

6/95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
L'EXTRACTION DE L'HUILE
ESSENTIELLE DE ROSMARINUS
OFFICINALIS . L**

Proposé et dirige par :

Melle C. BOUTEKEDJIRET

Présenté par :

BENSALAH El-Hassen
RAHIM Rachid

PROMOTION
JUILLET 1995

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
L'EXTRACTION DE L'HUILE
ESSENTIELLE DE ROSMARINUS
OFFICINALIS . L**

Propose et dirige par :

Melle C. BOUTEKEDJIRET

Présenté par :

BENSALAH El-Hassen
RAHIM Rachid

PROMOTION
JUILLET 1995

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

SUJET : Contribution à l'étude de l'extraction de l'huile
essentielle de Rosmarinus Officinalis.L

RESUME : Ce travail porte sur l'étude de l'extraction par
entraînement à la vapeur d'eau de l'huile
essentielle de Rosmarinus Officinalis.L en
déterminant les paramètres influencant le rendement
en huile essentielle afin d'approcher les conditions
optimales de l'extraction. De plus l'étude de la
cinétique d'extraction a été entreprise.

الموضوع مساهمة في دراسة استخلاص الزيت اللسلي لنبته

اللاكليل العادي

الخلاصة بعد هذا العمل مساهمة في دراسة الاستخلاص

بواسطة الجرببخار الماء للزيت اللسلي لنبته

اللاكليل العادي عن طريق تحديد العوامل المؤثرة على

مردود الزيت اللسلي للاكليل العادي بغية الحصول

على الشروط المثلى لعملية الاستخلاص إضافة الى

الدراسة الحركية لهذه العملية

SUBJECT : Contribution in the study of steam distillation of the Rosmarinus Officinalis .L essential oil.

Abstract : this work consiste in the study of the steam distillation of essential oil of Rosmarinus Officinalis.L by détermination of paramètres with influence the yield of the Rosmarinus Officinalis.L essential oil and kenitic lows of this operation.

DEVANT LE JURY

Président : M^{me} S.CHARCHARI Docteur d'Etat

Examineurs : M^r E.H BENYOUSSEF Maire Assistant
M^r F.AIOUACHE Maire Assistant

Promoteur : M^{lle} C.BOUTEKDJIRET Maire Assistante

REMERCIEMENTS

Que Melle C. BOUTEKEDJIRET, Maitre assistante à l'ENP notre promotrice trouve ici l'expression de nos éminentes considérations pour les conseils qu'elle a bien voulu nous prodiguer tout au long de ce travail.

Notre gratitude va aux membres du Jury qui nous font l'honneur de juger ce modeste travail.

Nos remerciement vont également:

A Monsieur DJABALI DJAAFER chercheur à l'ENP qui nous a orientés dans le choix du sujet.

A Monsieur HAMZA NACERI ancien élève de l'Ecole de Chimie Université d'Alger pour l'assistance, les conseils et le réconfort moral qu'il nous a donné tout au long de notre travail.

A Melle BENHASSIR ingénieur au Departement de botanique de l'INA.

DEDICACE

A ma mère et à mon père
A la mémoire de mon Grand-père Ommar et ma
Grand-mère Keltoum
A mon Grand-père Ali et ma Grand-mère El-Arrem
A mes frères et soeurs
A mes oncles et tentes
A Taki-Eddine, Omar-youcef, Hadia, Amine, Soumia et Amira
A mes amis
A vous El-Hassen et Mustapha
A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail

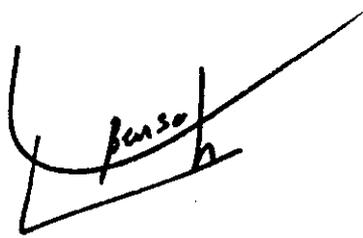
R. RAHIM



DEDICACE

A ma mère et à mon père
A mes frères et soeurs
A mon oncle
A mes amis
A tous ceux qui me sont chers
Je dédie ce travail

E.BENSALAH

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'E. Bensalah', written over a large, stylized checkmark or flourish.

LISTE DES ABREVIATIONS

- C.P.G : chromatographie en phase gazeuse
- E : Volatilité de l'huile essentielle en g/hm^2
- F.I.D : Detecteur à ionisation de flamme
- HE : Huile essentielle
- H : Taux d'humidité (%)
- M : Masse de matière végétale (g)
- Qv : Débit de vapeur (ml/min)
- R_{HE} : Rendement en huile essentielle
- R.OFFICINALIS.L : Rosmarinus officinalis Linné
- S : Hydrosolubilité de l'huile essentielle en mg/100ml d'eau

Sommaire

INTRODUCTION

I- MATIERE VEGETALE

- \- Rappel botanique.....1
- \- Utilisation.....3
- \- Matière végétale utilisée.....3

II- TRAVAUX ANTERIEURS.....5

III- ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE ROSMARINUS OFFICINALIS.L

- III-1- Identification des constituants de l'huile.....8
 essentielle
- III-1-1- Protocole expérimental.....8
- III-1-2- résultats et discussion.....9
- III-2- Propriétés physico-chimiques de l'huile
 essentielle.....13
- III-2-1- Détermination des constantes physico-
 chimique.....13
- III-2-2- Influence de la température sur
 l'hydrosolubilité et l'évaporation de
 l'huile essentielle de R.Officinalis.L....14
- III-2-2-1- Température du distillat.....14
- III-2-2-2- La solubilité de l'huile essentielle
 dans l'eau en fonction de la température..14
- III-2-2-3- L'évaporation de l'huile essentielle en
 fonction de la température.....16
- III-2-2-4- Détermination de l'influence de la
 température sur l'hydrosolubilité et
 l'évaporation de l'huile essentielle.....17
- III-2-2-4-1- Détermination de la variation de
 l'hydrosolubilité l'huile
 essentielle dans l'eau en fonction
 de la température.....17

| | |
|---|----|
| III-2-1-2- Détermination de la variation de l'évaporation de l'huile essentielle en fonction de la température..... | 17 |
|---|----|

IV- EXTRACTION

| | |
|--|----|
| IV-1- RAPPEL THEORIQUE..... | 23 |
| IV-1-1- Généralités sur les huiles essentielles..... | 23 |
| IV-1-2- Localisation des sites producteurs d'huile essentielle..... | 25 |
| IV-1-3- Procédés d'extraction..... | 29 |
| IV-1-3-1- Distillation a la vapeur d'eau..... | 29 |
| IV-1-3-2- L'hydrodistillation..... | 29 |
| IV-1-3-3- L'entraînement a la vapeur d'eau | 30 |
| IV-1-3-4- La distillation mixte | 32 |
| IV-1-4- Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction par entraînement a la vapeur d'eau.... | 33 |
| IV-1-4-1- La durée d'extraction..... | 33 |
| IV-1-4-2- Rendement en huile essentielle..... | 33 |
| IV-1-4-3- La vitesse de distillation..... | 34 |
| IV-1-4-4- La quantité de vapeur..... | 34 |
| IV-1-4-5- Les courbes de distillation..... | 34 |
| IV-1-4-5-1- Courbes de distillation totales..... | 34 |
| IV-1-4-5-2- Les histogrammes..... | 35 |
| IV-1-5- Optimisation..... | 37 |
| IV-1-5-1- Méthode classique..... | 37 |
| IV-1-5-2- planification des expériences..... | 38 |
| IV-1-5-3- Effets principaux et interaction de deux paramètres..... | 40 |
| V- PARTIE EXPERIMENTALE..... | 40 |
| V-1- Appareillage..... | 41 |
| V-2- Protocole expérimental..... | 43 |

| | |
|---|----|
| V-3- Recherche des conditions optimales de l'extraction de l'huile essentielle..... | 44 |
| V-3-1- Méthode classique..... | 44 |
| V-3-1-1- Influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle..... | 44 |
| V-3-1-2- Influence du débit de vapeur sur le rendement en huile essentielle..... | 45 |
| V-3-1-3- Influence de la répartition sur le rendement en huile essentielle..... | 46 |
| V-3-1-4- Influence de la température du distillat sur le rendement en huile essentielle..... | 47 |
| V-3-2- Planification des expériences | 48 |
| V-4- Etude cinétique de l'extraction de l'huile essentielle de Rosmarinus Offi cinalis.L..... | 56 |
| VI- MODELISATION | 64 |
| CONCLUSION..... | 72 |
| BIBLIOGRAPHIE | |
| ANNEXES | |

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Depuis l'antiquité , les parfums et les arômes furent les premiers de reconnaissance qui marquèrent le vie des hommes.

Ils sont présents à chaque instant et de leur qualité depend bon nombre de plaisirs ou de désagréments du quotidien.

La conséquence de cette omniprésence est la génération d'une activité économique considérable à l'échelle mondiale. Centrée sur la production d'arômes artificiels et naturels.

La technique d'extraction de ces derniers n'a guère évolué depuis les premiers ages puisqu'elle procède toujours par entraînement à la vapeur d'eau de plantes ou organes de plantes aromatiques.

Parmi les plantes ornementales et condimentaires spontanées, notre attention s'est portée sur le **ROSMARINUS OFFICINALIS**. L qui est sans doute l'une des plantes les plus populaires en Algérie et qui se trouve réponde sur les maquis, garrigues, non loin d'Alger jusqu'à sahar. pris le Rosmarin, dans le domaine médicinal, pharmaceutique et dans l'industrie des parfums, nous en avons entrepris l'étude dans le but d'extraire son HE par entraînement à la vapeur d'eau.

L'étude menée dans ce contexte, et détaillée dans les lignes suivant, commence par une brève présentation de la matière végétale, qui est suivie par l'étude analytique de l'huile essentielle récupérée par entraînement à la vapeur d'eau.

La partie suivante de ce travail est consacré à la détermination des paramètres influencants le rendement en huile essentielle et à l'étude cinétique de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de **Rosmarinus Officinalis.L.**

En fin nous avons essayés de corréler nos résultats expérimentaux par des équations mathématiques.

Matière végétale

-/- Rappels botaniques :

Commun à l'état sauvage, le **Romarin** est sans doute l'une des plantes les plus populaires en Algérie.

Plante aromatique, médicinale et condimentaire, spontanée dans toute la région méditerranéenne, elle est répandue sur la plupart des maquis et des garrigues.

C'est un ornement des collines et coteaux ou des montagnes basses (500 à 1000 m d'altitude) surtout calcaires, argileuses ou argileuses-limoneuses. [1-4]

Il supporte les climats extrêmes et résiste au gel ainsi qu'à la sécheresse, ce qui fait qu'il est répandu jusqu'au sahara. [2,4,5]

Rosmarinus signifiant " Rosée de la mer" pourrait s'appliquer au parfums de la plante, à la couleur de sa fleur ou même à sa prédilection pour le littoral. **Officinalis** rappelle les propriétés médicinales de la plante. [2]

Du point de vue botanique, **Rosmarinus** appartient à la deuxième série de la famille des labiées qui en compte six. Cette famille est très importante dans la flore de l'Algérie.

Rosmarinus comporte trois grandes espèces :

-1- **Rosmarinus Officinalis**. Linné : c'est l'espèce la plus commune de **Romarin**. Elle se trouve dans tous les pays méditerranéens notamment en Algérie.

-2- *Rosmarinus Eriocalyx* : cette espèce se trouve au Sud-Est de la Péninsule Ibérique dans la région d'Almería, en Algérie et au Maroc. Il est aussi appelé *Rosmarinus Officinalis* variété *Tournefortii* de Noé ou *Romarin* de *Tournefort*. [6-10]

-3- *Rosmarinus Toumentosus* est une espèce de *Romarin* endémique du Sud de l'Espagne inexistante dans les autres pays méditerranéens. [11,8]

Rosmarinus Officinalis. Linné est un arbrisseau très ramifié et feuillé, pouvant atteindre 2 m de hauteur. Les feuilles aromatiques persistantes, étroites mesurent jusqu'à 3 cm de long. Elles sont gaufrées et verdâtres au dessus, blanchâtre-tomentueuses en-dessous, à bords enroulés. Ces fleurs longues de 1 à 3 cm pédicellées, disposées en épis courts.

Elles présentent un calice en cloche, bilabié à corolle tubuleuse de 2 cm de long de couleur blanchâtre ou bleu variable. [1,10]

Du point de vue Histologique, *Rosmarinus Officinalis*. L est caractérisé par des poils pluricellulaires irrégulièrement ramifiés abondants à la face inférieure et quelques rares poils unicellulaires courts à la face supérieure. Les Poils sécréteurs sont de deux sortes : les uns petits à tête unicellulaire, les autres gros, dont la tête comprend 4 à 8 cellules. [12]

D'odeur aromatique camphrée prononcée, sur les feuilles et s'affaiblissant par la dessiccation, sa saveur est légèrement

aromatique et amère. [12]

-/- Utilisation :

Depuis très longtemps le **Romarin** est utilisé à des fins très diverses.

En cuisine, il est utilisé comme aromate, sa forte teneur en bornéol lui confère de puissantes propriétés antiseptiques qui font de lui un bactéricide de choix en conserverie. Butiné par les abeilles, il donne au miel sa saveur agréable et forte.[13]

L'huile essentielle de **Rosmarinus officinalis.L** entre dans la composition de nombreux produits pharmaceutiques, vins, baumes aromatiques et cosmétiques.Elle est utilisée comme dénaturant de l'alcool destinée à la parfumerie. [14,7,5]

Rosmarinus Officinalis.L est également employé dans de nombreuses préparations médicinales.Il possède une action très nette sur la sécrétion biliaire.Il augmente l'action du coeur et provoque la transpiration et la sueur, excitent l'appétit et ranime les fonctions de l'estomac.On lui reconnaît d'être l'une des meilleures plantes stimulantes et antispasmodiques de notre flore.En contre partie, il est proscrit dans les maladies inflammatoires et son abus entraîne l'hypertension artérielle

-/- Matière végétale utilisée :

Nos travaux ont porté sur des lots de plantes cueillis aux

mois de Janvier, Avril et Mai 1995 dans la région de Bibans dans
la Wilaya de Bordj-bou-Arrerij à 200 Km à l'Est d'Alger.

Travaux anterieurs

Le **Romarin**, plante aromatique répandue dans tout les pays méditerranéens est utilisé à des fins très diverses. Cependant les travaux menés jusqu'à présent sur le **Rosmarinus officinalis**. Linn concernent la composition de son huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau [13].

Ainsi en 1860 **GUENTHER** [13] signale dans son ouvrage que le premier composé identifié par **LALLEMAND** fut le camphre, plus tard de **MONTGOLFIER** montrera qu'il s'agit d'un mélange de deux isomères d et l.

En 1879 **L. BRUYLANTS** note la présence du bornéol sous sa forme libre et d'acétate de bornyle, dix ans après **HALLER** confirme la présence du bornéol, en 1897 **WEBER** caractérise le cinéol, **GILDEMEISTER** et **STEPHAN** trouvent les α -pinènes d et l et du camphre.

En 1961 **JASPERSEN-SCUIB** confirment, par chromatographie sur couche mince, la présence du bornéol, cinéole, limonène, acétate de bornyle et pinène.

Il semble que la Chromatographie en phase gazeuse fût utilisée pour la première fois dans le cas du **Romarin** en 1962 par **EL DEEB** et son équipe en donnant la confirmation de la présence du camphre, de l' α -pinène, du 1,8-cinéole et de l'acétate de bornyle en précisant leurs concentrations.

La plus importante contribution à l'étude du **Romarin** est apportée par **SCHWENKER** et **KLOEHN** en 1963 en utilisant la

chromatographie gaz-liquide et la spectrométrie infrarouge et parviennent à séparer et à identifier :

α -pinène, β -pinène, camphène, myrcène, Limonène, 1,8-cinéole, p-cymène, linalol, β -caryophyllène, camphre, acétate de bornyle, terpinène-4-ol, humulène, bornéol, α -terpinéol, et une cétone dont ils n'arrivent pas à déterminer la structure .

L'utilisation d'une nouvelle technique d'injection en 1966 par **BAERHEIM SVENDSEN** et **KARLSE** , qui consiste à placer la plante en très faible quantité (2 mg) dans la colonne d'un chromatographe [16] a permis d'obtenir:

santène, α -pinène, β -pinène, α -thujène, fenchène, camphène, 3- Δ carène, sabinène, α -phellandrène, α -terpinène, myrcène, limonène, β -phellandrène, γ -terpinène, trans-ocimène et cineole-1,8 .[10]

Lors des travaux effectués en 1972, **MALDONADO** et **CABOTORRES** [13] retrouvent par Chromatographie en phase gazeuse la plupart des corps déjà mentionnés.

RASMUSSEN et **COLL** [18] isolent le camphre, l'acétate de bornyle, l' α -terpinéol, le γ -terpinéol, le terpinène-4-ol, le bornéol et la verbénone, ainsi que des hydrocarbures monoterpéniques à partir des feuilles fraîches de **Rosmarinus.Officinalis.L.**

En 1984, **VERPNAL** et **COLL** [19,10] isolent et identifient les acides-phenols de **Rosmarinus.Officinalis.L** par chromatographie en phase liquide HPLC.

Etude analytique

En 1937 STEINMETZ et COLL [20] constatent l'influence de certains constituants (camphre et 1,8-cinéole) de l'huile essentielle de *Rosmarinus-Officinalis.L* sur le cortex cérébral des rats in vitro.

ROSUA et GARCIA-GRANADOS [21] font une étude comparative des huiles essentielles de *R.Ericadalyx*, *R.Officinalis* et *R.Tomentosus*.

Ces dernière année FLABINI et CIONI [22] étudièrent la variabilité de la composition de l'huile essentielle de *R.Officinalis.L* en fonction de la période de cueillette et de la coloration des fleurs tandis que d'autres auteurs s'intéressent aux propriétés anti-oxydantes naturelles de la concrète de *R.Officinalis.L* ainsi qu'aux extraits au CO₂ super-critique.[23]

En Algérie, cette plante a fait l'objet d'un sujet de magistère à l'École National Polytechnique[10].

Notre travail consiste à étudier l'extraction à l'échelle semi-pilote, la composition et les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de *Rosmarinus Officinalis.L*, espèce très répandue en Algérie.

III- ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE ROSMARINUS OFFICINALIS.LINN :

III-1- Identification de l'huile essentielle de Rosmarinus Officinalis.L :

III-1-1- Protocole expérimental :

L'analyse et L'identification de l'huile essentielle de Rosmarinus Officinalis.L obtenue par entraînement à la vapeur d'eau ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse (C P G). Les échantillons d'huiles analysés ont été extraits d'un lot de plante cueilli au mois de janvier 1995 (plante fleurie).

L'appareil utilisé pour l'analyse est un chromatographe (HP) Hewlett packard Vondale U.S.A, muni d'un détecteur F.I.D et d'un Intégrateur HP modèle 3390A Hewlett Packard Vondale U.S.A.

Les conditions opératoires d'analyse de l'huile essentielle sont :

- Colonne capillaire :

- phase stationnaire CP sil 5CB = Ov 101
- L = 25 m .
- ϕ_{ext} = 0.35 mm .
- ϕ_{int} = 0.22 mm .
- Epaisseur du film = 0.11 μ m .
- Gaz vecteur : H₂ à Débit = 0.26 ml/min .

- Température :

colonne 60°C (8mm); 60°C-200°C à 4°/min,
200°C (30 min)

- Injecteur 200°C .

Détecteur 250°C .

- Quantité injectée : 0.5 µl

Résultats et discussions :

Le chromatogramme de l'huile essentielle est donné à la figure (1).

L'analyse de ce chromatogramme et l'identification des divers constituants de l'huile essentielle sont réalisés en se référant à des résultats chromatographiques obtenus lors d'une précédente étude.[10]

Ainsi 11 constituants représentent plus de 90 % de l'huile essentielle ont pu être identifiés.

L'ensemble des résultats obtenus sont données dans le tableau suivant :

caryophyllène (2.9 %).

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour le *Rosmarinus Officinalis*.L de Tunisie et du Maroc [25].

