

8/88

وزارة التعليم و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Extraction des resinoïdes par solvants
volatils du bois de cédre de L'atlas
purification et séparation des extraits

Proposé Par :

Mr: R. BELABBES

Mme: R. DERRICHE

Etudié par :

M^r HADJ SAID

MOHAMED

Dirigé par :

M^{me} DERRICHE

PROMOTION :

JANVIER 1988

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Extraction des resinoïdes par solvants
volatils du bois de cèdre de L'atlas
purification et séparation des extraits

Pronosé Par :

Mr: R. BELABBES
Mme: R. DERRICHE

Etudié par :

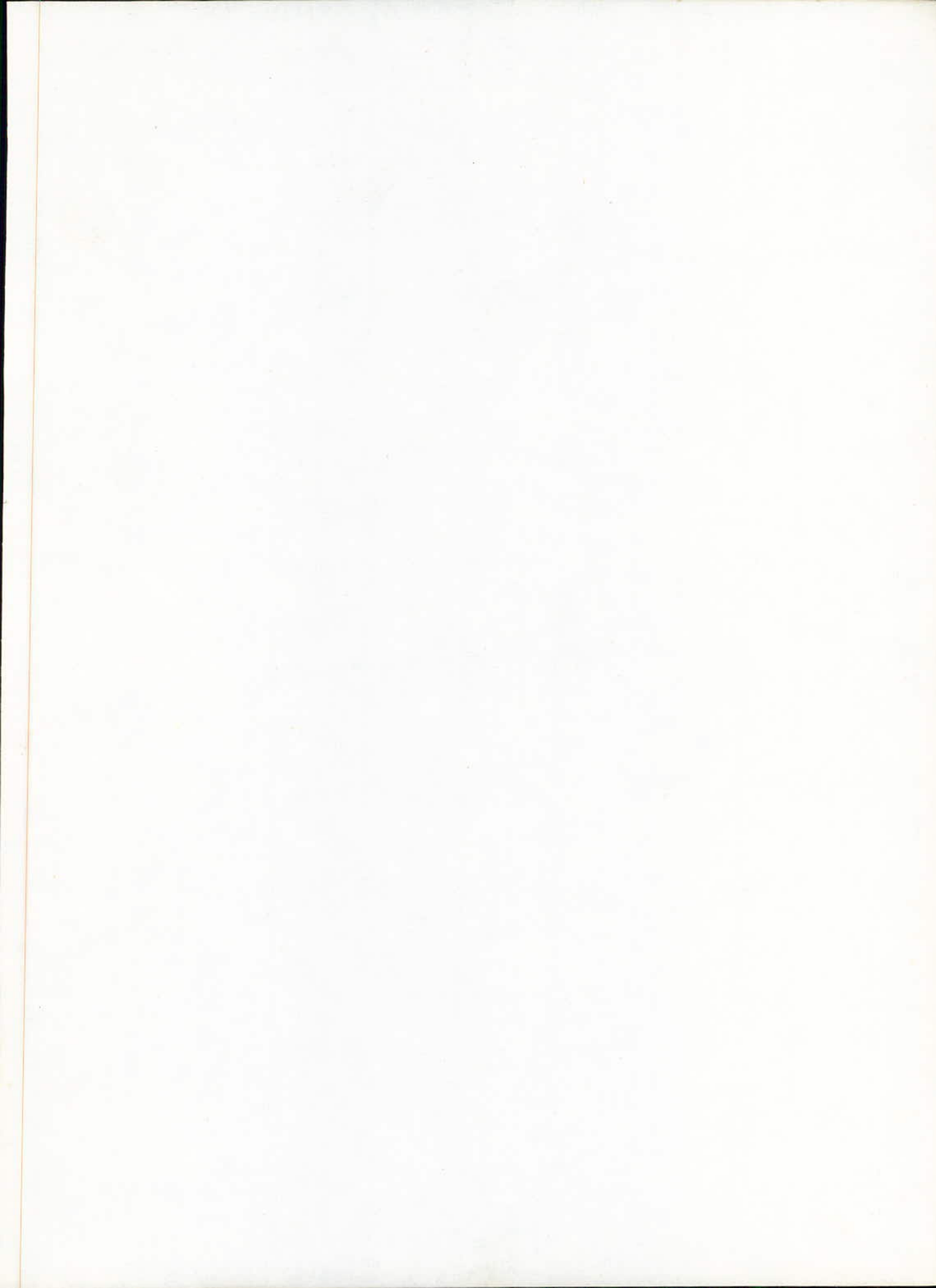
M^r HADJ SAÏD
MOHAMED

Dirigé par :

M^{me} DERRICHE

PROMOTION :

JANVIER 1988



-oOo- M E M B R E S D U J U R Y -oOo-

- PRESIDENTE : -M^{me} DJELLAS (CHARGEE DE COURS) .
- EXAMINATEURS (ES) : -M^r BELABBES (PROFESSEUR A L'E.N.P.) .
 - M^{me} CHARCHARI (CHARGEE DE COURS) .
 - M^r BOUMGHAR (MAITRE-ASSISTANT) .
- PROMOTEUR : -M^{me} DERRICHE (CHARGEE DE COURS) .

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

Promoteur : Madame DERRICHE

Elève Ingénieur: Mr. Hadj SAID MOHAMED

مدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

وزارة التعليم العالي
مدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
الغرفة: الهندسة الكيميائية
موجهة: السيدة دريش
مهندس: الحاج سعيد محمد

موضوع: باستخلاص الزيوت من شجير الأرز الأطلسي بواسطة سائل خفيف.
ملخص: عملنا هذا يهدف إلى استخلاص الزيوت بواسطة سائل خفيف من خصينات
شجر الأرز. لقد حاولنا تحديد الأوقات الكافية لغسل المادة
الأولية. ويهدف إلى تنقية ومعالجة تنقية بالبرودة للزيت الأحوي و
الزيت والإيتير بترولي، ويهدف أيضا إلى تطبيق عملية تقيمه التقطير
بخار الماء للزيت الأحوي.
وفي مرحلة أخيرة قمنا بتقسيم الزيت الأحوي إلى ثلاثة أقسام: المركبات
الحمضية، الفينولية وأخيرا الهيدية. وفي الأخير قمنا بمعالجة تقسيم هذه الأخيرة إلى
مكوناتها في عمود من الأليمين الهيدية.

Sujet : Extraction des essences du cèdre de l'Atlas par solvants
volatils :

Résumé : Notre travail a consisté à faire des extractions des résinoïdes
du bois de cèdre par les solvants volatils. Nous avons fait une op-
timisation du temps des lavages, une purification et essais de glaçage
des résinoïdes alcooliques et étheropétroliques, une co-distillation
à la vapeur d'eau de la résinoïde alcoolique. Dans une dernière étape,
nous avons fait une séparation de la résinoïde alcoolique en composés
acides, phénols, et neutres, et enfin à un essai de fractionnement
de cette dernière sur colonne.

Subject : Extraction of the essence from the Atlas cedar using volatils
solvents.

Synopsis : Our work consists of extracting the résinoïd of the cedar
wood using volatils solvents. We have made optimisation of the washing
period of time, a purification and attempts of freezing the alcoholic
and petroleum to ether résinoïds, the water co-distillation of the
alcoholic résinoïd. In the last stage, we have fractionnated the al-
coholic résinoïds into acid compounds, phenols and neutrals and finally
on attempt to fractionation the last fractions using a colum.

-oOo- D E D I C A C E S -oOo-

CETTE THESE

IMPREGNEE

DE PARFUM

EST DEDIEE A :

-TOUTE MA FAMILLE .

-TOUS(ES) MES AMIE(ES) .

-TOUS(ES) CE QUI ME SON CHER(ERE) .

- MOHAMED -

AU terme de ce modeste travail, qu'il me soit permis de remercier Madame DERRICHE pour son aide, sa gentillesse et sa compréhension tout au long de ce projet.

JE tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Madame DJELLAS, chargée de cours au département de génie chimique, pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider les travaux de mon jury et à Mr BELABBES, professeur à l'E.N.P., Madame CHARCHARI, chargée de cours; Mr BOUMGHAR, maître-assistant pour avoir accepté de juger ce travail.

Par ailleurs, je tiens à remercier les responsables des institutions où j'ai été souvent amené à solliciter le concours matériel et l'utilisation de leurs équipements scientifiques et techniques, en particulier:

- Mr BAGEAHE YASIN et Mr BAILI BACHIR, maîtres-assistants à l'institut de chimie U.S.T.H.B.
- Mr TEAI et Madame BELARI du laboratoire de technologie (INA).
- Mr BENCHABAN ATHMEN, chargée de cours au département technologie (INA).
- Au responsable de la bibliothèque du département technologie (INA).
- Aux responsables du parc nationale de CHREA.

J'exprime ma profonde gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation.

- Madame JEANNE DAS- secrétaire-
- Mr HADJ SAID BAHMED pour le soutien qu'il m'a sans cesse témoigné.
- A tous mes amis pour l'amitié et le soutien qu'ils m'ont sans cesse témoignés.



INTRODUCTION..... 01

PARTIE THEORIQUE

-CHAPITRE-I : - GENERALITES03

I-1 - HISTORIQUE..... 03

I-2 - ETUDE BOTANIQUE DU CEDRE DE L'ATLAS..... 04

I-3 - EXIGENCES ECOLOGIQUES..... 06

I-4 - PRODUCTION, IMPORTANCE ET UTILISATION DU CEDRE... 07

I-5 - METHODES D'EXTRACTION..... 09

-CHAPITRE-II : - EXTRACTION PAR LES SOLVANTS VOLATILS

II-1 - INTRODUCTION..... 12

II-2 - PROCEDE MODERNE DE FABRICATION DES CONCRETES ET RESINOIDES..... 13

II-3 - PROCEDE MODERNE DE FABRICATION D'ABSOLU..... 29

II-4 - ISOLEMENT DES FRACTIONS ODORANTES PAR DISTILLATION 34

II-5 - COMPOSITION CHIMIQUE ET CONTROLES ANALYTIQUE... 37

II-6 - ANALYSES..... 45

-CHAPITRE-III : - ETUDE EXPERIMENTALE

III-1 - INTRODUCTION..... 53

III-2 - PRODUITS UTILISES ET CARACTERISTIQUES..... 53

III-3 - OPTIMISATION DU TEMPS DE LAVAGE..... 55

III-4 - PURIFICATION ET ESSAIS DE GLACAGE DES RESINOIDES ALCOOLIQUES ET ETHEROPETROLIQUES..... 68

III-5 - CO-DISTILLATION A LA VAPEUR D'EAU DE L'EXTRAIT ALCOOLIQUE..... 72

III-6 - CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION SUR COLONNE D'ALUMINE DE L'EXTRAIT ALCOOLIQUE..... 78

III-7 - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES..... 88

III-8 - CONCLUSION GENERALE..... 94

I - 1 - INTRODUCTION

En trente années la parfumerie a considérablement évolué, le parfum a pénétré la plupart des aspects de la vie. De ce fait et quels qu'aient été les développements de la fabrication des parfums de synthèse, ceux de l'industrie des parfums d'origine végétale ou animale : huiles essentielles et produits d'extraction ont été incessants. Mais tandis que la consommation des essences concrètes et des résinoïdes atteignait de nouveaux records, celle des produits d'enfleurage a fortement décliné, du fait du point grandissant du coût de la main-d'oeuvre dans le prix de revient.

En raison d'impératifs économiques, de nouveaux centres pour la production des concrètes florales ont été créés. De nouvelles concrètes, de nouveaux résinoïdes ont pris place dans les marchés. (7)

Les progrès de la chimie organique, le perfectionnement des méthodes de l'analyse immédiate, l'apport des mesures physiques à l'analyse structurale ont permis l'approfondissement des connaissances de la composition et des constituants des parfums naturels. (5).

Les huiles essentielles constituent un mélange complexe de substances aromatiques, aliphatiques et sur-
.../...

tout terpéniques. Les huiles essentielles peuvent être mises en oeuvre à l'état brut ou purifiées ou rectifiées. Elle est la source de constituants dits "isolés" destinés à la composition de parfums, d'arômes, à des préparations de substances utilisées en pharmacie, etc... C'est ainsi que la production de certaines huiles essentielles a été amplifiée durant des périodes plus ou moins longues, pour l'emploi de leurs constituants à des synthèses destinées à satisfaire des besoins autres que ceux de la parfumerie et de l'aromatization.(7) Parmi ces huiles essentielles, celle du bois de cèdre de l'Atlas suscite de l'intérêt.

Pour la commodité de l'étude on peut classer ainsi les méthodes d'extraction des huiles essentielles :

- 1°) - Extraction par expression
- 2° - Extraction par épuisement avec des solvants volatiles
- 3° - Extraction par distillation à la vapeur d'eau
- 4° - Extraction par épuisement au moyen de corps gras

Cette dernière opération faite à froid, porte le nom d'enfleurage et faite à chaud dans la graisse fondue celui de la macération. Parmi ces différents procédés, l'extraction par solvant volatil qui de loin est la méthode la plus utilisée fait l'objet de ce modeste travail.(9)

Notre travail qui fait suite au travail de Mademoiselle BOUAICHA a consisté dans un premier temps à l'optimisation des temps de lavage pour le bois de cèdre. En second lieu, à la purification et un essai de glaçage des extraits obtenu par l'alcool éthylique, l'acétone et l'éther de pétrole.

Enfin, on procède à une séparation de différents composés de l'essence extrait afin de procéder à une séparation du cédrol par chromatographie sur colonne d'alumine neutre.

.../...

P A R T I E T H E O R I Q U E

C H A P I T R E - I

G E N E R A L I T E S

GENERALITES

1-2 - Historique :

Jusqu'à maintenant, on ne possède aucun témoignage sur l'invention du premier procédé d'élaboration du parfum, c'est un sort commun à tous les procédés techniques qui sont à l'origine de notre civilisation. Les étapes de la création de l'industrie du parfum furent parcourues lentement. La première manipulation fut le fait des thérapeutiques. Ils utilisèrent les ressources immédiates de la nature, puis au fur et à mesure que l'expérience se développait se dégagait l'industrie déjà profane des arômataires. Ceux-ci établirent les premières formes et contribuèrent aux connaissances qui ont acheminé vers les techniques des parfumeurs appliquées aux herbes et aux fleurs et qui se cantonneront sous un climat et sur un terroir favorables.

Au cours des siècles et jusqu'à une période très récente, les progrès de la production des parfums furent oeuvre d'artisans anonymes; tous ces progrès, lorsqu'ils furent déclarés avaient attachés dans le passé, ainsi beaucoup furent perdus puis retrouvés. C'est ainsi que les hommes du Moyen-Age, à l'avènement de la distillation, tinrent pour accessoires négligeables les méthodes particulières à l'extraction des parfums : la digestion, l'expression par exemple, procédés du "Vulgaire". [5].

Un nouveau procédé d'extraction fait son apparition, celui de l'extraction des solvants volatils, dû à un Français ROBIQUET. Ce n'est qu'en 1836 qu'une étude parut. Elle est dûe à MILON, chef de Laboratoire de Chimie d'ALGER, qui expérimenta tous les solvants à point d'ébulli-

.../...

tion peu élevée connue à cette époque, comme le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'alcool éthylique.

La première réalisation industrielle est due à LOUIS POURE qui en 1870, conçut et exécuta un appareil permettant d'extraire le parfum avec récupération du solvant, en opérant sur quelques centaines de kilogrammes de fleurs.

Quelques années plus tard, MASSIGNON créa la première usine importante à GRASSE.

En Algérie, un atelier d'extraction important a été créé à BOUFARIK, dans la plaine de la Mitidja, entre ALGER et BLIDA, par LEON CHIRIS, peu après celui de GRASSE et sur son modèle. On y a traité la fleur d'oranger, la cassie, le jasmin, le géranium, la verveine .(20)

I - 2 - Etude botanique du cèdre de l'Atlas :

L'étude de la composition des huiles essentielles suppose la connaissance de l'espèce botanique d'où elle provient. Cependant, cette espèce est conditionnée par une série de facteurs :

la combinaison des facteurs : génétiques (hybrides, races chimiques), climatiques, topographiques (altitude, exposition, relief) édaphiques (nature du sol), biotiques (parasitisme) et ontogéniques provoquant des modifications à la fois quantitatives et qualitatives de la composition des huiles essentielles. Il est donc difficile d'identifier

l'huile essentielle d'après l'espèce botanique et il serait précis de considérer une sous-espèce ou variété (7)

I - 2 - 1 - Situation Géographique

La forêt algérienne de type essentiellement méditerranéen, est constituée par un certain nombre d'essences, qui sont étroitement liés au climat.

Les forêts de cèdre s'étendent sur 25.000 HA dont 17.000 HA dans les Aurès (forêts de BELATMA et de CHELIA) 1.000 Ha à TENIET EL HAAD constituées en parc national, le reste sur l'Atlas Blidéen (parc national de Chréa) dans le Djurdjura et dans l'Ouarsenis (parcs nationaux) où elles sont en voie d'extinction.

Les forêts de cèdre se caractérisent par un âge très avancé avec les arbres centenaires, qui font l'objet de mesures conservatives pour sauvegarder cette espèce.(2)

I- 2 - 2 - Caractéristiques botaniques :

Le genre cédrus est un genre ancien, connu avec certitude depuis le tertiaire avec une large répartition. Il a été divisé en quatre espèces qui occupent une aire morcelée, du Maroc à L'Himalaya :

- Cèdre de l'Atlas - Cédrus Atlantica -

Manetti .

.../...

....

- Cèdre de Chypre - Cédrus Brévifolia - Henzy.
- Cèdre du Liban - Cédrus Libani - Barrel.
- Cèdre de l'Himalaya - Cédrus Deodora -
Loudon.

Notre étude porte sur l'espèce cèdre de l'Atlas, qui est un arbre monoïque de première grandeur. Le port et le tronc sont respectivement coniques et droits, massifs pendant la jeunesse. L'écorce est grise, les feuilles sont groupées au sommet de courts rameaux, en petits bouquets de 30 à 40 aiguilles. Le cône est ovoïde et a 05 à 06 cm de longueur, il mûrit en 20 ans. (1)

I - 3 - Exigences Ecologiques :

Grâce à son pouvoir colonisateur, à sa tolérance vis-à-vis des sols, sa résistance à la sécheresse et à sa faculté d'adaptation, le cèdre de l'Atlas apparaît comme une essence pleine d'intérêt.

1 - 3 - 1 - Altitude :

En Algérie, le cèdre commence à apparaître vers 1.300 à 1.400 m sur le versant Nord de l'Atlas Tellien (Blida), sur le versant sud, il débute à 1.400 m. Dans l'Aurès, il part de 1.400 m à 1.500 m pour monter à 2.200 m.

I - 3 - 2 - Climat :

Le cèdre, sauf au stade de ^{plantule} plantule

supporte facilement les variations de température , de même que des limites assez prononcées de minima à maxima. Le cèdre est moins plastique que son compagnon le chêne vert. Il est à son optimum sous le climat méditerranéen humide et froid.(3)

I - 3 - 3 - Sol :

Le cèdre paraît indifférent à la nature chimique des sols. Il s'accommode de tous, qu'ils soient siliceux ou calcaires. La constitution physique du sol a un rôle plus déterminant. Le cèdre a une prédilection marquée pour les sols meubles ou caillouteux, la jeune plantule, pénètre aisément, s'y développe rapidement en résistant aux rigueurs des premiers étés. Le cèdre redoute les terrains mouilleux , les sols à malinie, les cuvettes argileuses mal drainées.(1)

I - 4 - Production, Importance et Utilisation du cèdre:

Initialement, les massifs de cèdre ont été créés en vue de protéger le sol dénudé par un déboisement abusif. A ce rôle parfaitement rempli, succéda celui de l'esthétique d'une part, de la production de bois d'autre part.

.../...

....

Le cèdre est un arbre au port remarquable, sa silhouette élancée contribue à la beauté du paysage. Dans des conditions identiques, il croît plus vite que le pin et constitue, à égalité d'âge, un arbre plus élevé que les autres. Au surplus, sa longévité est grande (600 à 700 ans). Il occupe une place de choix pour la création des forêts touristiques, si importantes en Zône méditerranéennes

Enfin, le bois de cèdre traité (brûlé, vernis) ou dans son aspect naturel (cœur brun-ocre, aubier jaune) est recherché pour certains ouvrages : embarcation, menuiserie diverses, il est aussi utilisé en intérieur d'armoire, penderie, à cause de son odeur très particulière, qui éloigne les insectes. Il est travaillé facilement à la main, et certains l'utilisent pour la fabrication de boîtes de cigare. (19)

L'essence du bois de cèdre est un produit qui doit trouver son emploi en médecine pour les traitements des bronchites, de la tuberculose, de la bléunorhagie, ainsi

.../...

