8.05
 8.10
 8.15
 8.20
 8.25
 8.30
 8.35
 8.40
 8.45
 8.50
 8.55
 8.60
 8.65
 8.70
 8.75
 8.80
 8.85
 8.90
 8.95
 9.00
 9.05
 9.10
 9.15
 9.20
 9.25
 9.30
 9.35
 9.40
 9.45
 9.50
 9.55
 9.60
 9.65
 9.70
 9.75
 9.80
 9.85
 9.90
 9.95
 10.00

constituent ?

13.73

13.97
 14.14
 14.31
 14.48
 14.65
 14.82
 14.99
 15.16
 15.32
 15.49
 15.66
 15.83
 16.00
 16.17
 16.34
 16.51
 16.68
 16.85
 17.02
 17.19
 17.36
 17.53
 17.70
 17.87
 18.04
 18.21
 18.38
 18.55
 18.72
 18.89
 19.06
 19.23
 19.40
 19.57
 19.74
 19.91
 20.08
 20.25
 20.42
 20.59
 20.76
 20.93
 21.10
 21.27
 21.44
 21.61
 21.78
 21.95
 22.12
 22.29
 22.46
 22.63
 22.80
 22.97
 23.14
 23.31
 23.48
 23.65
 23.82
 23.99
 24.16
 24.33
 24.50
 24.67
 24.84
 25.01
 25.18
 25.35
 25.52
 25.69
 25.86
 26.03
 26.20
 26.37
 26.54
 26.71
 26.88
 27.05
 27.22
 27.39
 27.56
 27.73
 27.90
 28.07
 28.24
 28.41
 28.58
 28.75
 28.92
 29.09
 29.26
 29.43
 29.60
 29.77
 29.94
 30.11
 30.28
 30.45
 30.62
 30.79
 30.96
 31.13
 31.30
 31.47
 31.64
 31.81
 31.98
 32.15
 32.32
 32.49
 32.66
 32.83
 33.00
 33.17
 33.34
 33.51
 33.68
 33.85
 34.02
 34.19
 34.36
 34.53
 34.70
 34.87
 35.04
 35.21
 35.38
 35.55
 35.72
 35.89
 36.06
 36.23
 36.40
 36.57
 36.74
 36.91
 37.08
 37.25
 37.42
 37.59
 37.76
 37.93
 38.10
 38.27
 38.44
 38.61
 38.78
 38.95
 39.12
 39.29
 39.46
 39.63
 39.80
 39.97
 40.14
 40.31
 40.48
 40.65
 40.82
 40.99
 41.16
 41.33
 41.50
 41.67
 41.84
 42.01
 42.18
 42.35
 42.52
 42.69
 42.86
 43.03
 43.20
 43.37
 43.54
 43.71
 43.88
 44.05
 44.22
 44.39
 44.56
 44.73
 44.90
 45.07
 45.24
 45.41
 45.58
 45.75
 45.92
 46.09
 46.26
 46.43
 46.60
 46.77
 46.94
 47.11
 47.28
 47.45
 47.62
 47.79
 47.96
 48.13
 48.30
 48.47
 48.64
 48.81
 48.98
 49.15
 49.32
 49.49
 49.66
 49.83
 50.00

Piperitone

20.42 20.82

21.48
 21.65
 21.82
 21.99
 22.16
 22.33
 22.50
 22.67
 22.84
 23.01
 23.18
 23.35
 23.52
 23.69
 23.86
 24.03
 24.20
 24.37
 24.54
 24.71
 24.88
 25.05
 25.22
 25.39
 25.56
 25.73
 25.90
 26.07
 26.24
 26.41
 26.58
 26.75
 26.92
 27.09
 27.26
 27.43
 27.60
 27.77
 27.94
 28.11
 28.28
 28.45
 28.62
 28.79
 28.96
 29.13
 29.30
 29.47
 29.64
 29.81
 29.98
 30.15
 30.32
 30.49
 30.66
 30.83
 31.00
 31.17
 31.34
 31.51
 31.68
 31.85
 32.02
 32.19
 32.36
 32.53
 32.70
 32.87
 33.04
 33.21
 33.38
 33.55
 33.72
 33.89
 34.06
 34.23
 34.40
 34.57
 34.74
 34.91
 35.08
 35.25
 35.42
 35.59
 35.76
 35.93
 36.10
 36.27
 36.44
 36.61
 36.78
 36.95
 37.12
 37.29
 37.46
 37.63
 37.80
 37.97
 38.14
 38.31
 38.48
 38.65
 38.82
 38.99
 39.16
 39.33
 39.50
 39.67
 39.84
 40.01
 40.18
 40.35
 40.52
 40.69
 40.86
 41.03
 41.20
 41.37
 41.54
 41.71
 41.88
 42.05
 42.22
 42.39
 42.56
 42.73
 42.90
 43.07
 43.24
 43.41
 43.58
 43.75
 43.92
 44.09
 44.26
 44.43
 44.60
 44.77
 44.94
 45.11
 45.28
 45.45
 45.62
 45.79
 45.96
 46.13
 46.30
 46.47
 46.64
 46.81
 46.98
 47.15
 47.32
 47.49
 47.66
 47.83
 48.00
 48.17
 48.34
 48.51
 48.68
 48.85
 49.02
 49.19
 49.36
 49.53
 49.70
 49.87
 50.04

nerolidol

Experiment IV (+, -, +, +)

00
30

1.59
2.35
3.79
4.47
5.13
6.32

Limonene ou Cineol

7.27 7.37 6.98 6.05 6.78
10.44 10.22
11.18 11.57
12.09 12.25
12.76

Constituant?

13.97
14.44
15.33 15.39
16.27 16.19
16.77 16.97
17.66 17.85
18.18 18.64
19.34

13.71

Piperitone

21.53 21.23
22.85
23.37
24.49
25.54 25.53
27.00

20.52 20.93

Experience V (+, +, +, -)

28.44
30.44
31.47
32.07
34.84
39.34

Nerolidol

57.41
58.41
59.41
60.41
61.41
62.41
63.41
64.41
65.41
66.41
67.41
68.41
69.41
70.41
71.41
72.41
73.41
74.41
75.41
76.41
77.41
78.41
79.41
80.41
81.41
82.41
83.41
84.41
85.41
86.41
87.41
88.41
89.41
90.41
91.41
92.41
93.41
94.41
95.41
96.41
97.41
98.41
99.41
100.41

limonede ou cineol

6.77 6.87 8:40

10.90
11.31
12.07
12.51

constituant?

13.40 13.73 13.22 13.14

14.04 14.41
14.05 14.00

15.45 15.20

16.06 16.54

17.04 17.34

18.55 18.17

19.21

peritone

21.45 21.10

20.74 20.70

22.32 22.31

23.32 23.14

25.45 25.36

26.51 26.44

27.51 27.39 26.96

28.51 28.44

29.51 29.44

30.51 30.44

31.51 31.44

32.51 32.44

33.51 33.44

34.51 34.44

35.51 35.44

36.51 36.44

37.51 37.44

cinnamate dihyde

30.57

32.77

35.57

36.37

1.57 1.37
 1.94
 2.72 2.47
 2.87
 3.64 3.71
 4.17
 4.81 4.97
 5.24
 5.81

6.41 Limonade ou cireol

III
 (+)
 (-)

6.92 6.61
 7.08 9.98
 8.99
 9.42
 10.84 10.42
 11.23
 11.88
 12.44

constituant ?