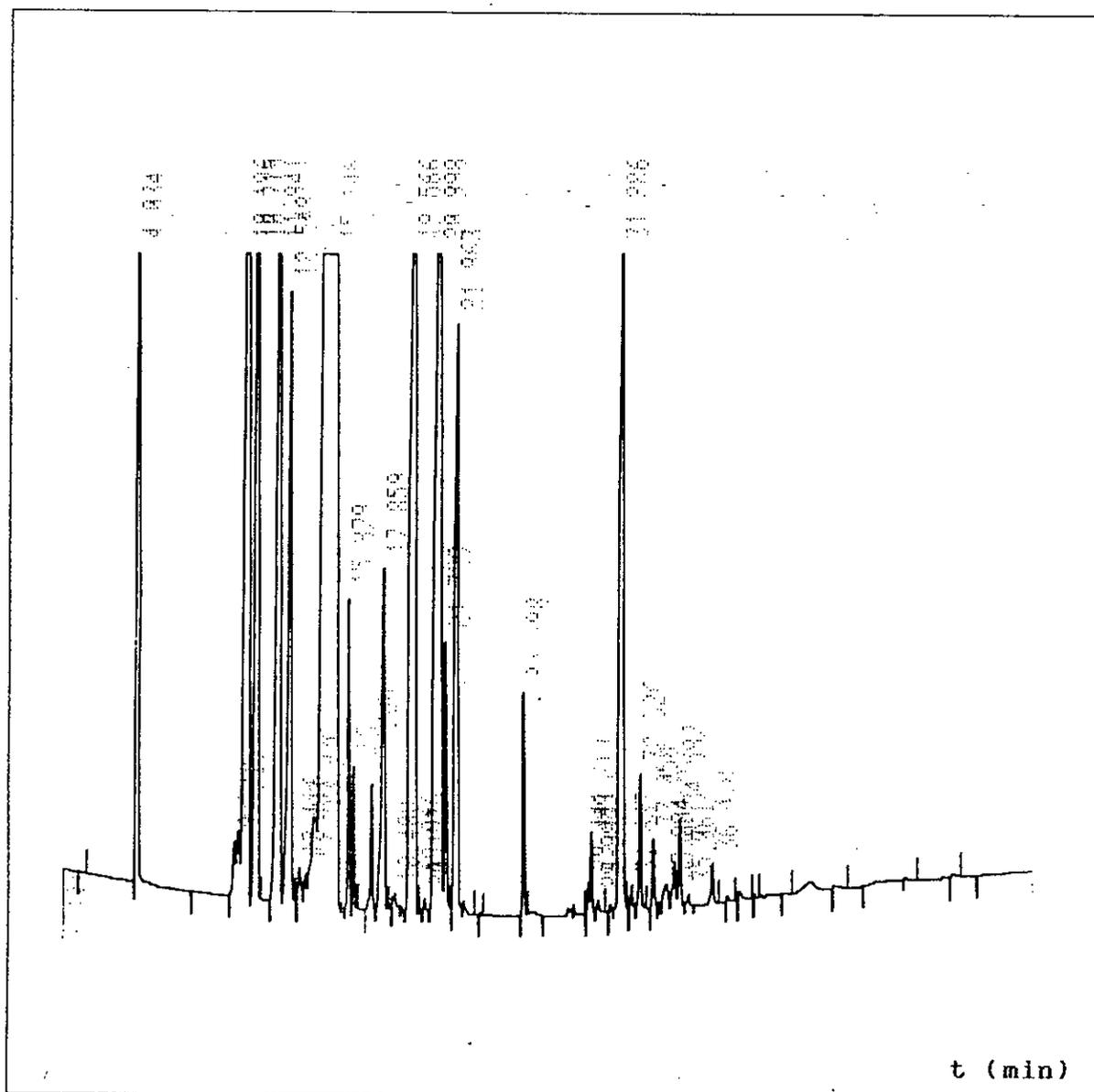
TABEAU 1: composés identifiés dans l'huile essentielle de *Romarinus Officinalis*.Linn

| Composé | temps de rétention (min) | teneur relatives (%) |
|------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| α -pinène | 10.196 | 10.4 |
| camphène | 10.715 | 5.6 |
| β -pinène | 11.941 | 5.5 |
| myrcène | 12.549 | 1.9 |
| p-cymène | 13.936 | 0.5 |
| 1,8-cinéole | 15.146 | 53.5 |
| linalol | 17.859 | 1.2 |
| camphre | 19.566 | 5.5 |
| bornéol | 20.998 | 5.8 |
| α -terpineol | 21.963 | 1.9 |
| β -caryophyllène | 31.286 | 2.9 |
| Total | | 94.7 % |

Ces résultats montrent que sur le plan quantitatif le constituant majoritaire est le 1,8-cinéole (53,5 %). Sur le plan qualitatif nous remarquons la prédominance des hydrocarbures terpéniques, et particulièrement les monoterpènes oxygénés.

Les principaux constituants sont :

le α -pinène (10.4 %), le bornéol (5.8 %), le camphène (5.6 %) le camphre (5.5 %), le bêta-pinène (5.5 %) et le bêta-



III-2- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE DE ROSMARINUS OFFICINALIS.L :

III-2-1- Determination des constantes physico-chimique :

L'huile essentielle a été caractérisée par ses constantes physico-chimiques dans le but d'effectuer une étude comparative, visant à prouver sa conformité.

Ces différentes constantes ont été déterminées par les méthodes normalisées

- RESULTATS ET DISCUSSION :

Les résultats, rapportés dans le tableau (2), montrent que, pour chacune des caractéristiques considérés, les valeurs mesurées pour notre huile se rapprochent des valeurs de la littérature.

TABLEAU 2: Caractéristiques physico-chimique de l'huile essentielle du R. Officinalis.L

| Constantes physiques | Valeurs de références | | | | Valeurs mesurées |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | France [30] | Tunisie et Maroc [30] | Portugal [30] | Espagne [30] | |
| Densité d_{20}^{20} | 0.895 | 0.908 | 0.860 | 0.895 | 0.8983 |
| Indices de réfraction n_D^{20} | 1.4670 | 1.4670 | 1.4660 | 1.4670 | 1.4695 |
| Indice d'acide Ia | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.53 |

III 2 2- Influence de la température sur l'hydrosolubilité et l'évaporation de l'huile essentielle de R.Officinalis.L :

III-2 2-1- La température du distillat :

La récupération complète de l'huile essentielle des eaux de condensation dépend de la température du distillat recueilli à la sortie du condenseur .

En augmentant la température du distillat, la densité de l'huile essentielle diminue plus rapidement que celle de l'eau et par conséquent la séparation est nettement meilleure, cependant la variation de la température du distillat est liée à la solubilité et l'évaporation des huiles essentielles dont il faut tenir compte pour le choix d'une température convenable [24].

III 2-2-2- La solubilité des huiles essentielles dans l'eau en fonction de la température:

Les huiles essentielles ne sont pas miscibles à l'eau et ne s'y dissolvent qu'en très faible proportion; cependant malgré cette faible solubilité, elles communiquent à l'eau, après un contact plus ou moins prolongé; leurs odeurs plus ou moins intenses.

Ainsi, il a été remarqué que les eaux de distillation des huiles essentielles tiennent en dissolution une partie de leurs constituants dont l'importance dépend qualitativement et quantitativement de la conduite de la distillation, de la décoloration et plus particulièrement de la température du

distillat [25 26].

la solubilité de l'huile essentielle dans l'eau est de deux types :

colloïdale et moléculaire.

Dans certains cas elle passe par un maximum (rose, patchouli) ou par un minimum (menthe).[27]

Dans d'autres cas elle augmente continuellement (basilic), ou bien reste constante dans un intervalle de température assez large.[27]

Le minimum de solubilité est dû au fait que l'augmentation de la température provoque la diminution de la solubilité colloïdale jusqu'au moment où s'établit un équilibre entre la destruction des miscelles colloïdales et la solubilité moléculaire. Celle-ci qui augmente avec l'élévation de la température et prédomine à des températures élevées.

La quantité de l'huile essentielle solubilisée ou émulsifiée dans les eaux de distillation, appelée huile secondaire, varie au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau; elle est maximale au début du processus.

La détermination expérimentale de la solubilité d'une huile essentielle consiste à mesurer sa concentration dans l'eau après un contact assez long entre les deux phases et à une température constante. Elle est exprimée en milligrammes d'huile dans 100 millilitres d'eau (mg/100ml).

III-2-2-3- L'évaporation des huiles essentielles en fonction de la température :

L'évaporation E des huiles essentielles augmente avec la température et dépend de la durée de son action, de la surface d'évaporation et enfin de la composition chimique de ces huiles.

L'évaporation est maximale pendant les premières heures de l'action de la température. Les composés évaporés sont surtout les hydrocarbures et leurs dérivés volatils.[28]

les pertes dues à l'évaporation sont négligeables (1 à 2%) par rapport à celles dues à la solubilité.[29]

Elle est généralement exprimée par la masse d'huile, en grammes, évaporée en une heure, par unité de surface ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$).

Selon la valeur de leur évaporation E à 20°C , les huiles essentielles sont réparties en quatre groupes [24] :

- huiles très volatiles : $E > 30 \text{ g}/\text{hm}^2$ (cas de l'huile de fenouil).
- huiles de volatilité moyenne : E allant de 10 à $30 \text{ g}/\text{hm}^2$ (huile de menthe)
- huiles peu volatiles : E variant de 5 à $10 \text{ g}/\text{hm}^2$ (huile de lavande).
- huiles non volatiles : $E < 5 \text{ g}/\text{hm}^2$ (huile de rose).

III-2-2-4- Détermination de l'influence de la température sur l'hydrosolubilité et l'évaporation de l'huile essentielle :

La température affecte la plupart des propriétés physico-chimiques des huiles essentielles.

L'incidence de ce paramètre sur l'hydrosolubilité et l'évaporation de l'huile mérite une attention particulière, lors de la mise en oeuvre de son entraînement à la vapeur d'eau. Ces propriétés interviennent en effet, au cours de la séparation et de la récupération de l'huile des eaux de distillation. Par conséquent, la connaissance de leur évolution en fonction de la température permettra le choix judicieux de l'un des paramètres de ce procédé qui est la température du distillat. Pour justifier cela, des essais préliminaires consistant à déterminer la variation de la solubilité et de l'évaporation de l'huile essentielle en fonction de la température, ont été réalisés à l'échelle laboratoire.

III-2-2-4-1- Détermination de la variation de la solubilité de l'huile essentielle dans l'eau en fonction de la température :

Nous avons procédé à la détermination de l'hydrosolubilité de l'huile essentielle du **Romarin**, en adoptant le protocole expérimental proposé par Gueorguiev [23].

Dans une ampoule à décanter, sont mélangés 1 g d'huile essentielle et 50 ml d'eau distillée. Après l'agitation rigoureuse pendant 2 à 3 minutes, l'ampoule est placée dans un bain thermostaté à une température fixée à (20, 30, 40, 50 °C)

pendant 2 heures.

Pour chacune des ces températures, les essais ont été répétés trois fois.

Après décantation, l'huile essentielle est séparée et l'eau est extraite à l'éther. L'huile solubilisée est récupérée dans un tube à essai et pesée après évaporation de l'éther.

Résultats :

Les valeurs moyennes de l'hydrosolubilité S de 3 essais répétitifs sont données dans le tableau suivant :

Tableau 3: Variation de l'hydrosolubilité S de l'huile essentielle de Rosmarinus Officinalis.L. en fonction de la température

| Température T, (°C) | Hydrosolubilité S, (mg/100ml) |
|----------------------|-------------------------------|
| 20 | 72.8 |
| 30 | 87.7 |
| 40 | 83.9 |
| 50 | 99.4 |

Sur la base de ces résultats, nous avons tracé la courbe représentée sur la figure (8).

La courbe ainsi tracée montre une augmentation de l'hydrosolubilité avec l'élévation de la température jusqu'à 30 °C puis une diminution jusqu'à 40 °C laissant supposer une diminution des pertes en huile solubilisée dans les eaux de distillation maintenues à ces températures.

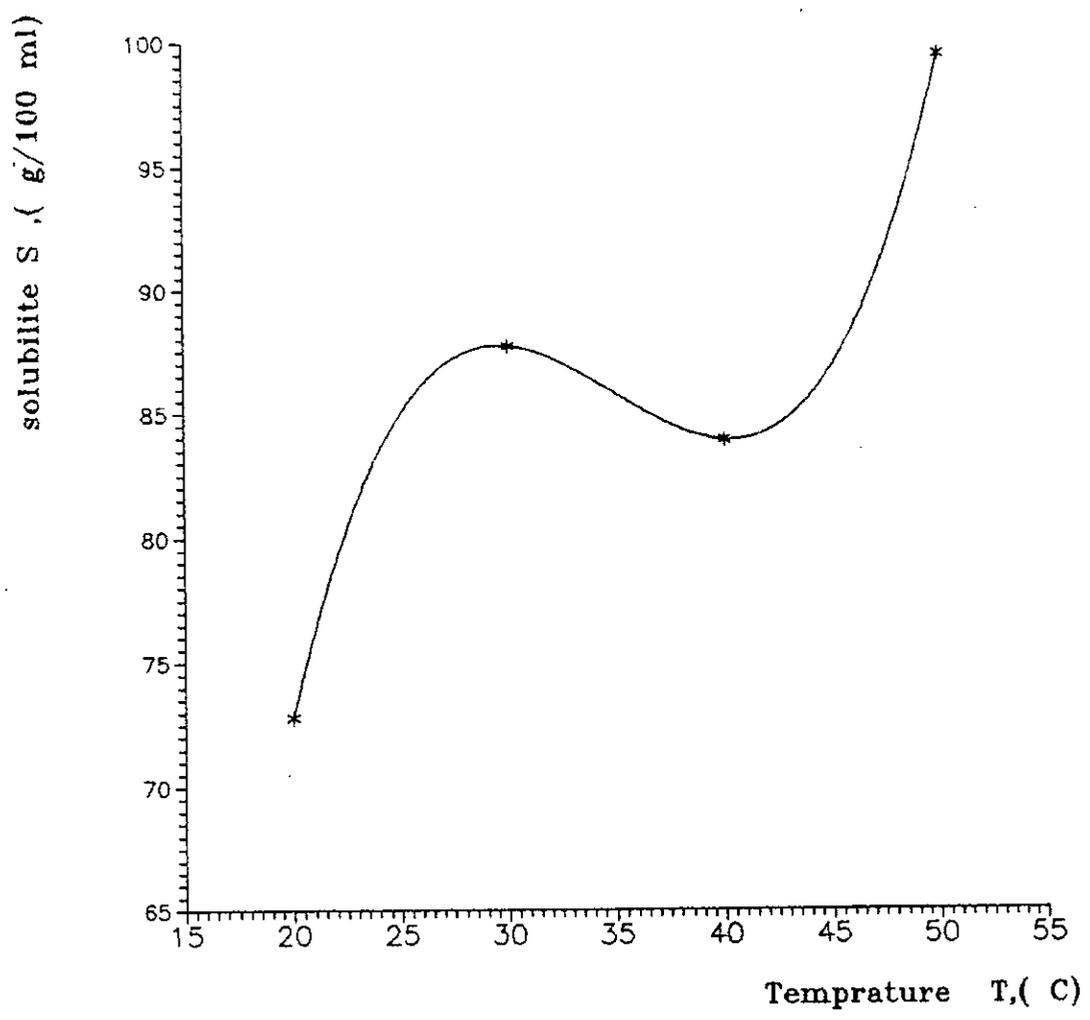


Figure 2: variation de l'hydrosolubilité S de l'huile essentielle du *R. Officinalis*.L

Le traitement mathématique de ces résultats a permis d'établir une équation exprimant la variation de l'hydrosolubilité S en fonction de la température T .

C'est une équation polynomiale du troisième degré en T :

$$S = -0.003 T^3 + 0.348 T^2 - 12.555 T + 207$$

III-2-2-4-2- Détermination de la variation d'évaporation de l'huile essentielle en fonction de la température :

Les essais de détermination de la courbe d'évaporation de l'huile essentielle de **Romarin** ont été réalisés en adoptant le mode opératoire suivant : [31].

0.5 g d'huile essentielle est introduite dans une boîte de PETRI ($\phi = 3.5$ cm et $h = 3$ cm).

La boîte sans le couvercle est placée dans un bain thermostaté à une température fixée à (20,30,40,50 °C) pendant 2 heures.

Après que les deux heures soient écoulées, la boîte de PETRI est pesée et la masse de l'huile évaporée est déterminée. Pour chaque température, trois essais en parallèle sont effectués.

Résultats:

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau 4: Evaporation E de l'huile essentielle du Rosmarinus Officinalis.L en fonction de la température.

| Température T, (°C) | Evaporation E, (g/hm) |
|----------------------|------------------------|
| 20 | 18.71 |
| 30 | 150.26 |
| 40 | 272.35 |
| 50 | 429.00 |

Les résultats du tableau montrent que l'évaporation de l'huile augmente avec l'élévation de la température. La variation de l'évaporation en fonction de la température suit une branche parabolique figure (9).

La valeur observé à 20 °C (18.71 g/m²h) nous permet de classer l'huile essentielle du Rosmarinus Officinalis.L parmi les huiles de volatilité moyenne.

Par ailleurs, l'évaporation E de l'huile essentielle vérifie l'équation mathématique suivante:

$$E = 0.063 T^2 + 9.094 T - 186.37$$

Extraction

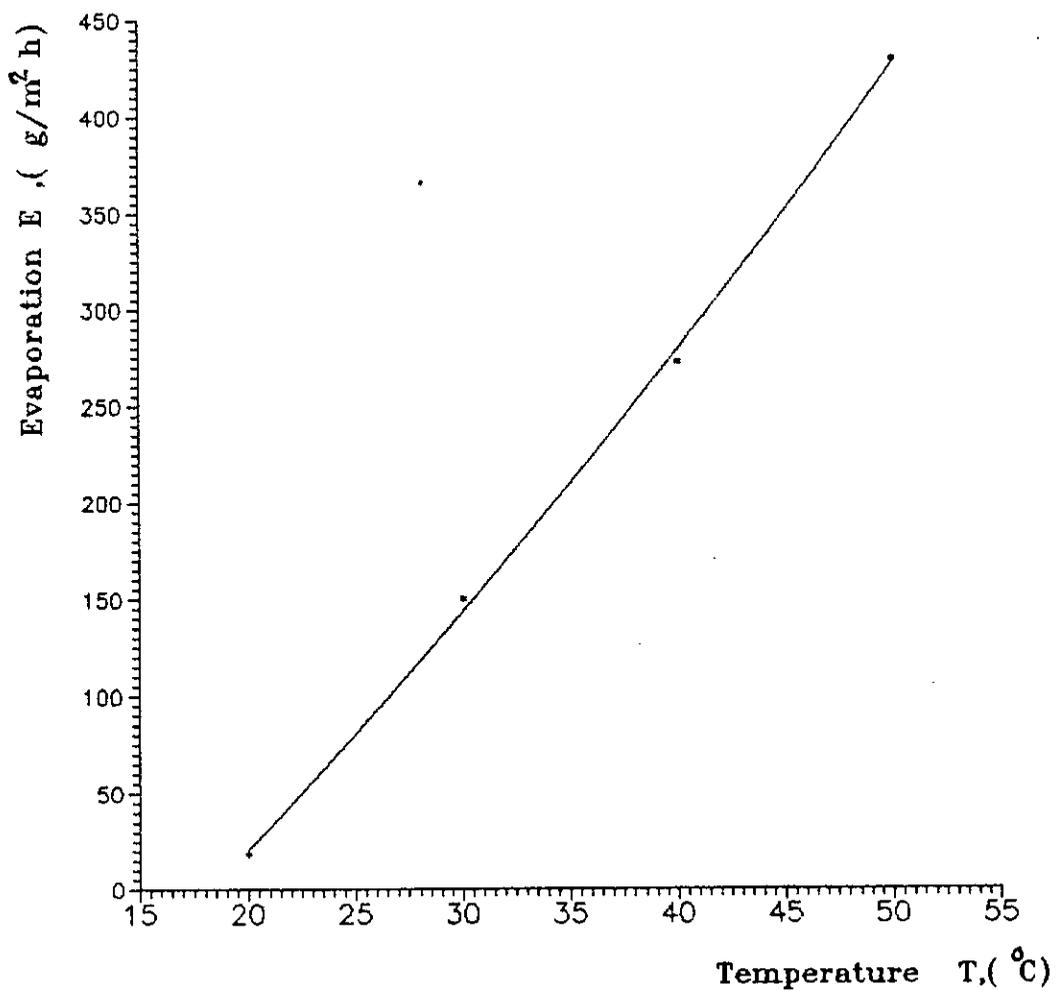


Figure 3: variation de l'évaporation E de l'huile essentielle du *R. Officinalis*.L

IV-1- RAPPEL THEORIQUE :

IV-1-1- Généralités sur les huiles essentielles :

Depuis l'antiquité, les parfums et les arômes furent parmi les premiers signes de reconnaissance qui marquent la vie des hommes.