.....
que de certaines affections de la peau. Plus récemment, on a employé cette essence en parfumerie, bi-rectifiée, qui est maintenant d'un usage fréquent dans la fabrication des savons parfumés. (5)

I - 5 - Méthodes d'extraction :

L'extraction des huiles essentielles se fait par différentes méthodes et ce qui introduit cette diversité, c'est d'abord la variété des matières premières et c'est ensuite la sensibilité considérable de certains parfums qui consiste à n'employer que des moyens peu violents sans intervention d'agents chimiques trop énergiques. (9)

Mais l'extraction se pratique aujourd'hui avec des solvants volatils, la basse température d'ébullition permet nettement d'éviter la décomposition des molécules odorantes les plus fragiles.

Parmi les méthodes d'extraction bien connues, on cite :

I - 5 - 1 - La digestion ou macération

Dans l'industrie actuelle, les techniques ont peu changé, mais avec le temps, la digestion aux corps gras est ramenée au seul rôle de l'extraction et de la conservation des odeurs.

.../...

.....

La digestion consiste à immerger la matière végétale dans les graisses ou les huiles chauffées à environ (50 -70° C) dans des cuves appelées à GRASSE des bugadies.

Le mélange de graisse comporte en général 40 à 50 % d'axonge pour 60 à 50 % de suif.

On extrait le parfum par immersions de 1 à 2 heures au maximum et les intervalles entre les charges peuvent atteindre 48 heures selon l'approvisionnement en fleurs, le poids des fleurs variant entre 5 et 10 fois celui du corps gras au-delà l'extraction devient forte et incomplète.

I - 5 - 2 - L'enfleurage

L'extraction par les corps gras à froid par contact sans immersion, est un des premiers moyens employés dans le but exclusif de parfumerie. Il a été utilisé d'abord comme la technique restituant le plus fidèlement l'odeur des fleurs, il permet de récupérer les produits odorants de certaines fleurs très fragiles. Aujourd'hui cette méthode qui nécessite une importante main-d'oeuvre, n'est plus utilisée que pour le jasmin et la tubéreuse.

.../...

.....

Le principe de l'enfleurage consiste à déposer délicatement les fleurs une à une sur des plaques de verre recouvertes de graisse et l'on superpose ces plaques sur des chassis de bois. On change régulièrement les fleurs pendant deux mois, puis on fait fondre la graisse au bain-marie, on la décante et on la filtre.(8)

I - 5 - 3 - L'entraînement à la vapeur d'eau :

C'est la méthode la plus utilisée pour l'extraction des huiles essentielles. Il permet non seulement d'isoler les essences naturelles à l'état pur, mais aussi de fournir de meilleurs rendements.

L'entraînement à la vapeur d'eau permet avec un matériel et une main - d'oeuvre restreintes de traiter de grandes quantités de matières premières.

I - 5 - 4 - L'Hydrodistillation :

Ce procédé est simple. Il consiste à tremper la matière végétale dans l'eau bouillante, et de faire passer ensuite de la vapeur que l'on condense.

L'huile essentielle est récupérée par décantation, puis par extraction par solvants organiques.

Cependant, ce procédé ne peut être appliqué à tous les cas, car certaines substances odorantes sont altérées à la température d'ébullition de l'eau.(21)

CHAPITRE - II

EXTRACTION
PAR LES
SOLVANTS VOLATILS

EXTRACTION PAR LES SOLVANTS VOLATILS

II - 1 - Introduction

Avant d'étudier l'huile essentielle de cèdre, il convient d'abord de définir ce que l'on entend par huile essentielle. Pour l'international standard organisation (I.S.O), comme pour l'Association Française de Normalisation, Américan Essential oils Comité (A.E.O.C.) Ce terme désigne les produits généralement odorants, obtenus, soit par entraînement à la vapeur d'eau de végétaux ou de parties de végétaux, soit expression ^{par} du péricarpe frais de certains citrus.(23)

Les huiles essentielles connues également sous le nom d'essences naturelles, ou encore huiles volatiles, sont des substances odorantes, volatiles, huileuses, incolores ou jaunâtres, peu solubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans les solvants, tels que l'alcool et l'éther.

Elles sont inflammables, s'altèrent facilement à l'air en se résinifiant. Ce sont des mélanges complexes, largement répandus dans la règne végétal. Leur utilisation remonte aux temps les plus anciens. Cependant, leur connaissance chimique n'a été élucidée qu'au siècle dernier.(4)

.../...

.....

Parmi les espèces odorantes, environ dix mille ont été étudiées jusqu'à maintenant, par leur huile essentielle, en dépit de l'explosion des recherches survenues au cours du dernier quart de siècle.

Le procédé adéquat pour l'extraction d'une H.E. dépend de la partie de la plante qui contient le principe volatil à extraire. Il est donc nécessaire de préciser le procédé d'obtention, aussi bien que la partie du végétal traitée. (7)

II - 2 - : Procédé Moderne de Fabrication des Concrètes et des Résinoïdes :

La matière première d'origine végétale constitue pour le parfumeur la source de produits la plus abondante et la plus variée.

On peut répartir les matières odorantes traitées par les solvants volatils en trois catégories :

- les substances végétales fraîches, dont le traitement donne les essences concrètes (dites concrètes)
- les parties des plantes desséchées, les résines, les gommes résines, les baumes, les produits animaux dont on prépare les résinoïdes (oléorésines).
- les jus végétaux et les eaux distillées aromatiques.

Les procédés d'extraction (la nature de l'appareillage, le choix du solvant, la conduite de l'extraction) différent selon que la matière traitée appartient à l'un ou à l'autre des deux premiers groupes. Nous allons examiner les raisons de ce choix avant d'étudier les appareils et les solvants mis en oeuvre.

II - 2 - 1 - Matières premières :

On peut répartir la matière première en deux grands groupes :

- a) les plantes ou parties de plantes traitées fraîches ou demi séchées, parce que le parfum ne résiste pas à la dessiccation poussée, retenant beaucoup d'eau et un faible pourcentage de constituants odorants .
On proscrit généralement tout traitement préalable à l'extraction tel que contusion, broyage, hâchage et l'on évite même de froisser certaines fleurs afin de ne pas favoriser des actions diastasiques nuisibles.
- b) Ce groupe comprend les racines, rhizomes, bois, feuilles, fruits, graines, les mousses, les résines et baumes.
Le parfum est protégé contre l'évaporation par la structure de la matière végétale ou la compacité du

.../...

.....

produit. Dans plusieurs cas, il se développe durant la dessiccation ou le magasinage. La dessiccation des éléments végétaux n'est que partielle. Un équilibre s'établit avec l'atmosphère environnante.

La plupart des membranes cellulaires ne sont perméables aux solvants hydrocarbonés qu'autant qu'elles sont imprégnées d'eau. Il s'ensuit que pour compenser la difficulté de pénétration par le solvant, on a intérêt à diviser finement la matière (par tronçonnage ou concassage suivi de broyage ou de pulvérisation).

II - 2 - 2 - Choix et préparation des matières premières :

Le choix, la sélection des matières premières reposent sur un ensemble de considérations que nous ne saurions négliger. S'agissant de fleurs notamment, le lieu de la récolte, les conditions climatiques au cours de la floraison, déterminent le rendement et la qualité de l'extrait.

Ceci dit, examinons maintenant les facteurs déterminants du choix des traitements pouvant précéder l'extraction; .../...

....

Les travaux d'OVERTON et d'autres auteurs, ont montré avec quelle facilité les solvants des corps gras des cires et des huiles essentielles pénètrent les cellules. Des évidences expérimentales établissent que la pénétration par les non-électrolytes est un simple processus de diffusion. L'extraction par les solvants peut être favorisée soit par l'accroissement de la diffusion cellulaires, soit par la rupture des cellules.

Dans le but de faciliter le traitement des fleurs, on a proposé d'absorber leur eau au moyen d'agents desséchants, par exemple le sulfate de sodium. Cette dessiccation, qui nécessite d'ailleurs un broyage préalable, n'est pas instantanée, alors que des réactions diastasiques nuisibles au parfum, sont rapides.

Les diastases de la plante vivante ont un rôle créateur chez des plantes à hétérosides, elles libèrent des constituants odorants. Elles ont par contre, dans de nombreux cas, un rôle destructeur. Dès que la fleur se fane et que la feuille se flétrit, les diastases provoquent des réactions chimiques qui mènent à l'altération de constituants odorants et à la production de substances colorées.

Selon la plante considérée et la nature de ses constituants odorants il conviendra ou de bloquer les ré-

.....
actions diastasiques ou d'en limiter spécifiquement la portée.

Le freinage des actions diastasiques est réalisé dans la pratique de diverses manières. La conservation des fleurs en chambre frigorifique avant l'extraction, de même l'inhibition des diastases est réalisée en plongeant les fleurs dans le solvant refroidi entre - 5° et 0°C, en évitant le gel susceptible de faire éclater les cellules.

Dans les produits séchés, le chimisme cellulaire est très atténué et souvent pratiquement inexistant même après broyage, ce dernier permet d'accroître la charge des appareils et d'économiser le solvant, mais la pénétration et la circulation de ce dernier, sont rendues difficiles. ON y remédie en divisant les charges, en prolongeant le contact, en utilisant des appareils à trempage et égouttage alternés.

Souvent, les bois sont réduits en copeaux. Ces derniers peuvent être soumis directement à l'extraction, mais il est généralement approprié à une division plus poussée par désintégration ou pulvérisation. (5)

II - 2 - 3 - Les Solvants

.../...

....

a) Choix du solvant

L'usage du solvant doit être économique. On est de ce fait conduit à considérer son prix d'achat, le coût de la distillation, les pertes, en particulier au sujet des traitements des végétaux frais. De toute évidence, le solvant doit extraire aisément l'ensemble des constituants odorants (sélectivité, pénétration cellulaire).

Il doit être chimiquement inerte à l'égard du parfum et de l'appareillage, être peu altérable et ne renfermer qu'un minimum d'impuretés.

Il serait en outre souhaitable qu'il soit inflammable et ne soit pas toxique⁽⁴⁾

En fait, il n'existe pas de solvant avec lequel toutes ces exigences soient satisfaites. Aussi, le choix du solvant repose -t-il sur la considération d'avantages d'importance majeure et sur l'empirisme. Cependant, on peut perfectionner la récupération du solvant, sélectionner des matériaux d'appareillage inertes, éliminer les impuretés nuisibles, améliorer la sécurité vis à vis des dangers d'incendie, d'explosion, d'intoxications. L'éther de pétrole a la préférence pour la fabrication des essences concrètes,

.../...

...

le benzène et dans une moindre mesure, le toluène, les alcools éthyliques et méthyliques.

Les éthers éthyliques et isopropyliques sont inflammables et toxiques. Ils se peroxydent à l'air ce qui rend dangereuse leur distillation. Ils sont trop peu sélectifs et ne sont guère utilisés aujourd'hui que dans des essais de laboratoire.

On peut dire qu'actuellement l'éther de pétrole, l'hexane, les pentanes, butanes et propane, le benzène et le toluène sont pratiquement seuls utilisés dans le traitement des végétaux frais. L'alcool et l'acétone leur sont adjoints pour la fabrication des résinoïdes. Ils s'enrichissent en eau en cours d'extraction et perdent de ce fait une partie de leur pouvoir dissolvant.

Tableau I

Les coûts de la purification et de la récupération des solvants dépendent de propriétés intrinsèques, notamment de la chaleur spécifique, de la chaleur latente de vaporisation, du régime de la vaporisation.

Tableau II

.../...

TABLEAU I - POUVOIR DISSOLVANT

Classe fonctionnelle	Ether de pétrole	Benzène Toluène	Alcool	Acétone
Paraffines	+	+	-	-
Hétérosides	-	-	dil	dil
Saponines	-	-	+ °	-
Stérols	+	+	+ °	+
Tanins	-	-	+ °	+
Acides gras	+	+	+ °	±
Glycérides	+	+	+ °	±
Cérides	+	+	+ °	±
Etholides	-	+	+ °	+
Caroténoïdes	+	+	- (1)	+
Clorophyles	-	+	+	+
Alcaloïdes	+	+	+	+
Terpénoïdes oxygénés	+	+	+	+
Dérivés benzéniques	+	+	+	+

+ : très aisément solubles ; ± plus ou moins soluble ; - difficilement solubles

+ °: solubles à chaud ; dil : solubles dans le solvant dilué d'eau

(1) Seuls les caroténoïdes oxygénés sont solubles.

TABLEAU II - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SOLVANTS USUELS

Solvants	I	II	III	IV	V
Propane	-42°,1 (1)	0,500 2		81,8	
n-butane	-0,5 (2)	0,575 8		92,1	
Iso-butane	-11,7 (3)	0,559 3		87,6	
n-pentane	36°,1	0,626 2	1.357,5	85,4	
n-hexane	68°,7	0,659 4	1.374 7	84,1	
Benzène	80°,1 (4)	0,878 9	1.501 1	94,1	118
Toluène	110°,6	0,866 9	1,496 0	86,3	26
Méthanol	64°,5	0,791 4	1,328 7	263,3	160
Ethanol	78°,3	0,789 3	1,361 4	202,1	76
Acétone	56°,2	0,790 8	1,358 8	122,7	277
CH ₂ CL ₂	40°,7	1,326 0	1,423 7	78,7	349
CHCL = CHCL trans	47°,7 (6)	1,259 5	1,449 0	74,5	
CCL ₂ = CHCL	87°,0	1,456 4	1,477 0	56,0	
CFCl ₃ (fréon II)	23°,8	1.497 3	1,384 9	43,9	
CCL ₂ F ₂ (fréon 12)	- 29°,8	1.370 4		40,3	
CFCL ₂ CFCL ₂ (fréon 113)	47°,7	1,574 8	1,414 6	37,4	
CFCL ₂ CClF ₂ (fréon 114)(5)	4° 1	1,470 2		37,7	

I : point d'ébullition 760 torr, II : d₂₀⁴ ; III : n_D²⁰; IV : chaleur de vaporisation à l'ébullition, en cal/g ; V : pression de vapeur à 30°, en torr.

.../...

TABLEAU II - PROPRIETES PHYSIQUES DES SOLVANTS USUELS

(SUITE)

- (1) Pression à 27°,6 : 10,4 bars, à 50° : 17,04 bars
- (2) Pression à 18°,9 : 1,98 bars , à 20°,1 : 2,13 bars
- (3) Pression à 21°,0 : 3,06 bars, à 30° : 3,94 bars
- (4) F. = 5°,6
- (5) Génétron 114 A
- (6) F. = 50°
- (7) F. = 80°,5

...

L'examen du tableau III montre que l'avantage thermique de l'emploi des hydrocarbures par rapport à celui des alcools et même de l'acétone est considérable. la réduction des apports de chaleur est une des conditions essentielles de la bonne qualité des extraits.

b) Danger de la manipulation des solvants

L'usage des solvants inflammables et toxiques **créa des** dangers qui sont communs à nombre d'industries, **mais l'expérience** établit que la gravité de ces dangers et l'emploi de techniques propres à la réduire sont souvent négligés dans l'industrie des parfums naturels.

Le Tableau IV mentionne le point d'inflammabilité du solvant, **en creuset ouvert**, les limites inférieures et supérieures d'explosivité des mélanges avec l'air à 20° C donnés en **0/0 volumique**.

La pénétration cutanée des solvants est particulièrement redoutable. Des vêtements et des gants imprégnés de solvant doivent être quittés immédiatement.

Tous les solvants sont à l'origine chez l'ouvrier de troubles légers du jugement, d'imprécision dans la coordination des mouvements, d'augmentation du nombre des erreurs. Par conséquent, la rotation du personnel aux postes de travail est hautement recommandée (5)

TABLEAU III

Solvants	I	II	III	IV	V	VI
Propane (1)	0,065/18°					
n-butane (1)	0,15/17°	0,03				
Iso-butane (1)	0,13/17°					
n-pentane		0,011	34°,9		34°,2	96,0
n-hexane	0,07/20°	0,007	61°,5		58°,7	79,0
Benzène	0,10/20°	0,19	69°,3	91,2	67°,9	32,4
Toluène	0,05/22°	0,06	84°,1	86,5	76°,7	32,-
Méthanol	miscible	miscible	pas d'azéotrope		-	
Ethanol	miscible	miscible	78°,15	95,57	-	
Acétone	miscible	miscible				
Dichlorométhane	1,63/20°	0,317	38°,1	98,5	41°,0	96,5
CHCL = CHCL trans ...	0,63/25°	0,55/20°	45°,3	98,1	46°,5	94,0
CHCL = CHCL cis	0,35/25°	0,55/25°	55°,3	94,5	57°,7	91,2
CCL ₂ = CHCL	0,16/25°	0,025/13°	73°,6	94,6	67°,25	67,6 (2)

I : solubilité du solvant en poids dans 100 g d'eau ; II : solubilité de l'eau en poids dans 100 g de solvant, à 20° si non spécifié ; III : azéotrope avec l'eau, E. 760 torr; IV : poids du solvant dans la vapeur, en % ; V : azéotrope avec l'éthanol, E. 760 torr; VI : poids du solvant dans la vapeur, en %

(1) Donnent des hydrates solides avec l'eau à basse température

(2) En présence de 7 % d'eau

TABLEAU IV

Solvants	I	II	III
Propane	-	2,37	9,50
n-butane	-	1,86	8,41
Iso-butane	-	1,80	8,44
n-pentane	-49°,3	1,40	7,80
n-hexane	-25°,8	1,25	6,90
Benzène	-11°,1	1,41	6,75
Toluène	4°,4	1,27	6,75
Méthanol	11°,2	6,72	36,50
Alcool éthylique	12°,2	3,28	18,65
Acétone	-17°,7	2,55	12,80
CHCL = CHCL, mél, stéroisom	6°	9,7	12,8
CCL ₂ = CHCL	ininfl.		

I : point d'inflammabilité en creuset ouvert ; II : limite inférieure d'explosivité du mélange avec l'air, à 20°, en volumes O/O; III : limite supérieure dans les mêmes conditions.

...

II - 2 - 4 - Appareillage

Les plus courants peuvent être classés en deux catégories :

a) Extracteurs statiques

Les appareils dans lesquels les matières à extraire sont immobiles et submergés par le solvant. Les premiers extracteurs utilisés dans la production des concrètes ont été des appareils statiques. Ces derniers bénéficient d'une construction simple et généralement constitués par une enveloppe cylindrique terminée par deux calottes bombées, le cylindre étant placé verticalement, la partie supérieure est un couvercle à charnière, la fermeture se fait sur un joint plastique, placé dans une gorge. Au moyen de boulons articulés sur charge. On charge la matière à extraire soit dans un panier cylindrique en tôle perforée, soit dans un jeu de 2 à 10 paniers étagés.

Les extracteurs autrefois construits en tôle d'acier le sont aujourd'hui en acier inoxydable.

Les extracteurs statiques sont appropriés aux traitements des matières fragiles que la rotation de l'extracteur mobile modifierait dans leur structure.

Les extracteurs industriels courants ont des capacités de 250 à 6000 l. Un extracteur de 1000 l peut recevoir .../...

....

150 à 200 Kgs de jasmin, 150 à 180 Kgs de rose de mai,
230 à 260 Kgs de fleurs d'oranger(5).

b - Extracteurs rotatifs

Les appareils dans lesquels les matières à extraire sont en mouvement et viennent tremper périodiquement dans une quantité de solvant proportionnellement inférieure à celle qui est mise en oeuvre dans les appareils statiques. Ce sont les extracteurs mobiles.

L'appareillage consiste en un tambour tournant autour d'un axe horizontal en fer blanc. L'intérieur est divisé en quatre compartiments dans lesquels les fleurs se déplacent et plongent dans le solvant. Lorsque le compartiment effectue un mouvement de rotation ascendant, le liquide passe à travers les perforations et s'égoutte vers le fond du tambour.

Dans une batterie, trois ou quatre extracteurs statiques peuvent être remplacés par un extracteur rotatif.(20)

II - 2 ← 5 - L'Extraction

Cette extraction consiste à épuiser le produit odorant par un solvant et à chasser le solvant de l'extrait, soit par concentration distillatoire, soit par précipitation. Le principe consiste à faire macérer la matière première avec le solvant à froid ou à chaud, afin de faire passer

.../...