13.57 13.37
 14.24 13.94
 14.45 14.45
 15.30
 15.33 15.90
 16.33 16.61
 17.34 17.59
 18.06 18.29

17.19
 15.00

Pi Periode.

20.98 20.43

20.21 20.11

21.51 21.70
 22.00 22.00
 23.00 23.00
 24.00 24.00
 25.00 25.00
 26.00 26.00
 27.00 27.00
 28.00 28.00
 29.00 29.00
 30.00 30.00
 31.00 31.00
 32.00 32.00
 33.00 33.00
 34.00 34.00
 35.00 35.00
 36.00 36.00
 37.00 37.00
 38.00 38.00
 39.00 39.00
 40.00 40.00
 41.00 41.00
 42.00 42.00
 43.00 43.00
 44.00 44.00
 45.00 45.00
 46.00 46.00
 47.00 47.00
 48.00 48.00
 49.00 49.00
 50.00 50.00
 51.00 51.00
 52.00 52.00
 53.00 53.00
 54.00 54.00
 55.00 55.00
 56.00 56.00
 57.00 57.00
 58.00 58.00
 59.00 59.00
 60.00 60.00
 61.00 61.00
 62.00 62.00
 63.00 63.00
 64.00 64.00
 65.00 65.00
 66.00 66.00
 67.00 67.00
 68.00 68.00
 69.00 69.00
 70.00 70.00
 71.00 71.00
 72.00 72.00
 73.00 73.00
 74.00 74.00
 75.00 75.00
 76.00 76.00
 77.00 77.00
 78.00 78.00
 79.00 79.00
 80.00 80.00
 81.00 81.00
 82.00 82.00
 83.00 83.00
 84.00 84.00
 85.00 85.00
 86.00 86.00
 87.00 87.00
 88.00 88.00
 89.00 89.00
 90.00 90.00
 91.00 91.00
 92.00 92.00
 93.00 93.00
 94.00 94.00
 95.00 95.00
 96.00 96.00
 97.00 97.00
 98.00 98.00
 99.00 99.00
 100.00 100.00

147

16.79	1.59
-------	------

7.15	6.8259	
7.94	11.03	
10.16	11.95	
12.12	12.62	constituant ?

13.78	13.58	13.36
-------	-------	-------

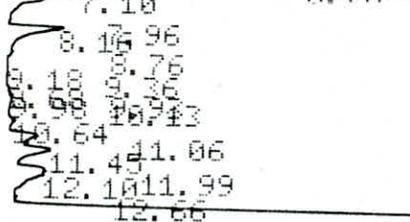
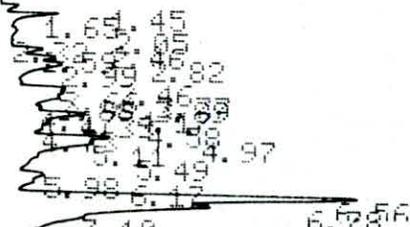
15.55	15.26	
16.15	16.82	
17.82	17.86	
18.50	18.50	
19.16		Piperitone

20.66	20.29	20.36
-------	-------	-------

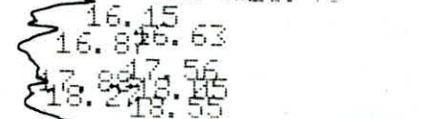
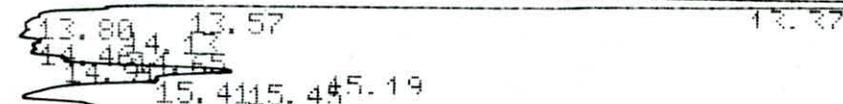
25.34		
26.90		
28.03		
30.33		
34.32		
32.69		

Experiment VIII (-1,-1,-1)