Les parfums qu'exhalent certaines plantes sont dus à la présence dans les cellules de molécules volatiles que l'on désigne par le terme " essence " ; sécrétion naturelle élaborée par l'organisme végétale. L'huile essentielle est l'extrait naturel obtenu par distillation à la vapeur d'eau, hydrodistillation ou la distillation mixte de ce même organisme végétal. Quand cette distillation est parfaite, la constitution de l'huile essentielle se rapproche sensiblement de celle de l'essence .[31,10]

Le terme "huile" souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances, tandis que le terme "essentiel" se comprenant comme la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalaisons.

Les huiles essentielles sont des substances odorantes, huileuses, volatiles, incolores ou légèrement teintées, inflammables, s'alternant facilement à l'air en s'oxydant.

Elle sont généralement liquides à la température ambiante, leur densité est généralement inférieur à l'unité .[10]

Les huiles essentielles ne sont pas des combinaisons chimiques

définies, mais au contraire des mélanges complexes de substances appartenant aux classes les plus diversés, on trouve des composés terpéniques, aromatiques, des acides organiques, des esters, des aldéhydes, des cétones de faible poids moléculaire ainsi que des coumarines volatiles.[31,32]

Cette composition est très fluctuante, en raison de l'intervention d'un grand nombre de paramètres qu'ils soient d'ordre naturel, d'origine intrinsèque (génétique, localisation, maturité), extrinsèque (sol, climat...) ou d'ordre technologique, c'est à dire liés au mode d'exploitation du matériel végétal.[31]

Les premières techniques d'extraction des végétaux connue étaient les infusions dans l'eau chaude, l'épuisement au moyen des huiles et des graisses puis l'entraînement à la vapeur d'eau, la distillation dans l'eau, et enfin beaucoup plus tard l'extraction par solvants et autre méthodes d'extraction.

A l'heure actuelle, ces huiles essentielles représentent la base de l'industrie des parfums et pharmaceutique et constituent une ressource non négligeable pour bon nombre de pays.

Selon **LAYMAN** [33], le chiffre d'affaire à l'échelle mondiale s'élève à 1 milliard de dollars pour les arômes artificiels, chiffre identique pour les huiles essentielles. Quant aux compositions aromatiques (l'art de mise en oeuvre des matières premières), elles dégagent un chiffre d'affaire annuel de 3.5 milliard de dollars.

L'importance de ce marché est en croissance continue, de l'ordre de 300 millions de dollars par an depuis 1983. [31]

IV-1-2- Localisation des sites producteurs d'huile essentielle :

Dans la plupart des cas, les huiles essentielles se rencontrent dans tous les organes des végétaux : fruits, fleurs, feuilles, tiges, racines.

Elles sont produites dans des cellule isolées, ou dans différents groupes cellulaires tels que poils, poches ou canaux sécréteurs.

La localisation des sites producteurs d'huile essentielle est nécessaire afin d'appréhender les mécanismes mis en jeu lors de son extraction.

- Selon l'histologie du Romarin [12], son huile essentielle semblerait être produite par des poils ~~secre~~teurs uni et pluricellulaire .

- Pour confirmer cela, des observations microscopiques effectuées sur du matériel végétal frais ont été réalisées, en utilisant un microscope photonique modèle Leitz Wetzlar.

Le grossissement des prises de vue est précisé sur chaque figure.

- La figure n°1, représentant la coupe transversale de la tige, met en évidence des poils tecteurs sur tout le contour de la coupe. Le parenchyme cortical est uniforme et ne présente pas de formations irrégulières pouvant constituer des dépôts d'huile.

- les mêmes remarque semblent être valables pour la coupe transversale de la feuille, figure n°2. La seule différence réside dans le fait que les poils tecteurs sont situés à la face interne seulement et sont plus abondants.

- Les figures n° 3 et 4 représentent respectivement des poils bi et pluricellulaires situés à la surface de la coupe transversale de la tige.

- Les résultats de cette étude montrent que les structures sécrétrices du **Romarin** sont exogènes et laissant prévoir une extraction rapide de l'huile essentielle.

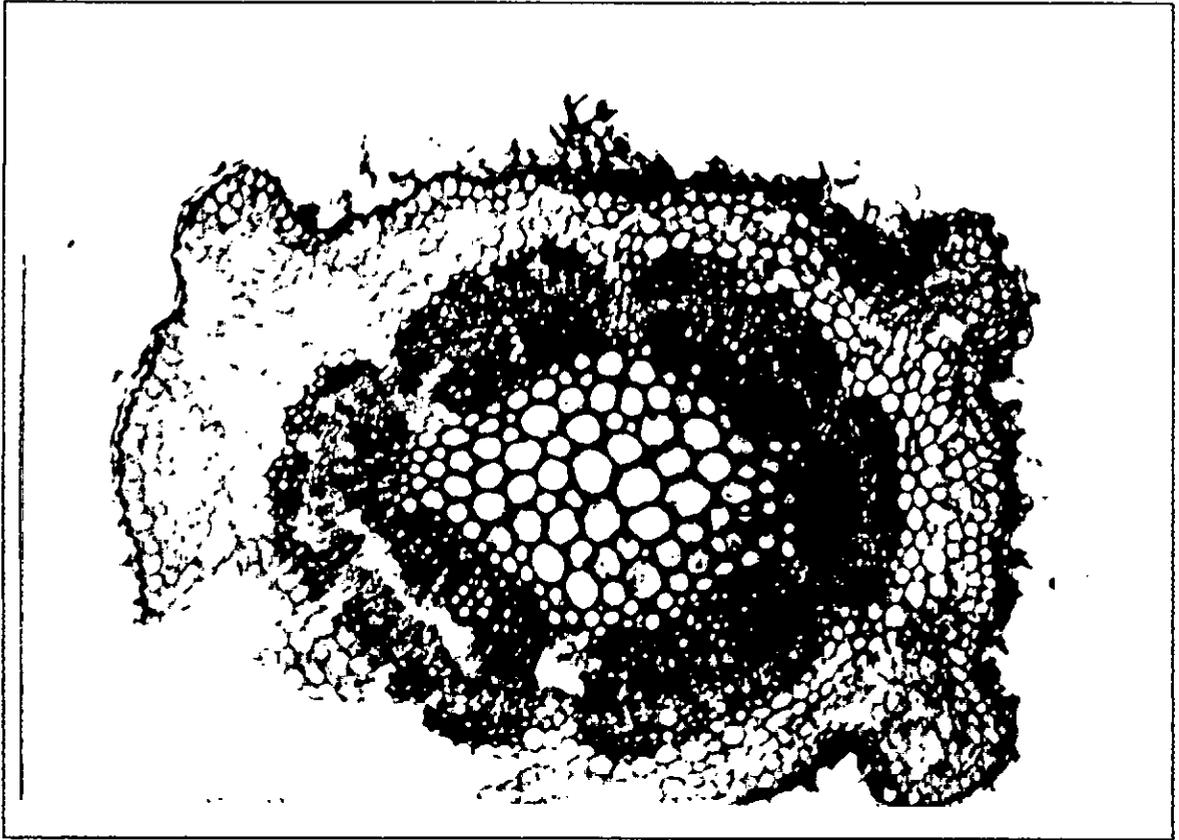


figure 4: Coupe transversale de la tige de *Rosmarinus Officinalis.L* (Gr: 6.3 x)

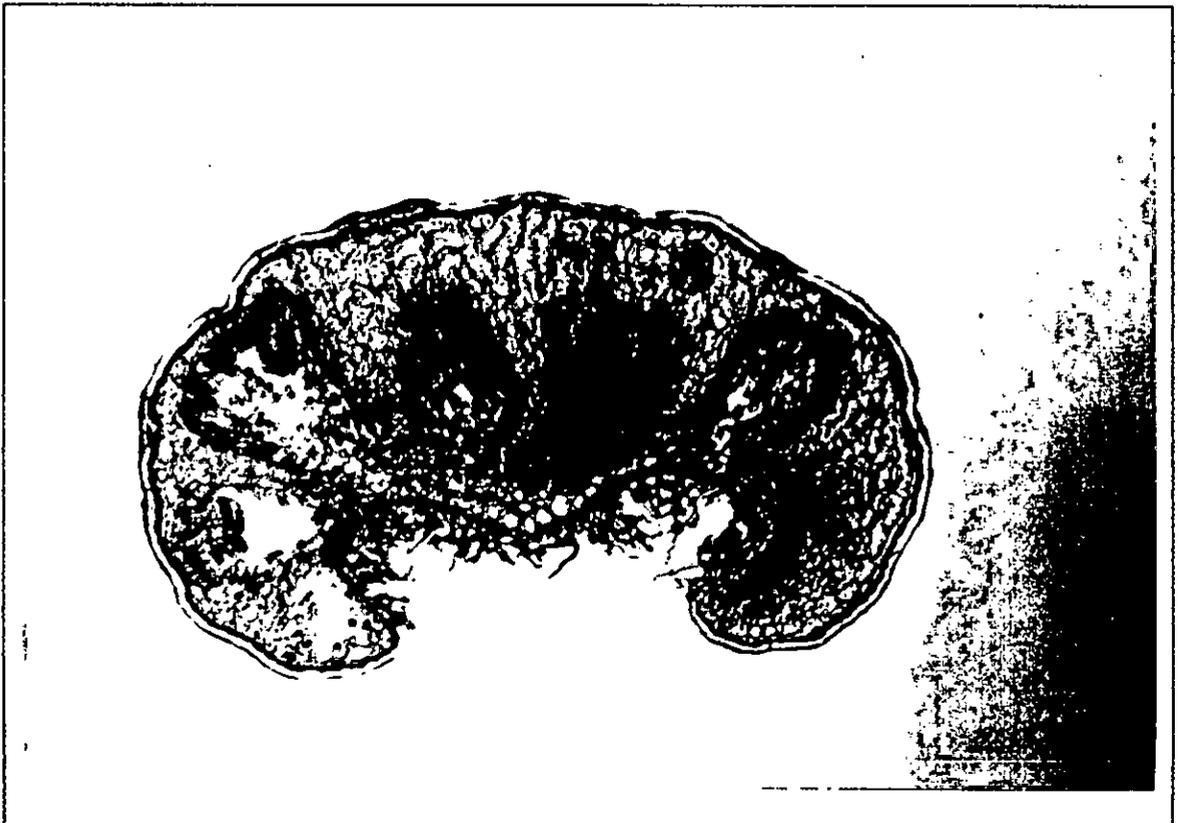


figure 5: Coupe transversale de la feuille de *Rosmarinus Officinalis.L* (Gr: 6.3 x)

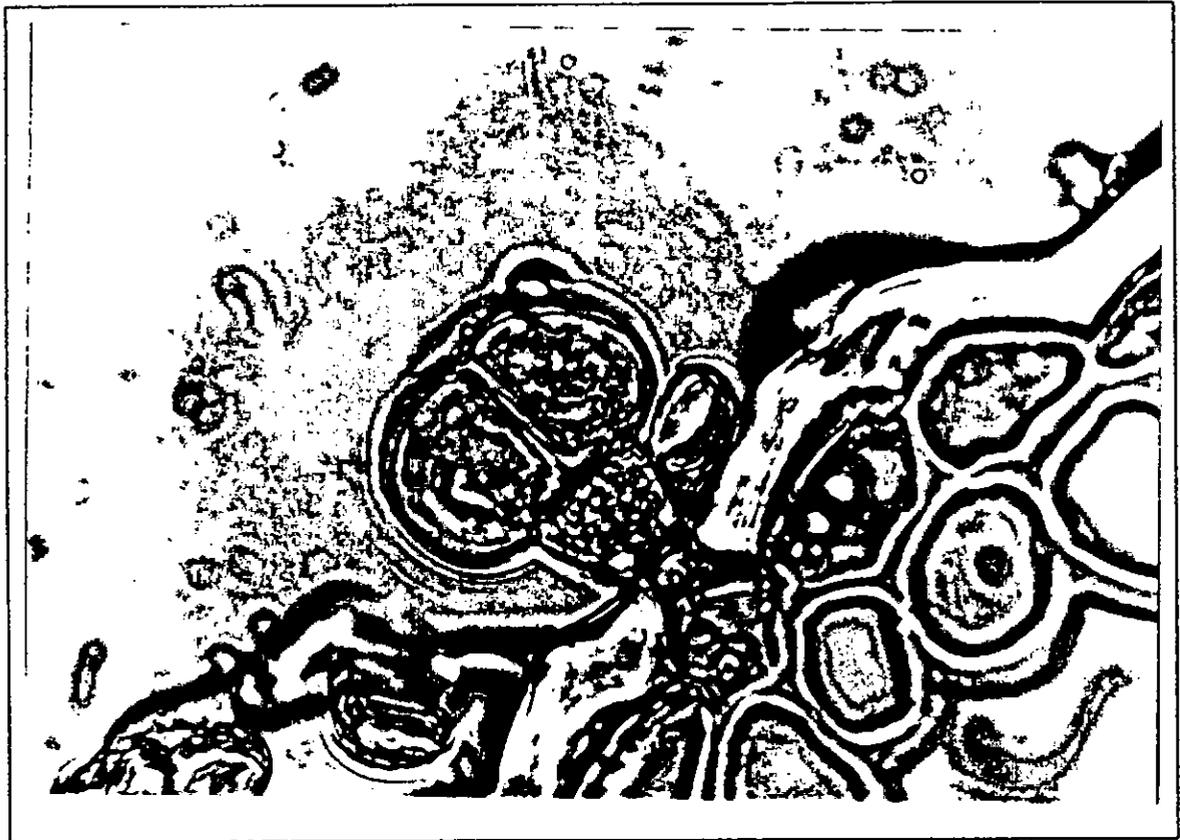


figure 6: poil sécréteur bicellulaire de *Rosmarinus Officinalis.L* (Gr: 100 x)



figure 7: poil sécréteur pluricellulaire de *Rosmarinus Officinalis.L* (Gr: 100 x)

IV-1-3- procédés d'extraction :

L'extraction est l'opération qui a pour but d'isoler en partie ou en totalité des substances plus ou moins complexes, contenues dans des substances aromatisantes à partir de la matière végétale brute [34].

IV-1-3-1- Distillation à la vapeur d'eau :

Depuis sa mise en oeuvre, l'extraction des huiles essentielles contenant la majeure partie des arômes d'une plante est pratiquée selon une technologie inchangée à ce jour dans son principe .

La distillation à la vapeur d'eau est définie comme la séparation d'un mélange de composés liquides. Elle est basée sur la volatilité relative des différents constituants du mélange [10, 35, 36]. Une terminologie a été développée pour distinguer trois types de distillation du point de vue technologique.

- L'hydrodistillation (water-distillation)
- La distillation mixte (water and steam distillation)
- L'entraînement la vapeur d'eau (steam distillation)

IV-1-3-2- L'Hydrodistillation :

L'hydrodistillation consiste à placer le matériel végétal directement dans l'eau, portée ensuite à ébullition. Cette technique est réservée habituellement au dosage des huiles essentielles en laboratoire [31].

VI-1-3-3- L'entraînement à la vapeur d'eau :

L'entraînement à la vapeur d'eau est le plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux. Ce procédé permet non seulement d'isoler les huiles essentielles à l'état de pureté, mais encore il est celui qui, tout en fournissant les meilleurs rendements, permet, avec un matériel et une main d'oeuvre relativement restreints, de traiter de grandes quantités de matière première à la fois et de produire une quantité d'essence considérable. [3], 37]

Cette méthode consiste à récupérer l'huile essentielle des végétaux en faisant passer à travers ces derniers un courant de vapeur d'eau. Elle est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau du fait de leur point d'ébullition relativement bas.

L'entraînement de l'huile essentielle par la vapeur d'eau est en réalité un processus de transfert de matière beaucoup plus complexe.

Cette complexité est due au fait que les dépôts de l'huile essentielle des végétaux sont différents de nature et de localisation, et dans la plupart des cas le contact entre la vapeur et l'huile est empêché, alors que ce contact est une condition nécessaire pour l'entraînement de l'huile essentielle.

Les phénomènes intervenant lors de l'entraînement à la vapeur d'eau selon VON ROCHENBERG et GUNHTHER sont

essentiellement des phénomènes d'osmose de diffusion libre et enfin d'évaporation (ou distillation).

La vapeur d'eau sous l'action de la température élevée, pénètre à l'intérieur des tissus végétaux, ou elle constitue avec l'huile essentielle de la plante une émulsion de très grande miscibilité. Le mélange obtenu diffuse à l'intérieur des cellules et à travers leurs parois internes par phénomène d'osmose, puis arrive à la surface de la plante où il rencontre une résistance à son passage. Celle-ci est atténuée par l'effet de la pression et de la température du flux de vapeur d'eau. Le mélange HE-Vapeur d'eau est en suite entraîné jusqu'à la surface de la matière végétale par de la vapeur d'eau fraîche puis s'évapore.

La vitesse d'extraction de l'HE est régie par l'étape limitante du processus d'entraînement à la vapeur d'eau. Elle est régie par le phénomène d'osmose à l'intérieur de la plante si celle-ci est intacte ou trop humide, les constituants distilleront alors dans l'ordre de leurs solubilités relatives dans l'eau bouillante, et elle est régie par la diffusion libre de l'huile essentielle si la matière végétale est broyée, car le broyage détruit les barrières cellulaires entre l'huile essentielle et la vapeur d'eau. Dans ce cas les constituants de l'huile essentielle distilleront dans l'ordre de leurs volatilités relatives, et la durée d'extraction sera réduite.

De ce qui précède il apparaît que :

Si l'huile essentielle est contenue dans les glandes exogènes, le flux de vapeur atteint et détruit facilement les parois cellulaires superficielles et le contact direct vapeur-huile est rapidement établi. En conséquence l'huile essentielle sera récupérée rapidement.

Si l'huile essentielle est contenue dans les glandes endogènes de la plante, les parois cellulaires constitueront un obstacle au passage de l'huile essentielle, et l'extraction sera régie par le phénomène d'osmose .

La difficulté d'extraire les produits odorant peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau, compte parmi les plus importants inconvénient de l'extraction à la vapeur d'eau .

- La distillation mixte :

La distillation mixte est un processus couplant l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation .Elle consiste : soit à placer la matière végétale sur une grille perforée insérée à une certaine distance au-dessus du fond de l'alambic remplie d'eau. La matière végétale et l'eau ne sont pas en contact direct. L'eau est chauffée, la vapeur formée saturée et humide, à basse pression, traverse la matière végétale entraînant l'huile essentielle. Soit placer la matière végétale dans l'eau bouillante est traversé par un courant de vapeur d'eau.

IV-1-4- Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau :

IV-1-4-1- La durée d'extraction :

La durée d'extraction de l'huile essentielle dépend principalement de la localisation des glandes sécrétrices de l'huile essentielle dans la plante. [38-39]

Ainsi les plantes dans lesquelles l'huile essentielle est située dans les glandes endogènes auront un temps d'extraction long par rapport aux plantes ayant des glandes exogènes qui auront un temps relativement court.

IV-1-4-2- Le rendement en huile essentielle :

Le rendement en huile essentielle est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle (m_{HE}) extraite et la masse de la matière végétale sèche (M_s) ou humide (M_h) traitée.