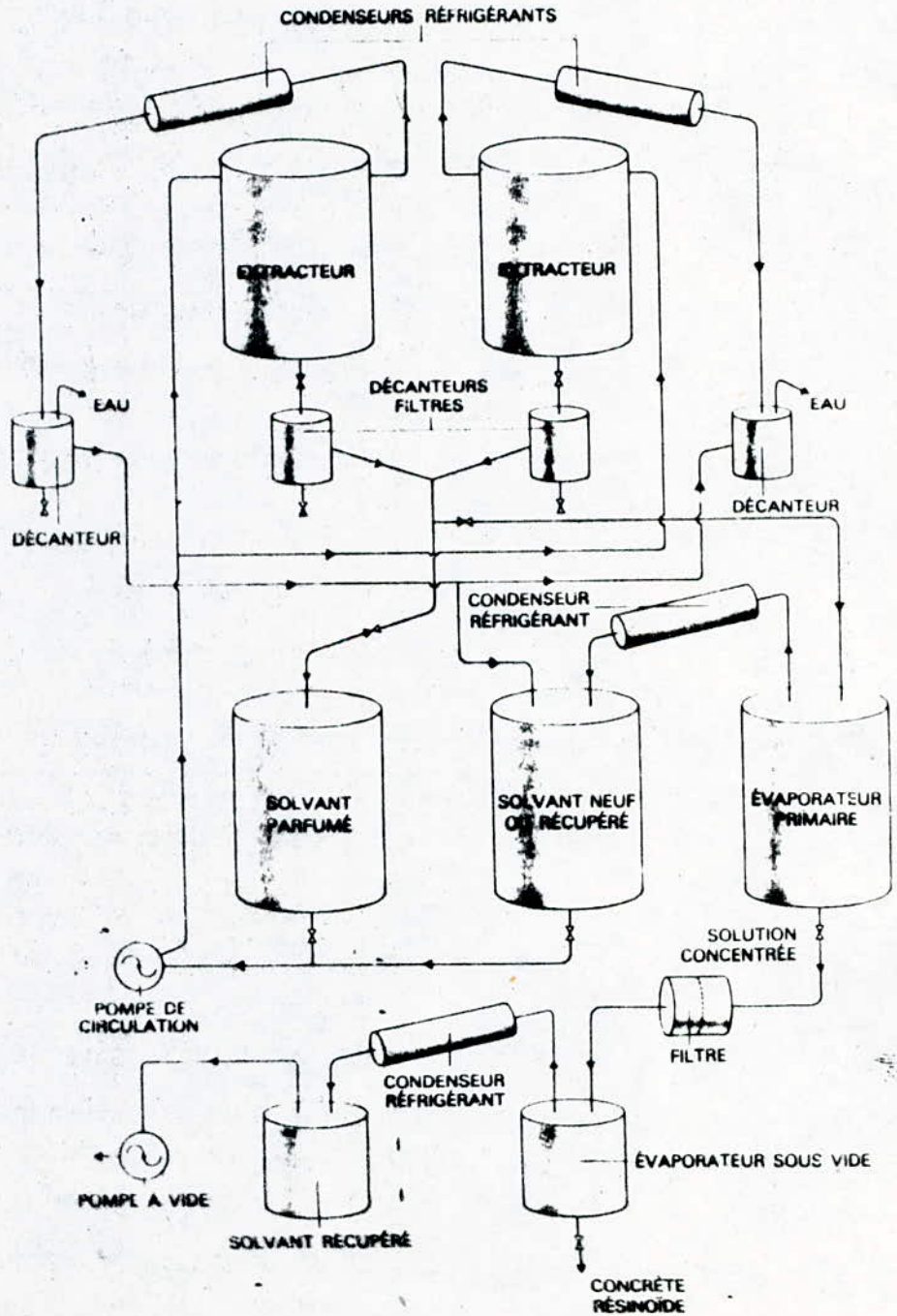
.....
les substances dans le solvant. On soutire ensuite la solution parfumée et on l'évacue puis on la distille pour récupérer le solvant. Simultanément, on place un nouveau solvant sur la matière première et l'on répète l'épuisement. On répète jusque à 5 fois cette extraction pour le même lot de matière végétale, puis par injection de vapeur d'eau, on distille la matière végétale égouttée afin de récupérer la totalité du solvant. Le procédé de cette méthode est illustré dans le schéma (figure 1)

On obtient finalement un produit liquide à chaud, et solide ou pâteux à froid. C'est l'essence concrète. Ces produits ont un grand avantage, à savoir leur odeur presque naturelle, vu que la basse température d'ébullition du solvant permet notamment d'éviter la décomposition des molécules odorantes les plus fragiles. D'autre part, certains types de fleurs, comme le jasmin, la tubéreuse, la jonquille, la jacinthe, l'acacia, le mimosa, et la violette, ne produisent pas d'huile essentielle avec la distillation par vapeur d'eau et doivent être par conséquent, extraits par solvants volatils. (10)

a) Lavage des matières Premières

.../...

- figure - 1 -
 Installation d'extraction
 Par Solvants Volatil



....

Il semble que dans le traitement des végétaux frais et dans la plupart des cas, la presque totalité des produits odorants passe en solution dès la première extraction. Mais, étant donné que la matière traitée retient une forte proportion de la solution, il est nécessaire de pratiquer des dilutions successives avec de nouvelles charges de solvant (lavages).

L'extraction est effectuée méthodiquement par des lavages successifs, dans lesquels chaque lot de fleurs est traité trois fois avec le solvant. Le troisième lavage est utilisé comme deuxième lavage pour le lot de fleurs suivant, puis comme premier lavage.

La plus grande quantité d'huile de fleurs se trouve dans les premier et deuxième lavages, alors que le troisième lavage ne sert qu'à éliminer les parties qui adhèrent encore aux fleurs. Mais, aux périodes de pointe, on ne fait que deux lavages, pour éviter la fermentation des fleurs qui arrivent en grande quantité.

Pour le jasmin, le premier lavage nécessite 45 minutes, le deuxième lavage 35 minutes et le troisième lavage 25 minutes. Un égouttage suivi du chargement du solvant prend environ 10 minutes. La récupération du solvant demande environ 90 minutes, l'opération entière .../..

.....
exige 4h30 à 5 h. Ces temps sont largement dépassés dans le cas des mousses, car 3 extractions ne suffisent généralement pas. On procède à une ou deux extractions (lavages) supplémentaires de 3 h.

b) La Concentration des Solutions

La solution évacuée des extracteurs, soit par gravité, soit au moyen d'une pompe de circulation, est envoyée dans un décanteur, puis dans un filtre et enfin au concentrateur.

La réduction des pertes en produits odorants au cours de la concentration requiert la plus vive attention. La qualité de l'extrait est par ailleurs fonction de la conduite thermique de la distillation.

Nous citons à ce sujet que " la qualité d'un extrait est en raison inverse de la température maximale mise en oeuvre pour son obtention. La qualité est également en raison inverse de la durée d'application de cette température."

Les concentrateurs sont généralement munis de courtes colonnes de fractionnement. En général, la majeure partie de la concentration est effectuée à la

.../...

.....
pression ordinaire et l'opération est terminée sous pression réduite. Les installations les plus modernes utilisent au lieu de concentrateurs usuels, des concentrateurs à paroi chaude et à bol tournant, à alimentation continue, du type de l'appareil "rotovapor" bien connu dans les laboratoires.

c) Récupération du solvant retenu :

La matière épuisée retient une proportion importante de solvant. Avec la charge normale de fleurs d'un extracteur statique de 1.000 l, la quantité varie entre 150 et 180 l. Elle est proportionnellement moindre dans l'extracteur mobile (rotatif) dont la charge est tassée par le broyage dû aux pales de l'extracteur.

On a tenté de distiller le solvant dans un courant de vapeur d'eau, mais la pénétration est irrégulière, il se fait des "cheminées" dans les charges statiques.

La récupération du solvant atteint constamment 94 à 96 % de la quantité retenue.

Dans le cas d'extracteurs statiques, on obtient en concentrant le solvant récupéré, un résidu riche en matières cireuses qu'on appelle "purge", quelque peu odorant. On l'emploie en savonnerie. Toutefois, cette pratique du traitement des purges est plus ou moins délaissée.

.....

II - 2 - 6 - Essence concrète

Elles sont obtenues à partir de substances végétales fraîches, traitées par des solvants volatils. On les appelle communément "pommade de fleurs".

Certaines fleurs très délicates ne peuvent pas être distillées; c'est le cas du jasmin, par exemple. Sous l'influence de l'eau bouillante, l'odeur fraîche du jasmin devient désagréable et les principes odorants sont décomposés à un tel point qu'il est impossible même de reconnaître la nature véritable du parfum. (4)

Dans la fleur d'oranger, des corps comme les terpènes (limonènes) n'existent pas dans la fleur d'oranger, mais se forment et en abondance au cours de la distillation, au détriment de corps odorants plus précieux.

Les essences concrètes obtenues à partir de solvants volatils se distinguent des essences obtenues par distillation, non seulement par leur concentration, mais aussi par leur composition.

II - 2 - 7 - Les résinoïdes

Les matières premières des résinoïdes sont

.../...

...
sèches. Elles peuvent être divisées et leur traitement peut être prolongé à loisir. Il est souvent effectué en morte-saison de la fabrication de concrètes. Parmi ces résinoïdes, on distingue : la fève Tonka, gousses de vanille, mousse de chène, le benjoin, le labdanum, la myrrhe, les feuilles de Patchouli, racines de vetiver, racines d'iris..

La distillation à la vapeur d'eau exerce un effet nuisible sur le principe odorant, **au moins** dans un **certain** sens. Par cette opération, en effet, on élimine certains éléments de la drogue, caractéristiques du complexe odorant et ils sont définitivement perdus et l'essence obtenue en est privée, tandis que dans l'extraction par solvant volatil ou dans l'enfleurage, le principe odorant de la fleur reste intact et est cédé au véhicule extracteur à l'état pur. (4)

C'est une erreur de considérer les cires et les résines végétales comme impuretés parasitaires du principe odorant des fleurs, car elles peuvent être des adjuvants utiles pour sa mise en valeur et par conséquent, jouent le rôle de fixateur, car les essences absolues, dépouillées de cire et de résine sont beaucoup plus volatiles et plus

...
fugaces que les essences concrètes correspondantes. (20)

II - 3 - Procédé moderne de fabrication d'absolu

NAUDIN paraît être l'inventeur du perfectionnement heureux qui consiste à séparer la fraction insoluble après refroidissement des lavages alcooliques à basses températures (12 à 15 au dessous du zéro).

II - 3 - 1 - Lavage alcoolique

L'extraction par l'alcool est effectuée soit à chaud (à 25 - 60°), soit à la température de l'atelier. On traite à chaud, en général, les concrètes dures dont la température de ramolissement est élevée et au sujet desquelles une alcoolise n'est pas à redouter, par exemple la concrète de rose, de jasmin, de mimose et d'oeillet. On traite aussi à chaud et parfois au reflux de l'alcool les résinoïdes éthéropétroliques ou benzéniques destinés à être convertis en résinoïdes solubles. L'extraction est effectuée dans des malaxeurs. On utilise à GRASSE des mélangeurs-valseurs d'un type particulier dénommés "bateuses". On procède généralement pour les concrètes à trois extractions successives de 2 h avec 3, puis 2 et enfin une partie d'alcool. Pour les produits coûteux tels que ceux du jasmin
.../...

....

certains fabricants utilisent 5, puis 4, puis 3 parties d'alcool **ou** 5 fois 2 parties d'alcool et élèvent la durée des malaxages. Les derniers lavages peuvent être utilisés dans le traitement du lot suivant pour les premières extractions.

Les extraits alcooliques sont décantés par sursverse ou par siphonage et filtrés sur toile peu serrée. Dans le cas des traitements à chaud on attend pour se faire que la fraction insoluble soit figée après un refroidissement lent accompli par l'introduction d'eau au double fond. On ne cesse d'agiter au cours du refroidissement.

II - 3 - 2 - Glacage

On procède au "glacage" des extraits alcooliques réunis soit à 8 ou 10°C au-dessous du zéro, soit à 12 à 15 ° également au-dessous du zéro, suivant la nature du produit et sous agitation. La température basse est maintenue **durant** quelques heures. **sous** agitation, afin que les produits insolubles prennent les formes les plus propices à la séparation. On peut obtenir toutes les formes entre un produit à peu près amorphe, dont la séparation est difficile et des cires nettement "cristallisées .../...

.....
aisées à séparer. Dans le cas des lavages de certaines
concrètes de jasmin ou de tubéreuse des chassis, la
fraction insoluble résultant du glaçage est une hülle
dont seule la décantation précise est accessible .

On filtre le produit glacé, en petite fabri-
cation, sur des filtres de BUCHNER refroidis, sur pa-
pier spongieux épais, avec des adjuvants.

Dans les installations à grand débit, le pro-
duit de glaçage est envoyé, au moyen d'une pompe à mem-
brane dans une centrifugeuse à bol refroidi. L'effica-
cité de la séparation est fonction du maintien de
la basse température durant toute l'opération. La bonne
conduite de cette dernière est démontrable. L'essorage
des cires ou de graisses doit être poussé à fond afin
d'éviter des pertes en absolu ou en concentré de pom-
made. Le produit insoluble peut être lavé avec une
quantité modérée d'alcool froid qu'on utilisera dans
une nouvelle fabrication.

II - 3 - 3 - Rendement des concrètes en absolu

L'essai au laboratoire entraîne toutefois
des difficultés expérimentales que les opérateurs ne
surmontent qu'imparfaitement. Ces difficultés ont trait

...

à l'insolubilisation et à la filtration à basse température. Il est en effet indispensable de maintenir durant plusieurs heures la solution alcoolique entre -12 à -15° afin que les produits insolubilisés précipitent et prennent une texture favorable à leur essorage et à leur lavage. Il faut filtrer dans des conditions rigoureusement isothermes, laver les cires, par un peu d'alcool froid et essorer le gâteau au contact d'air refroidi. Ces conditions étant réalisées, le rendement analytique correspond au rendement industriel et constitue une base pour l'appréciation et la commercialisation de la concrète.

On a publié un grand nombre d'analyses d'absolu, mais les valeurs ne sont que rarement, strictement comparables, en raison d'écarts entre techniques d'obtention des absolus et d'essences dans l'usage de ces techniques.

Cependant, l'analyse des absolus possède le même ordre d'intérêt que celle des huiles essentielles.

.../...

...
Elles permet de contrôler la fabrication et permettent de rationaliser le commerce de ces produits. La plupart des absolues renferment de l'alcool. On en peut tolérer 2 à 4 % étant donné que l'élimination complète de l'alcool s'accompagne de pertes odorantes notables. (5)

II - 3 - 4. - Les absolues

Les absolues sont des huiles visqueuses avec une couleur plus ou moins prononcée, en fonction du degré de purification finale. Les absolues sont solubles dans les alcools concentrés et représentent la forme la plus concentrée des huiles ou essences de fleurs naturelles utilisées dans la fabrication des parfums. (20)

En général les absolues, limpides à l'origine, à la température ordinaire, deviennent troubles après quelque temps en raison de la floculation de cèdres. Il est alors nécessaire de les soumettre à filtration ou ultrafiltration.

Les absolues contiennent d'habitude de 50 à 80 % de cires solubles dans l'alcool et seulement 20 à 25 % d'huile volatile qui peut être séparée de l'ab-

.../...

...
solue par distillation à la vapeur.

II - 4 - Isolement des fractions odorantes par distillation

Les constituants odorants sont, dans leur presque totalité, compris dans les fractions aisément volatiles des concrètes, des résinoïdes et des pommades. On peut les isoler soit par distillation simple, soit par co-distillation avec la vapeur d'eau ou d'autres vapeurs. Les éléments odorants sont ainsi obtenus à un état de concentration plus avancé que dans les absolues et dans les concentrés de pommades, les produits insolubles dans l'alcool demeurant dans les résines de distillation, à peu d'exceptions près.

Toutefois, comparés olfactivement aux absolues et aux concentrés de pommades, les distillants ont une note olfactive plus mouvante, plus sèche, un peu artificielle et souvent, il sont plus aisément altérables. En effet, il leur manque des constituants sans doute peu volatils, mais qui dans les absolues et les concentrés de pommades, jouent le rôle de fixateurs de partenaires dans des associations moléculaires stabilisatrices du parfum.

.../...

....

Les distillants étant en général solubles dans l'alcool, on les prépare lorsque l'état physique du produit n'y fait pas obstacle plutôt à partir des concrètes que des absolues.

II - 4 - 1 - Distillation directe

Longtemps la distillation directe, sans vapeur auxiliaire a déçu l'expérimentateur en raison de la difficulté à extraire l'ensemble des produits odorants sans dégradation de produits résiduels. Le procédé n'est entré dans la pratique qu'avec la réalisation d'évaporateurs "instantanés" à court trajet de vapeur, appareils qui ont succédé à des dispositifs où l'on travaillait dans des ballons plats à grande surface d'évaporation.

Ce procédé se prête mal au traitement de la plupart des résinoïdes en raison de la viscosité des produits et de leur sensibilité aux réactions pyrolytiques. Dans certains cas, elle peut être appliquée aux résinoïdes solubles.

II - 4 - 2 - La distillation avec la vapeur d'un produit organique

.../...

....

Ce procédé est techniquement intéressant. On recourt aux vapeurs d'éthylène-glycol, de propylène-glycol, de glycérine, etc... La distillation est effectuée sous pression réduite, soit dans un appareil distillatoire classique, soit dans un appareil à évaporation de film.

II - 4 - 3 - La distillation avec la vapeur d'eau

Ce procédé est pratiqué depuis longtemps dans l'industrie des matières grasses, le succès de l'industrie de la margarine est dû à l'emploi de cette technique.

Le procédé a été appliqué au traitement des concrètes vers la fin du siècle dernier et 30 ans plus tard dans l'ordre analytique. Il était utilisé avec usage de vapeur surchauffée, dès 1924 par l'industrie Grassoise sur l'impulsion donnée par VIARD.

La technique de NAVES est à la fois plus exacte plus pratique et plus sûre. Elle utilise l'entraînement sous pression réduite, par la vapeur d'eau surchauffée. Cette technique est utilisée surtout pour l'isolement de la fraction volatile dans la vapeur d'eau, dans un appareil très spécial. (5)

.../...

Composition chimique et Contrôle analytique

II - 5 - 1 - Composition chimique

II - 5 - 1 - 1 - Etude de la composition chimique des
concrètes

L'étude de la composition des concrètes et des produits d'enfleurage ou de digestion n'a été abordée qu'aux approches du 20ème siècle, grâce aux progrès déjà acquis sur l'étude des H.E.

Dans la plupart des cas, l'étude de la composition du parfum naturel est précédée de l'isolement de la fraction odorante, par l'entraînement à la vapeur d'eau. Cependant, il n'est pas assuré que tous les constituants du distillant aient existé dans le végétal, ou même dans les produits d'extraction. C'est pourquoi et de plus en plus, l'étude porte sur les produits recueillis par distillation à court trajet de vapeur.

a) Composition de la fraction volatile

On pourrait penser retrouver dans la fraction volatile du produit d'extraction tout ou en partie des constituants de l'huile essentielle, mais dans des

.../...

....
proportions pouvant être différentes. Cependant, ainsi qu'il est bien connu, la composition de l'H.E. elle-même diffère plus ou moins du contenu végétal car l'isolement de l'H.E est générateur d'artefacts, n'est jamais quantitatif et s'accompagne de pertes notables par les eaux du florentin.

C'est ainsi que l'H.E. de rose ne renferme qu'1 % environ d'alcool phényléthylique, alors que ce produit est le principal constituant des distillats de concrètes. Tandis que les concrètes de l'ylang-ylang sont fort pauvres en sesqui-terpènes, l'huile essentielle en renferme près de 50 %. On sait que les huiles essentielles de nombreuses fleurs n'ont guère de point commun avec les produits d'extraction. Lorsque l'on examine la composition des concrètes de fleurs, on est frappé par l'importance des constituants appartenant à la série aromatique et par l'absence presque totale d'hydrocarbures terpéniques ou sesquiterpéniques. Une fraction plus ou moins forte des constituants volatils est, selon l'art de la distillation perdue au cours des concentrations distillatoires.

b) Composition de la fraction non volatile

.../...

.....