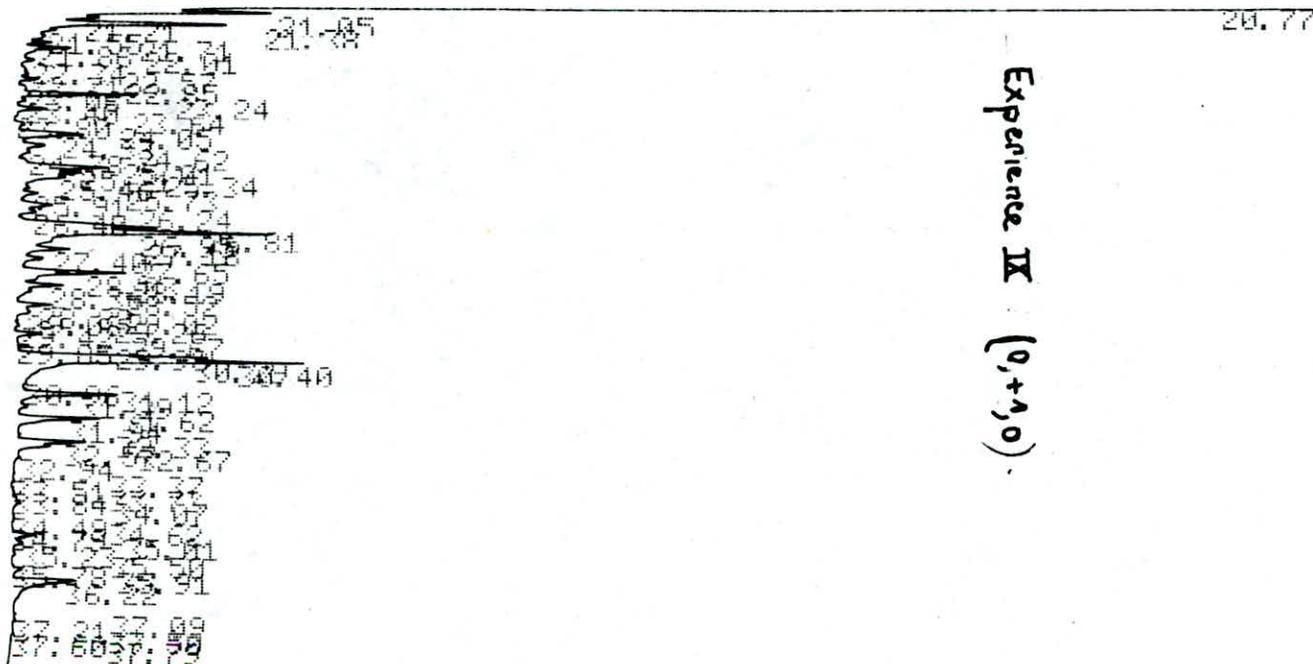
Exp. 1



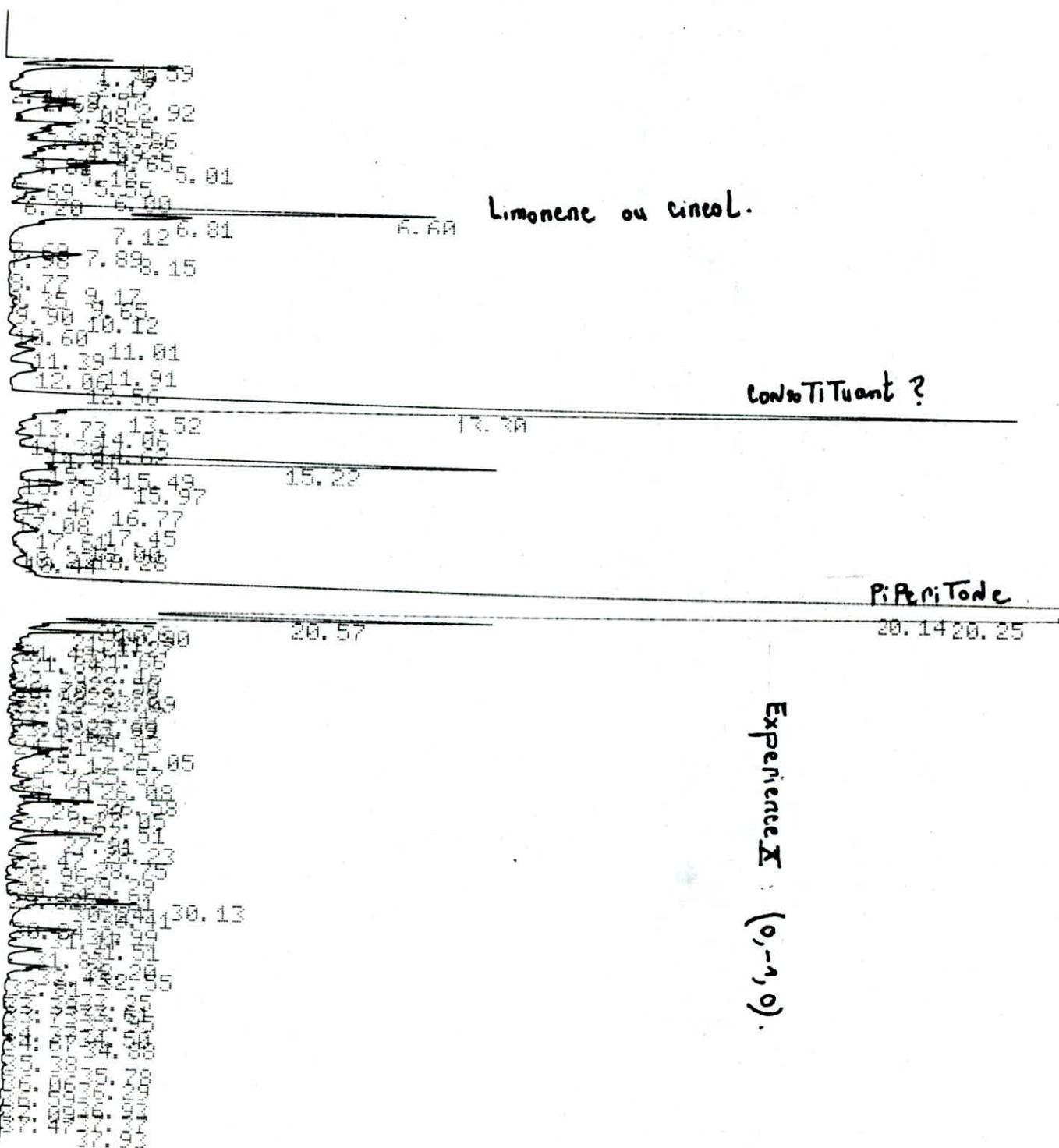
constituant?



Piperitone



Experience IX (0,+1,0)



Limonene ou cineol.

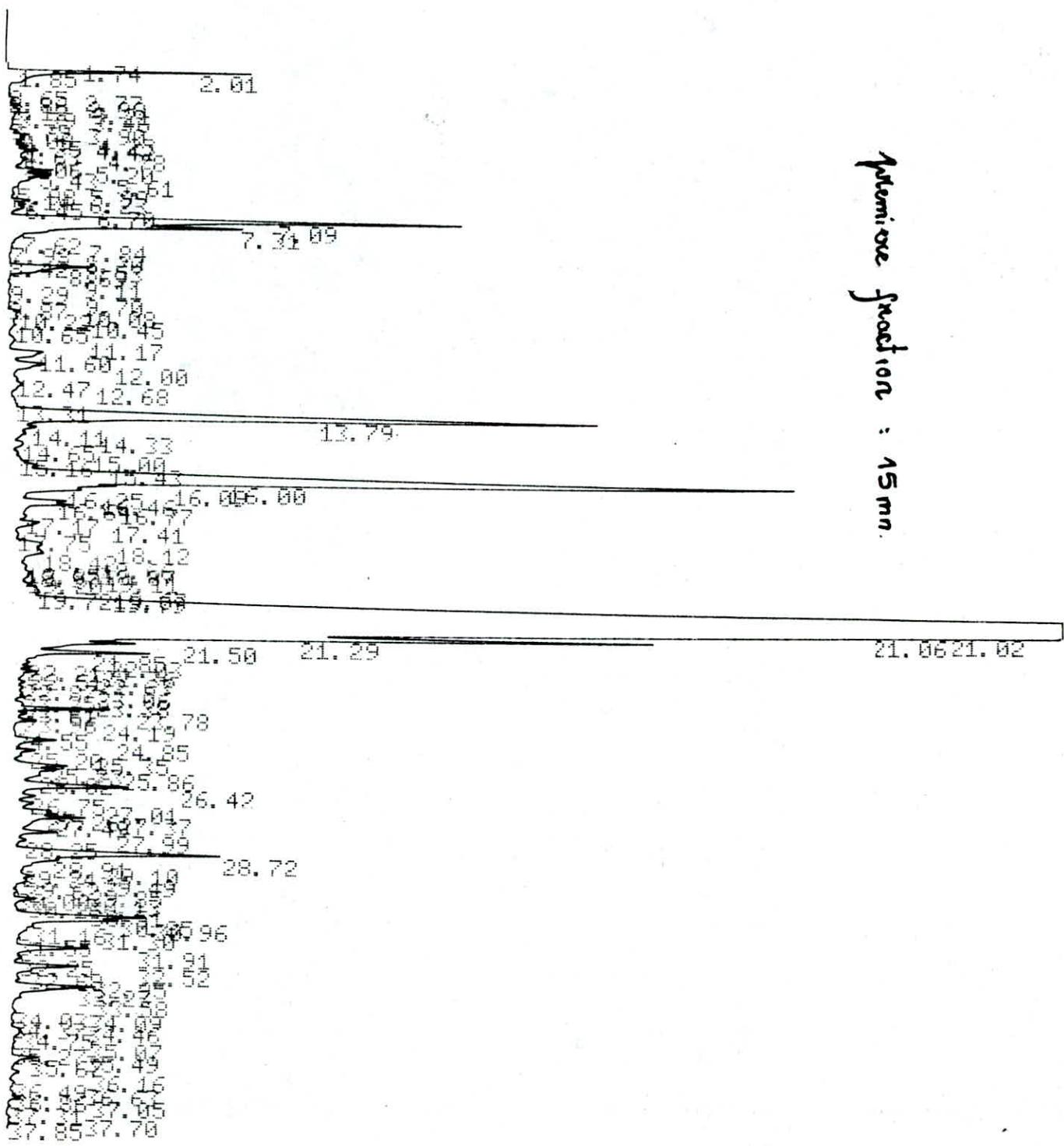
constituant ?

Piperitone

Experience X : (0, -1, 0).