Le rendement exprimé en pourcentage est donné par les deux relations suivantes :

$$R_{HEs} (\%) = (m_{HE}/M_s) * 100 \quad (1)$$

$$R_{HEh} (\%) = (m_{HE}/M_h) * 100 \quad (2)$$

La relation donnant le rendement par rapport à la matière végétale sèche est la plus utilisée. Elle fait appel à un paramètre important lié à la matière végétale : le taux d'humidité de la plante, déterminée par la méthode de distillation au xylène (voir Annexe I).

IV-1-4-3- La vitesse de distillation :

La vitesse de distillation représente le débit de distillat en ml/min ou en L/h recueilli pendant une heure de distillation à partir d'un appareil ayant une capacité de 100 l. Elle peut aussi être exprimée en pourcentage.

IV-1-4-4- La quantité de vapeur :

On définit la quantité de vapeur d'eau utile, comme étant la vapeur utilisée pour l'entraînement de l'huile essentielle.

Elle est évaluée par la quantité des eaux de distillation et s'exprime en Kg de vapeur/Kg d'HE (Q_{HE}) ou en Kg de vapeur/Kg de matière végétale (Q_{MV}).

La quantité de vapeur d'eau dépend de :

- l'état de la matière végétale utilisée.
- la quantité et la composition de l'HE extraite.
- la vitesse de distillation.

IV-1-4-5- Les courbes de distillation : [38, 39]

Deux types de courbes de distillation sont généralement utilisées pour décrire la cinétique d'extraction des huiles essentielles :

IV-1-4-5-1- courbes de distillations totales : (fig 8)

Elles donnent la variation de la masse d'HE (m_{EH}) ou de son rendement (R_{HE}) en fonction du temps (t).

Ces courbes sont constituées essentiellement de deux

parties correspondant chacune à une phase distincte du processus.

La première ascendante, représente la phase de distillation de l'HE située à la surface de la matière végétale . La vitesse de distillation est élevée et constante jusqu'à l'épuisement de l'HE superficielle.

La seconde partie est caractérisée par un palier ou la vitesse de distillation relativement lente, est régie par des phénomènes de diffusion à travers les tissus endogènes de la plante.

b) Les Histogrammes : (fig 7)

Ils donnent la variation de la masse d'huile essentielle récupérée à des intervalles de temps réguliers. Ils fournissent des informations concernant non seulement la cinétique du processus mais aussi la composition de l'HE . Un maximum apparaîtra, au début, au milieu ou à la fin suivant que l'HE soit riche en monoterpènes, dérivés oxygénés ou sesquiterpènes.

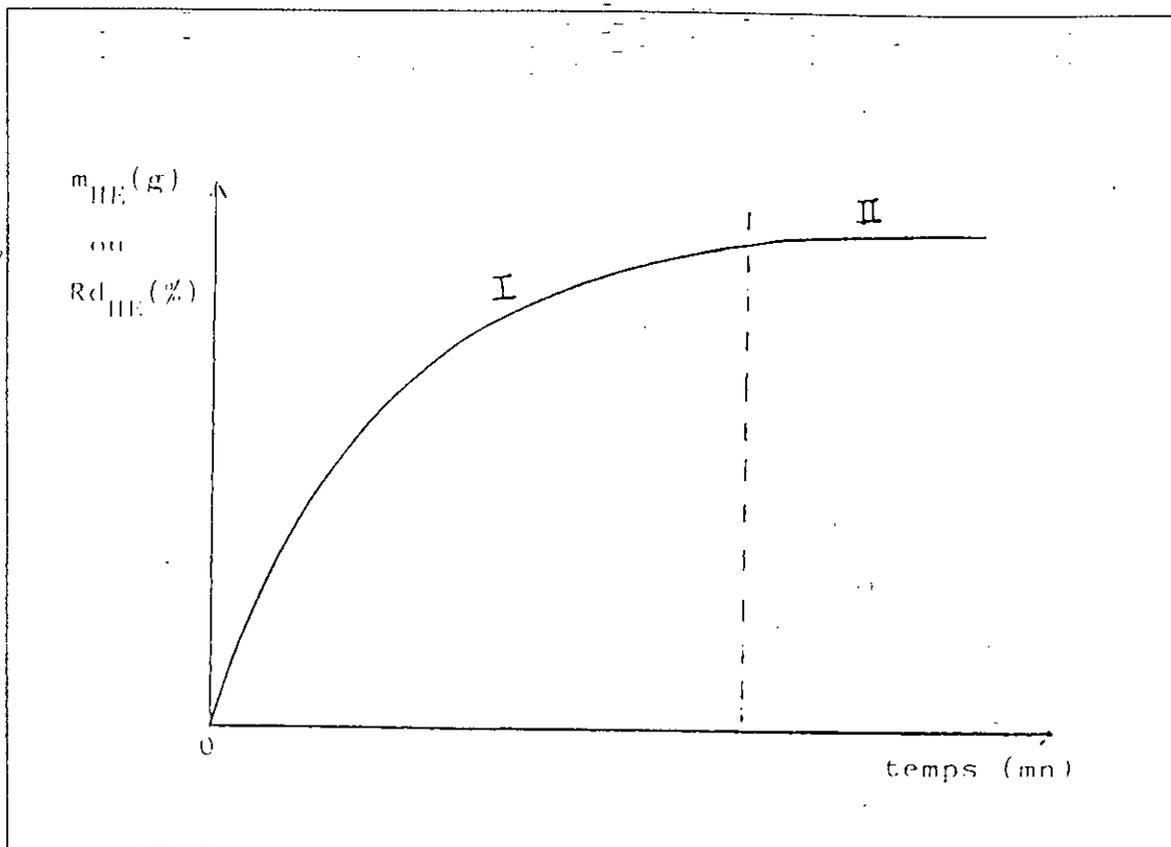


figure 8: Courbe totale

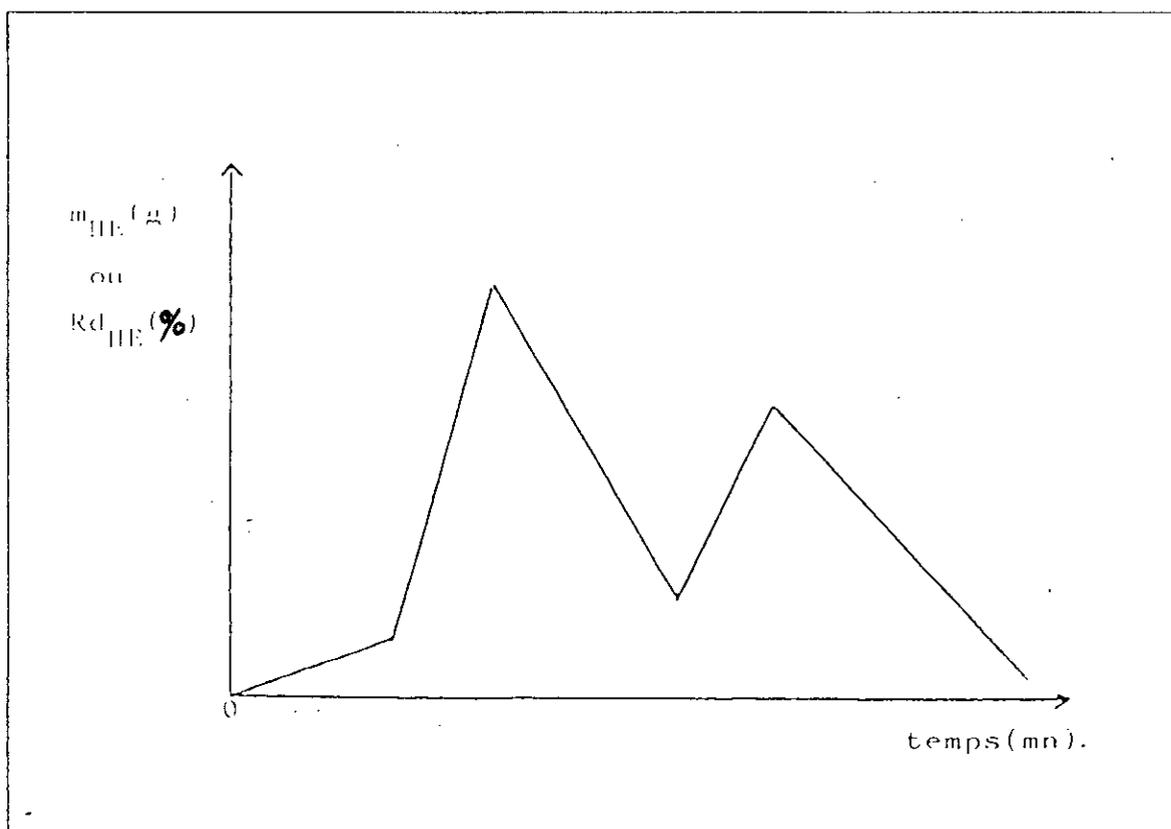


figure 9: Histogramme

IV-1-5-1- Optimisation :

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème difficile de l'organisation optimale de ses essais. Le but de cette nouvelle science (l'organisation des essais) est l'optimisation du choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation.

Il existe de très nombreuses méthodes d'Optimisation.

la plupart d'entre elles ont été créées pour traiter le problème mathématique consistant à trouver l'extremum de fonctions à plusieurs variables. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées :

La méthode classique.

La planification des expériences.

IV-1-5-1- Méthode classique:

Cette méthode consiste à faire varier un des paramètres étudiés, en gardant les autres constants et à estimer l'influence de sa variation sur la réponse du système.

Malgré la facilité de son utilisation, cette méthode présente des inconvénients tels que :

- Le nombre élevé d'expériences à réaliser pour atteindre les conditions optimales.

- Cette méthode suppose que les paramètres sont indépendants entre eux et que leurs interactions n'influent pas sur

l'évolution du système, ce qui en réalité n'est pas le cas.

IV-1-5-2- Planification des expériences:

Un système physique ou chimique peut être considéré comme étant une relation entre des causes (variables d'entrée) et des conséquences (réponses ou variables de sortie).

Etudier un tel système consiste à prévoir son comportement estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou à une variation des grandeurs d'entrée. Pour ce faire, il est nécessaire de concevoir un modèle dont le comportement est analogue à celui du système étudié.

La représentation mathématique empirique sous formes d'une corrélation facilite alors la détermination des variables vraiment influentes et calcule à priori les niveaux de fonctionnements. Il est indispensables de connaître le nombre, la précision et la localisation des résultats expérimentaux. Deux cas peuvent alors se présenter: le chercheur dispose d'un certain nombre de résultats expérimentaux, ou bien il a un terrain vierge pour lequel il imagine l'expérimentation c'est les plans d'expériences.

Un plan d'expériences consiste à réaliser une série d'essais selon un programme systématique et aboutit à l'élaboration d'un modèle mathématique, moyennant le minimum d'essais. L'un des plans les plus utilisés est le plan factoriel 2^n , Sa mise en oeuvre nécessite 2^n essais

correspondant au total des combinaisons des deux niveaux des n variables. Pour cela on a le système suivant :

x_1, x_2, \dots, x_n les n variables

$x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}$ leurs valeurs inférieures

$x_{1s}, x_{2s}, \dots, x_{ns}$ leurs valeurs supérieures

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

$$\frac{x_{1i}+x_{1s}}{2}, \frac{x_{2i}+x_{2s}}{2}, \dots, \frac{x_{ni}+x_{ns}}{2} = x_{1m}, x_{2m}, \dots, x_{nm}$$

Les variables réduites s'écriront sous la forme :

$$X_1 = \frac{x_1 - x_{1m}}{\Delta x_1}, X_2 = \frac{x_2 - x_{2m}}{\Delta x_2}, \dots, X_n = \frac{x_n - x_{nm}}{\Delta x_n}$$

$$x_1 = \frac{x_{1s} - x_{1i}}{2}, x_2 = \frac{x_{2s} - x_{2i}}{2}, \dots, x_n = \frac{x_{ns} - x_{ni}}{2}$$

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

La grandeur Y étudiée peut être développée suivant une fraction polynomiale de x_1, x_2, \dots, x_n du type :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \dots + a_n x_n + a_{12} x_1 x_2 + \dots + a_{1n} x_1 x_n + a_{2r} x_2 x_n + a_{123 \dots n} x_1 x_2 \dots x_n$$

C'est le modèle du premier ordre .

Les 2ⁿ essais permettent d'atteindre les 2ⁿ valeurs de Y et donc les 2ⁿ coefficients de l'équation polynomiale précédente.

VI-1-5-3- Effets principaux et interaction de deux paramètres:

L'effet simple d'un paramètre est défini comme étant la variation de la réponse provoquée par un changement de niveau de ce paramètre.

Dans un plan factoriel 2³, chaque paramètre présente quatre effets simples. La moyenne de ces quatre effets représente l'effet global moyen d'un paramètre et caractérise son influence individuelle. Les interactions correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs paramètres. L'interaction du premier ordre entre deux paramètres peut être calculée à partir de la différence entre l'effet principal du premier de ces deux paramètres pris au niveau supérieur de l'autre, et l'effet principal de ce même paramètre pris niveau inférieur de l'autre.

V- PARTIE EXPERIMENTALE :

Dans le but d'atteindre les conditions optimales d'extraction de l'huile essentielle de Romarin, nous nous sommes intéressés à l'étude, d'une part de l'influence sur le rendement en huile essentielle des paramètres accessibles expérimentalement, en l'occurrence ,

- La Masse de matière végétale.
- Le débit de vapeur .
- La répartition de la matière végétale .

- La température du distillat .

et d'autre part à la cinétique d'extraction de l'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau.

V-1- Appareillage :

L'installation d'extraction est composée de trois parties essentielles: la génératrice de vapeur ou chaudière, le distillateur ou alambic et enfin le condenseur. Figure (10)

- La chaudière ou génératrice de vapeur :

La chaudière se présente sous la forme d'un cylindre surmonté à sa partie supérieure d'une sortie de vapeur commandée par une vanne et d'une soupape de sécurité.

Le niveau de la chaudière est contrôlé au moyen d'un tube en verre fixé le long de la paroi latérale externe .Le chauffage est réalisé par une série de rampes à gaz placées en dessous du cylindre.

Enfin, dans un souci de minimiser les pertes de chaleur par conduction et convection naturelle, toutes les faces de la chaudière sont recouvertes de plaques de liège .

- Le distillateur ou alambic :

Le distillateur comprend deux parties: la cucurbite et le chapiteau se terminant par un col de cygne. La cucurbite, siège de l'extraction, sert à contenir la matière végétale .Elle est constituée d'un cylindre en cuivre 27 cm de hauteur et 24 cm

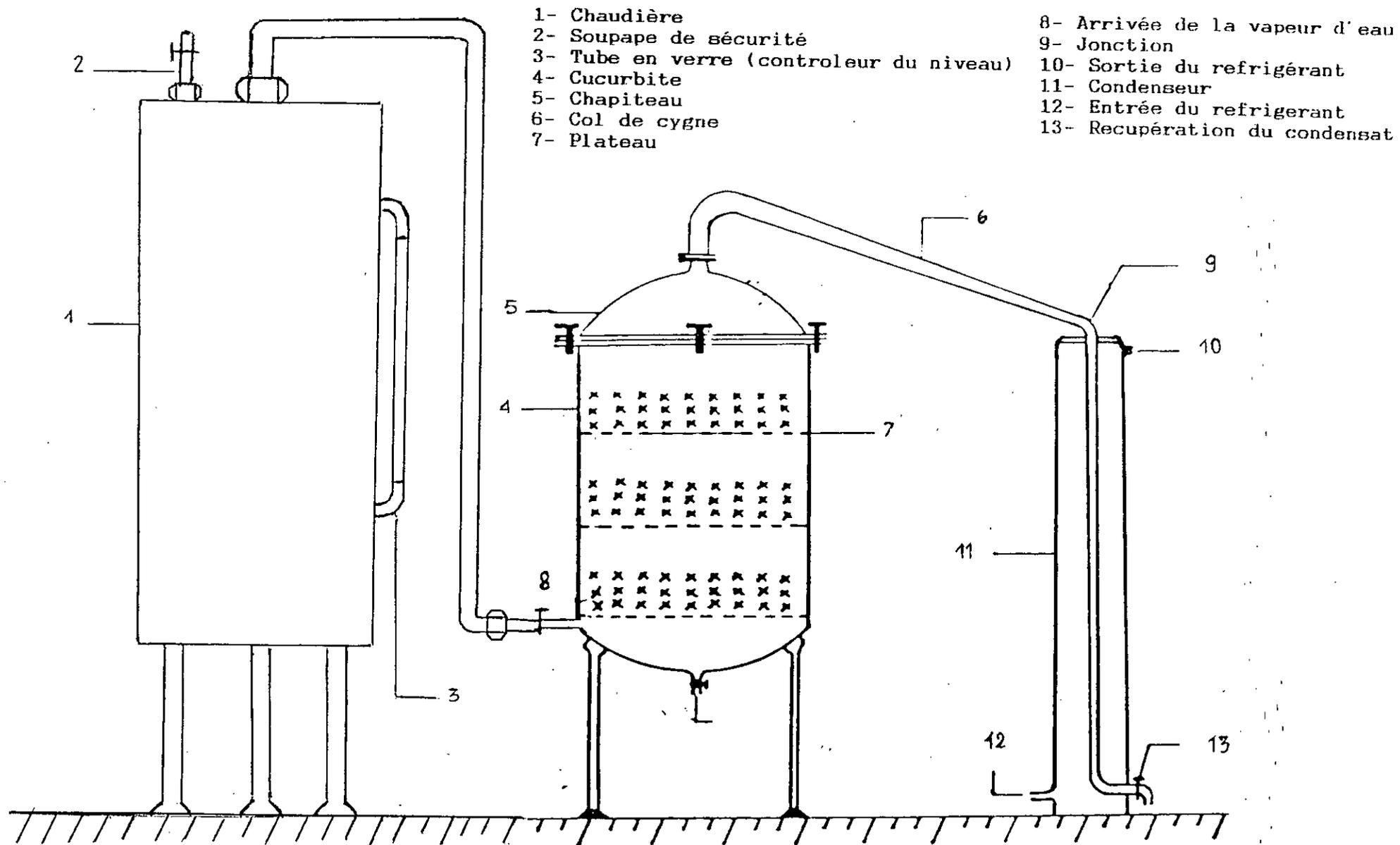


Figure 10: schéma de l'installation semi-pilot d'extraction

de diamètre. Elle est munie à sa partie inférieure d'un robinet de purge permettant l'évacuation des eaux de condensation et d'un autre permettant l'introduction de la vapeur d'eau .

Trois plateaux perforés sur toute leur surface, permettant la répartition de la matière végétale, peuvent être disposés à l'intérieur de l'alambic grâce à une série d'ergots équidistants les uns des autres.

- **Le condenseur :**

C'est un cylindre à double paroi, le cylindre intérieur est relié à sa partie supérieure au col de cygne, et se termine à sa partie inférieure par un robinet permettant la récupération du condensat. La partie extérieure est munie de deux ouvertures à ses extrémités, pour assurer la circulation de l'eau de réfrigération .

V-2- Protocole expérimental :

Les parties aériennes de la plante (feuilles, fleurs , petites tiges) grossièrement coupées, préalablement pesées sont introduites et réparties uniformément sans tassement sur un support perforé à l'intérieur de la cucurbit. Après fermeture de l'alambic, la vapeur est mise en circulation. Chargée d'HE elle passe dans le condenseur où elle est condensée. Le distillat est récupéré à des intervalles de temps réguliers .

L'huile essentielle est séparée de l'eau du distillat par décantation après extraction à l'éther diéthylique.

Pour éliminer l'influence sur le rendement en huile des

paramètres autres que les paramètres étudiés, nous avons utilisé pour chaque essai un lot de plante d'origine, de période de végétation et de taux d'humidité identiques, conservée dans les mêmes conditions et échantillonnée selon les méthodes préconisées .[28]

Le taux d'humidité de la matière végétale a été déterminé par la méthode de **Dean et Stark** (voir Annexe I) afin d'estimer le rendement de l'huile essentielle par rapport à la matière végétale sèche .

- Détermination de la durée d'extraction :

Sur la base des travaux effectués sur cette plante [10] nous avons fixé à deux heures la durée d'extraction pour tous les essais.