La composition des concrètes est généralement complexe. Les concrètes de fleurs et de feuilles, les résinoïdes d'écorce sont riches en cires. Les "cires" végétales renferment côte à côte des lipides saponifiables et des substances insaponifiables. Les produits saponifiables sont représentés par des acides gras à longue chaîne, leurs esters, des phosphatides et des glycolipides. Les constituants les plus communs renferment des alcools à chaîne longue estérifiés par des acides gras, dont les alcools de C 24 à C 36 sont les plus fréquents. Les alcools et les acides saturés sont très répandus, les glycols sont exceptionnels, des lactones sont parfois présentes. Parmi les constituants insaponifiables, on trouve principalement des hydrocarbures aliphatiques à nombre impair, d'atomes de carbone, de C₂₅ à C₃₇, rarement insaturés. On peut aussi rencontrer dans les cires, des polymères d'aldéhydes gras, des alcools, glycols et cétones polyacétyléniques aliphatiques et enfin, fait remarquable des β dicétones. Ces constituants de cires ont des propriétés physiques similaires à celles des acides gras mais ils sont moins polaires et moins solubles dans les solvants communs des lipides.

.../...

....

La chimie des "cires" de concrètes jadis entachée de nombreuses erreurs en raison des difficultés méconnues de la séparation des constituants a été considérablement développée au cours des dernières années. Les quelques tonnes de cires de concrètes de fleurs produites chaque année trouvent emploi dans la savonnerie, en raison de leur puissance odorante encore notable et leur pouvoir conservateur.

II - 5 - 1 - 2 - Composition chimique des huiles essentielles

La composition chimique des huiles essentielles et celle de leurs constituants n'ont vraiment pris départ qu'au cours de la seconde moitié du dixneuvième siècle.(7)

Chimiquement, les huiles essentielles sont des mélanges complexes de substances appartenant aux classes les plus diverses. La majeure partie de ces huiles est constituée de dérivés terpéniques avec différents sous-groupes : Hydrocarbures, alcools, esters, aldéhyde, cétones et d'acides-aliphatiques, aromatiques à cycle saturé.

Les hydrocarbures terpéniques sont classés en

.../...

.....
hémiterpènes C_5H_8 , monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$, di-tri et tétraterpènes ($C_{10}H_{16}$) $_n$ avec $n=2,3,4$ et polyterpènes (C_5H_8) $_n$ (12). Les hydrocarbures fréquemment rencontrés dans les huiles essentielles sont les terpènes $C_{10}H_{16}$ (pinène, camphène, limonène, etc...), les sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$ sont moins répandus.

Les hydrocarbures comptent parmi les constituants les moins intéressants des huiles essentielles, et parfois on en débarrasse les essences pour augmenter leur valeur odorante(13)

a) L'huile essentielle du bois de cèdre de Virginie

WENNIGER et ses collaborateurs ont fait l'étude de la composition de cette huile essentielle obtenue par distillation à la vapeur d'eau. Ils ont trouvé que les principaux constituants sont : le cédrol $C_{15}H_{26}O$ (03 à 14 %), le cédrene $C_{15}H_{24}$ (environ 80 %) et le cédrenol(14). L'huile essentielle contient quelques hydrocarbures sesquiterpéniques connus : β - élémène, α - cédrene, caryophyllène, thujopsène, α - hunnulène, β - humulène, valencène, cuparène, cuprénène.

.../...

....

IKEDA et ses collaborateurs ont, en 1962, utilisé les données des temps de rétention dans une colonne remplie pour tenter d'identifier les hydrocarbures mono-terpéniques (6,7 %) dans une huile de feuille de cèdre .(15)

- α - pinène	(15,6%)	- α - terpinène	(3,3%)
- α - thujène	(13,0%)	- myrsène	(10,5%)
- camphène	(12,5%)	- limonène	(8,8%)
- β pinène	(2,3%)	- β - phellandrène	(1,3%)
- sabinène	(15,0%)	- γ - terpinène	(7,6%)
- δ - 3 carène	(0,3%)	- p - cymène	(8,0 %)
- α - phellandrène	(0,4%)		

c) L'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas :

Le travail de MAGISTER, non encore soutenu, de Mr. BOUMGHAR YACINE, a fait l'objet d'étude de la composition chimique de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas obtenu par entraînement à la vapeur d'eau et dont la composition a été identifiée à environ 75%, comporte les constituants suivants :

- α - himachalène (10,7%)

.../...

...

- β - himachalène (26,9%)
- β - himachalène epoxyde (8,9%)
- alcool sesquiterpénique (6,85%)
- Cis- α -atlantone (4,2%)
- trans- α -atlantone (20,2%)

II - 5 - 2 - Contrôle analytique

L'analyse à des fins commerciales n'est pas d'usage courant. L'examen olfactif auquel se limitent beaucoup de consommateurs est indispensable, mais insuffisant. Insuffisant, parce que seule, l'analyse permet d'établir le rendement en composition de parfumerie de façon objective. Les termes analytiques qui peuvent appuyer les conclusions de l'examen olfactif sont définis numériquement, ils ont une valeur d'archives durable. (21)

II - 5 - 2 - 1 - Des concrètes et des résinoïdes

L'analyse des parfums naturels tels qu'ils se présentent communément est délicate. Ses résultats donnent lieu à des difficultés d'interprétation dues à la présence de fortes proportions de constituants

.../...

....

olfactivement inertes et pouvant présenter une variété de fonctions chimiques analogue à celles des constituants odorants eux-mêmes. Les produits marchands peuvent être additionnés de produits inodores, d'huiles essentielles, de produits de synthèse. Il est toujours avantageux de porter l'analyse approfondie sur la fraction odorante. Cette fraction s'identifie, si l'on évite une hydrolyse notable, avec la fraction qui est volatile dans la vapeur d'eau. Les difficultés de l'analyse sont alors celles de l'analyse d'huiles essentielles. La connaissance du rendement en fraction distillable est un argument de qualification de première importance. (5) tableau V.

II - 5 - 2 - 2 - Des huiles essentielles :

L'état de pureté et la valeur commerciale des H.E' sont déterminés par une analyse physico - chimique complétée par un examen olfatif. Cette analyse comprend un certain nombre de constantes et indices répondant aux normes imposées par les pays importateurs ou exportateurs et établies par des organismes syndicaux et des commissions internationales d'experts.

.../...

Tableau - V : [Caractères organoleptiques et constantes physiques d'essence de cèdre obtenus par distillation à la vapeur d'eau.

Caractères organoleptiques	Essence de cèdre de l'Atlas	Essence de cèdre de Virginie et de Juniperus Mexicana Scheide et espèces voisines
<ul style="list-style-type: none"> - Aspect - Couleur - Odeur 	<ul style="list-style-type: none"> - liquide - jaune pâle à brun - boisée, caractéristique, légèrement empyreumatique 	<ul style="list-style-type: none"> - liquide assez visqueux - jaune pâle - boisée
Constantes physiques		
<ul style="list-style-type: none"> - Densité : d_{20}^{20} - Indice de réfraction : (n_D^{20}) - Pouvoir rotatoire : (α_D^{20}) 	<ul style="list-style-type: none"> - 0,929 à 0,945 - 1,5090 à 1,5170 - + 43° à 74°, exceptionnellement + 35°. 	<ul style="list-style-type: none"> - 0,941 à 0,956 - 1,5020 à 1,5070 - - 27° à -50°

...
Cependant les caractéristiques seules, ne sauraient servir de base à une conclusion définitive, sans être précédées ou suivies par une appréciation organoleptique.

Les analyses chimiques sont traduites par des indices standardisés dont les plus courantes sont :
Indice d'acide, Indice d'Ester, Indice de carbonyle.

Les déterminations physiques sont accés essentiellement sur la mesure de la densité, des propriétés optiques et de la solubilité dans l'alcool. Outre leur facilité de mise en oeuvre, ces méthodes permettent d'évaluer la qualité d'une huile essentielle, de procéder à une analyse rapide, d'étudier l'évolution dans le temps.

II - 6 - Analyses

L'analyse quantitative et qualitative des huiles essentielles, même si elle fait intervenir de nombreuses déterminations physiques et chimiques ne saurait suffire à la définir totalement. Il est donc nécessaire d'y ajouter l'étude de la composition chimique. Or l'analyse fine quantitative et qualitative des huiles essentielles fait appel à un nombre considérable de méthodes et de techniques.

.../...

....

Autrefois, les techniques d'isolement, de séparation et de purification consistaient essentiellement à l'utilisation de :

- la distillation fractionnée,
- la solubilisation sélective dans des solvants de polarités différentes,
- l'extraction au moyen d'une réaction chimique sélective

L'emploi de ces méthodes et techniques exigeait des quantités relativement importantes d'huiles essentielles. L'évolution des moyens techniques a conduit à une plus grande précision des résultats et à une réduction. Les échantillons à analyser, l'identification des constituants isolés et purifiés se faisaient par ces procédés classiques et subjectifs.

L'introduction des méthodes microanalytiques a permis l'identification et le dosage des produits, même à l'état de traces. Ces méthodes consistent en l'utilisation de techniques de séparation et d'analyse de structure chimique.

II - 6 - 1 Technique de séparation

.../...

....

II - 6 - 1 - 1 Chromatographie en phase gazeuse:

Elle s'est montrée une méthode appropriée à la séparation et à l'identification des divers constituants des huiles essentielles particulièrement avec la programmation de la température. Elle permet à la fois l'analyse quantitative et qualitative.

Actuellement, la chromatographie en phase gazeuse préparative est de plus en plus utilisée dans le domaine des huiles essentielles. Elle consiste à recueillir l'effluent à la sortie du chromatographe dans le but d'une analyse physique ultérieure.

II - 6 - 1 - 2 -Chromatographie en couche mince C.C.M.

Elle est destinée principalement à la séparation des substances liposolubles de polarité modérée. la chromatographie en couche mince tend à ouvrir une nouvelle voie dans l'étude des huiles essentielles.

II - 6 - 1 - 3 - Chromatographie liquide, de haute performance 'H.P.L.C.

Cette technique très récente a été jusqu'ici peu utilisée dans l'étude de la composition chimique des huiles essentielles. (16) .../...

II - 6 - 1 - 4 - Chromatographie d'adsorption sur colonne

Cette technique découverte par TSWETT est simple et élégante et depuis plus de 50 ans qu'elle a été découverte, elle est encore longuement utilisée à l'heure actuelle sous cette forme. On peut donner aujourd'hui de la chromatographie d'absorption la définition suivante : "C'est une technique dans laquelle un courant de liquide provoque la migration différentielle des composants d'un mélange à partir d'une zone initiale étroite dans un milieu poreux doué de propriétés d'adsorption."

a) Technique de cette chromatographie

La migration des solutés résulte de l'équilibre de deux systèmes de forces opposées concernant, l'un les forces dites "de contrainte", l'autre les forces de "résistance". Ils sont devenues très nombreuses et très diverses, mais, en chromatographie d'absorption, qui plus est, en chromatographie de colonne, elles se ramènent : pour les forces de contrainte, à l'action d'un courant de liquide au travers de la colonne et pour les forces de résistance, aux diverses affinités d'absorption que manifestent les solutés pour l'absorbant; pour obtenir une séparation effective, les forces de résistance, doivent agir sélectivement

sur les solutés : ce sont les forces d'adsorption qui présentent ici un tel caractère de sélectivité.

b - Domaines d'applications :

- Identification des constituants mineurs : La chromatographie d'adsorption se prête particulièrement bien, en raison de son haut pouvoir de résolution, à la détection de constituants nouveaux, insoupçonnés, présents en faible proportion dans des mélanges complexes. Il arrive souvent que ces constituants mineurs ne sauraient être examinés par aucune autre méthode ordinaire de l'analyse chimique.

- Concentration et enrichissement d'une substance :

KOSCHARA a donné de nombreux exemples de l'utilisation de la méthode chromatographique pour ces enrichissements préliminaires. On gagne ainsi, en général, en rendement et en temps.

- Identification d'une substance : la chromatographie peut être très largement utilisée pour faire la preuve de l'identité de deux substances au même titre que l'on compare les points d'ébullition ou, mieux encore, les points de fusion des mélanges.

- Analyse quantitative : la chromatographie d'adsorption a été largement utilisée comme méthode de dosage quantitatif. La chromatographie d'adsorption en colonne permet de récupérer les produits analysés et, éventuellement

de les peser, après élution, ou de les doser de toute autre manière.

o - Les adsorbants : Un adsorbant idéal doit posséder un certain nombre de qualités. Son pouvoir adsorbant doit être étendu au plus grand nombre possible de substances et sa capacité d'adsorption doit être assez élevée, afin que la saturation ne soit pas provoquée par des solutions relativement diluées. L'adsorption irréversible doit être l'exception, de même que la formation de sels, de laques, de complexe par réaction avec les solutés ou la catalyse de transformations indésirables de ceux-ci. Enfin, la vitesse de filtration doit être raisonnable. Il est rare qu'un adsorbant possède un aussi vaste ensemble de propriétés favorables, mais il est à remarquer que de tous ceux qui sont mentionnés, l'alumine est de très loin celui qui se rapproche le plus de l'adsorbant idéal. (TABLEAU (VI)).

c - Les solvants

On a cherché à caractériser le pouvoir éluant. Il dépend de la nature du solvant et de sa concentration, de l'adsorbant du soluté et de la température. On peut donc, en toute rigueur, comparer les solvants entre eux que s'il est procédé à des expériences où les trois der-

TABLEAU _ VI ADSORBANTS CLASSES PAR ORDRE CROISSANT D'ACTIVITE

	Faibles	Moyens	Forts
Activité Croissant	Saccharose	Carbonate de calcium	Silicate de magnésium activé
	Amidon	Phosphate de calcium	Alumine activée
	Inuline	Phosphate de magnésium	Charbon activé
	Talc	Magnésie	Oxyde de magnésium activé
	Carbonate de sodium	Hydroxyde de calcium précipité	Terre à foulon

niers facteurs sont maintenus constants. Moyennant quoi, on peut utiliser la vitesse relative "R" et étudier, ainsi que l'a fait BICKOFF, la variation de R avec la concentration de l'agent éluant, ou dresser une table des forces éluantes relatives pour une même concentration de l'agent éluant.

- Les séries de solvants ;

En fait de nombreux travaux ont fait ressortir des séries types et il est remarquable que ces séries ne manifestent que de très légères différences.

Sans entrer dans le détail des considérations qui ont motivé l'établissement des séries, nous nous contenterons ici de reproduire trois (03) séries aujourd'hui classiques. (TABLEAU (VII)) (17)

II - 6 - 2 Technique d'analyse de Structure Chimique

II - 6 - 2 - 1 Les spectrométries (Infra-rouge et ultra-violet). Elles constituent l'une des premières méthodes physiques employées dans l'examen de la structure moléculaire des composés organiques.

II - 6 - 2 - 2 -La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Elle est utilisée pour établir la stéréochimie des corps volatils. (18)

II - 6 - 2 - 3 - La spectrométrie de masse largement

TABLEAU -VII SERIES DE SOLVANTS PAR ORDRE DE POUVOIR ELUANT CROISSANT

SELON TRAPPE	SELON REICHSTEIN	SELON JACQUES ET MATHIEU
Ether de pétrole cyclohexane	Ether de pétrole	hexane
Tétrachlorure de carbone		
Trichloréthylène		
Toluène	Benzène	Benzène
Dichlorométhane		
Chloroforme		
Ether anhydre	Ether anhydre	ETHER anhydre chloroforme
	Chloroforme	
Acétate d'éthyle		Acétate d'éthyle. Dichlorométhane
		Butanol - 2
Acétone	Acétone	Acétone
n - propanoléthanol		Ethanol
Méthanol	Méthanol	Méthanol
Eau	Acétate d'éthyle	
	Acide acétique glacial.	

utilisée dans l'étude des substances odorantes. Elle a trouvé de nombreuses applications sur les hydrocarbures terpéniques, les hydrocarbures sesquiterpéniques, les aldéhydes et cétones terpéniques et sur les différents modes de fragmentation des hydrocarbures monoterpéniques. (16)

II - 6 - 2 - 4 Technique de couplage chromatographie en phase gazeuse spectrométrie de masse.

Elle permet de mettre en évidence des composés existant à l'état de traces dans les huiles essentielles. Toutes ces techniques ont le grand avantage de permettre de travailler sur des quantités très infimes de produits. Elles ont permis parfois d'étudier des mélanges très complexes sur des quantités de l'ordre du gramme et de déterminer les structures à partir de quelques nanogrammes de substances. (21)

C H A P I T R E - III

P A R T I E

E X P E R I M E N T A L E

PARTIE EXPERIMENTALE

III - I - Introduction

Notre travail a consisté à faire des extractions des résinoïdes du bois de cèdre, puis des lavages de la matière première, afin d'optimiser le temps des lavages. En second lieu, à la purification des extraits obtenus par solvants, Alcool éthylique, Acétone et Ether de pétrole et à une co-distillation à la vapeur d'eau d'extrait alcoolique.

.../...

afin d'isoler la fraction volatile de notre résine et de l'étudier.

Nous terminerons alors ce modeste travail, par une séparation de l'extrait alcoolique en composés acides, composés phénoliques et composés neutres et enfin à un fractionnement de cette dernière par chromatographie d'adsorption sur colonne, afin d'obtenir un composé pur : le cédrol.

III - 2 - Produits utilisés et caractéristiques

III - 2 - 1 Matière végétale

Le bois de cèdre de l'Atlas provient du parc nationale de CHREA. Le bois est issu d'un arbre âgé d'environ 30 ans qui porte les caractéristiques suivantes :

- hauteur moyenne : 7 mètres
- circonférence : 25 à 30 cm
- localisation : parcelle de deux cèdres
- nom de la piste : CHREA vers BOUINAM à 4 km du centre de CHREA
- substratum : schisteux
- cortège floristique : étage dominant jeune cédraie
sous-étage maquis de chênes verts.

..../....

- altitude de 1.500 m exposition Sud, Sud-Est, pente forte de 50 à 60 %

- densités : 10 sujets au mètre carré

- Echantillonnage :

Nous avons utilisé, au cours de notre travail, le bois coupé sous forme de copeaux.

III - 2 - 2 - Solvants

Au cours de notre travail, on a utilisé les solvants suivants : alcool éthylique, acétone, et éther de pétrole dont les propriétés sont groupées dans le tableau(VIII)

III - 2 - 3 - Produits chimiques :

Au cours de la purification et de la séparation de l'extrait alcoolique en composés acides, composés phénoliques et composés neutres, on a utilisé les produits et les solutions suivantes :

Produits	MM	Densité	Formule chimiques	Composition des solutions
Carbonate de sodium	106	X	Na ₂ CO ₃	1 N
Soude en pastille	40	X	NaOH	0,5 N

Produits	MM	Densité	Formule	Composition des solutions
Sulfate de sodium	142	X	Na_2SO_4	X
Acides sulfurique	98	1,83	H_2SO_4	12 N ET 18 N
Alumine oxyde activité, neutre référence 1077 Mércck	101,96	X	Al_2O_3	diamètre des pores 90 Å
Gel de silice pour chromatographie sur couche mince référence 7730 GF ₂₅₄ Mércck	X	X	X	diamètre des pores 60 Å

III-3: Optimisation des temps de lavage :

III-3-1: Appareillage :

L'appareillage permettant l'extraction par solvants volatils comprend trois éléments principaux :

a) Alambic :

Il comprend deux parties essentielles :

- une partie cylindrique en cuivre assez épais appelée cucurbite.
- une partie conique appelée chapiteau, muni de vis papillons et de ressorts afin d'assurer l'étanchéité et d'éviter les fuites éventuelles.

Celui-ci est prolongé à sa partie supérieure par une conduite cylindrique appelée col de cygne par laquelle passe le mélange de vapeur eau-solvants et le raccordant

TABLEAU VIII

Propriétés des solvants utilisés.

Non	Formule	Masse molaire	Aspect	Densité d_4^{20}	Pt d'ébullition (°C)	polarité	Toxicité
Acétone	CH ₃ COCH ₃	58,08	Liquide incolore	0,792	56,5	Semi - polaire	élevée
n-Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86,17	Liquide incolore	0,659	69,0	apolaire	élevée
Alcool	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	Liquide incolore	0,789	78,4	semi-polaire	élevée
Ether de	/	/	Liquide incolore	0,650	40 à 65	/	élevée
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	Liquide incolore	0,7914	64,5	polaire	élevée

TABLEAU VIII

Propriétés des solvants utilisés.