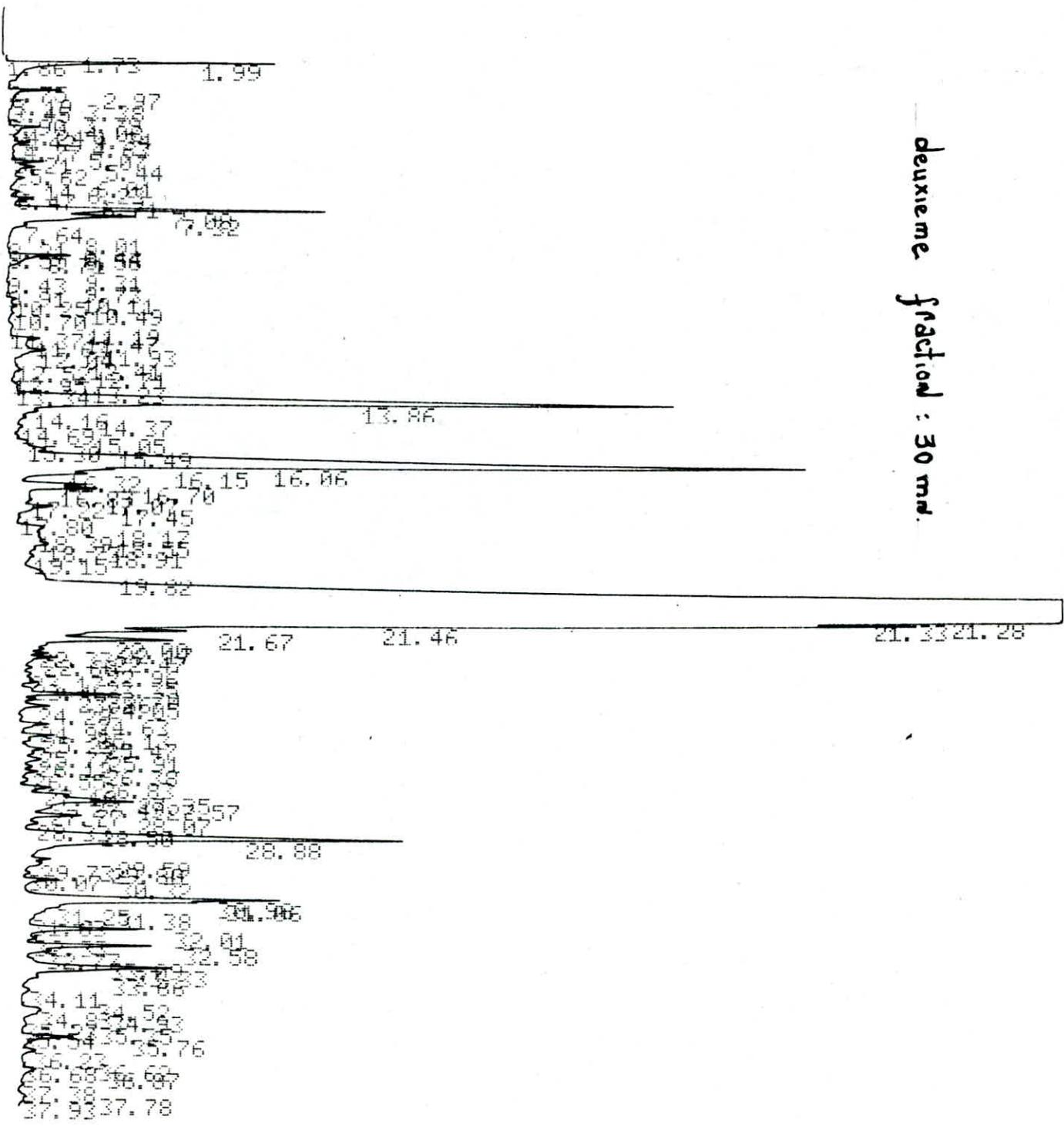
ANNEXE - 5.

LA C.P.G. DES FRACTIONS
PRELEVEES TOUTES LES 15mn.

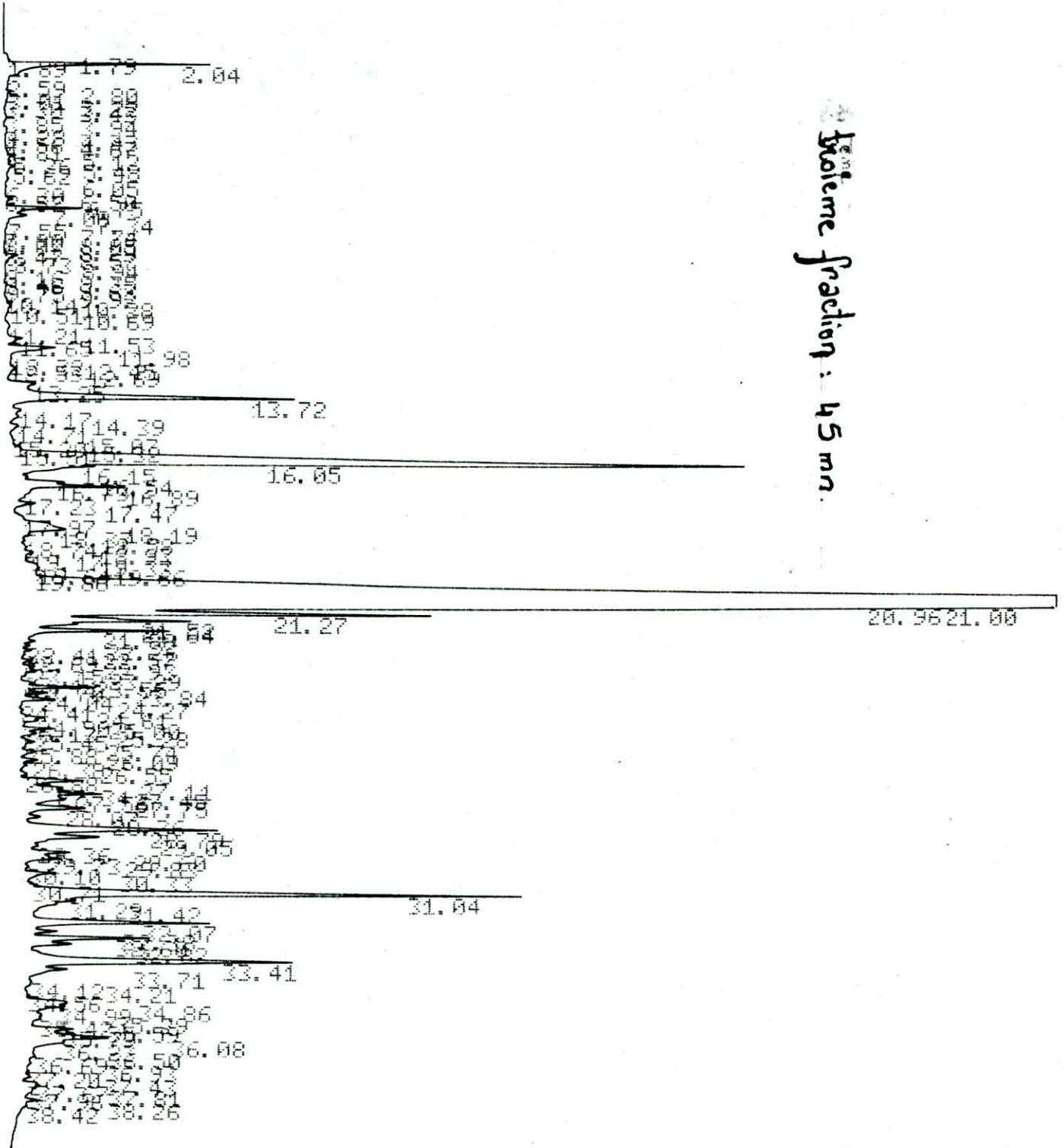


Methylene fraction : 15 mn.