V-3- Recherche des conditions optimales de l'extraction de l'huile essentielle :

V-3-1- METHODE CLASSIQUE:

Nous présentons ici les résultats de l'optimisation classique concernant les trois paramètres qui ont retenu notre attention

V-3-1-1- Influence de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle :

les essais visant l'optimisation de la masse **M** de matière végétale à traiter ont été effectués avec un débit **Qv** de vapeur (**Qv=20 ml/min**) en déposant sur un seul plateau **P**

respectivement 50, 100, 200, 300 g de plante sans tassement dans la cucurbité.

Les résultats de la variation du rendement R_{HE} en fonction de la masse sont regroupés dans le tableau suivant:

TABLEAU 5: Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle

| Essai | Masse de matière végétale M. grammes | Rendement en huile R_{HE} % |
|-------|---|----------------------------------|
| 1 | 50 | 0.88 |
| 2 | 100 | 0.91 |
| 3 | 200 | 1.16 |
| 4 | 300 | 1.33 |

Nous constatons une augmentation importante du rendement R_{HE} en huile en fonction de la masse M de matière végétale traitée, le rendement maximale est obtenu pour 300 gr.

V-3-1-2- Influence du Débit de vapeur sur le rendement en huile essentielle :

De la même façon nous regroupons les résultats de la variation du rendement R_{HE} en huile en fonction du débit Q_v de vapeur dans le tableau suivant :

TABEAU 6 : Influence du débit de vapeur sur le rendement en huile essentielle

| Essai | Débit de vapeur Qv.(ml/min) | Rendement en huile R _{HE} (%) |
|-------|--------------------------------|---|
| 1 | 10 | 0.79 |
| 2 | 20 | 0.91 |
| 3 | 30 | 0.49 |

On note que l'augmentation du débit de vapeur Qv provoque une diminution appréciable du rendement R_{HE} en huile, liée probablement à la création de chemins préférentiels pour la vapeur d'eau.

V-3-1-3- Influence de la répartition sur le rendement en huile essentielle.

En fixant la valeur de la masse M de matière végétale à traiter à 100 g et le débit Qv de vapeur à 20 ml/min, nous avons utilisé respectivement 1, 2, 3 plateaux pour la répartition de la plante à l'intérieur de la cucurbitte. le tableau suivant regroupe les résultats obtenus

TABEAU 12: Influence de la répartition sur le rendement en huile essentielle

| Essai | Nombre de plateaux | Rendement en huile R _{HE} (%) |
|-------|--------------------|---|
| 1 | 1 | 0.91 |
| 2 | 2 | 0.73 |
| 3 | 3 | 0.43 |

Aussi, il s'avère que l'insertion de plusieurs plateaux dans la cucurbite provoque la diminution du rendement. Les plateaux constituent en outre, une barrière supplémentaire empêchant la libre circulation de la vapeur d'eau à travers la matière végétale.

V-3-1-4- Influence de la température du distillat :

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'hydrosolubilité laissaient espérer une augmentation du rendement en huile si la température du distillat est maintenue à la valeur correspondant à la valeur minimale de l'hydrosolubilité. Afin de vérifier cela, l'extraction de l'huile a été réalisée en maintenant la température du distillat à 20 , 30 , 40 °C respectivement .

Le distillat étant récupéré à des intervalles de temps réguliers et l'huile étant transparente, les huiles essentielles primaires et secondaires ont été récupérées en même temps par extraction à l'éther diéthylique. Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus :

TABEAU 13: Influence de la température du distillat sur le rendement en huile essentielle

| Essai | Température (°C) | Rendement en huile RHE(%) |
|-------|------------------|---------------------------|
| 1 | 20 | 0.91 |
| 2 | 30 | 0.66 |
| 3 | 40 | 0.83 |

L'observation de ces résultats montre que la variation du rendement en fonction de la température correspond aux résultats obtenus lors de l'étude de l'hydrosolubilité.

Le rendement est maximal à 20 °C la solubilité étant la plus faible à cette température. La diminution du rendement à 30 °C peut s'expliquer par l'augmentation de la solubilité à cette température. A 40 °C le rendement réaugmente, la solubilité à cette température étant faible.

Au vu de ces résultats, les conditions optimales se résument comme suit:

Masse M de matière végétale à traiter : 300 gr

Débit Qv de vapeur : 20 ml/min

Nombre de plateaux : 1

Température T : 20 °C

V-3-2- PLANIFICATION DES EXPERIENCES:

Sur la base des résultats de l'optimisation classique, nous avons fixés les niveaux inférieurs et supérieurs des

paramètres étudiés, comme mentionnés dans le tableau suivant:

TABLEAU 13: Niveaux inférieurs et supérieurs choisis des paramètres étudiés.

| Paramètre étudiés | Niveau inférieur I | Niveau supérieur S |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Masse M de matière (gr) végétale | 100 | 300 |
| Le débit de vapeur (ml/min) | 10 | 30 |
| Nombre P de plateaux | 1 | 3 |

Les variables réelles M, Qv, P ont été remplacées par des variables réduites x_1, x_2, x_3 calculées par les relations suivantes:

$$x_1 = \frac{M - M_m}{M} ; \quad x_2 = \frac{Qv - Qv_m}{M} ; \quad x_3 = \frac{P - P_m}{M}$$

Avec respectivement:

$$M_m = \frac{M_I + M_S}{2} ; \quad Qv_m = \frac{Qv_I + Qv_S}{2} ; \quad P_m = \frac{P_I + P_S}{2}$$

$$\Delta M = \frac{M_S - M_I}{2} ; \quad \Delta Qv = \frac{Qv_S - Qv_I}{2} ; \quad \Delta P = \frac{P_S - P_I}{2}$$

Avec respectivement :

$$M_m = \frac{M_I + M_S}{2} = \frac{100 + 300}{2} = 200$$

$$Qv = \frac{Qv_I + Qv_S}{2} = \frac{10 + 30}{2} = 20$$

$$P_m = \frac{P_I + P_S}{2} = \frac{1 + 3}{2} = 2$$

$$\Delta M = \frac{M_S - M_I}{2} = \frac{300 - 100}{2} = 100$$

$$\Delta Q_V = \frac{Q_{VS} - Q_{VI}}{2} = \frac{30 - 10}{2} = 10$$

$$\Delta P = \frac{P_S - P_I}{2} = \frac{3 - 1}{2} = 1$$

Le domaine expérimental est alors décrit dans un repère orthonormé à trois dimensions correspondant aux variables réduites x_1, x_2, x_3 par un cube centré à l'origine des axes correspondant en variables réelles à M_m, Q_{V_m}, P_m .

Les conditions opératoires des essais programmés et réalisés ainsi que les rendements obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants:

TABLEAU 14: Domaine expérimental

| Essai | coordonnée réduite | | | coordonnées réelles | | |
|-------|--------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------|
| | x ₁ | x ₂ | x ₃ | Masse (gr) | Débit (ml/min) | Plateaux |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 300 | 30 | 3 |
| 2 | -1 | 1 | 1 | 100 | 30 | 3 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 100 | 30 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 300 | 30 | 1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 300 | 10 | 3 |
| 6 | -1 | -1 | 1 | 100 | 10 | 3 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 300 | 10 | 1 |
| 8 | -1 | -1 | -1 | 100 | 10 | 1 |

Tableau 15: Optimisation de l'entraînement à la vapeur d'eau par planification des expériences. Rendement R_{HE} en huile essentielle obtenus.

| Durée (min) | Expériences | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 5 | 0.64 | 0.77 | 0.21 | 0.71 | 0.78 | 0.35 | 1.01 | 0.30 | 0.20 |
| 10 | 0.80 | 1.21 | 0.27 | 0.90 | 1.11 | 0.72 | 1.19 | 1.24 | 0.47 |
| 15 | 0.89 | 1.32 | 0.34 | 0.96 | 1.19 | 0.98 | 1.37 | 1.36 | 0.61 |
| 20 | 1.04 | 1.41 | 0.39 | 1.01 | 1.32 | 1.09 | 1.46 | 1.48 | 0.73 |
| 30 | 1.08 | 1.45 | 0.40 | 1.02 | 1.42 | 1.24 | 1.55 | 1.51 | 0.74 |
| 45 | 1.09 | 1.49 | 0.41 | 1.06 | 1.51 | 1.25 | 1.62 | 1.52 | 0.74 |
| 60 | 1.10 | 1.49 | 0.41 | 1.06 | 1.55 | 1.25 | 1.63 | 1.53 | 0.74 |
| 75 | 1.10 | 1.49 | 0.42 | 1.07 | 1.56 | 1.25 | 1.63 | 1.54 | 0.74 |
| 90 | 1.10 | 1.49 | 0.42 | 1.07 | 1.56 | 1.25 | 1.63 | 1.54 | 0.75 |
| 105 | 1.10 | 1.49 | 0.42 | 1.07 | 1.56 | 1.25 | 1.63 | 1.54 | 0.75 |
| 120 | 1.10 | 1.49 | 0.42 | 1.07 | 1.56 | 1.25 | 1.63 | 1.54 | 0.75 |
| R_{HEC}/MS % | 1.09 | 1.49 | 0.42 | 1.07 | 1.56 | 1.25 | 1.63 | 1.54 | 0.74 |
| Taux d'humidité = 55.888 % | | | | | | | | | |

Nous avons pu, par comparaison des rendements des expériences pour lesquelles deux des paramètres étudiés sont identiques alors que le troisième varie, évaluer l'influence de chacun d'eux sur le rendement. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes:

- 1- Le rendement est très affecté par la variation de la masse de matière végétale et de débit de vapeur.
- 2- La répartition de la matière végétale influe peu sur le rendement.
- 3- D'une manière générale, l'augmentation de la matière

végétale à traiter avec moindre tassement améliore le rendement.

DETERMINATION DE L'EQUATION DU RENDEMENT:

Nous avons choisi de représenter le rendement R_{HE} en huile, désigné par Y par une fonction polynomiale en x_1, x_2, x_3 du premier ordre:

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (**)$$

Pour chacun des essais en substituant dans l'équation précédente les variables x_1, x_2, x_3 et le rendement Y par leurs valeurs expérimentales respectives, nous obtenons un système à huit équations, dont la résolution a permis de déterminer les huit inconnues, en l'occurrence, les huit coefficients $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123}$.

Donc l'équation (**) prend la forme suivante:

$$Y = 1.2599 + 0.0827 x_1 - 0.2381 x_2 + 0.0929 x_3 - 0.0164 x_1 x_2 - 0.1051 x_1 x_3 + 0.1819 x_2 x_3 - 0.1572 x_1 x_2 x_3$$

Les valeurs des coefficients de cette équation nous permettent ainsi d'évaluer l'influence sur le rendement R_{HE} en huile, des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et leurs interactions.

On relève que l'effet simple de la répartition x_3 sur le rendement en huile est prédominant par rapport aux effets simples de la masse de matière végétale à traiter x_1 et du débit de vapeur x_2 .

Parmi les effets conjugués de deux paramètres, les plus importants sont les interactions débit de vapeur-nombre de plateaux et masse-débit de vapeur.

Le rendement est très peu affecté par l'interaction des trois paramètres.

ETUDE DU MODELE DU PREMIER ORDRE:

L'analyse mathématique de la fonction $Y=F(x_1, x_2, x_3)$ correspondant à $R_{HE}=F(M, Q_v, P)$ montre qu'elle possède un extremum. nous avons calculé l'optimum de cette fonction, en résolvant le système à trois équations obtenues en annulant respectivement ses dérivées partielles par rapport à x_1, x_2, x_3 :

$$\frac{dY}{dx_1} = 0 \rightarrow 0.0827 - 0.0164 * x_2 - 0.1051 * x_3 - 0.1572 * x_2 * x_3 = 0$$

$$\frac{dY}{dx_2} = 0 \rightarrow -0.2381 - 0.0164 * x_1 + 0.1819 * x_3 - 0.1572 * x_1 * x_3 = 0$$

$$\frac{dY}{dx_3} = 0 \rightarrow 0.0929 - 0.1051 * x_1 + 0.1819 * x_2 - 0.1572 * x_1 * x_2 = 0$$

La méthode numérique de " RAFFSON " converge vers la solution située en coordonnées réduites au point

(0.4491, 0.4106, 2.2053)

Ceci correspond, en coordonnées réelles au point :

$$(M = 245, Q_v = 16, P = 4)$$

Nous remarquons que les valeurs optimales obtenues pour la masse de matière végétale et le débit de vapeur se rapprochent de celles obtenues par la méthode classique, cependant pour la répartition, la valeur obtenue n'appartient pas au domaine expérimental, de plus l'alambic utilisé ne contient que trois plateaux . Donc l'optimum obtenu est en dehors du domaine expérimental choisi. Nous recommandons de refaire la planification en choisissant un domaine expérimental qui englobe cet optimum.

V-4- Etude cinétique de l'extraction de l'huile essentielle de *Rosmarinus Officinalis* .L :

Pour avoir des informations sur la cinétique d'extraction de l'huile, nous avons suivi les variations du rendement en fonction du temps pour les paramètres étudiés précédemment. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

TABLEAU 16: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps pour les différentes paramètres

| Paramètres | | Temps (min) | | | | | | | | | |
|-------------|-----|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 60 | 90 | 105 | 120 |
| masse | 50 | 0.21 | 0.62 | 0.78 | 0.83 | 0.86 | 0.87 | 0.88 | 0.88 | 0.88 | 0.88 |
| | 100 | 0.48 | 0.70 | 0.82 | 0.88 | 0.89 | 0.90 | 0.91 | 0.91 | 0.91 | 0.91 |
| | 200 | 0.80 | 1.00 | 1.06 | 1.11 | 1.12 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.16 | 1.16 |
| | 300 | 0.92 | 1.14 | 1.21 | 1.27 | 1.29 | 1.31 | 1.32 | 1.33 | 1.33 | 1.33 |
| Débit | 10 | 0.29 | 0.57 | 0.63 | 0.69 | 0.73 | 0.77 | 0.78 | 0.79 | 0.79 | 0.79 |
| | 20 | 0.48 | 0.70 | 0.82 | 0.88 | 0.89 | 0.90 | 0.91 | 0.91 | 0.91 | 0.91 |
| | 30 | 0.26 | 0.44 | 0.48 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |
| Répartition | 1 | 0.48 | 0.70 | 0.82 | 0.88 | 0.89 | 0.90 | 0.91 | 0.91 | 0.91 | 0.91 |
| | 2 | 0.18 | 0.44 | 0.57 | 0.66 | 0.71 | 0.72 | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.73 |
| | 3 | 0.24 | 0.38 | 0.40 | 0.41 | 0.42 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 |

La représentation graphique de ces résultats est donnée aux figures (11,12,13).

L'observation de ces courbes montre qu'elles ont la même allure. Nous remarquons une augmentation rapide du rendement

Figure 11: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps pour les différentes masses

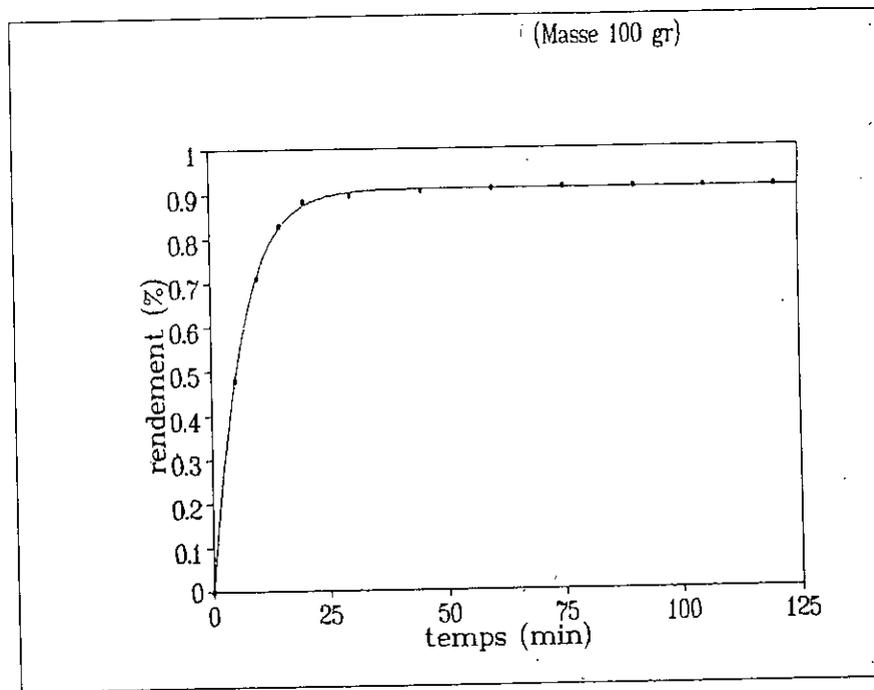
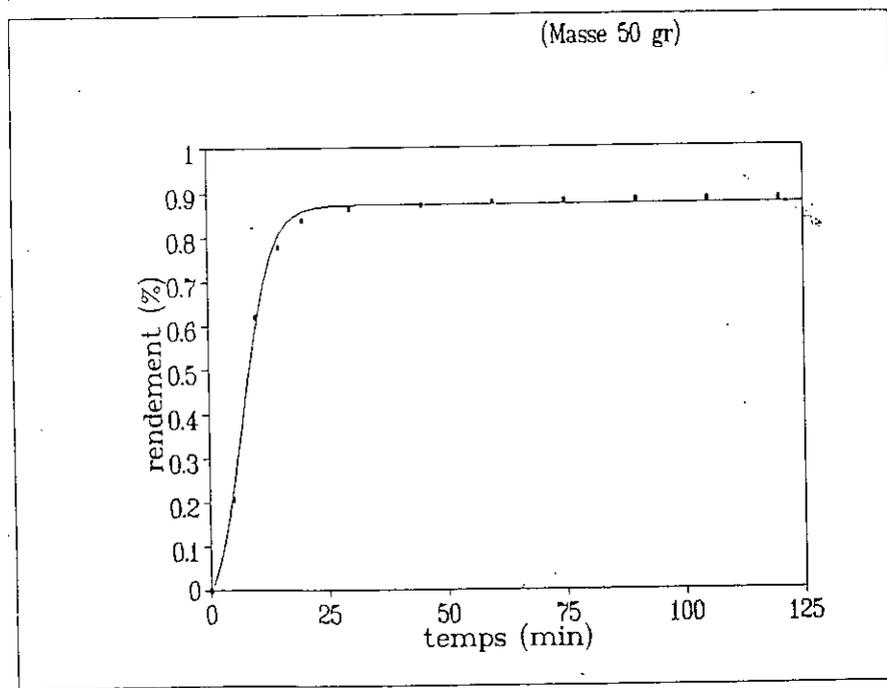
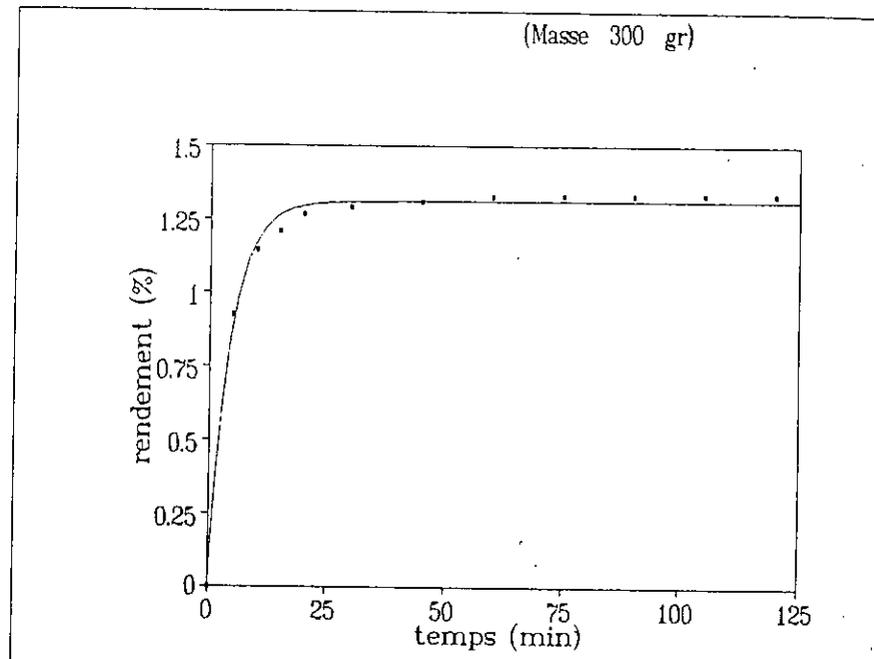
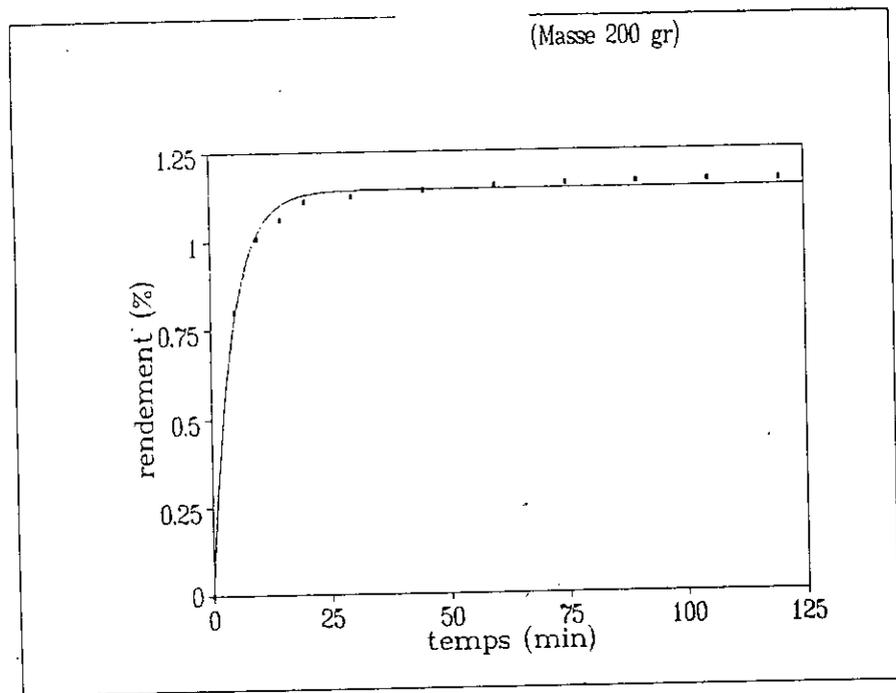