Nom	Formule	Masse molaire	Aspect	Densité d_4^{20}	Pt d'ébullition (°C)	polarité	Toxicité
Acétone	CH ₃ COCH ₃	58,08	Liquide incolore	0,792	56,5	Semi - polaire	élevée
n-Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86,17	Liquide incolore	0,659	69,0	apolaire	élevée
Alcool	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	Liquide incolore	0,789	78,4	semi-polaire	élevée
Ether de	/	/	Liquide incolore	0,650	40 à 65	/	élevée
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	Liquide incolore	0,7914	64,5	polaire	élevée

au condenseur. Trois plateaux perforés placés horizontalement dans la cucurbite, distants de 27 cm de hauteur ont un diamètre de 23 cm, latéralement au fond, se trouve une tuyère permettant le passage de la vapeur d'eau issue de la chaudière. Le fond de la cucurbite est légèrement sphérique et se termine par un robinet permettant la récupération du solvant chargé d'huile.

b - Condenseur

C'est un récipient en cuivre de forme cylindrique dans le centre duquel pénètre par le sommet une conduite dans laquelle sont condensées les vapeurs d'eau chargées de solvant et s'adaptant au col de cygne de l'alambic. Ce récipient comporte à sa partie supérieure une entrée d'eau de refroidissement et à sa partie inférieure une sortie d'eau de refroidissement et une sortie permettant la récupération du solvant par la vapeur d'eau.

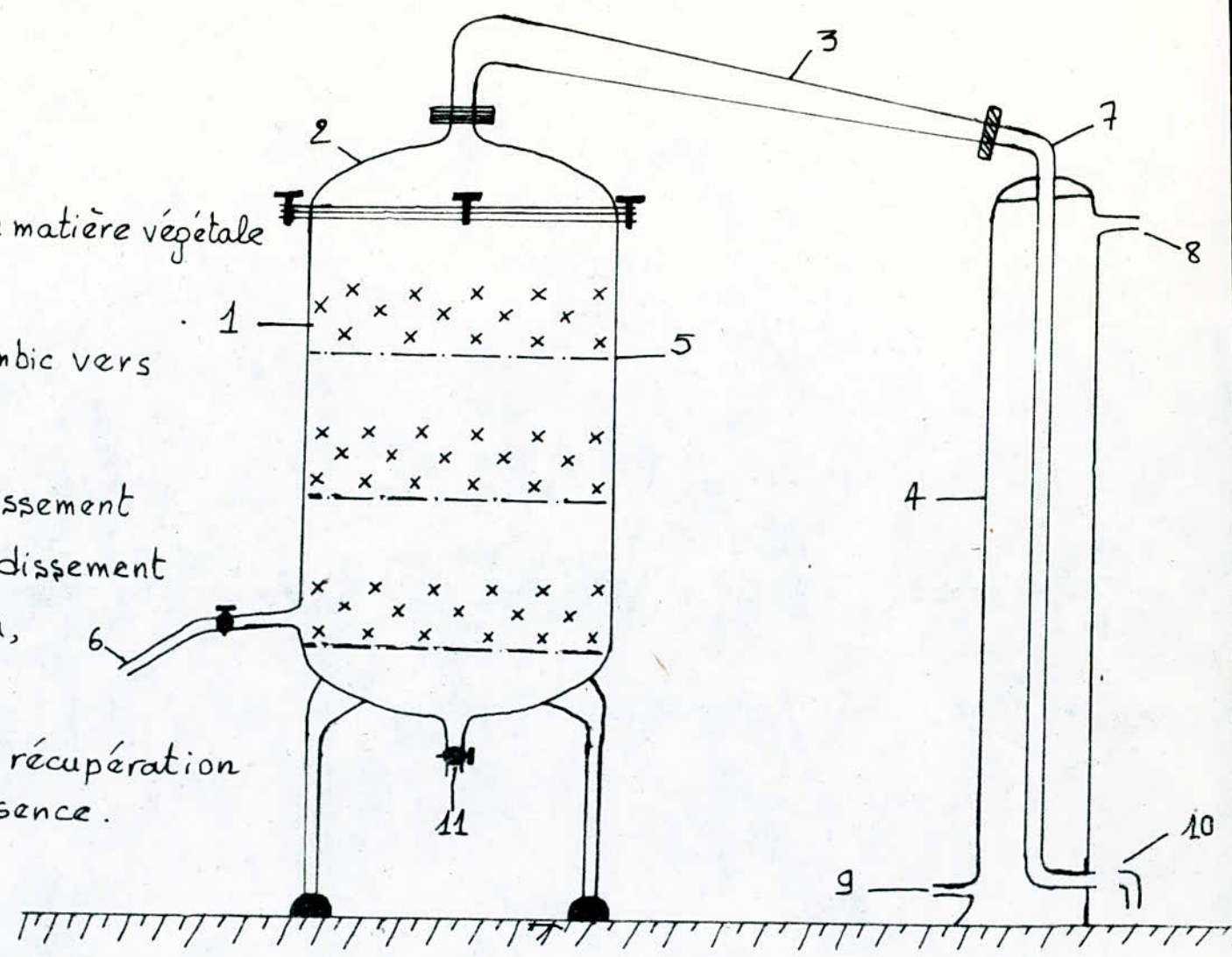
- Dimensions :

- Hauteur : $H = 53$ cm , diamètre $D = 11$ cm et diamètre de la conduite intérieure $d = 2,2$ cm

c - La source de vapeur :

Les vapeurs servant à récupérer le solvant proviennent d'une chaudière de forme parallélépipédique recouverte d'amiante, munie d'une entrée et d'une sortie d'eau, d'un indicateur de niveau, de six résistances

- 1 - Cucurbitule
- 2 - Chapiteau
- 3 - Col de cygne
- 4 - Condenseur
- 5 - Plateau perforé chargé de matière végétale
- 6 - Entrée de vapeur
- 7 - Sortie de vapeur de l'alambic vers le condenseur
- 8 - Entrée de l'eau de refroidissement
- 9 - Sortie de l'eau de refroidissement
- 10 - Sortie des vapeurs (eau, solvants) condensés
- 11 - Robinet permettant la récupération du solvant chargé d'essence.



APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

chauffantes, d'une soupape de sécurité et d'un thermomètre permettant le contrôle de la température des vapeurs d'eau et d'une sortie de vapeur. La puissance de chauffe utilisée est :
 $P = 6 \text{ KW}$ (On signale que cette chaudière a été réalisée par Mr ISSAADI "projet de fin d'études - promotion janvier 1981) (24)

III - 3 - 2 - Mode Opérateur

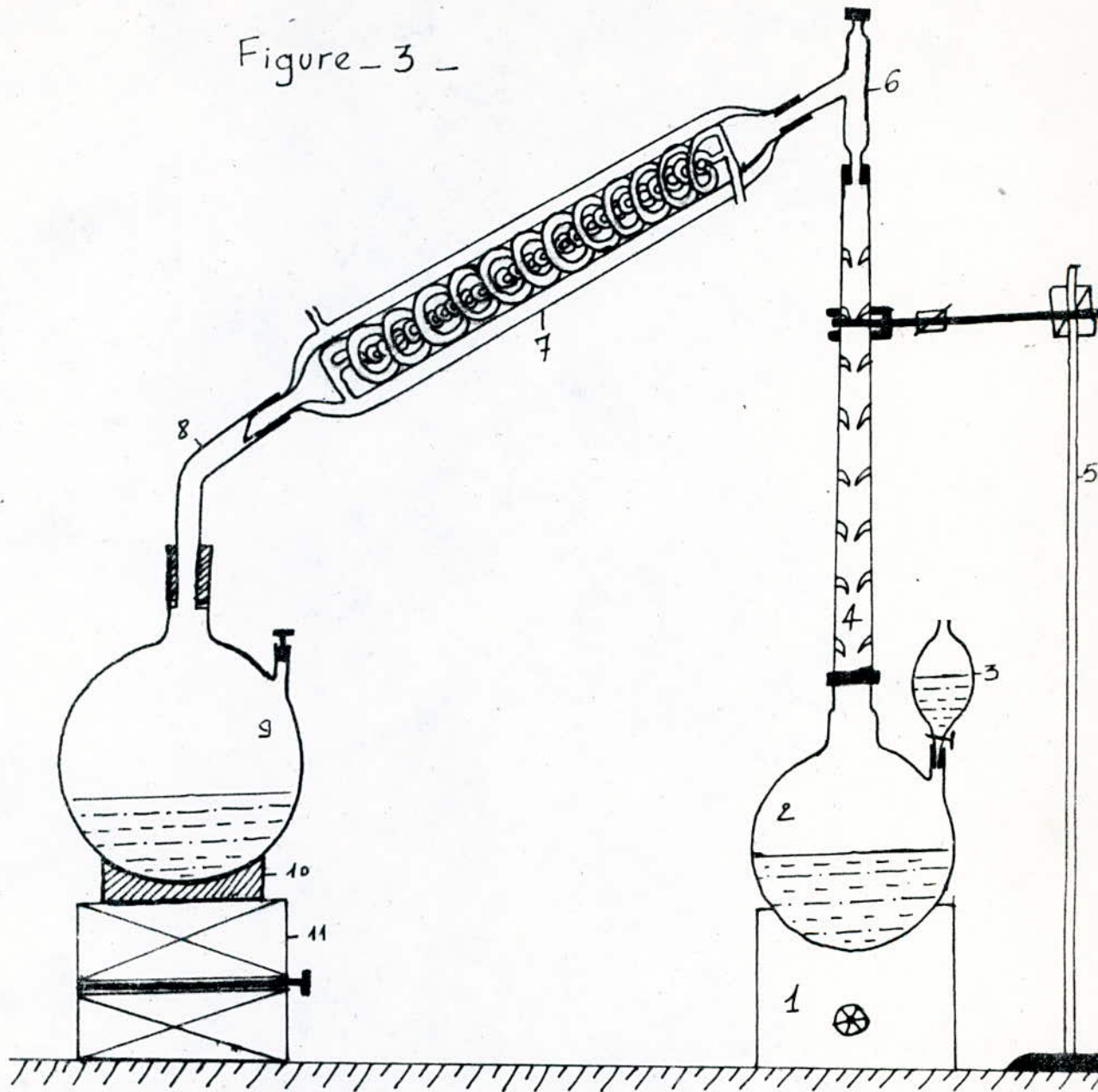
a - Purification des solvants :

La purification du solvant est une opération primordiale, car la qualité de l'essence obtenue et son rendement dépendent de la pureté des solvants utilisés. L'appareillage permettant cette purification préalable chaque fois que c'était nécessaire est donnée par le **schéma figure-3--**

Il a fallu procéder de la manière suivante :

- * Mettre le solvant technique dans un ballon à deux cols muni d'une ampoule à décanter afin de permettre l'alimentation continue en solvant au fur et à mesure que la charge diminue.
- * Chauffer ensuite à la température d'ébullition du solvant.
- * Les vapeurs montent par une colonne de Vigreux de 25 étages. Celle-ci retient les impuretés qui retombent dans le ballon.
- * Les vapeurs du solvant, ainsi purifié, se condensent dans un réfrigérant et sont recueillies dans un ballon de recette.
- * La pureté du solvant, ensuite vérifiée en faisant une ^{est} / ...

Figure - 3 -



APPAREILLAGE DE PURIFICATION ET DE RECUPERATION

DU SOLVANT

- | | |
|--|--|
| 1 - Chauffe ballon | 7 - Réfrigérant à double serpent |
| 2 - Ballon contenant (Solvant - huile) | 8 - Coude |
| 3 - Ampoule à décanter | 9 - Ballon de recette contenant le solvant |
| 4 - Colonne de vigreux | 10 - porte ballon |
| 5 - Support avec noix et statif | 11 - Boyle |
| 6 - Té | |

analyses par chromatographie en phase gazeuse, où on a atteint un degré de pureté de 99,7 % pour l'alcool éthylique

b: -L'Extraction à froid et Lavage :

- * La matière végétale est passée et répartie uniformément sur les plateaux pour une bonne infiltration du solvant et afin d'éviter les chemins préférentiels créés par la vapeur d'eau lors de la récupération du solvant qui adhère à la surface du végétal.
- * Nous vérifions alors que le robinet de vidange et la vanne permettant l'entrée de la vapeur d'eau dans la cucurbitite sont bien fermés.
- * Nous procédons au remplissage de la cucurbitite par le solvant jusqu'à ce que toute la matière végétale y baigne.
- * Nous fermons alors celle-ci à l'aide du chapiteau qui est muni d'un col de cygne, ce dernier est adapté au condenseur.
- * Une fois le temps optimal d'extraction écoulé, nous récupérons le solvant chargé d'huile par le robinet de vidange.
- * Nous attendons l'égouttage de la matière végétale environ 30 minutes.
- * Nous ajoutons alors une nouvelle charge du solvant frais, qu'on laisse pendant un certain temps et que nous récupérons

...

donc effectué un lavage.

* Nous attendons l'égouttage de la matière végétale,

pendant 30 minutes.

* Nous ouvrons les robinets d'entrée et de sortie d'eau de refroidissement du condenseur.

* Nous ouvrons les vannes de la cucurbite et celles de la chaudière pour permettre le passage de la vapeur d'eau.

La vapeur en pénétrant par la partie inférieure de la cucurbite, monte à travers la matière végétale en se chargeant du solvant. Le mélange de la vapeur (eau- solvant) est ensuite condensé et récupéré dans une éprouvette graduée. On remarque que lorsqu'il s'agit de l'éther de pétrole, il y a la formation de deux phases dans l'éprouvette graduée. Nous arrêtons donc le passage de la vapeur d'eau, lorsque le volume du solvant surnageant la phase aqueuse, reste constant. Par contre, lorsqu'il s'agit de l'acool ethylique et d'acétone soluble dans l'eau, nous observons une seule phase. Nous arrêtons alors la récupération du solvant, lorsqu'on obtient le même

.../...

volume du mélange eau - solvant que celui pour l'éther de pétrole, ce qui dure environ 45 minutes.

c - Récupération du solvant

Etant donné qu'un chauffage à une température élevée peut nuire à la qualité de la résine, nous savons encore que la qualité du parfum est en raison inverse du nombre de calories mis en oeuvre. Elle est aussi fonction de la durée du chauffage. Nous allons donc effectuer cette opération en deux temps:

Nous utilisons dans ce temps le même appareillage que celui utilisé pour la purification et nous procédons de la même manière que celle-ci, c'est à dire que nous portons à ébullition le mélange essence-solvant. Ce dernier étant plus léger, ses vapeurs montent le long de la colonne de vigreux, se condensent et sont récupérées dans le ballon de recette.

Nous utilisons dans un second temps un appareil de type "rotavapor" (voir schéma) auquel est adaptée une pompe qui permet de faire un vide partiel et par conséquent de réduire la température d'ébullition du solvant qui sera ainsi récupéré dans sa presque totalité.

III - 3 - 3 - Résultats expérimentaux :

La masse de la matière végétale (bois de cèdre utilisée est de 150 g par plateau (il en existe 03 par alambic), soit un total de 450 g de bois par alambic. Cette masse a été choisie en remplissant préalablement un plateau de l'alambic par le bois sous forme de copeaux, de façon à avoir le maximum de charge tout en évitant les tassements de cette dernière.

Le volume du Solvant dans lequel baigne la matière végétale est de 09 litres.

.../...

Le temps d'extraction adopté est celui optimisé par Melle BOUAICHA (20)

Les résultats suivants sont relatifs à des extractions à l'alcool éthylique .

TABLEAU 1 : Influence du temps du 1er lavage sur l'amélioration de rendement en résinoïde alcoolique.

Temps du 1er lavage en (mn)	15	30	45	75
Masse en résinoïde en (g)	5,00	5,31	5,36	5,45
% mass en résinoïde	1,11	1,18	1,19	1,21

TABLEAU 2 : Influence du temps du 2ème lavage sur l'amélioration de rendement en résinoïde alcoolique

Temps du 1er lavage	15	30	45	75
Temps du 2ème lavage	10	15	20	30

TABLEAU 2 : Influence du temps du 2ème lavage

(SUITE) sur l'amélioration de rendement
en résinoïde alcoolique.

Masse du résinoïde récupérée au 2ème lavage	2,34	2,39	2,43	2,35
% masse en résinoïde	0,52	0,53	0,54	0,52

INTERPRETATION DES RESULTATS :

Nous remarquons, d'après la lecture du tableau-1, que le rendement en résinoïde augmente d'une façon très faible, comparant avec l'augmentation du temps. Pour mieux évaluer, on calculera le gain en rendement pour chaque lavage. Contrairement aux résultats du tableau-2 où les rendements en résinoïde issus du 2ème lavage sont très proches entre eux.

TABLEAU 3 : GAIN TOTAL en rendement par
les deux lavages :

a - Exemple de calcul :

temps	Masse de résinoïde en (g) .	% mass. en résinoïde	Masse totale de résinoïde en (g).	% mass. total en résinoïde	Gain en résinoïde en (%) .
-------	-----------------------------------	----------------------------	---	----------------------------------	----------------------------------

TABEAU-3 : GAINS TOTALS EN RENDEMENT
PAR LES DEUX LAVAGES .

T E M P S	MASSE DE	% MASS.	MASSE	% MASS.	GAIN EN
	RESINOIDE	EN	TOTALE	TOTAL EN	RENDEMENT
	EN (g).	RESINOIDE.	EN(g).	RESINOIDE.	EN (g) .
E X T R A C T I O N D E 2 H . 3 0 M N .	48,82	10,85	53,82	11,96	9,3
1 ^{er} L A V A G E D E 1 5 M N .	5,00	1,11			
2 ^{ème} L A V A G E D E 1 0 M N .	2,34	0,52	56,16	12,48	4,2

b) RECAPITULATION DES RESULTATS OBTENUS .

T E M P S D E S L A V A G E S .		MASSE TOTALE (EXT.+2 LAVAGE)	% MASS. TOTAL EN	GAIN TOTAL EN RESINOIDE
1 ^{er}	2 ^{ème}	EN (g) .	RESINOIDE.	EN (%) .
15	10	56,16	12,48	13,5
30	15	56,51	12,56	14,0
75	20	56,60	12 58	14,2

b) Récapitulation des résultats obtenus

(Suite)

Temps des lavages		Masse totale Ext + 2 lavages en résinoïde en (g)	% mass total en résinoïde	Gain total en résinoïde en (g)
1er.	2ème			
75	30	56,60	12,58	14,1

Interprétation des résultats :

D'après les résultats du tableau (3-b) on remarque que le gain total varie peu avec le temps pour les 3 dernières expériences.

On peut choisir pour les lavages un temps de 30 mn 1er lavage, de 15 mn 2ème lavage.

TABLEAU 4 - Influence du temps d'extraction et des lavages sur la perte en solvant

temps (mn)		Volume de sol. récupéré à la vapeur d'eau en (ml)	Volume de sol. recueilli après l'ext. et lavage en (ml)	Volume total de solvant récupéré en (ml)	Perte en solvant en (% vol)
1 ^{er} lavage	2 ^e Lavage				
15	10	430	25460	25890	4.11
30	15	450	25350	25800	4.44
45	20	400	25260	25660	4.96
75	30	350	25180	25530	5.44

Nous remarquons d'après les résultats du tableau 4, que les pertes en solvants augmente lorsqu'on prolonge le temps des lavages, ce qui est à prévoir, car elles sont dûes essentiellement à l'évaporation, surtout lorsque le solvant possède un point d'ébullition bas.

Conclusion :

Plusieurs extractions ont été effectuées avec le temps optimal obtenu par Melle BOUAICHA (20), où on a remarqué que le rendement obtenu différait légèrement pour l'acétone et l'éther de pétrole (11,80%, 7,74%), par contre on observe une grande différence pour l'extraction avec l'alcool éthylique (10,84%), au lieu de 7,37%) Ceci est dû à ce que l'alcool éthylique utilisé était pur (où on a purifié plus de 30 l) .Par contre, celui utilisé (20) était technique.

Effectivement, par un ou plusieurs lavages, on arrive à améliorer le rendement en résinoïde avec un gain moyen de (14%) et puisque la plus grande masse de résine se trouve dans la première extraction, alors ce n'est pas rentable, d'augmenter beaucoup les temps des lavages parce que on peut faire une autre extraction au lieu de faire des lavages de longues durées et puisque ces derniers nous donnent presque le même gain que

..../...

III - 4 - Purification et essais de glaçage des
résinoïdes alcooliques et éthéropétroliques :

III - 4 - 1 - La purification

a) Influence de la quantité de solvant :

On prépare différents mélanges : résine alcoolique + Alcool éthylique, afin de déterminer le degré de la dilution pour une meilleure purification.

- Mode opératoire :

Dans trois tubes à essai, on met 1 g d'extrait, on ajoute à chaque tube un volume d'alcool éthylique, respectivement 3 ml, 2 ml et 1 ml. On a effectué dans ce cas différentes dilutions de 3 parties, 2 parties et enfin d'une partie d'alcool.

On remarque l'apparition des fines particules solides qui sont un peu plus denses dans le tube contenant plus d'alcool. Par centrifugation de ces différents échantillons, on remarque la précipitation de ces fines particules solides qui forment des traces de couleur brun noirâtre sur les parois du tube.