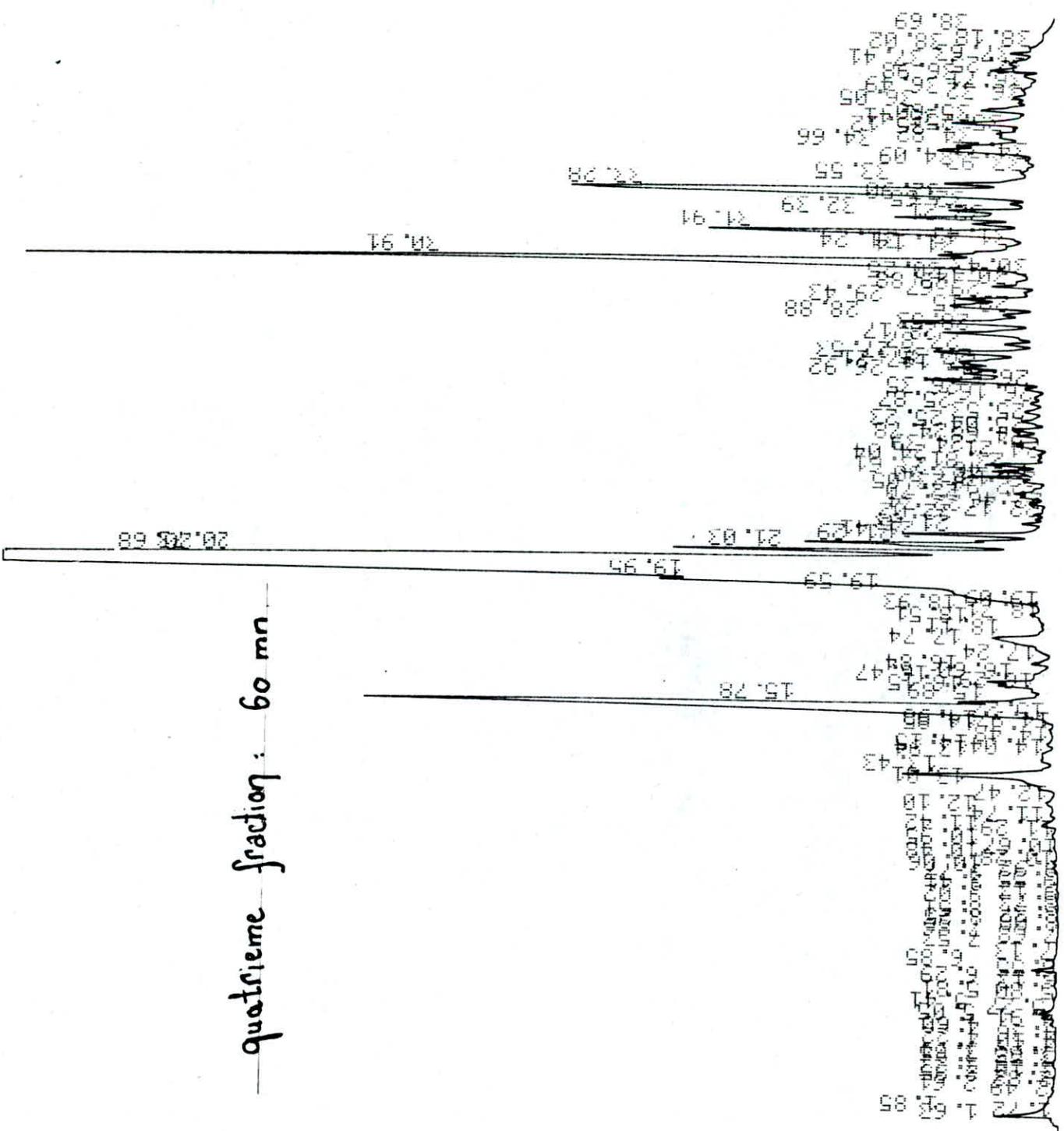
deuxieme fraction : 30 mm.



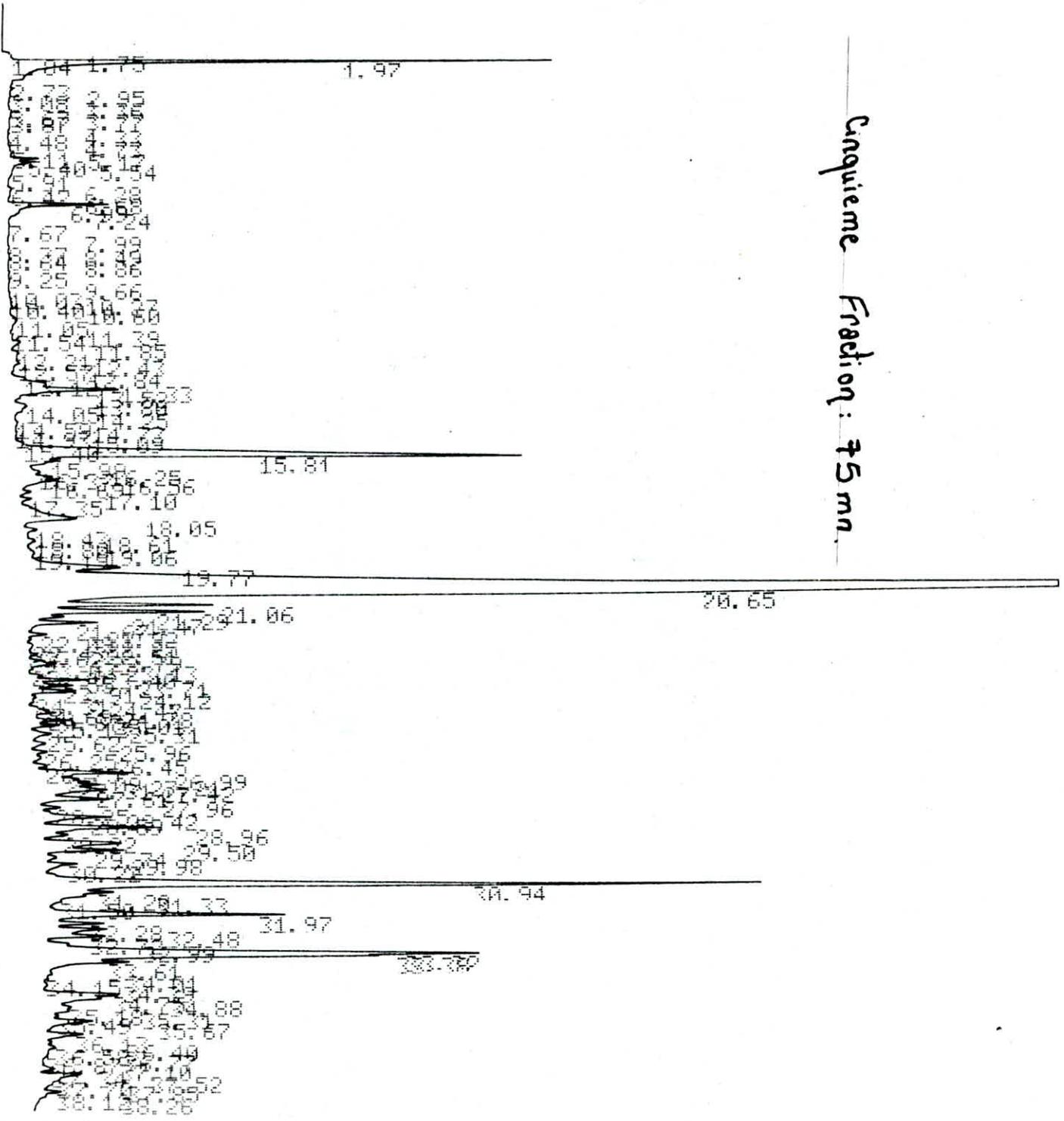
fraction : 45 mn.