Figure 12: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps pour les différents débits

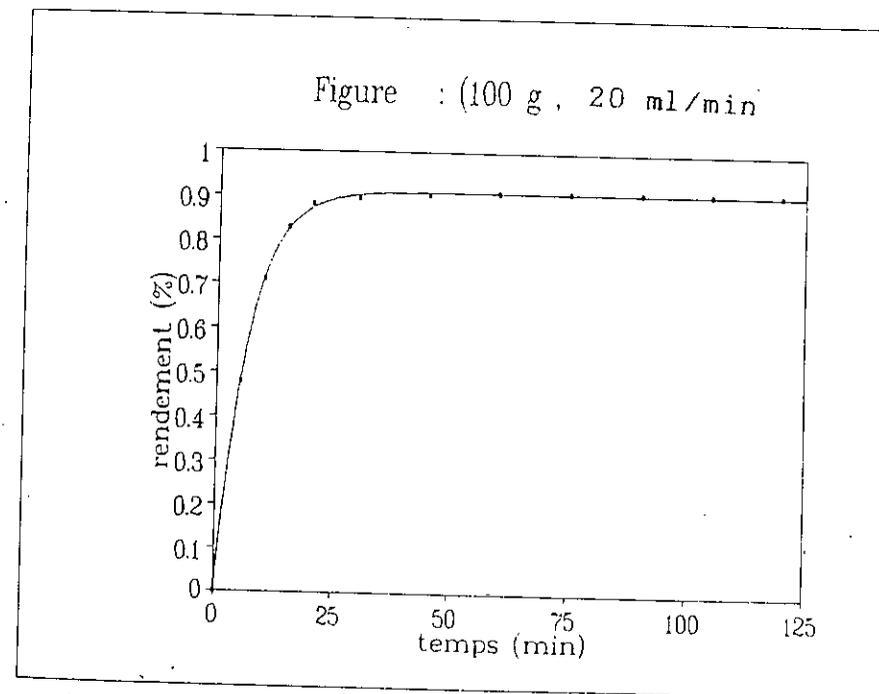
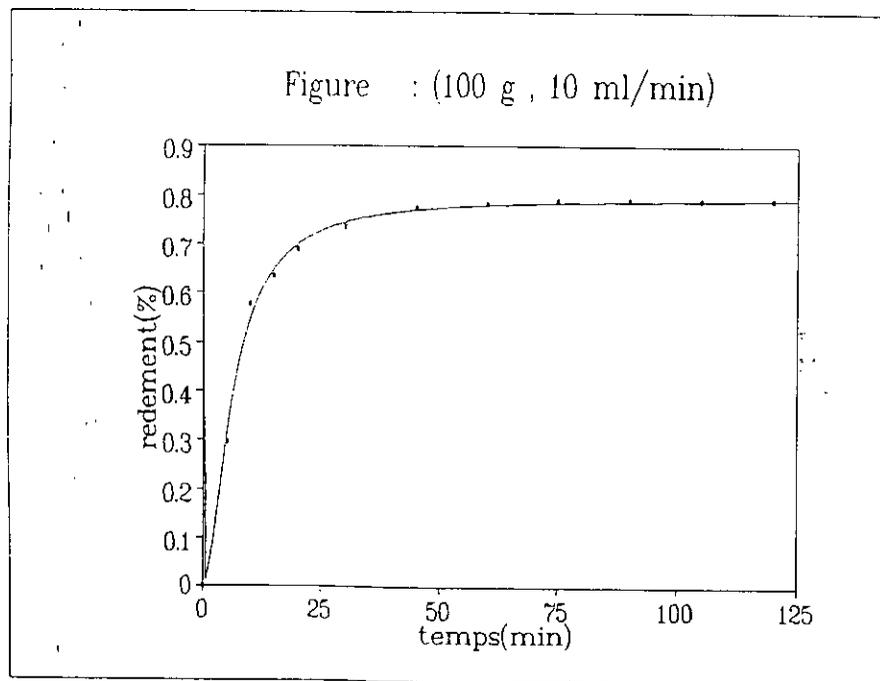
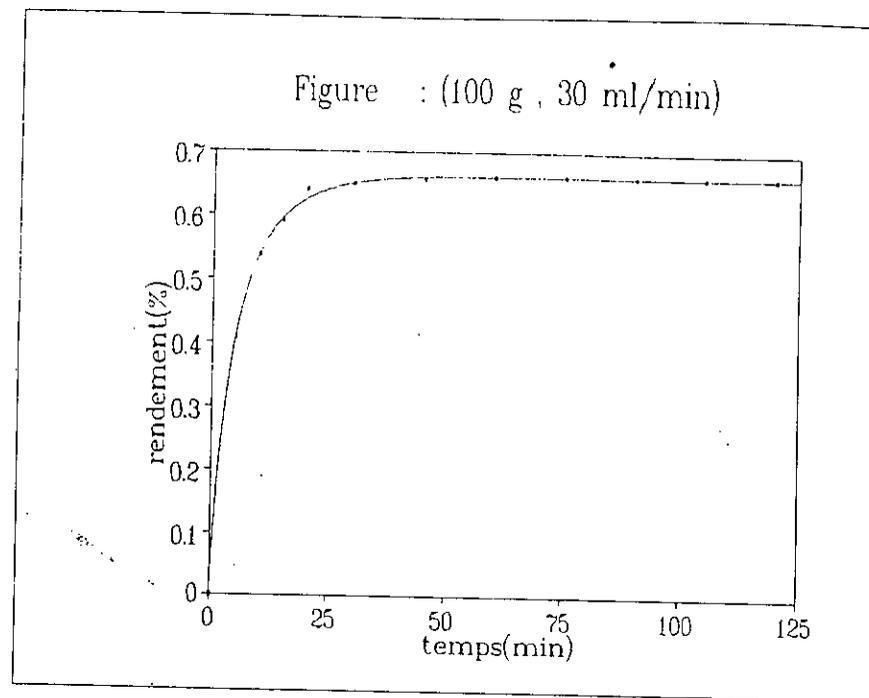
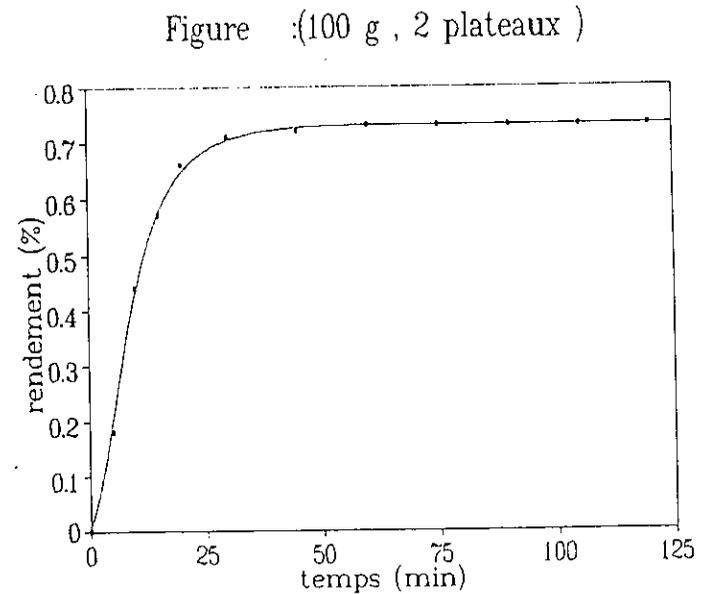
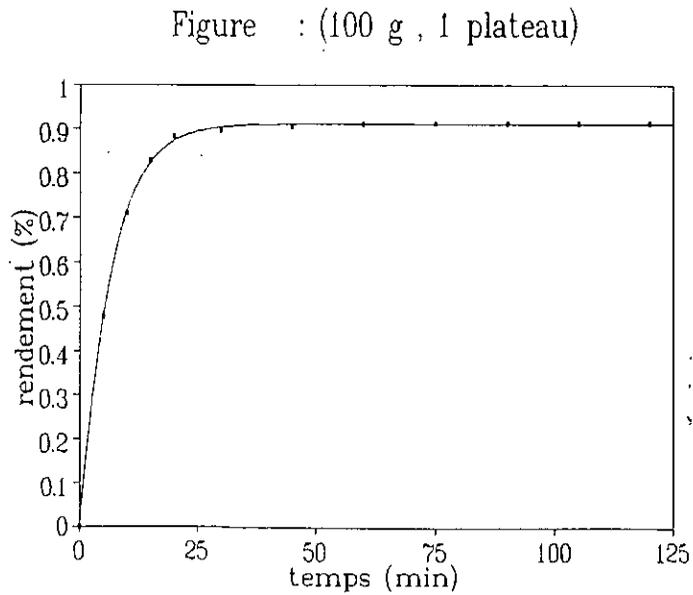
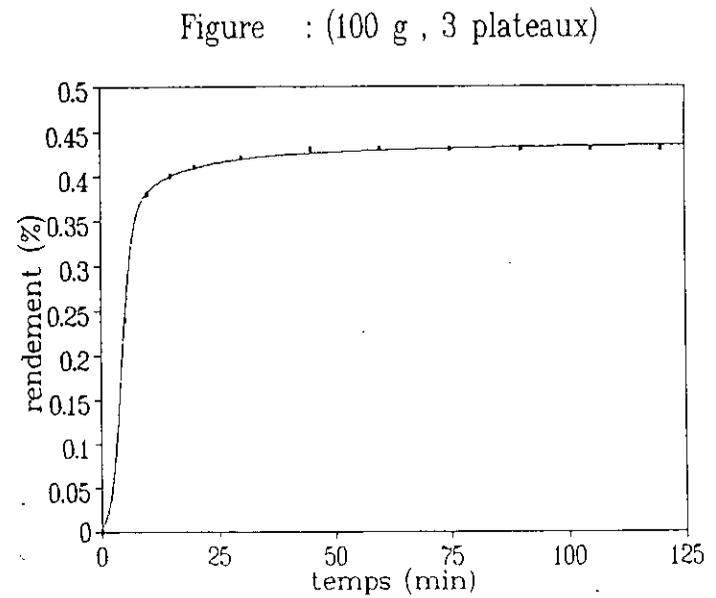


Figure 13: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps pour différentes répartitions



en huile suivie d'un palier. Ces observations laissent supposer que l'extraction se fait en deux étapes, pour vérifier cela, nous avons tracer les variations de $-\ln(1-(R_g(t)/R(\infty)))$ en fonction du temps. Les courbes obtenues, figures (21 22 23 24 25 26 27 28 29 30), confirment bien l'existence de deux étapes dont les constantes de vitesses sont données dans le tableau (17).

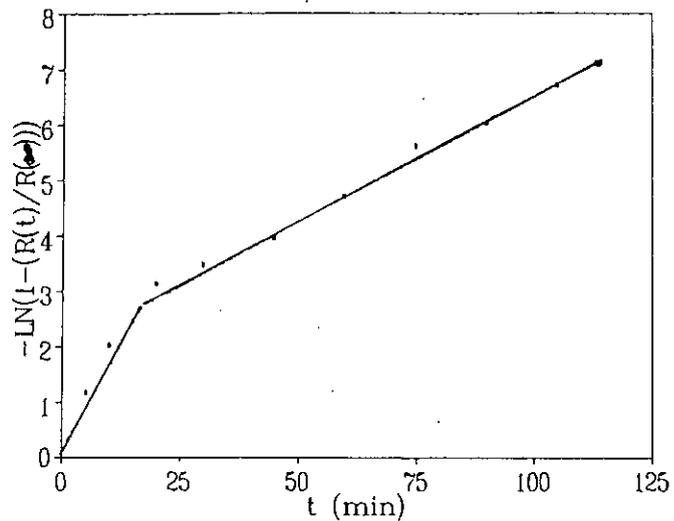
TABLEAU 17: constantes de vitesse correspondant aux deux étapes pour les différents paramètres

| constantes de vitesse (min^{-1}) | Masse (g) | | | | Débit (ml/min) | | | Répartition | | |
|---|----------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------------|-------|------|
| | 50 | 100 | 200 | 300 | 10 | 20 | 30 | 1 | 2 | 3 |
| $K_1 \cdot 10^2$ | 14.33 | 15.33 | 15.50 | 17.00 | 16.00 | 15.33 | 23.50 | 15.33 | 18.00 | 11.5 |
| $K_2 \cdot 10^2$ | 8.83 | 9.80 | 7.75 | 8.50 | 9.85 | 9.00 | 9.66 | 9.80 | 7.5 | 9.00 |

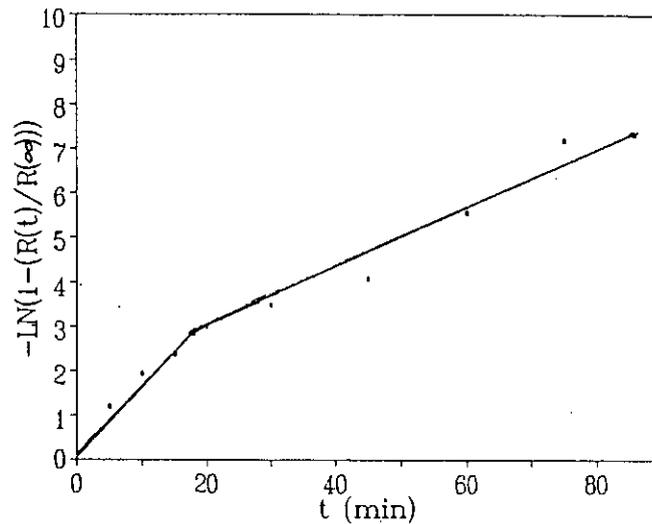
Nous remarquons que les valeurs de la constante de vitesse pour la première étape sont plus importantes que celles de la deuxième étape. La première étape est donc plus rapide. Elle correspondrait à l'hydrodiffusion de l'huile contenue dans les aites exogènes de la plante. La seconde étape plus lente et qui correspond à l'apparition du palier serait due selon certains auteurs [40], à la désorption d'une partie d'huile adsorbée à la surface de la plante pendant la première étape. la majorité de l'huile (plus de 90 %) étant extraite durant la première étapes, nous pouvons conclure que son extraction par entraînement à la vapeur d'eau est caractérisée par un processus simple d'hydrodiffusion et d'évaporation.

Figure 14: Courbes vitesse correspondant aux deux étapes pour les différentes masses

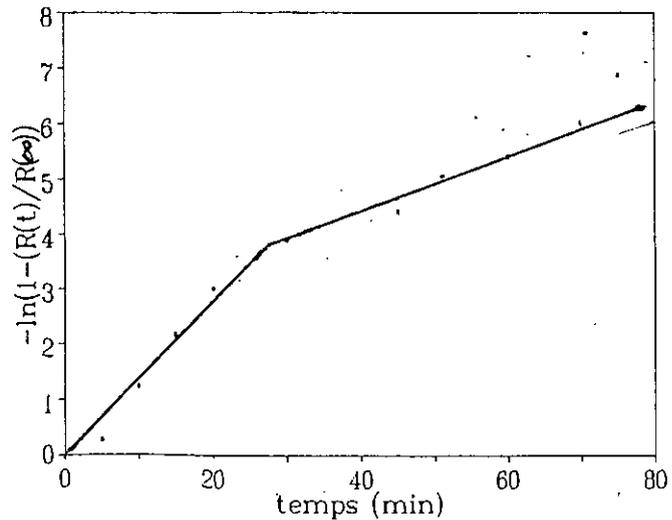
Courbe vitesse (200 g , 20 ml/min)



Courbe vitesse (300 g , 20 ml/min)



Courbe vitesse (50 g , 20 ml/min)



courbe vitesse(100gr, 20ml)