Par conséquent, on peut dire que plus l'on dilue la résine par l'alcool, plus les traces sont importantes.

b) Influence de la nature du solvant :

.../...

Afin d'obtenir le solvant qui purifie mieux notre résine alcoolique, on va utiliser trois différents solvants qui sont : l'alcool éthylique, le méthanol et l'éther éthylique.

- Mode opératoire :

Dans trois différents tubes, on met 1 g d'extrait alcoolique, puis on ajoute dans chacun des tubes 3 ml de solvant. Après agitation, on remarque comme précédemment l'apparition de fines particules solides. Nous avons été surpris par la densité de ces particules dans le tube contenant l'éther éthylique. Par contre, dans les deux autres tubes, on remarque une faible densité.

Par centrifugation des trois tubes, on remarque l'apparition des traces d'un précipité, qui sont plus importantes dans le tube contenant l'alcool éthylique que dans le tube contenant le méthanol. Par contre, le précipité de couleur brun noirâtre, est plus important dans le tube contenant l'éther éthylique, qu'on a pu peser, et sa masse est : $m=0,118$ g. Par conséquent un pourcentage de 11,8%

- Remarque :

Nous avons effectué les mêmes opérations que précédemment sur deux autres résines :

.../...

- * Résine extraite avec l'acétone : On trouve que les précipités sont plus importants que ceux de la résine alcoolique
- * Résine éthéropétrolique : Pour celle-ci, on trouve que les précipités sont beaucoup plus faibles que les deux précédents.

Interprétation des résultats :

D'après nos résultats, nous confirmons que l'éther éthylique purifie mieux nos résines et ceci avec des dilutions de 3 parties de solvants pour une partie de la résine.

Il nous permet d'extraire des quantités importantes de cires. Ces cires ont un aspect pâteux, mais une fois on évapore leur solvant elles deviennent solides, de couleur brun noirâtre.

III - 4 - 2 - Essais de glaçage :

Le glaçage des extraits alcooliques (des lavages alcooliques) est de porter ces derniers à une basse température généralement - 15° C pendant des heures et sous agitation, afin que les produits insolubles prennent les

..../...

formes les plus propices (plus adéquates) à la séparation.

a) Essais de glaçage avec un bain cryogénique à base de méthanol :

On a effectué une dizaine d'essais, en variant la nature d'extrait, alcoolique, éthéropétrolique et acétonique, en variant la dilution à l'alcool éthylique 3 parties, 2 parties et enfin une partie d'alcool et en variant le temps de glaçage on a dépassé une durée de 8 h et, enfin en variant la température de -15°C à -20°C . Pendant tous ces différents essais, on n'a rien observé comme cristallisation ou comme trouble.

b) Essais de glaçage avec une centrifugeuse travaillant à basse température et sous vide :

De même que dans le petit "a", on a effectué plusieurs essais en prenant soin chaque fois de faire précipiter d'abord les particules solides, en variant la dilution, on a atteint une dilution de 8 parties d'alcool d'éther éthylique et, en variant surtout la durée de l'opération, où pour deux échantillons, l'un dilué par 8 parties d'alcool et l'autre par 8 parties d'éther éthylique, refroidi sous une température de -20°C et avec une rotation de 5000tr/mn pendant une durée de 15 heures. On a pu remarqué l'apparition

d'un léger trouble dans chacun des échantillons, mais ce trouble est instantané, il disparaîtra dès que l'on retire les échantillons à l'atmosphère. On interprète ce phénomène, par le fait que le glaçage et les opérations qui le suivent, comme la filtration, les lavages des cires par de l'alcool froid exigent des conditions rigoureusement isothermes (c'est à dire à froid).

III - 5 - Co-distillation à la vapeur d'eau de l'extrait alcoolique :

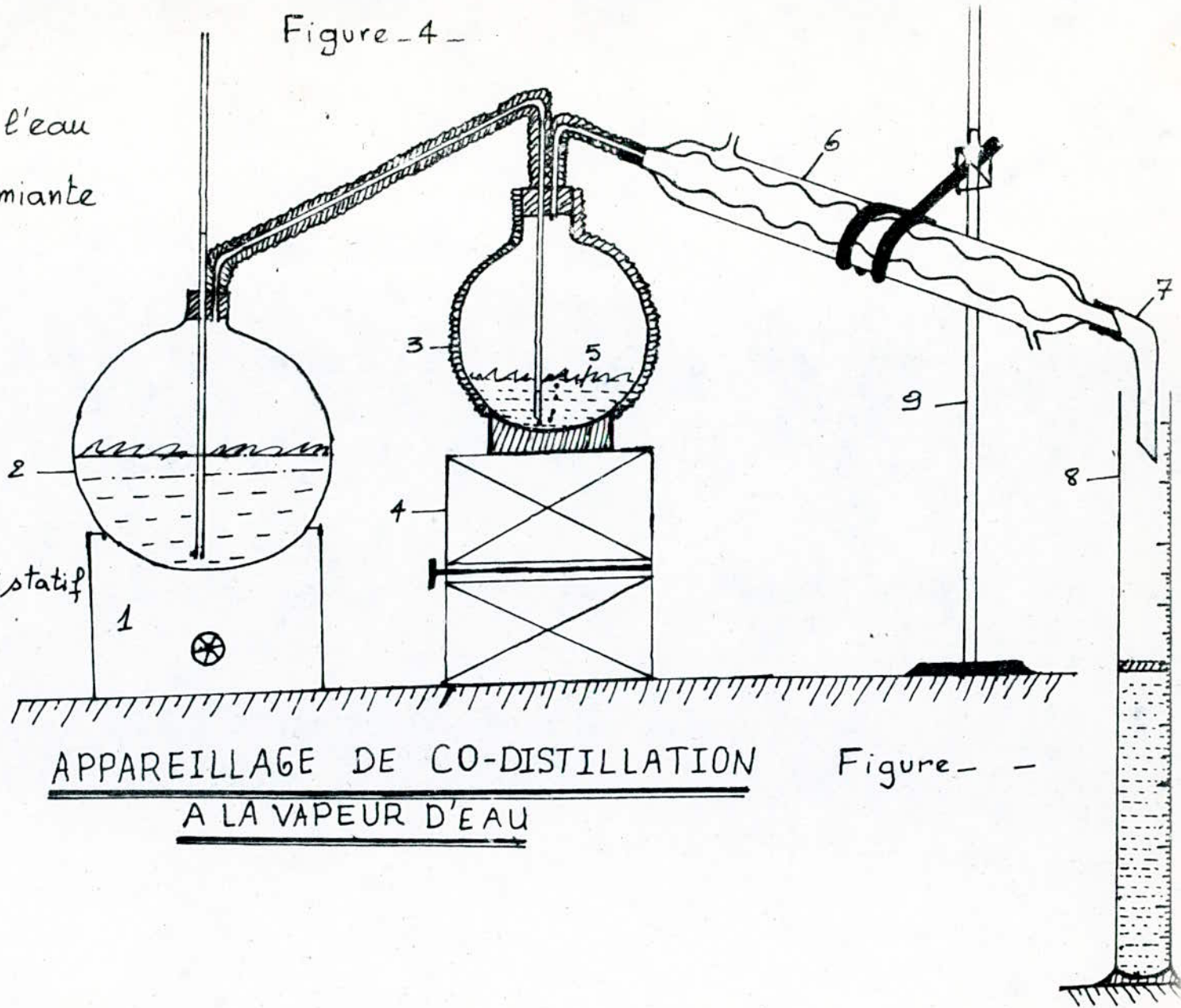
Dans le but d'une comparaison du rendement et des propriétés physiques et du caractère organoleptique de l'huile essentielle obtenue par une co-distillation à la vapeur d'eau de résine alcoolique et ceux d'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau issue de la même race de bois (bois de cèdre), nous avons effectué une co-distillation de la résine alcoolique à la vapeur d'eau, pour cela on a adapté l'appareillage de la figure (4).

III- 5 - 1 - Mode Opératoire :

On fait chauffer de l'eau distillée dans le premier ballon (celui de gauche, pour produire la vapeur). Celle-ci va monter le long d'un tube bien calorifugé et elle va barboter dans la résine qui se trouve dans le second ballon, lui aussi bien calorifugé. On signale que ce dernier est

- 1 - Chauffe ballon
- 2 - Ballon contenant de l'eau
- 3 - Ballon recouvert d'amiante
- 4 - Boyle
- 5 - Résine
- 6 - Condenseur
- 7 - Coude
- 8 - Burette
- 9 - Support avec noix et statif

Figure - 4 -



APPAREILLAGE DE CO-DISTILLATION
A LA VAPEUR D'EAU

Figure - -

légèrement chauffé au début, pour éviter la condensation de la vapeur d'eau dans la résine.

La vapeur d'eau chargée de l'huile essentielle est ensuite condensée et récupérée dans une éprouvette graduée.

Enfin, par une simple décantation, on recueillera l'huile essentielle.

III- 5 - 2 - Résultats :

Pour une masse de résine de 25 g, on trouve une masse d'huile essentielle de l'ordre de 4,87 g, c'est à dire un pourcentage de 19,50 %. Cette huile représente par rapport au bois un pourcentage de 2,11 % en bois de cèdre.

III- 5 - 3 Caractères organoleptiques

a) Aspect :

Souvent, les produits de la meilleure apparence les plus appréciés par certains usages et les plus coûteux ne sont pas ceux qui donnent en général les meilleurs produits, car il se pourrait que derrière l'aspect repoussant, se cache une note de parfum apprécié.

b) Couleur

La décoloration des extraits ne va pas sans pertes, plus ou moins nettes de produits utiles ou même indispensables pour l'équilibre du complexe odorant.

Donc, ne faut-il pas décolorer sans nécessité.

c) Odeur :

L'odorat est un sens chimique très sensible.

Une substance pour être sentie doit posséder certaines propriétés. La première est la volatilité (les fleurs sont très odorantes, car leurs molécules s'échappent facilement dans l'air.)

III- 5 - 4 Méthode analytique :

Les méthodes utilisées, pour les déterminations analytiques ont été établies par : L'AFNOR, 1974, pour les caractéristiques physiques, la Commission de Normalisation du Syndicat de GRASSE, 1959, pour les caractéristiques chimiques.

f - Caractéristiques physiques :

a) Densité ou poids spécifique :

Le principe consiste en la détermination de la masse d'un même volume d'huile essentielle et de l'eau, à la température de référence à l'aide d'un picnomètre.

La densité relative à 20° C d'une huile essentielle est le rapport de la masse volumique de cette huile à 20° C à la masse volumique de l'eau à 04 ou 20°C. Cette grandeur est sans dimension et son symbole est d_4^{20} ou d_{20}^{20} .

Nos mesures de la densité ont été faites à

L'aide d'un picnomètre de 02 ml, d'une balance analytique digitale à une température de 20° C

b - Indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport du sinus de l'angle d'incidence au 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.

Les mesures ont été faites à partir d'un réfractomètre classique, permettant la lecture directe des indices de réfraction, compris entre 1,3000 et 1,7000 à $\pm 0,0002$ et étalonné de manière à obtenir à la température de 20 ° C, l'indice de réfraction de 1,3330 pour l'eau distillée et d'une source lumineuse (lampe électrique).

c- Pouvoir rotatoire:

Le pouvoir rotatoire spécifique d'une huile essentielle est égal à l'angle dont tournerait le plan de polarisation de la lumière si celle-ci traversait une épaisseur de 01 décimètre d'une solution conventionnelle d'une huile essentielle qui contiendrait 01 gramme de substance active par millilitre. $[\alpha]_D$ qui représente le pouvoir rotatoire de substance exprimé par: $[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l.c}$

* α = angle de déviation

* l = longueur du tube en (dm).

* c = longueur de la substance (g/ml)

.../.../...

* c = concentration en g/ml

Les mesures ont été faites à partir d'un polarimètre avec une lampe de sodium (raie à 589,3 nm) à une température de 20° C et avec un tube de 10 cm de long.

2 - Caractéristiques chimiques :

Les constantes chimiques les plus importantes à mesurer sont : l'indice d'acide (I.A), l'indice d'ester (I.E) les dosages, etc.....

III- 5 - 5 Comparaison des résultats :

Remarque :

Vu que la résine éthéropétrolique ayant un aspect et une couleur très proches de ceux d'une huile essentielle, on va la comparer avec les H E. On lui effectuera les mesures des caractéristiques physiques.

<u>Propriétés</u> Essences	Aspect	couleur	odeur	d_{20}^{20}	η_{20}^{20}
Cèdre de l'Atlas (11) page 155	Liquide un peu épais	brun clair	balsamique	0,9500 à 0,9680	1.5120 à 1.5170
obtenu par entraînement à la vapeur d'eau	Liquide visqueux	Jaune pâle à brun	boisée caractéristique	0,9290 à 0,945	1.5090 à 1,5170
obtenu par co-distillation à la vapeur d'eau	Liquide visqueux	Jaune	boisée caractéristique	0,9582	1.5202
éthéropétrolique	Liquide visqueux	Jaune	boisée caractéristique	0,9875	1.5080

Interprétation :

Par la lecture du tableau ci-dessus, on remarque que la densité de l'essence obtenue par co-distillation à la vapeur d'eau est dans l'intervalle selon la référence (11) (page 155), par contre elle est en dehors de l'intervalle selon le tableau V donnée par la littérature.

Par contre, on remarque que pour l'indice de réfraction de notre essence obtenue par co-distillation est très proche des deux intervalles données par la littérature.

Par conséquent, on peut dire que notre essence obtenue par co-distillation répond aux normes données par la littérature des essences, donc, il s'agit d'une essence, c'est à dire d'une huile essentielle.

Par contre, pour l'extrait éthéropétrolique les deux mesures densité et indice de réfraction sont en dehors des intervalles données par la littérature, par conséquent il ne s'agit pas d'une huile essentielle, mais d'une résine encore à purifier et à glacer pour produire une absolue. Ou bien à lui subir une co-distillation.

III - C - Chromatographie d'absorption sur colonne

d'alumine neutre de l'extrait alcoolique :

Puisque les résinoïdes sont des mélanges complexes de substances aromatiques, aliphatiques et terpéniques, et dans le but de faciliter notre fonctionnement sur colonne, nous avons procédé à une séparation de notre résinoïde alcoolique en différents composés : acides, phénol, et neutres.

Ce type de travail a été déjà effectué par :

Mr LOUIS PIOVETTI (22) sous le Cupressus dupreziana A. CAMUS, où il a fractionné la fraction des neutres.

Mr ATHMEN BENCHABEN (23) sur le même échantillon où il a fractionné la fraction des acides.

Nous allons essayer de nous inspirer de ces deux travaux et d'effectuer un fractionnement sur les résinoïdes du bois de cèdre pour aboutir au cédrol pur.

.../...

III - 6 - 1 - Séparation de la résine alcoolique en composés acides, phénols et neutres :

1 - Mode opératoire : voir schéma de la figure (5)

a) Séparation des acides :

50 g de résinoïde alcoolique (A) sont dissous dans 150 ml d'éther éthylique, puis extraits 3 fois avec Na_2CO_3 (N) (3 x 50 ml).

La phase aqueuse est refroidie et acidifiée avec H_2SO_4 (12 N), puis extraite à l'éther (2 x 50 ml).

Après lavage à l'eau jusqu'à neutralité, séchage sur sulfate de sodium et évaporation de l'éther, nous obtenons une masse de 1,51 g de fraction acide de couleur brun d'aspect visqueux.

Remarque :

Lorsqu'on a dissous la résinoïde (A) dans l'éther éthylique on a remarqué l'apparition de deux phases difficiles à séparer sauf par centrifugation, comme dans le cas de la purification et lorsqu'on a extrait ce mélange avec Na_2CO_3 (1 N), on a remarqué l'apparition de trois phases où la

.../...

Figure - 5 -

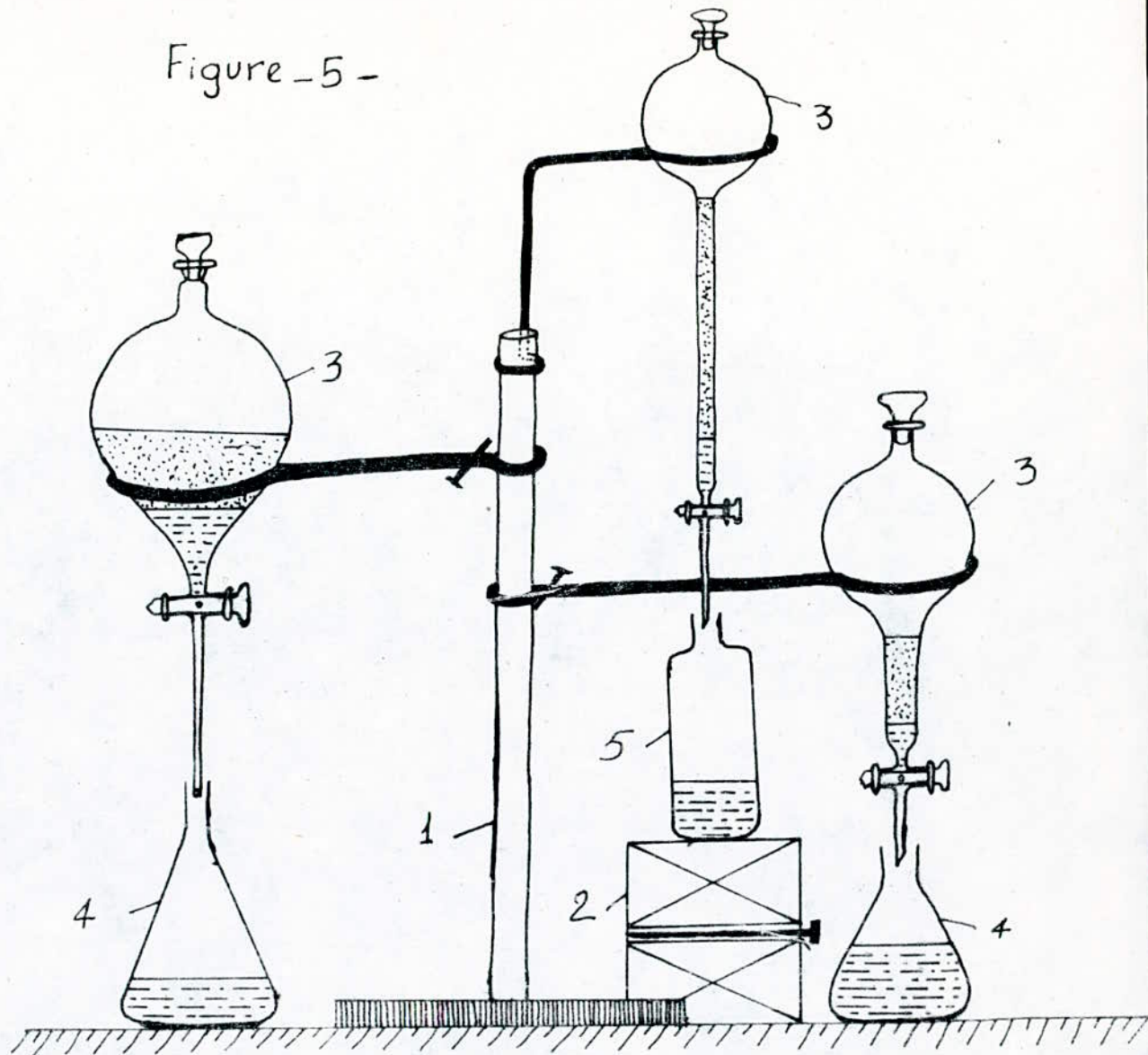
1 - Support (statif)

2 - Boyle

3 - Ampoules à décanter

4 - Erlenens

5 - flacon



APPAREILLAGE POUR FRACTIONNEMENT

phase intermédiaire n'est pas soluble dans Na_2CO_3 , après plusieurs essais de solubilisation. Nous avons pensé qu'il s'agissait des cires qui ont une couleur brun noirâtre avec un aspect visqueux et qui deviennent solides après évaporation du solvant (éther éthylique).

b) Séparation des phénols :

Par l'extraction de la phase étherée initiale avec NaOH (0,5N) (2 x 50 ml), nous obtenons après l'évaporation de l'éther, une masse de 16,46 g de fraction phénolique ayant un aspect visqueux et une couleur brun très foncé.

c) Séparation des composés neutres :

La phase étherée restante est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium.

Après évaporation de l'éther, nous obtenons une masse de 25,71 g de fraction neutre (B) qui se présente sous forme d'un liquide huileux odorant de couleur brune.

2 - Résultats :

.../...