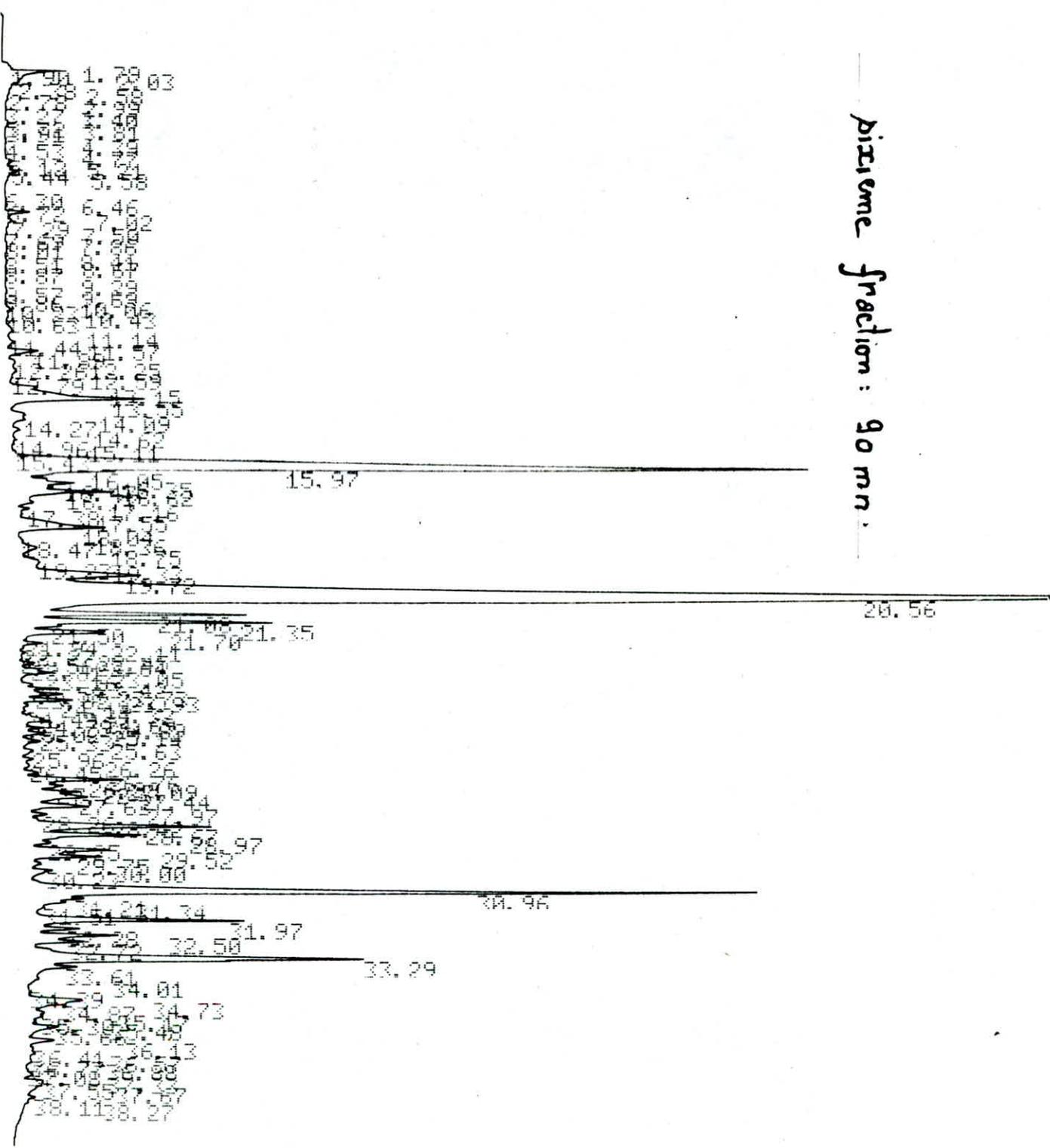
quatrième fraction : 60 mn

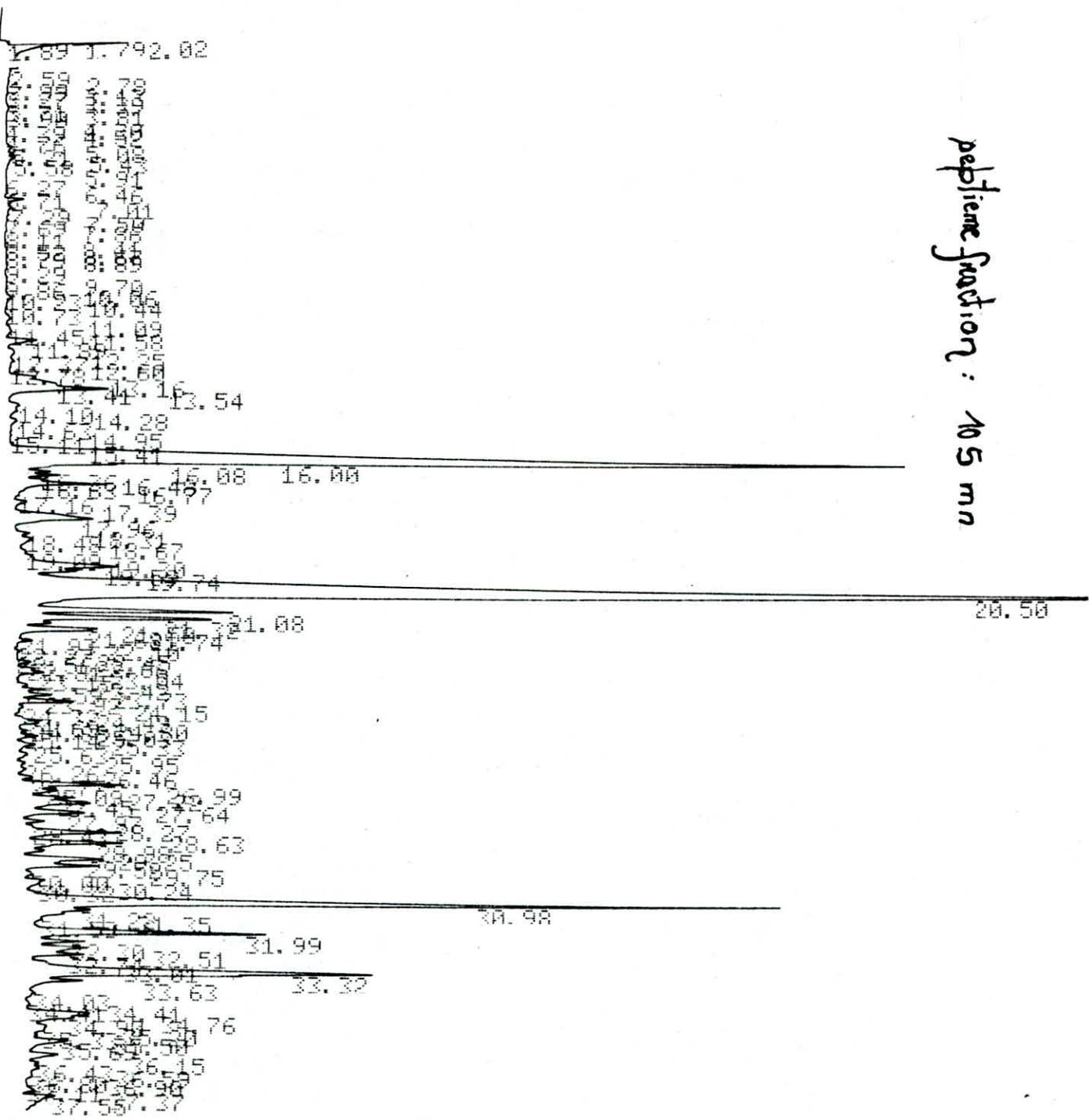


Cinquieme Fraction: 75 mn.



Diene fraction: 90 mm.





peptide fraction : 105 mn

AR: 31:48 CH= "A" PS= 1.

huitieme fraction: 120 ma

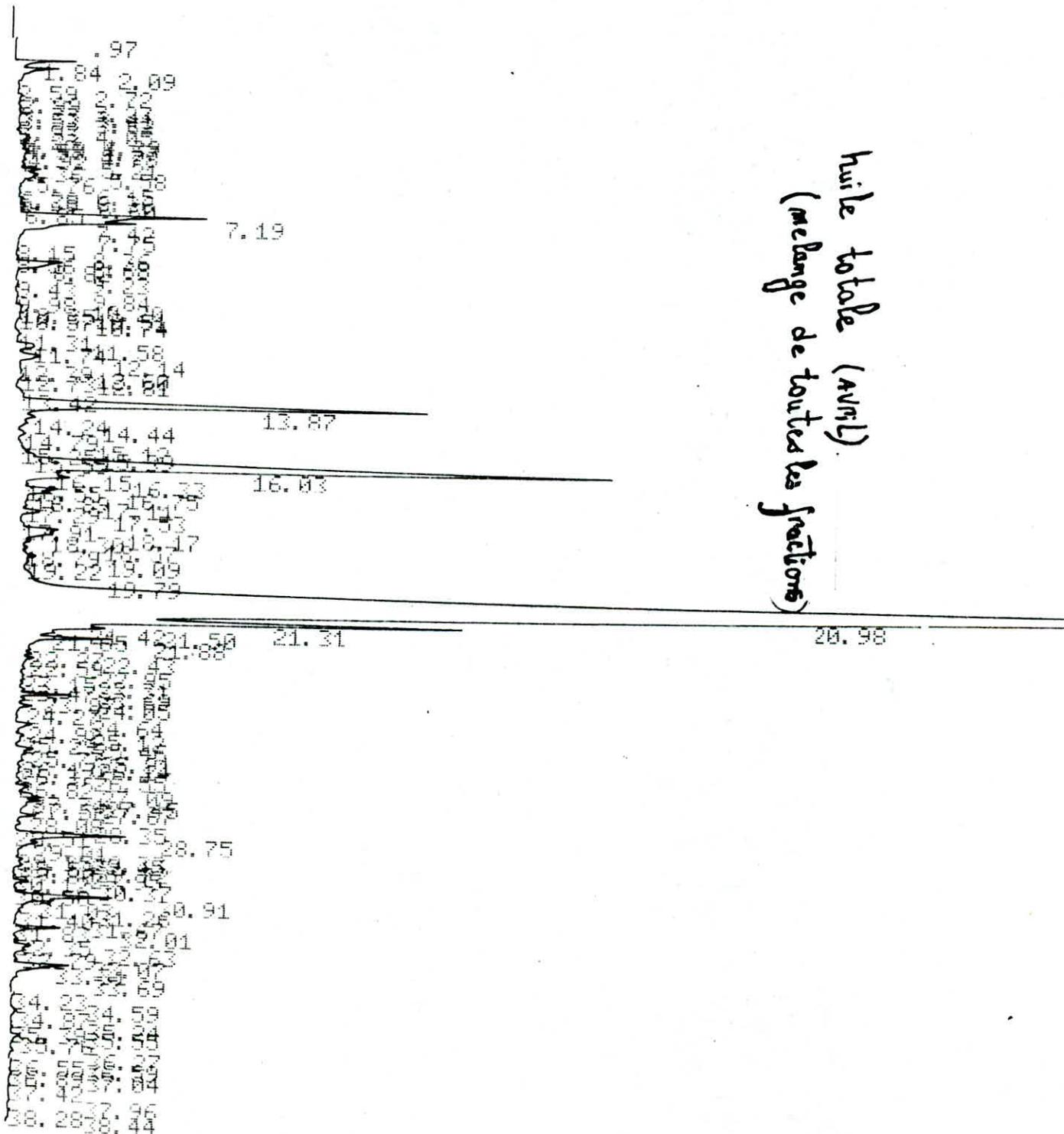
1. 01 2. 05
2. 01 2. 05
3. 01 3. 05
4. 01 4. 05
5. 01 5. 05
6. 01 6. 05
7. 01 7. 05
8. 01 8. 05
9. 01 9. 05
10. 01 10. 05
11. 01 11. 05
12. 01 12. 05
13. 01 13. 05
14. 01 14. 05
15. 01 15. 05

16. 05
16. 57
17. 01 17. 05
18. 01 18. 05
19. 01 19. 05
19. 67

20. 53
20. 40
21. 01 21. 05
22. 01 22. 05
23. 01 23. 05
24. 01 24. 05
25. 01 25. 05
26. 01 26. 05
27. 01 27. 05
28. 01 28. 05
29. 01 29. 05
30. 01 30. 05

31. 00
31. 25
32. 01
32. 53
33. 01 33. 05
34. 04
34. 77
35. 01 35. 05
35. 69
36. 01 36. 05
37. 01 37. 05
37. 34

huile totale (AVRIL)
(mélange de toutes les fractions)



ANNEXE - 6.

C.C.M. DE L'UILE ESSENTIELLE

1.58
2.10

C.C.M (n°:2) : Rg = 0,203

4.47 4.27
5.29
6.39 6.67
7.02
8.76
10.58
11.22 11.01