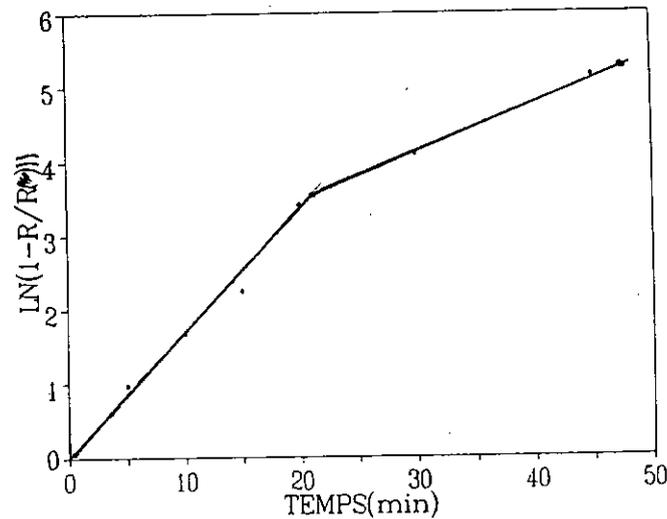
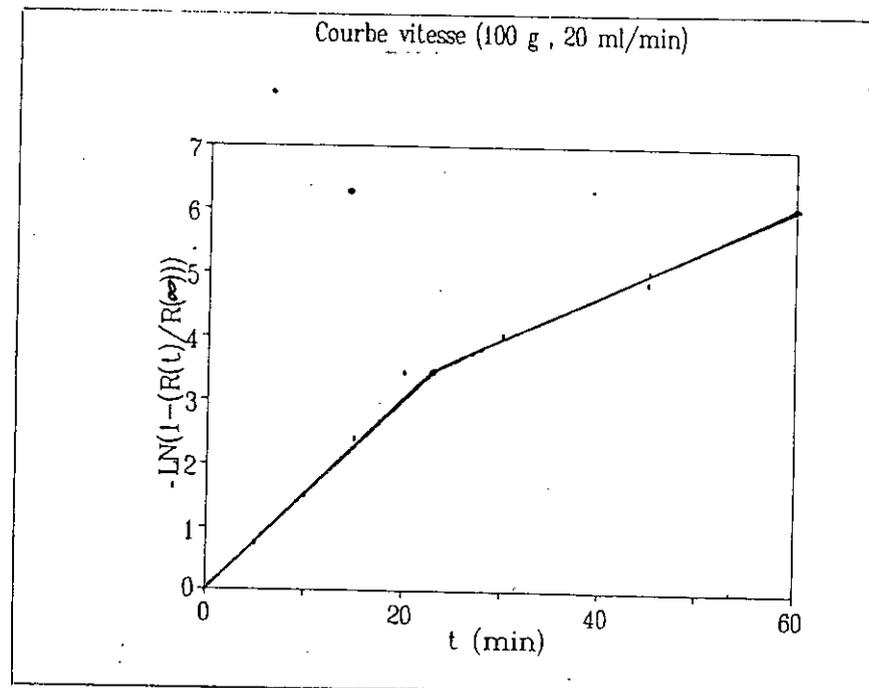
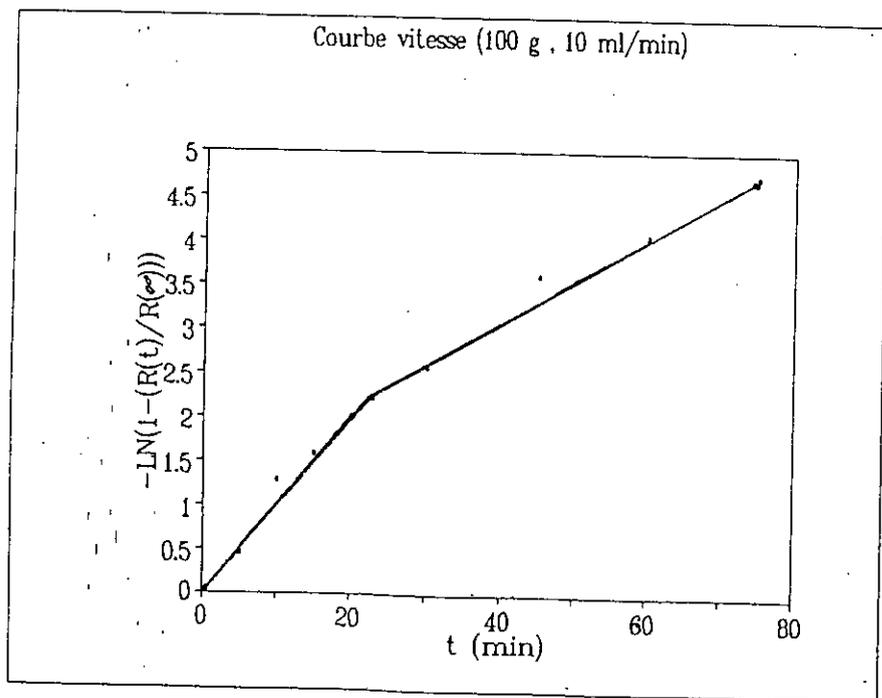
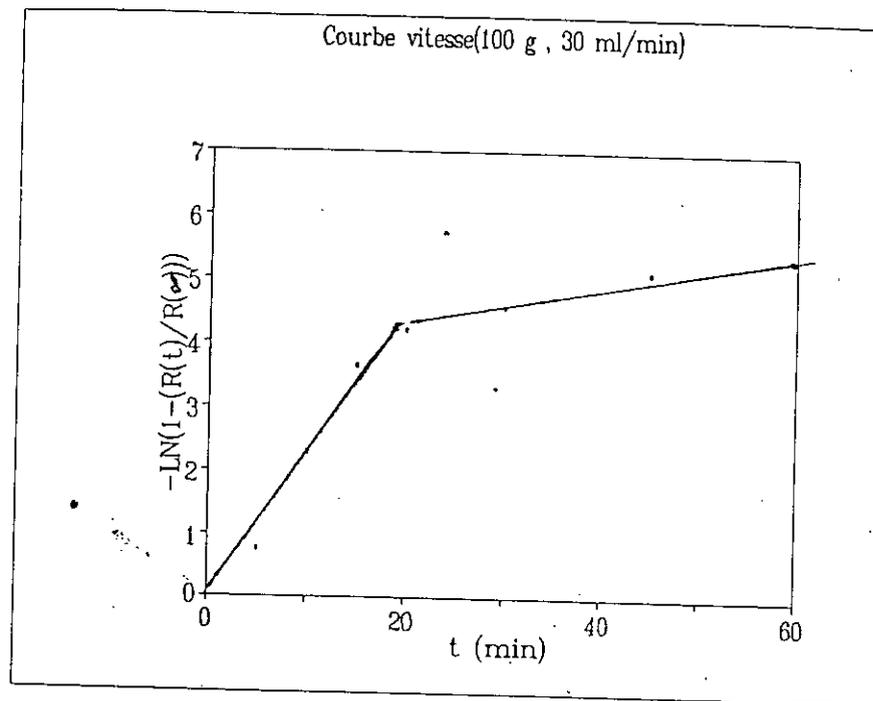
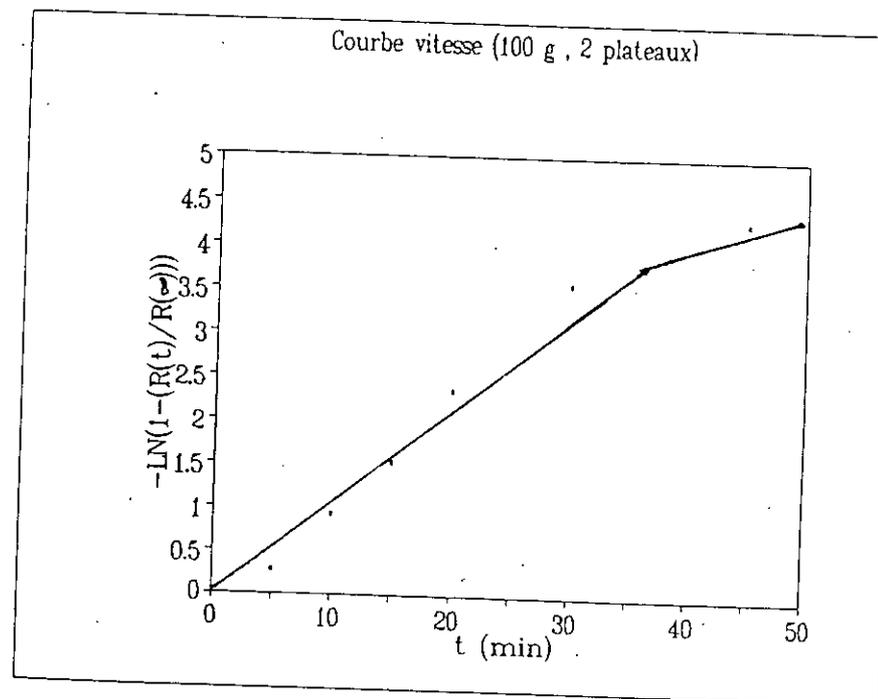
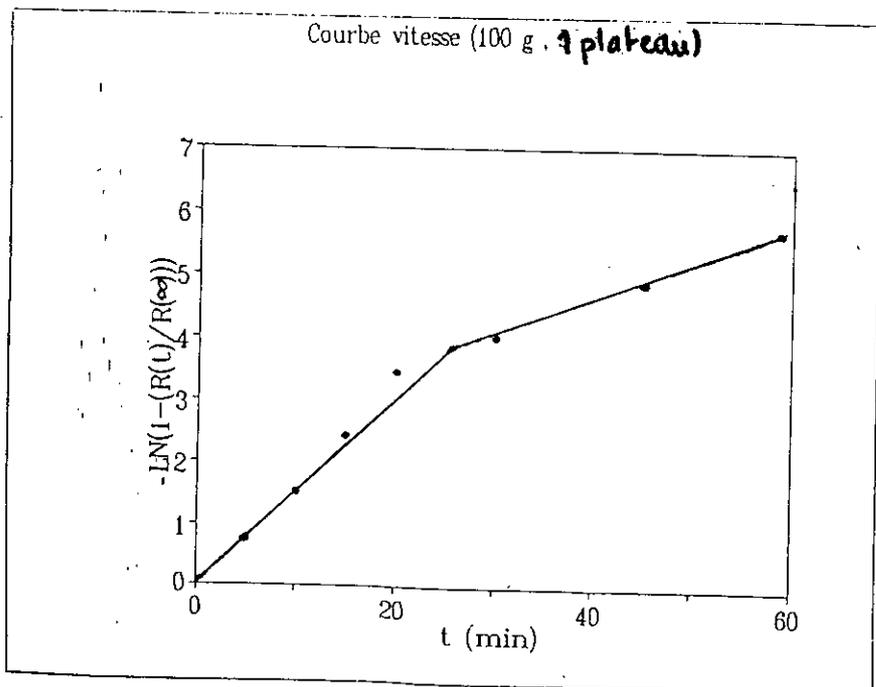
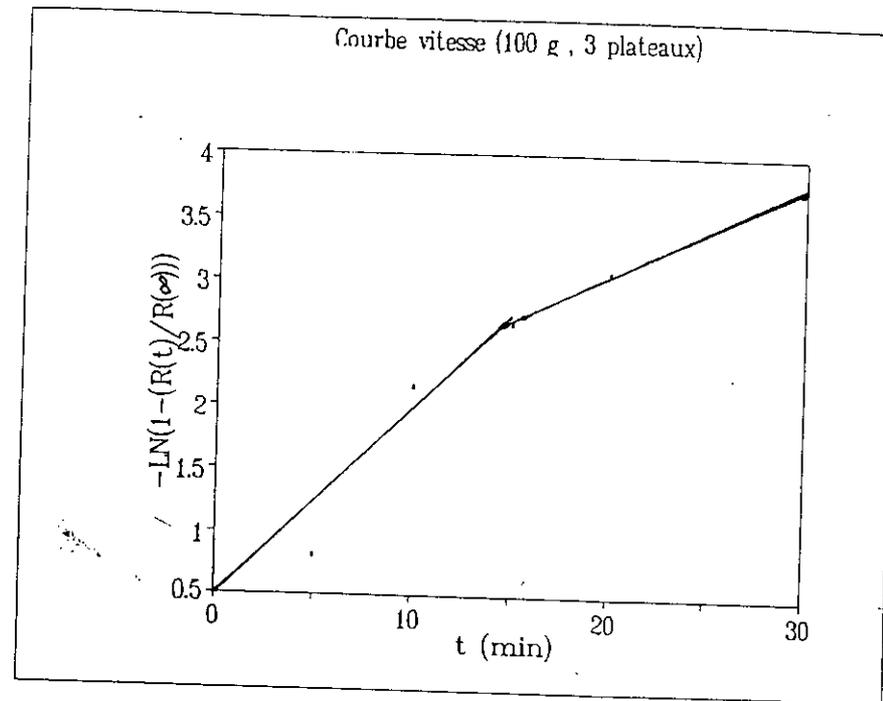


Figure 15 : Courbes vitesse correspondant aux deux étapes pour différents débits



Modélisation

Figure 16: Courbes vitesse correspondant aux deux étapes pour différentes répartitions



Ayant suivi l'évolution du rendement en huile essentielle du Romarin, en fonction de la durée d'extraction par entraînement à la vapeur pour différentes masses de matière végétale, nous avons essayé d'établir quelques équations mathématiques permettant de corréler le maximum des points expérimentaux avec une erreur minimale.

Pour ce faire, des méthodes numériques d'interpolation ont été utilisées.

Ainsi trois corrélations sont proposées

1°- corrélation [1] : $R_B = a + b / (1 + (t/c)^d)$

Les équations mathématiques avec leurs coefficients, respectivement a, b, c, d pour les différentes masses sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 15: corrélation [1]

$$R_B = a + b / (1 + (t/c)^d)$$

| Masse de matière végétale (gr) | Intervalle de temps (min) | Coefficients | | | | Erreur maximale (%) |
|--------------------------------|---------------------------|--------------|-------|-------|--------|---------------------|
| | | a | b | c | d | |
| 50 | 5--120 | -0.015 | 0.894 | 7.333 | -2.891 | 5.52 |
| 100 | 5--120 | 0.001 | 0.916 | 4.863 | -1.897 | 3.18 |
| 200 | 5--120 | -3.854 | 1.164 | 2.976 | -1.506 | 0.93 |
| 300 | 5--120 | 0.327 | 1.014 | 3.916 | 1.463 | 0.83 |

La représentation graphique de ce modèle est donnée par les figures (15,16,17,18).

- Calcul d'erreur :

il est possible de juger de la validité des modèles proposées en calculant l'écart entre les résultats obtenus théoriquement par le modèle et les résultats réels (valeurs expérimentales), exprimé par l'erreur relative E :

$$\text{Avec :} \quad E = \frac{M1-M2}{M1} * 100 \quad [40]$$

ou : $M1$: la valeur expérimentale.

$M2$: La valeur calculée à partir du modèle.

Ainsi la valeur maximale E_{max} est définie comme suit :

$$E_{max} = \text{Max}(|E_i|)$$

ou : E_i : erreur calculée dans différents intervalles de temps "i".

2*- corrélation [2] : $R_s = a+b/(1+EXP(-(t-c)/d))$

Les équations mathématiques avec les coefficients respectivement a,b,c,d sont rassemblés dans le tableau (16) et leur représentation graphique est donnée par les figures (19,20,21,22).

TABLEAU 16: corrélation [2]

$$R_B = a + b / (1 + \text{EXP}(- (t - c) / d))$$

| Masse de matière végétale (gr) | Intervalle de temps (min) | Coefficients | | | | Erreur maximale (%) |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------|-------|-------|--------|---------------------------|
| | | a | b | c | d | |
| 50 | 5--120 | -8.291 | 9.166 | -7.78 | 5.023 | 1.16 |
| 100 | 5--120 | -3.749 | 4.658 | -8.25 | 5.817 | 0.85 |
| 200 | 5--120 | 1.132 | -0.82 | -0.90 | -0.001 | 0.89 |
| 300 | 5--120 | -12.30 | 13.62 | -21.7 | 7.589 | 1.82 |

3°- corrélation [3] : $R_B = (a + ct + et^2) / (1 + bt + dt^2)$

La représentation graphique de ce modèle figure dans les graphes (23,24,25,26), ainsi les équations mathématique proposées avec leurs coefficients a,b,c,d,e sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 17: corrélation [3]

$$R_B = (a + ct + et^2) / (1 + bt + dt^2)$$

| Masse de matière végétale (gr) | Intervalle de temps (min) | Coefficients | | | | | E (%) |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------|-------|-------|--------|--------|----------|
| | | a | b | c | d | e | |
| 50 | 5--120 | 0.094 | -0.09 | -0.07 | 0.026 | 0.023 | 23.68 |
| 100 | 5--120 | 0.069 | 0.024 | 0.039 | 0.024 | 0.022 | 2.55 |
| 200 | 5--120 | 0.063 | 0.455 | 0.55 | -0.001 | -0.001 | 7.21 |
| 300 | 5--120 | 0.028 | 0.418 | 0.584 | 0.001 | 0.001 | 3.42 |

Les trois corrélations obtenus sont rassemblées dans le tableau

récapitulatif suivant :

TABLEAU 18: corrélations appliqués au différentes masses de matière végétale

| Modèle | Masse (gr) | Intervalle de temps (min) | Coefficients | | | | | E (%) |
|--------|---------------|---------------------------------|--------------|-------|-------|--------|--------|----------|
| | | | a | b | c | d | e | |
| I | 50 | 5--120 | -0.015 | 0.894 | 7.333 | -2.891 | - | 5.52 |
| | 100 | 5--120 | 0.001 | 0.916 | 4.863 | -1.897 | - | 3.18 |
| | 200 | 5--120 | -3.854 | 1.164 | 2.976 | -1.506 | - | 0.93 |
| | 300 | 5--120 | 0.327 | 1.014 | 3.916 | 1.463 | - | 0.83 |
| II | 50 | 5--120 | -8.291 | 9.166 | -7.78 | 5.023 | - | 1.16 |
| | 100 | 5--120 | -3.749 | 4.658 | -8.25 | 5.817 | - | 0.85 |
| | 200 | 5--120 | 1.132 | -0.82 | -0.90 | -0.001 | - | 0.89 |
| | 300 | 5--120 | -12.30 | 13.62 | -21.7 | 7.589 | - | 1.82 |
| III | 50 | 5--120 | 0.094 | -0.09 | -0.07 | 0.026 | 0.023 | 23.68 |
| | 100 | 5--120 | 0.069 | 0.024 | 0.039 | 0.024 | 0.022 | 2.55 |
| | 200 | 5--120 | 0.063 | 0.455 | 0.55 | -0.001 | -0.001 | 7.21 |
| | 300 | 5--120 | 0.028 | 0.418 | 0.584 | 0.001 | 0.001 | 3.42 |

Un exemple de calcul du rendement en huile en utilisant les trois modèles est donné en Annexe (2).

CONCLUSION :

La modélisation est considérée comme satisfaisante à condition qu'il y ait une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les modèles proposés. Ainsi, on peut avec une erreur maximale,

Emax, relativement faible , affirmer la validité des corrélations

On voit d'après le tableau (18) que les valeurs de Emax concernant le modèle [III] sont les plus faibles et par conséquent ce modèle semble être le plus approprié pour décrire la variation du rendement en huile au cours du temps et ce pour différentes masses utilisées.