FRACTION	MASSE en (g)	% Masse en résinoïde
ACIDE	1,51	3,02
PHENOL	16,46	32,92
NEUTRE	25,71	51,42
cires	6,32	12,64
TOTAL	50	100

Remarque :

Nous remarquons que la masse totale des fractions est inférieure à celle initialement utilisée de résinoïde et la différence qui est de l'ordre de $50 - 43,68 \text{ g} = 6,32 \text{ g}$ représente la masse des cires qui se trouvait dans les 50 g de résinoïde et qui représente un pourcentage de 12,64 %.

.../...

III - 6 - 2 Fractionnement sur colonne d'alumine neutre
de la fraction (B).

Essai d'isolement du cédrol (I):

Nous avons choisi d'étudier (d'éluer) la fraction des neutres (B), car elle constitue la majeure partie de notre résinoïde alcoolique (environ 60%), et elle contient les composés terpéniques, en particulier les sesquiterpéniques.

Au cours de ce travail, nous avons employé de façon systématique les possibilités offertes par la technique de chromatographie pour la séparation des produits en particulier le cédrol.

Le cédrol est un alcool sesquiterpénique cristallisé de formule chimique (I) :

Les caractéristiques chimiques données par la littérature (22) sont :



* Point de fusion : F = 86°C

* Pouvoir rotatif $(\alpha)_D^{20} = + 10^\circ$ (C = 0,55, CH Cl₃)

* Sous spectre de masse (SM) donne : M⁺ = 222

* Son spectre IR (KBr) donne : $\nu(\text{OH})$ à 3300 cm⁻¹
 $\delta(\text{CH}_3)$ à 1350, 1360 et 1375 cm⁻¹
 $\nu(\text{C} - \text{OH})$ à 1120 cm⁻¹

* sa RMN (CDCl₃) donne : 1 méthyle dédoublé à

0,84 ppm ($J = 7$ Hz)
3 méthyles tertiaires
à 1,00; 1,2 3 et 1,30

1) Mode Opératoire :

Essai N° 1 : 6,45 g de fraction des neutres (B)

sont chromatographiques sur 120 g d'alumine neutre d'activité II.

Les éluations sont effectuées à l'aide d'une burette placée juste au-dessus de la colonne, voir figure (6). Nous avons adopté un débit d'éluant de 45 ml/mn de manière à ce que ce débit soit égal à celui de la colonne (pour ne pas perturber la séparation).

Les éluants sont :

- 200 ml du Benzène, 100 ml du (benzène + Ether) (50:50)
- 50 ml d'éther éthylique, 100 ml (d'éther + méthanol)(50:50).
- 50 ml du méthanol

Nous avons recueillis 10 fractions de 50 ml.

1 - 1 - Analyse par C.C.M.

On signale que ces analyses C.C.M. sont effectuées à l'I.N.A. (au niveau du département technologique).

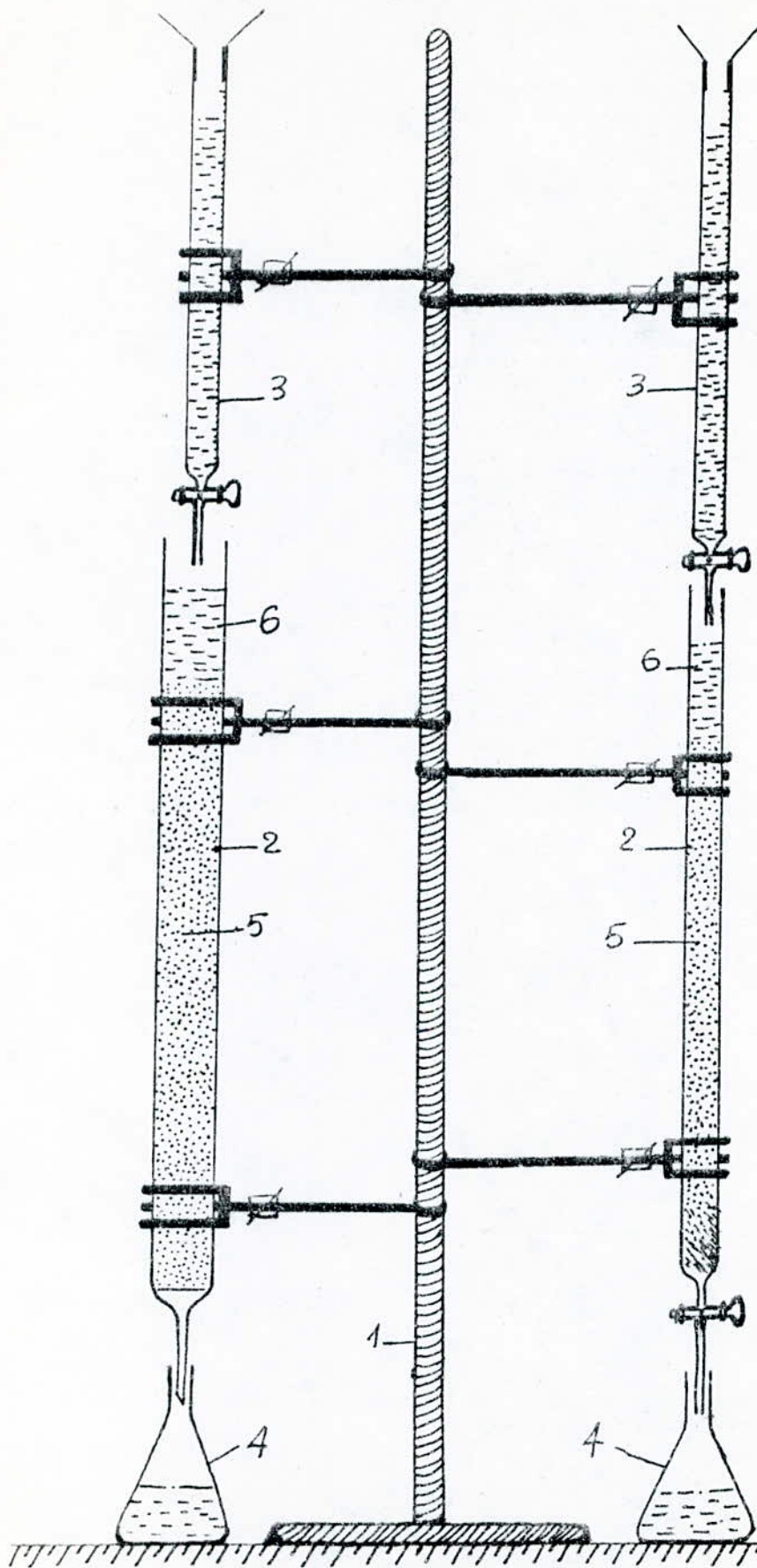
1 - 1 - 1 - But :

C'est la détermination qualitative des différentes fractions.

1 - 1 - 2 - Principe de la couche mince :

Elle consiste en la séparation d'un composé entre

Figure - 6 -



- 1 - Statif
- 2 - Colonnes
Chromatographiques
- 3 - Burettes
- 4 - Erlenys
- 5 - phases adsorbantes
- 6 - Solvants

APPAREILLAGE DE SÉPARATION (CHROMATOGRAPHIQUE)

la phase stationnaire (gel de silice) et la phase mobile (solvant de la cuve) selon le coefficient :

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par la substance}}{\text{Distance parcourue par le solvant}}$$

1 - 1 - 3 - Préparation des plaques:

- * laver la plaque en verre avec de l'eau, puis la rincer avec l'acétone, sécher avec un séchoir puis l'essuyer .
- * Préparer la solution, 30 grs de gel de silice (GF₂₅₄ Merck) et 60 ml d'eau distillée.
- * Déposer ce mélange dans une cuvette d'épaisseur réglable.
- * Mettre les plaques en verre à préparer sur l'étaleur.
- * Balayer les plaques très rapidement, de manière à avoir une couche de (0,5 mm) de gel de silice avec une surface horizontale bien uniforme.

1 - 1 - 4 - Activations de la Plaque :

Mettre les plaques ainsi préparées dans une étuve réglable, à 120 ° C pendant 10 minutes, ceci pour faire évaporer l'eau qui était en surface de ces plaques, en d'autre terme, pour obtenir une couche de gel de silice bien fixe (sur la plaque).

1 - 1 - 5 - Utilisation des plaques :

- * Sur chaque plaque ainsi prête, on met quelques gouttes

- * Après le dépôt de chaque goutte, on fait sécher simultanément le solvant qu'elle contient, pour qu'elle ne s'étale pas sur la plaque.
- * On met ainsi le maximum d'échantillons dans chaque plaque (compris notre échantillon authentique (le cédrol).
- * Puis on fait plonger ces plaques dans une cuve contenant un solvant, après un temps (qui est variable, relatif à la polarité du solvant), lorsque le front du solvant a assez migré, on tire les plaques.
- * On les laisse sécher à l'air libre environ 15 minutes.
- * Puis on les pulvérise à l'aide d'un pulvérisateur contenant une solution de H_2SO_4 (18 N).
- * Enfin, on les met dans une étuve de température 100 et 120° pendant une durée de 10 à 15 minutes. Une fois ce temps écoulé, on fait sortir les plaques, on calcule les distances de migration de chaque goutte ainsi que celles du front de solvant.

1 - 1 - 6 - Solvant de la cuve :

Pour trouver le meilleur solvant de la cuve, a effectué plusieurs essais avec différents solvants. on a utilisé au début l'hexane. On a remarqué que son front de solvant migre d'une distance très faible, ceci est dû à l'apolarité de l'hexane, puis on utilise un deuxième solvant ;

le dichlorométhane qui est un solvant semi-polaire; où on a remarqué aussi que son front de solvant ne migre pas assez pour pouvoir entraîner toutes les taches. Enfin, on a utilisé le méthanol qui est un solvant polaire où on a remarqué que son front de solvant migre pendant un temps de 1h 15 minutes.

1 - 2 - Résultats : Distance de migration du front de solvant

d = 18 cm

Fractions	Nouveau fraction	Couleur des taches	Distance de migration en (cm)	Temps de rétention RF
1 et 2	1	marron - violette surmontée par du jaune pâle	13,5	0,75
3 et 4	2	marron-violette très clair surmonté par de faibles traces du jaune pâle	14,6	0,81
5, 6 et 7	3	marron-violette très clair	14,5	0,80
8, 9 et 10	4	brun (large tâche)	12,5	0,69
Cédrol	-	violette imprégné du marron très clair dans le milieu de la tâche	12	0,66

Interprétation :

On remarque d'après les valeurs du coefficient caractéristique R_f , qu'il y a 4 fractions distincts, par conséquent, il y a eu une séparation.

On remarque aussi que les fractions 1, 2 et 3 contiennent du cédrol vu leurs taches contiennent la couleur de la tache du cédrol (violette forte); c'est à vérifier par une analyse C P G.

Après évaporation du solvant des différentes fractions, nous obtenons ainsi 4 groupes de fractions :

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| 1 - Benzène | huile jaune |
| 2 - Benzène | huile jaune pâle |
| 3 - Benzène + Ether | huile jaune - brun |
| (50 : 50) | |
| 4 - Ether + méthanol | huile brun devenue verte |
| (50:50) | par l'effet de la lumière |

.../...

III-7 : Analyse chromatographique :

III-7-1 : Essai d'analyse par C.P.G. des résinoïdes alcooliques et éthéropétrôlique :

La colonne utilisée OV-17, à l'absence de la SE-30 et de la carbowax, n'est pas une colonne adéquate pour l'analyse des huiles essentielles. Vu la déviation importante de la ligne de base pour une légère programmation de température (ce qui n'est pas le cas avec la SE-30), par conséquent; il se produit une altération des petits pics; Nous avons tenté de trouver les meilleures conditions opératoires avec cette colonne. Une fois que ce but est atteint, on passe à un essai d'identification de certaines substances.

- Conditions opératoires appliquées pour toutes les analyses :

- Débit d'azote.....=30ml/mn
- Débit d'hydrogène.....=33,8ml/mn
- Débit d'air.....=333ml/mn
- Vitesse du papier.....=0,5mm/mn
- Volume injecté.....=0,1ml
- Température d'injection.....=345° C.

* température de détection = 350°C

* atténuation = 16

Le chromatogramme de la résine alcoolique diluée à l'acétone a été obtenu avec une programmation de température de 150°C jusqu'à 180°C, à raison de 02°C/mn, puis jusqu'à 320°C à raison de 15°C/mn (chromatogramme N° 1).

Le chromatogramme de la résine éthérépétrolique diluée à l'acétone, a été obtenu avec une programmation de température de 140°C, maintenue 05 minutes, jusqu'à 180°C, à raison de 02°C/mn, puis jusqu'à 200°C, à raison de 6°C/mn, puis jusqu'à 320°C à raison de 20°C/mn (chromatogramme N°2)

- Interprétation :

En augmentant la température de la colonne de 200°C jusqu'à 320°C avec une forte vitesse, on a pu détecter les constituants lourds, qui peuvent ne pas être détectés en isotherme. D'après les chromatogrammes 1 et 2, on remarque que les deux derniers pics ne sont pas très bien séparés, par conséquent, on aurait dû diminuer un peu la vitesse de programmation, pour prolonger le temps d'analyse et faire sortir le maximum de constituants lourds.

En comparant nos chromatogrammes 1 et 2 à ceux trouvés par (20) on remarque l'absence des constituants lourds. Dans ces derniers, pourtant, il s'agit des mêmes résinoïdes extraits par les mêmes solvants.

On n'a pas pu faire l'identification de certains constituants, vu qu'en n'a pas atteint encore les meilleures conditions opératoires et que le chromatographe n'était pas tout le temps stabilisé.

III - 7 - 2 : Essai d'analyse par CPG des fractions 1 et 2 issues du fractionnement:

On a effectué ces analyses dans le but de déterminer le degré de fractionnement de notre fraction (B), par comparaison du nombre de constituants ainsi que leurs pourcentages dans chacune des fraction 1 et 2 et dans le but de proposer une méthodologie à suivre.

Les chromatogrammes des fractions 1 et 2 ont été obtenus avec une programmation de température de 60°C jusqu'à 180°C, à raison de 8°C/mn, puis jusqu'à 330°C à raison de 15°C/mn (chromatogramme N° 3 = fraction-1 ; chromatogramme N° 4 = fraction - 2).

Les autres conditions d'analyse sont les mêmes que celles du III - 7 - I

- Essai d'identification de certains constituants des chromatogrammes 3 et 4 par la méthode des étalon

.../...

* Chromatogramme N° 3 :

N° du pic	Nom du composé	temps de rétention (TR) en (mn)	% relatif
4	Limonène	9,06	0,122
8	α - cedren	21,80	0,859
9	cédrol	22,63	2,272

* Chromatogramme N° 4 :

N° du pic	Nom du composé	temps de rétention (TR) en (mn)	% relatif
5	x - pinène	3,92	0,012
10	x - cedren	21,41	1,118
12	cédrol	23,27	2,600

Remarque :

On remarque que les deux fractions (1) et (2) ne contiennent pas la même quantité du solvant (benzène), la première contient 45,76 %, par contre la seconde contient seulement 9,23 %. Par conséquent, on ne peut pas faire une comparaison de pourcentages relatifs des tableaux ci-dessus,

.../...

Donc, on va recalculer ces % relatifs sans le solvant.

Nom du composé	temps de rétention (TR) en (mn)	% relatif dans la fraction - 1	% relatif dans la fraction -2
α cedren	21,80	1,58	1,23
cédrol	22,63	4,18	2,86
non identifié	35,14	45,33	14,63

Interprétation :

L'analyse chromatographique montre que notre fractionnement n'est pas fait dans de bonnes conditions, vu que les différentes fractions recueillies contiennent presque les mêmes constituants à des pourcentages largement différents pour certains constituants et très proches pour d'autres. Il faut donc refaire ces fractionnements, en choisissant d'autres éluants plus sélectifs que le benzène (l'éluant de notre fraction 1 et 2) qui a été trop polaire pour un début de fractionnement. On propose d'éluer d'abord avec un solvant apolaire comme le Hexane, puis avec le mélange Hexane avec un solvant peu polaire comme dichlorométhane dans la proportion (1 : 1), puis avec le dichlorométhane

.../...

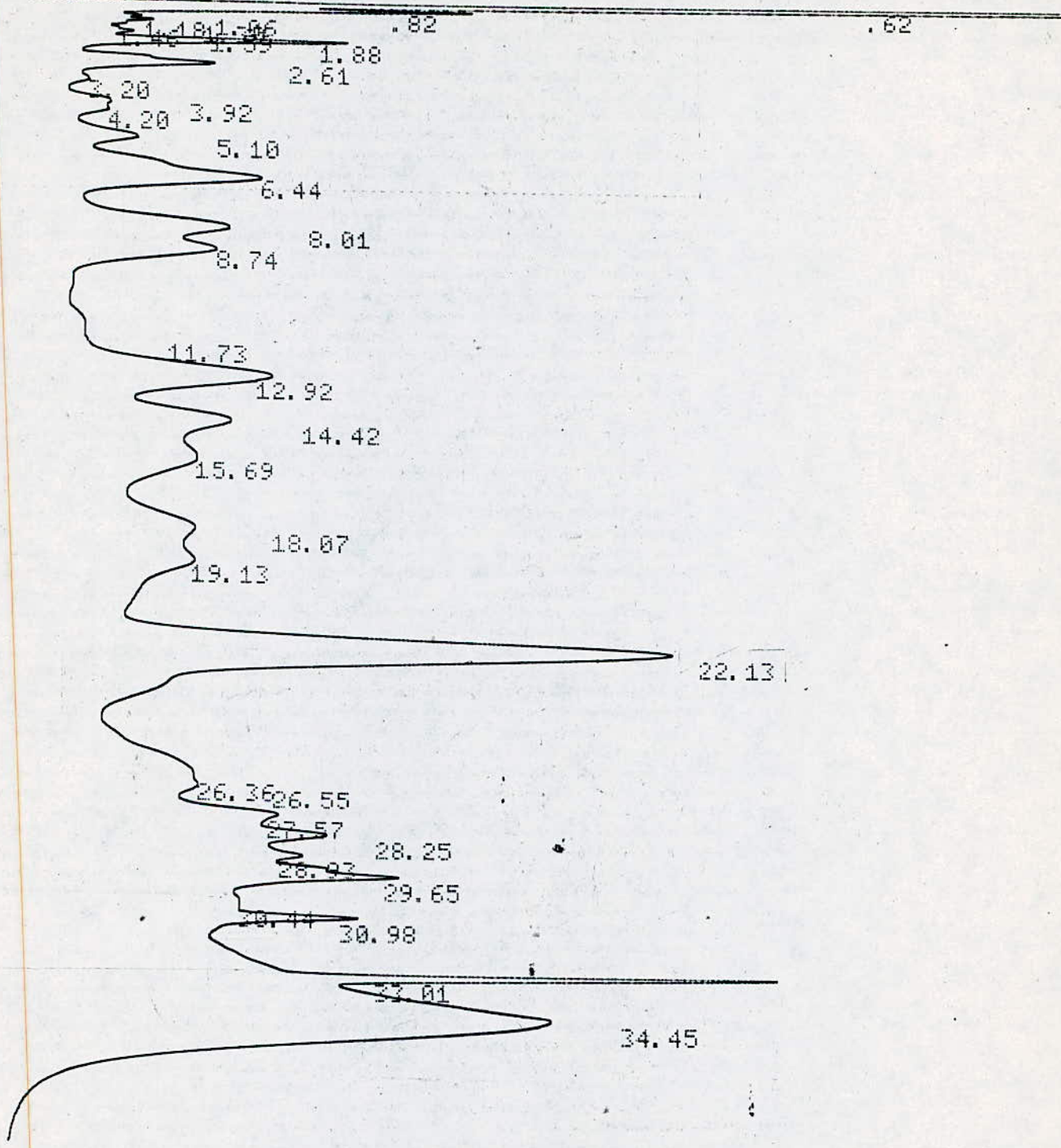
tout seul.

On signale que cette proportion a été l'objet d'un deuxième essai qu'on a effectué, mais malheureusement le temps nous a pressés et on n'a pas pu effectuer les analyses, CCM et CPG.

.../...