12.11 11.02
13.14 13.04
13.71 13.04
14.23 14.00
15.03 15.00
16.17 15.00
17.17 14.60
18.27 14.60
19.37 14.60
20.47 14.60
21.57 14.60
22.67 14.60
23.77 14.60
24.87 14.60
25.97 14.60
27.07 14.60
28.17 14.60
29.27 14.60
30.37 14.60
31.47 14.60
32.57 14.60
33.67 14.60
34.77 14.60
35.87 14.60
36.97 14.60
38.07 14.60
39.17 14.60
40.27 14.60
41.37 14.60
42.47 14.60
43.57 14.60
44.67 14.60
45.77 14.60
46.87 14.60
47.97 14.60
49.07 14.60
50.17 14.60
51.27 14.60
52.37 14.60
53.47 14.60
54.57 14.60
55.67 14.60
56.77 14.60
57.87 14.60
58.97 14.60
60.07 14.60
61.17 14.60
62.27 14.60
63.37 14.60
64.47 14.60
65.57 14.60
66.67 14.60
67.77 14.60
68.87 14.60
69.97 14.60
71.07 14.60
72.17 14.60
73.27 14.60
74.37 14.60
75.47 14.60
76.57 14.60
77.67 14.60
78.77 14.60
79.87 14.60
80.97 14.60
82.07 14.60
83.17 14.60
84.27 14.60
85.37 14.60
86.47 14.60
87.57 14.60
88.67 14.60
89.77 14.60
90.87 14.60
91.97 14.60
93.07 14.60
94.17 14.60
95.27 14.60
96.37 14.60
97.47 14.60
98.57 14.60
99.67 14.60
100.77 14.60