CHANNEL A

INJECT 22.13.19 01:22:02



Chromatogramme N° 1 22.13.19 01

FILE 1. METHOD 0. RUN 10 I

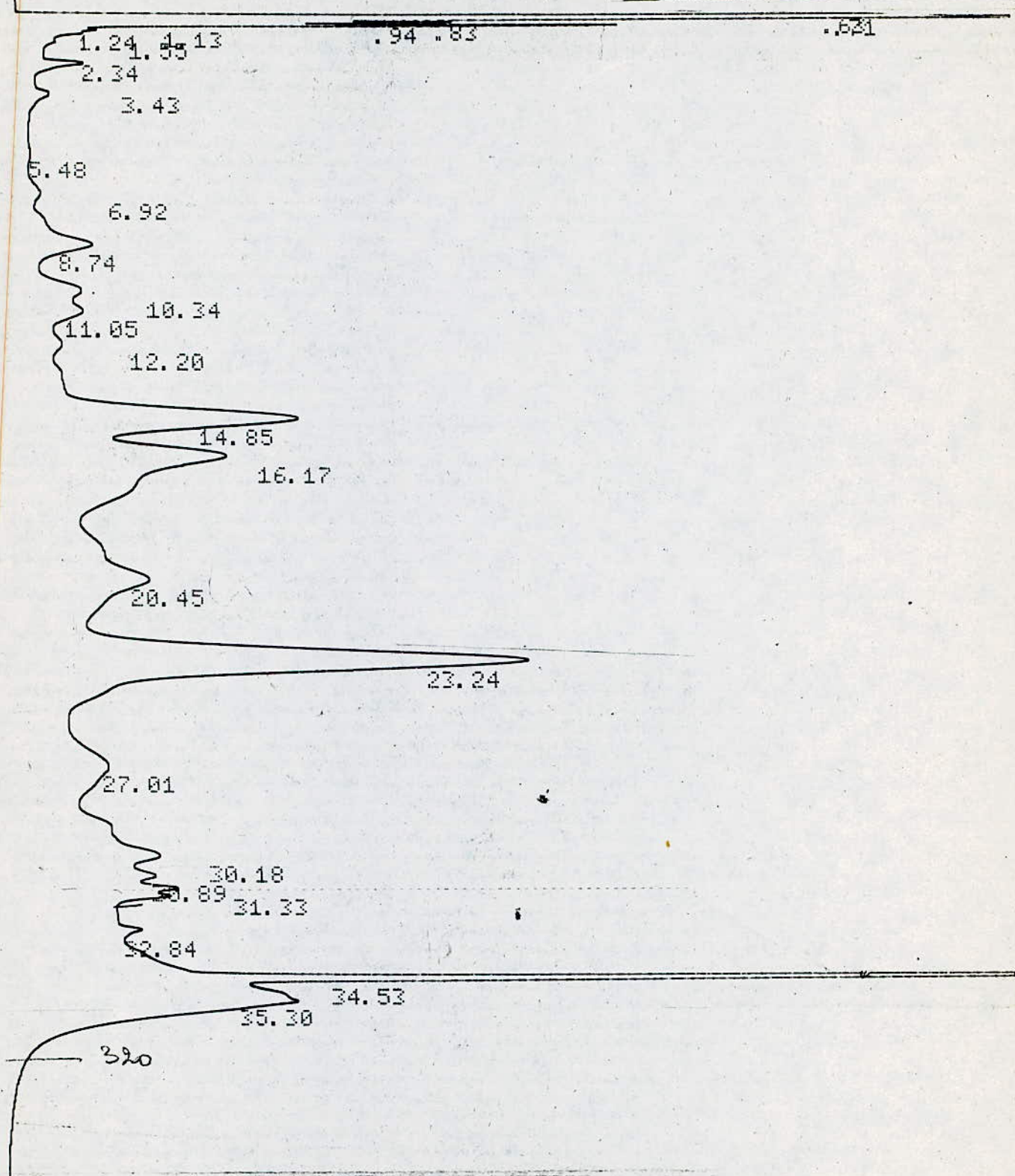
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	9.184	0.62	958983	02
2	0.974	0.82	101718	02
3	0.213	1.06	22266	02
4	0.257	1.18	26784	02
5	0.187	1.3	19496	02
6	0.14	1.46	14633	02
7	0.316	1.59	33037	02
8	1.176	1.88	122831	02
9	1.211	2.61	126488	02
10	0.325	3.2	33967	02
11	0.459	3.92	47956	02
12	0.365	4.2	38131	02
13	0.865	5.1	90317	02
14	2.843	6.44	296892	02
15	1.985	8.01	207224	02
16	1.726	8.74	180267	03
17	0.284	11.73	29678	02
18	3.536	12.92	369255	02
19	2.984	14.42	311607	02
20	3.366	15.69	351460	02
21	3.172	18.07	331168	02
22	4.202	19.13	438775	02
23	12.62	22.13	1317795	02
24	3.573	26.36	373121	02
25	1.633	26.55	170550	02
26	3.097	27.57	323346	02
27	2.921	28.25	305024	02
28	2.254	28.93	235402	02
29	4.691	29.65	489840	02
30	1.822	30.44	190270	02
31	3.33	30.98	347669	02
32	7.884	33.01	823208	02
33	16.402	34.45	1712680	03

TOTAL 100. 10441838

LOGPT EVAL:

F 48.

CHANNEL A INJECT 22.12.19 22:21:35



Chromatogramme N°2 : 22.12.19 22:21:35

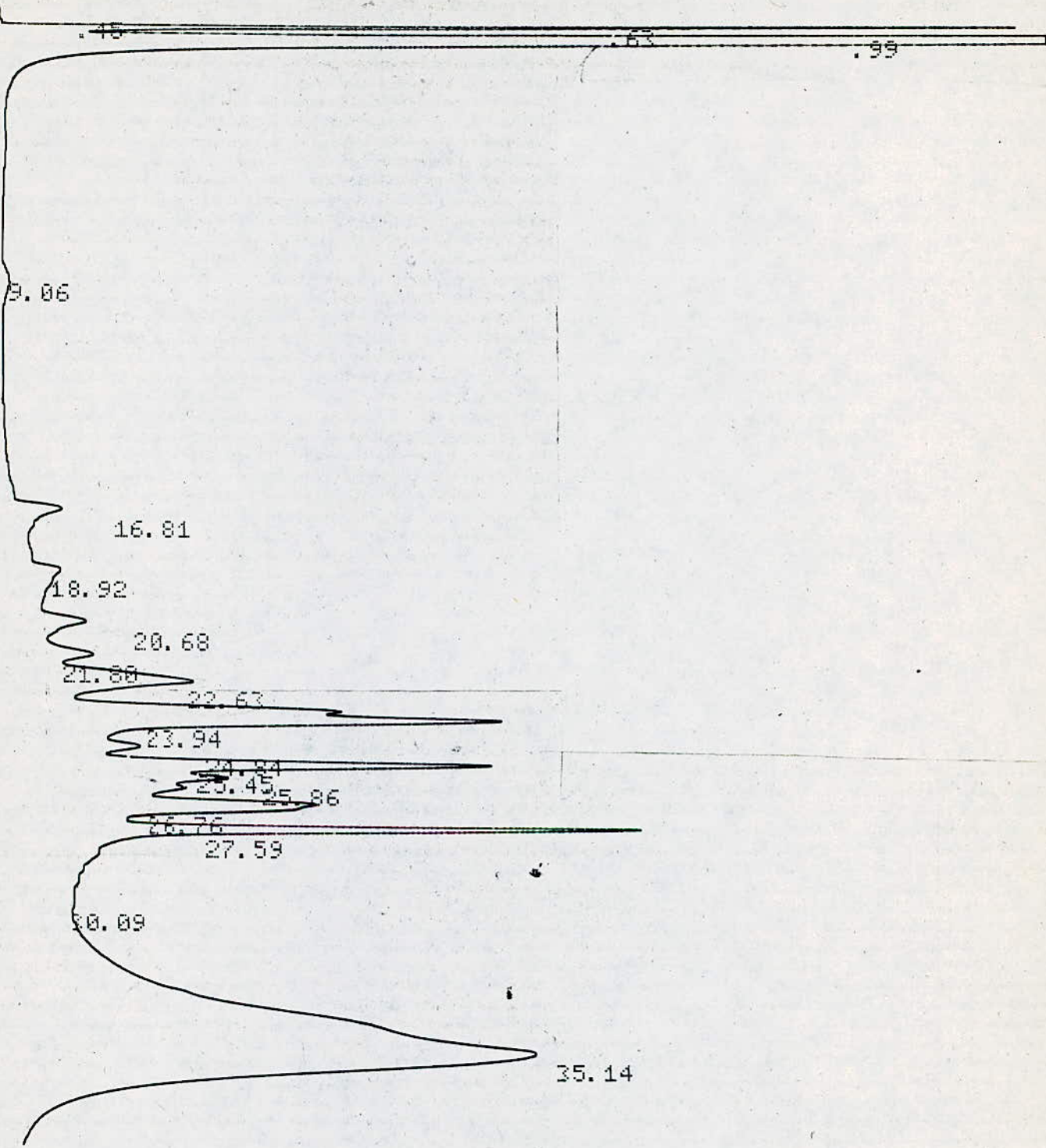
FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	4.48	0.63	612398	02
2	2.72	0.71	371763	02
3	0.896	0.83	122467	02
4	1.439	0.94	196702	02
5	0.224	1.13	30602	02
6	0.304	1.24	41502	02
7	0.373	1.55	50972	02
8	0.41	2.34	56046	03
9	0.179	3.43	24536	01
10	0.059	5.48	8051	02
11	0.261	6.92	35704	02
12	1.711	8.74	233851	02
13	1.158	10.34	158275	02
14	1.234	11.05	168627	02
15	0.925	12.2	126507	02
16	7.821	14.85	1069149	02
17	9.166	16.17	1252952	02
18	8.353	20.45	1141829	02
19	15.745	23.24	2152316	02
20	5.787	27.01	791128	02
21	6.	30.18	820157	02
22	1.771	30.89	242098	02
23	3.541	31.33	484025	02
24	3.289	32.84	442715	02
25	12.762	34.53	1744551	02
26	9.444	35.3	1291008	03

TOTAL 100. 13669931

CHANNEL A

INJECT 01.01.88 78:20:06



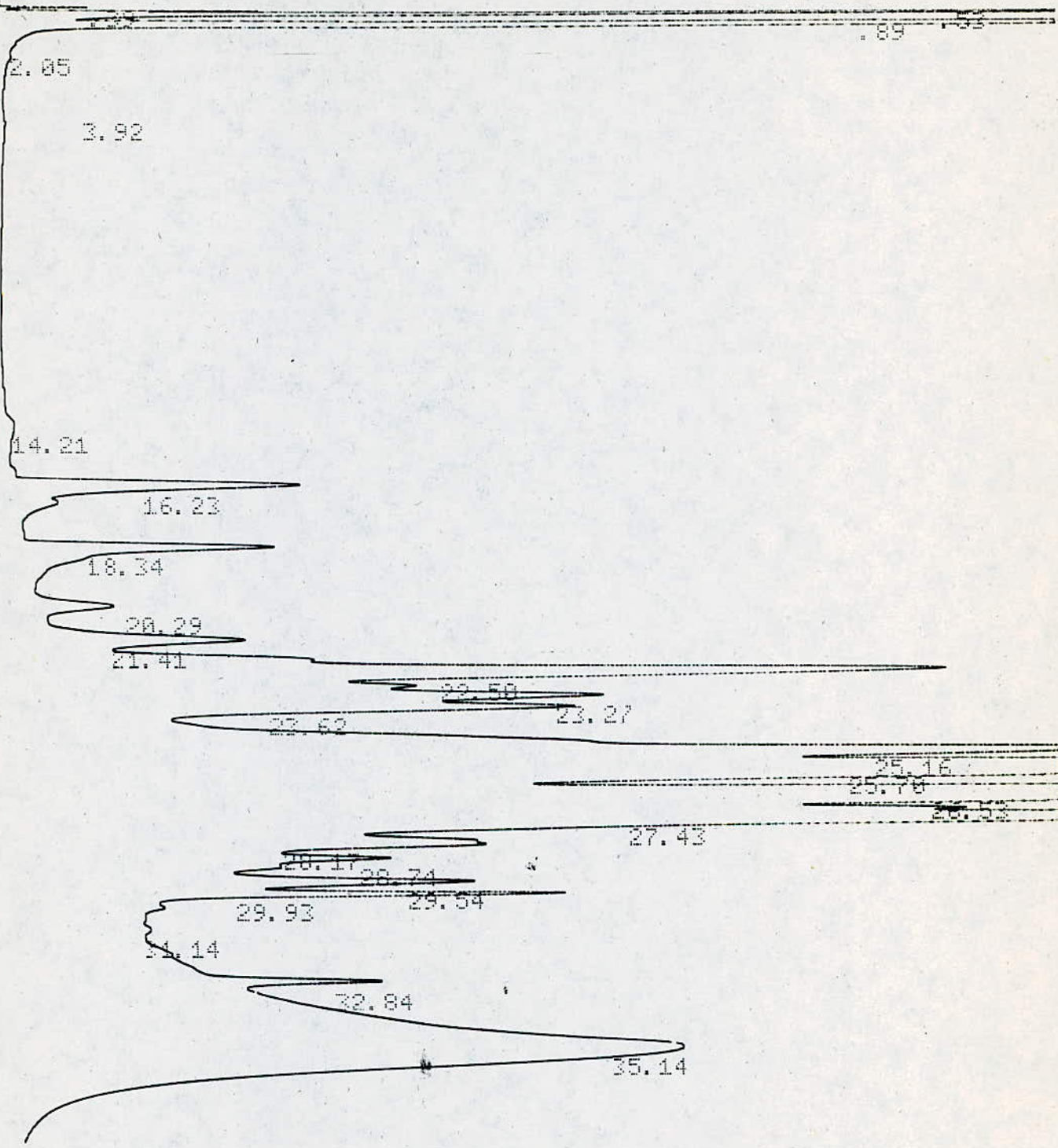
1

Chromatogramme N° 3 01.01.88 78:20:06

FILE 1. METHOD 0. RUN 12 INDEX 12

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.002	0.45	173	01
2	1.659	0.63	158533	02
3	45.761	0.99	4372934	03
4	0.122	9.06	11641	01
5	0.893	16.81	85348	02
6	1.446	18.92	138144	02
7	0.986	20.68	94215	02
8	0.859	21.8	82101	02
9	2.272	22.63	217117	02
10	5.639	23.94	538870	02
11	1.011	24.84	96648	02
12	3.41	25.45	325872	02
13	1.902	25.86	181802	02
14	3.244	26.76	309997	02
15	5.635	27.59	538520	02
16	0.568	30.09	54236	02
17	24.59	35.14	2349866	03

TOTAL 100. 9556017



1 Chromatogramme N° 4 01.01.88 79:15:40

FILE 1. METHOD 0. RUN 14 INDEX 14

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.031	0.39	5368	02
2	2.131	0.53	374100	02
3	9.231	0.89	1620618	08
4	0.006	2.05	1064	05
5	0.012	3.92	2137	01
6	0.136	14.21	23874	02
7	1.361	16.23	238906	02
8	1.343	18.34	235707	02
9	0.541	20.29	94887	02
10	1.118	21.41	196221	02
11	5.087	22.5	892993	02
12	2.6	23.27	456516	02
13	2.077	23.62	364694	02
14	7.225	25.16	1268301	02
15	13.405	25.7	2353295	02
16	12.683	26.53	2226588	02
17	16.037	27.43	2815393	02
18	2.17	28.17	380956	02
19	1.859	28.74	326329	02
20	1.625	29.54	285348	02
21	2.277	29.93	399711	02
22	0.711	31.14	124741	02
23	3.052	32.84	535853	02
24	13.282	35.14	2331712	03
TOTAL	100.		17555312	

III-8: CONCLUSION GENERALES :

Notre travail a consisté dans un premier temps à terminer celui qui'avait commencé Melle BOUAICHA (20) qui avait déterminé le temps optimum d'une extraction au solvant volatil sur le bois de cèdre (2 h 30 minutes).

Nous avons donc optimisé les temps de lavage qui sont 30 minutes pour le premier lavage et 15 minutes pour le second, la durée de l'opération d'extraction est de 5 heures 45 minutes avec les temps d'égouttage, de chargement et de récupération du solvant.

Dans un deuxième temps, on s'est intéressé à la purification et au fractionnement de différents extraits.

La purification est tentée avec une co-distillation à la vapeur d'eau et par un glaçage, beaucoup de choses restent à faire dans ce domaine.

Une séparation en trois fractions est effectuée sur un extrait alcoolique. Cette séparation a conduit à une fraction acide, une fraction phénolique et une fraction neutre. Hors de cette séparation, nous avons isolée une quatrième (4ème) fraction solide qui contient les cires qui représentent (12,60 %).

.../...

Un fractionnement de la fraction neutre a été effectué sur une colonne d'alumine neutre dans le but d'isoler le cédrool.

Nous n'avons pu atteindre ce but. Nous pensons que cela peut faire l'objet d'un nouveau projet de fin d'études, pour déterminer les conditions opératoires nécessaires (choix des différents éluants et de leur mélange, choix de la phase adsorbante).

----- o o -----

- 1°) J.TOTH : " Le cédre ". Bull. de la vulgarisation forestière-1971-
N° 1/4, Institut pour le développement forestier.
- 2°) ANONYME : "Présentation de la forêt Algérienne" R.A.D.P.
SEFOR -1979- .
- 3°) P. BOUDY : "Economie forestière nord-africaine, monographie et
traitement des essences forestières".
Ed LAROSE, Tome 2 -1950-.
- 4°) J.P.DURVELLE : "Fabrication des essences et des plantes à parfum"
J.FRITSCH éditeur, PARIS-1893-.
- 5°) Y.R.NAVES : "Technologie et chimie des parfums naturels"
Ed.Masson et Cie, Paris -1974-.
- 6°) Y.R.NAVES : "Qu'est-ce-qu'une huile essentielle", Ind.Chim.
BELGIQUE(1); -1964-.
- 7°) Y.R.NAVES : "Au sujet des huiles essentielles nouvelles et
commerciales".
Riv.Ital.E.P.P.O.S. 57(10), -1975- .
- 8°) Revue "Pour la science", Ed.Française de scientifiques améri-
caines N° 115, -1987- .
- 9°) H.TATU : "L'industrie moderne des parfums", PARIS J.B.BAILLIERE et
Fils, -1932-.
- 10°) E.CHARABOT : "Industrie des parfums naturels-les principes
odorants" PARIS, Gaston, Doin; (388p) .
- 11°) E.GILDEMEISTER : "Les huiles essentielles". PARIS, Libraire
J.B.BAILLIERE & FILS-1914-, Tome II .
- 12°) WINNACKER.K. "chimie organique" 3^e PARTIE Tome VII.
Ed.Eyrolles, Paris -V^e -1968-.
- 13°) J.GARNERO : "Quelques problèmes rencontrés au cours de l'obten-
tion du contrôle et de l'étude de la composition
d'une huile essentielle".
Riv.Ital. E.P.P.O.S. 1-2, -1976- .
- 14°) J.A.WENNINGER, R.L.YATES and M.DOLINSKY, : "Sesquiterpène hydro-
carbons of commercial copaiba balsam and american
cedarwood oil, CA 68, 6096m, 1968.
- 15°) Dr BRIAN, M.LAWRENCE, R.J.REYNOLDS, Perfumer & Flavorist, Vol.11,
n° 3, 49, Juin/ Juillet -1986- .

- 16°) J. GARNERO : " L'évolution des méthodes et des techniques d'analyse dans l'étude de la composition chimique des huiles essentielles ".
Riv. Ital.E.P.P.O.S. 60, 328;359, -1978-.
- 17°) E. LEDERER : " Chromatographie en chimie organique et biologique Ed.MASSON & CIE, PARIS -1959-.
- 18°) P. TEISSEIRE, -1964-" Recherches " (14), 96.
- 19°) L. EMBERGER (L)" Contribution à la connaissance des cèdres et en particulier du dèdora et du cèdre de l'Atlas "
Riv. de botanique appliquée et d'agriculture coloniale. Vol, 18, 77-92, -1938-.
- 20°) N. BOUAICHA: -1987-.
" Extraction des essences par solvants volatils du cèdre de l'Atlas "
Projet de fin d'étude. (ENPA)
- 21°) G. DJEGHERI: -1979-.
" Contribution à l'étude des huiles essentielles du Géranium et Cyprès d'Algérie "
Projet de fin d'étude. (INA)
- 22°) L. PIOVETTI: -1975-.
" Contribution à l'étude chimiotaxionomique de Cupressus du Preziana A. CAMUS:
Isolement et Identification de quelques substances terpéniques " .
Thèse de doctorat troisième cycle, à l'université d'ORLEANS.
- 23°) A. BENCHABANE: -1979-.
" Contribution à l'étude chimiotaxionomique de Cupressus dupreziana A. CAMUS:
Isolement et Identification des composés acides et terpéniques du bois ".
Thèse de MAGISTER (INA).
- 24°) G. DIOURTE: : -1986-.
" Extraction de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas par entraînement à la vapeur d'eau
Projet de fin d'étude. (ENPA)