28.56 nerolidol

31.53 cinnamate d'ethyle

		2.21	1.68	1.88
2.72	2.98			
3.57				
	5.33			
6.42	6.69			
7.04				
	10.37			
11.57				
	13.10			
14.72	15.16			
15.65				
17.56	17.32			
18.28	18.99			
	19.57			
21.10				
	22.66			
23.27				
	25.87			
26.91				
	28.53			
30.34				
	33.09			

C.C.M. : (N.Y) . R_f = 0.508

2.21 1.67
2:08 1.91

38.25
 36.37 36.84
 35.14 35.46
 33.87
 32.60
 31.56
 30.47 32.60
 29.11
 28.25
 27.11
 26.00
 24.87
 23.72
 22.56
 21.41
 20.25
 19.11
 18.00
 16.87
 15.72
 14.56
 13.41
 12.25
 11.11
 10.00
 8.87
 7.72
 6.56
 5.41
 4.25
 3.11
 2.00
 0.87
 0.74

C.C.H (N.S) : $R_g = 0.742$

0.40	3.54
0.40	4.14
0.40	4.98
5.85	6.21
8.26	7.78
9.88	8.84
11.40	10.40
11.40	11.11
11.40	11.11
11.40	12.47
11.40	13.41
11.40	14.41
11.40	15.89
11.40	16.84
11.40	18.89
11.40	19.81
11.40	20.81
11.40	21.81
11.40	22.81
11.40	23.81
11.40	24.81
11.40	25.81
11.40	26.81
11.40	27.81
11.40	28.81
11.40	29.81
11.40	30.81
11.40	31.81
11.40	32.81
11.40	33.81
11.40	34.81
11.40	35.81
11.40	36.81
11.40	37.70

2.89

1.59

c.c. π : (n:6) · R_f = 0.758

B I B L I O G R A P H I E

- (1) : Gallicus : Codex medicamentaire, pharmacopée Française (1937)
- (2) : Dorvault : La nouvelle officine, répertoire général de pharmacie pratique. Tome III (1955).
- (3) : Paris R, Meyse H : Matière medicale
Tome III. (397-398). (1972).
- (4) : Paul Ozenda : flore du sahara.
Centre national de la recherche scientifique, Paris,
(1977).
- (5) : D^r.R. Maire : Etude sur la flore et la végétation de sahara central : N° 3 mission du HOGGAR-memoire de la société de l'Afrique du nord (1933).
- (6) : Karawya.M.S., Hifnawy M.S and El Hawary : Proceedings of the VII international congress of essential oils :
october 7-11, p 359-361 (1977).
- (7) : Khafagy S.M, Tossou. S : Planta medica 16,446 (1968).
- (8) : Galal E.E, Kandil A.A ; Abdel Latif M, Kheder. T and Khafagy S.M
planta medica 25-88 (1974).
- (9) : Karawya M.S, Hifnawy and seham S. El Hawary : pharmacognosy department Faculty of pharmacy, Cairo university, Egypt.
Pharm Sci. 20, N.0 1-4 (1979).
- (10) : Diourte : Extraction de l'huile essentielle de cedre. Entraînement à la vapeur. Projet de fin d'étude (E.N.P 86).
- (11) : R.François : Génie chimique vol.96. N° 6 decembre 1966.
- (12) : P.Carré : Précis de technologie et de chimie industrielle
Ed librairie. J.B. Bailliere et fils (1953).
- (13) : Guenther : essential oils.
Edition R.E Krieger (1972).
- (14) : Y.R Naves : Technologie et chimie des parfums naturels
Edition masson et cie (1974).
- (15) : R. Thibaut : Mecanique appliquée.
Maison d'édition.A. de Boeck Bruxelles (1958).
- (16) : J. Carnero, R Jabbachi : Contribution à l'étude de la composition chimique de l'huile essentielle des rameaux de cyprès Algerien. Riv, Ital. E.P.P.OS 1-50 (1975).

- (17) M.P OTTO : L'industrie des parfums " 2 edition, Dunod (1961).
- (18) M. Boumahrat, A Gourdin : méthodes numeriques appliquées office des publications universitaires (1983).
- (19) P.Trambouse, J.P. Wauquier. Le développement des procédés de raffinages et petrochimie edition technique 1975
- (20) Marie. Aline pelissie : Amoxydation du propène.
Thèse de magister : polytechnique de Toulouse 1978.
- (21) Gerard Barbouteau : Amoxydation catalytique du propène en Acrylonitrile.
Thèse de magister : polytechnique de Toulouse 79.
- (22) P. Chapouille : planification et analyse des experiences
Edition masson et cie.
- (23) OL Davies : design and analysis of industrial experiments.
Olivier et boyd. London (1954)
- (24) Q.R. Soto : III congresso venezolano et Ingenieria quimica, caracas (1972).
- (25) V. Pavelic et u. Saxena : chem eng 76 N°21 P. 175 (1969).
- (26) Francks : modeling and simulation in chemical engineering.
Editon Wiley interscience.
- (27) J.S Hunter : chem eng. Sump ser
vol 56. N° 31 10-25 (1960).
- (28) Guesrguiev .E : technologie de produits aromatiques naturels et synthétique. Ploudiv (1980).
- (29) Boutekdjiret : projet de magister en court.
- (30) Touahria; S : influence de la charge et du débit de vapeur intervenant dans l'extraction de l'huile essentielle du bois de cedre Algerien par entrainement a la vapeur . Approche analytique des extraits.
projet de fin d'étude E.N.P 198 .
- (31) Yaici) N. : extraction de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus. Projet de fin d'etude E.N.P(1987).
- (32) Belaiche P : Traité de phytotherapie et d'aromatherapie l'Anomatogramme. Tome I. 79.
- (33) Science et vie : le monde végétal
hors serie n° 122 (mars 1978).

- (34) E. Gildermeister, F.R Hoffman : Les huiles essentielles
edition schimmel et cie. Tome I.(1912).
- (35) Allinger : chimie organique, Edion science, vol III, P 816 (19).
- (36) A.F. N.O.R . Les huiles essentielles
Association française de normalisation
2eme edition (1986).
- (37) Silverstein r, Bessler G : Identification spectrometrique
des composés organiques masson et cie
gautier - villars, paris (1966).
- (38) J. Tranchant : Mannuel pratique de chromatographie en phase
gazeuse. Edition masson troisième ed (1982).
- (39) Guentchev : M et coll : " petite encyclopédie chimique " vol 1 et 3
edition technika SOFIA (1981).
- (40) Morin P. Guenther c, peognon L , Richard H,
Bulletin de la société chimique de France 921-930
(1985)
- (41) DINOV N. Analyse organique
Editon technika, SOFIA (1984).