Figure 13 : Modèle I (Masse 200 gr)

$$y=a+b/(1+(x/c)^d)$$

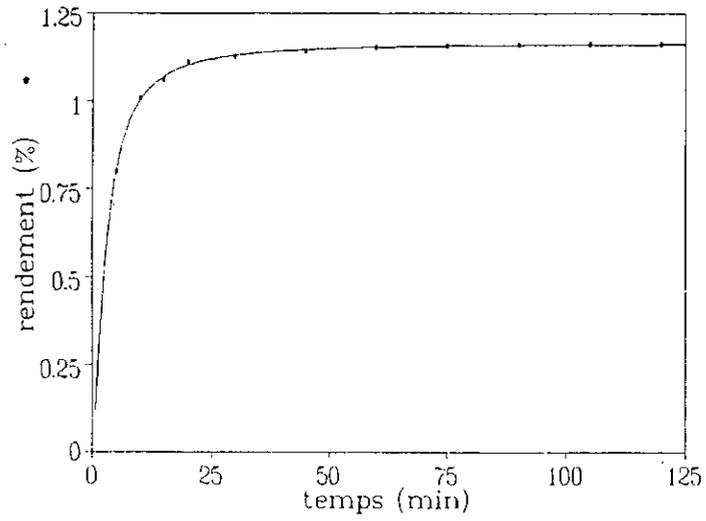


Figure 15 : Modèle I (Masse 300 gr)

$$y=a+b/(1+(x/c)^d)$$

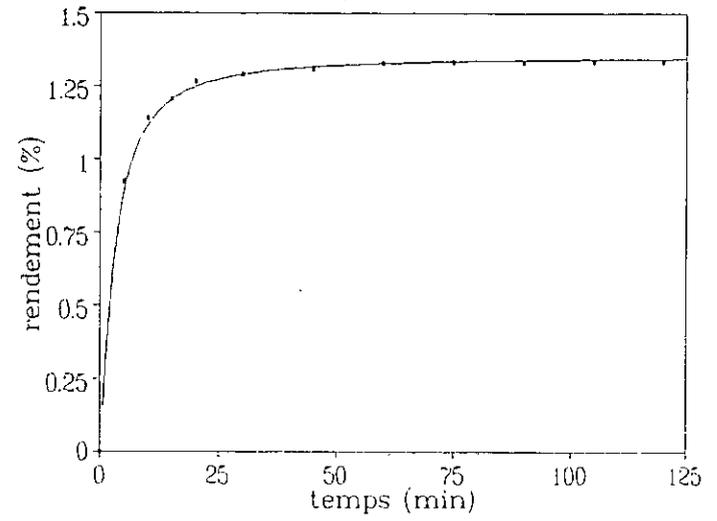


Figure 14 : Modèle I (Masse 50 gr)

$$y=a+b/(1+(x/c)^d)$$

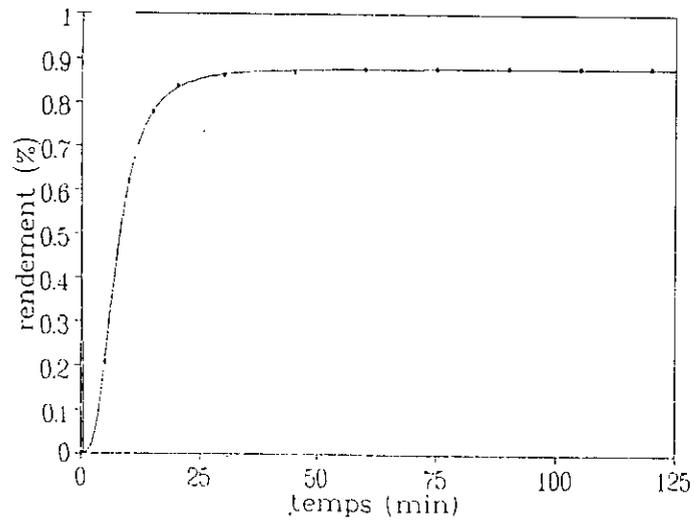


Figure 17 : Modèle I (Masse 100 gr)

$$y=a+b/(1+(x/c)^d)$$

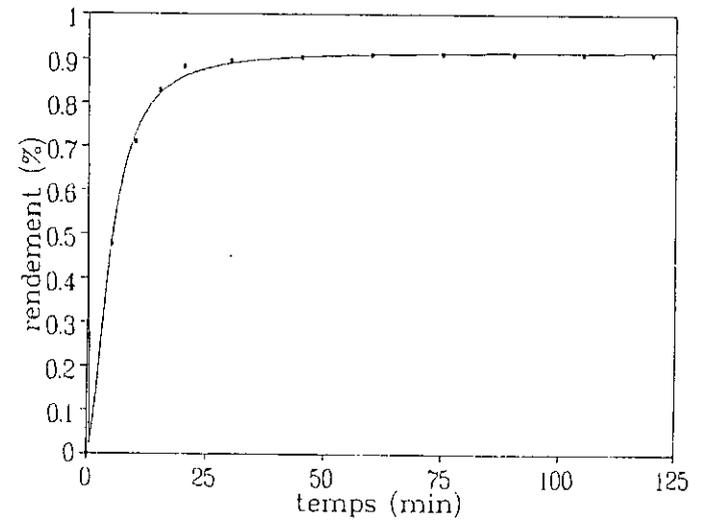


Figure : Modèle II (Masse 200 gr)

$$y = a + b / (1 + \exp(-(x-c)/d))$$

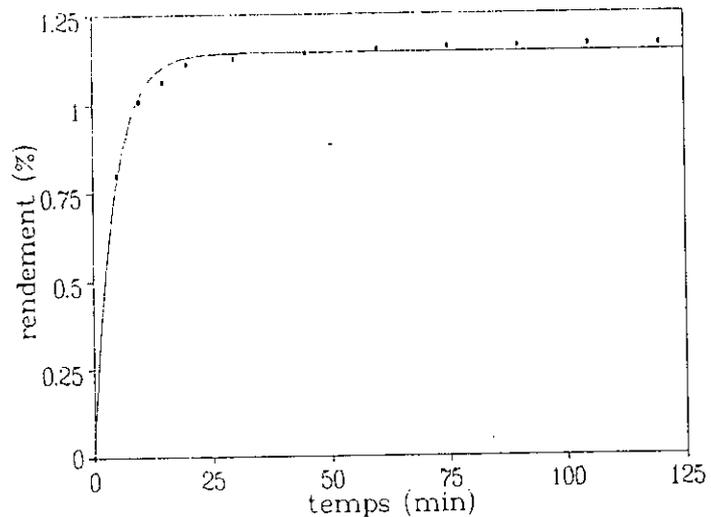


Figure : Modèle II (Masse 300 gr)

$$y = a + b / (1 + \exp(-(x-c)/d))$$

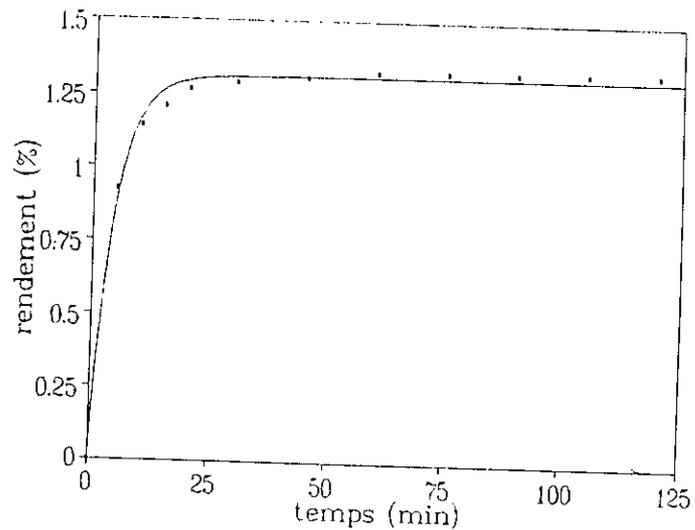


Figure 15 : Modèle II (Masse 50 gr)

$$y = a + b / (1 + \exp(-(x-c)/d))$$

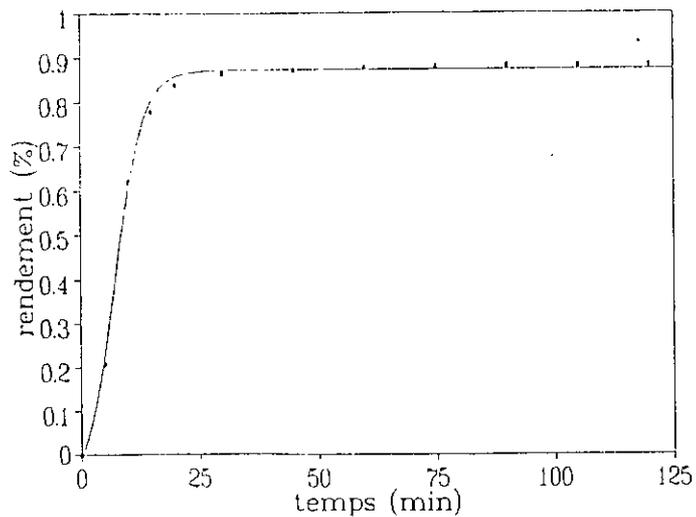


Figure 16 : Modèle II (Masse 100 gr)

$$y = a + b / (1 + \exp(-(x-c)/d))$$

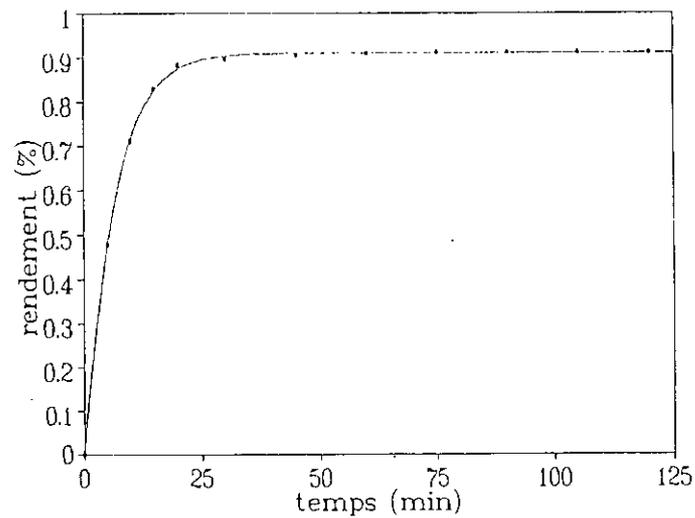


Figure 13 : Modèle III (Masse 50 gr)

$$y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2)$$

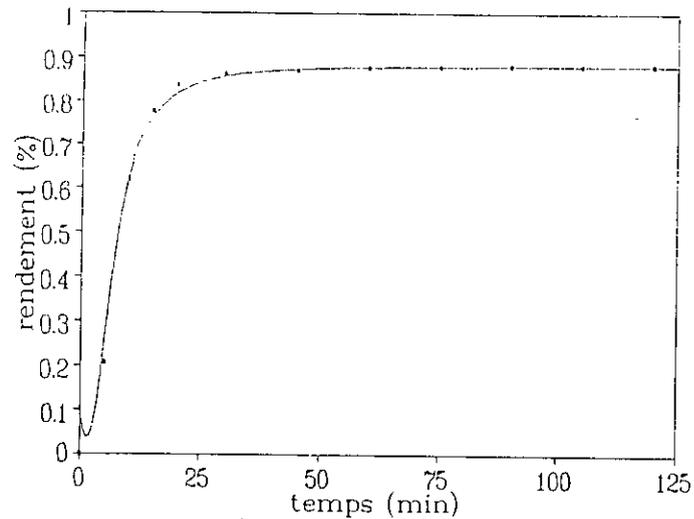


Figure 18 : Modèle III (Masse 100 gr)

$$y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2)$$

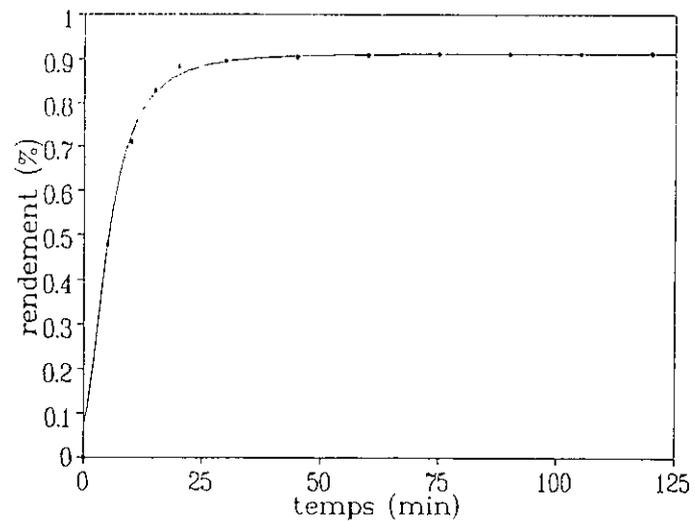


Figure 21 : Modèle III (Masse 200 gr)

$$y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2)$$

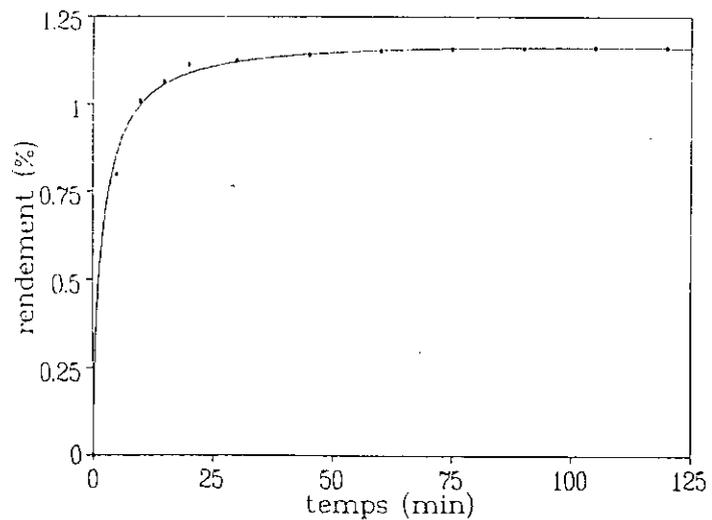
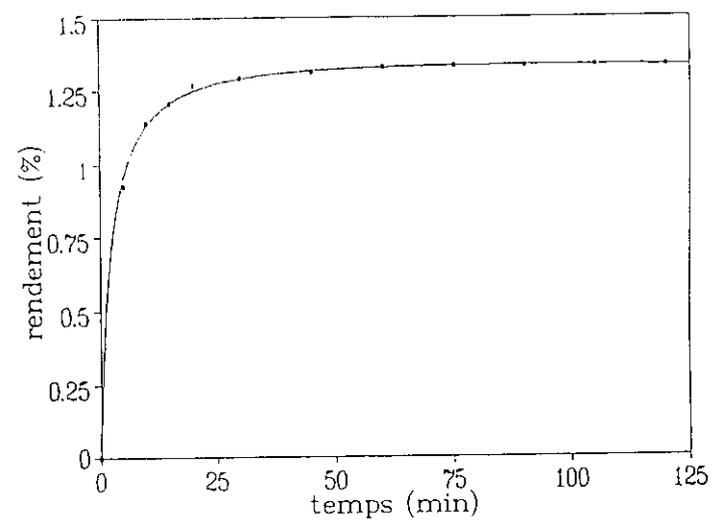


Figure 24 : Modèle III (Masse 300 gr)

$$y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2)$$



Conclusion

et mérite d'être approfondi, afin de permettre une éventuelle valorisation du Romarin en Algérie.

Bibliographie

- 1- BATTANDIER.J.A.TRABUT.
Flore de l'Algérie: Les dicotylédones; Ed.Adolphe et Jourdan;
Alger, 1888-90.
- 2- BENISTON.NT.W.S.
Fleures d'Algérie; Ed.N°.1822/84; Nat. LIV; Alger; 1913.
- 3- GUBB.A.S
La flore Algérienne naturelle et aqoise; Ed.A.Jourdan;Alger;
1973.
- 4- GALLAIS.A, BANNEROT.H
Amélioration des espèces végétales cultivées;Ed.INRA;Paris
1992.
- 5- PERROT.E.
Plantes médicinales de France;T1.Ed.Saint-Aubind'Ecrosville;
Paris;1928.
- 6- QUEZEL.P,SANTA.S
Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques
méridionales;Ed.CNRS;Paris;1963.
- 7- ROLET.A.
Les plantes à parfum et les plantes aromatiques;Ed.
J.B.Baillier et Fils;1930.
- 8- MAIRE.R,HUBER,HUBER&MOATH.A.
Contribution à l'étude de la la flore de l' Afrique du Nord;
Bull.Soc.Hist.Nat.Afr.Nord;N°31;79;1940.
- 9- JORDAN.A,FOURREAU.
Breviarum plantarum novarum;vol1;N°44;Paris;1886.
- 10- BENHABILES.N.E.
Thèse de Magister;ENP;Alger;1995.
- 11- DELANGES.Y.
Les végétaux des milieux arides ,sciences et decouvertes;
Ed.Le Rocher;Monaco;1988.
- 12- PERROT.E.
Matières premières usuelles du règne végétale,Thérapeutique
-Hygiène-Industries;tome II; Ed.Masson et cie; 1943-1944.
- 13- C.E
quelques épices et aromates et leurs huiles essentielle;
Vol 2; Paris.
- 14- ROL.R, JACAMON.M.
Flor des arbres, arbustes et arbriseaux;Tome III; régions
méditerranéennes; Ed.la maison rustique; Paris;1968.
- 15- COLIN.C.
Dictionnaire des herbes et des épices; Ed.Denoel;
Paris.1963.

- 16- MAHMOUDI.Y.
Connaissance des plantes naturelles les plus utilisées en Algérie; Ed.Maison du livre; ANES.Blida;1994.
- 17- CLEMENT.J.
La santé par les plantes (comment se soigner, comment se guerir); Ed.Boudouin; Paris;1979.
- 18- RASMUSSEN.K.E,RASMUSSEN.S,BAERHEM, SVENDSEN.A.
Quantitatives determination of the various compounds of the volatils oil in small amounts of plante material by means of gaz liquid chromatography terpenes and related compounds XVIII; pharm Weekblad;1972.
- 19- VEROTTAL.L.
Isolation and HPLC determination of the active principales of R.Officinalis and Gentiana luéa; Fitoterapia, Vol:56; N° 1;1984.
- 20- STEINMETZ.M.D., VIAL.M.MILLET.Y.
Actions de l'huile essentielle de Romarin et de certains de ses constituants (camphre, 1,8-cinéol) sur le cortex cérébrél de rat in vitro; J,Toxicol.Cliniq.Experimental;1987.
- 21- ROSUA.J.L, GARCIA-GRANADOS.A.
Analyse des huiles essentielles d'espèce du genre Rosmarinus L, et leur intérêt en tant que caractère taxonomique; plantes médicinales et phytothérapie;21;N°2 1987.
- 22- FLAMINI.G,CIONI.P.L.CATALANO.S,MORELLI.I.
Variabilità chimica delle essenze di piante di R.Off.L. a differente colorazione, Rivista Ttaliana.EPPOS.OTTAVO.1992
- 23- REVERCHON.E,SENATORE.E.
Isolation of Rosemary oil: Comparision between hydrodistillation and super critical CO2 extraction; Flav.Frag.J.1992.
- 24- GUEORGIEV.E.
Technologie de la production des huile essentielle; Ed.Institut superieur PLOVDIV,1988.
- 25- NAVES.Y.R.
PART.COSM.SAV.Vol 9; N°5;1966.
- 26- DURVELLE.J.P.
Fabrication des essences et des parfums chimie des parfums,Ed Paris; 1930.
- 27- HAMADI.S.
Projet fin d'étude; ENP;Alger; 1990.
- 28- GUEORGIEV.E, Technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques, Edition de l'Institut superieur de l'industrie PLOV.DIV;1980.

- 29- CHARCHARI.S.
Thèse de doctorat;ENP; Alger; 1994.
alimentaire
- 30- NORMES FRANCAISES NFT 75-217 Avril 1987.
- 31- BERNARD.T.
Thèse de doctorat; INP touleuse.1988.
- 32- BOUTEKEDJIRET.C.
Thèse de magister;ENP ;Alger;1990.
- 33- LAYMAN.P.L.
Chem-eng.News; 1987.
- 34- WARSBAN.A.
Thèse de doctorat; Université de Nice-Sophia-
Antipolis;1988.
- 35- GUENTHER.E.
The essential oils;Ed.Robert.E.Krieger Publishing.Co;
Vol 3; Huntington N.Y; 1972.
- 36- DJERRARI.A.
Thèse de doctorat Université des sciences et techniques du
languedoc; 1986.
- 37- BIOCCHIO.E.
Parfums-cosmétiques-aromes ;1985.
- 38- **NENOV** ; Potarska.F; Zouzoulova;Apostolova.B.
Travaux scientifiques de l' IPCPdes huiles essentielles
Voli, Partie I,PP 51-59,PLOVDIV ;1988.
- 39- **E.GUEORGUIEV**
Technologie de l'industrie des huiles essentielle;Ed de
l'Institut superieur de Technologie alimantaire.
PLOVDIV,BUL,Bulgarie. 1980.
- 40- ALEXEEV.V
Analyse quantitative,Ed MIR.MOUSCOU;1980

Annexes

ANNEXE I

DETERMINATION DU TAUX D'HUMIDITE DE LA MATIERE VEGETALE :

Appareillage : appareil de Dean et Starck.

Réactif : 200 ml de xylène ou toluène.

Dans un ballon de 500 ml, introduire 5 gr de matière végétale grossièrement contusée, verser ensuite 200 ml de solvant et surmonter le ballon d'un réfrigérant muni d'un de recette gradué Porter à reflux jusqu'à ce que le niveau se stabilise et que le solvant surnageant l'eau dans le tube de recette devienne limpide. Vers la fin du dosage augmenter le chauffage dans le but de récupérer toutes les gouttelettes d'eau déposées sur les parois du réfrigérant et du tube de recette. Laisser refroidir à 20 °c et noter le niveau d'eau dans ce dernier.

L'humidité de la matière végétale est calculée à partir de la formule suivante :

$$H = \frac{V \times 0.998}{m} \times 100$$

Où :

- H : Teneur en eau (%)
- V : Volume d'eau (ml)
- m : Masse de matière végétale
- 0.998 : Masse volumique de l'eau à 20°C

Le schéma de l'appareillage est représenté par la Figure (35).

Au cours de ce travail, nous avons tenté l'approche des conditions optimales de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote de l'huile essentielle de *Rosmarinus Officinalis*.L d'Algérie, ainsi que l'influence de quelques paramètres sur le rendement en huile essentielle.

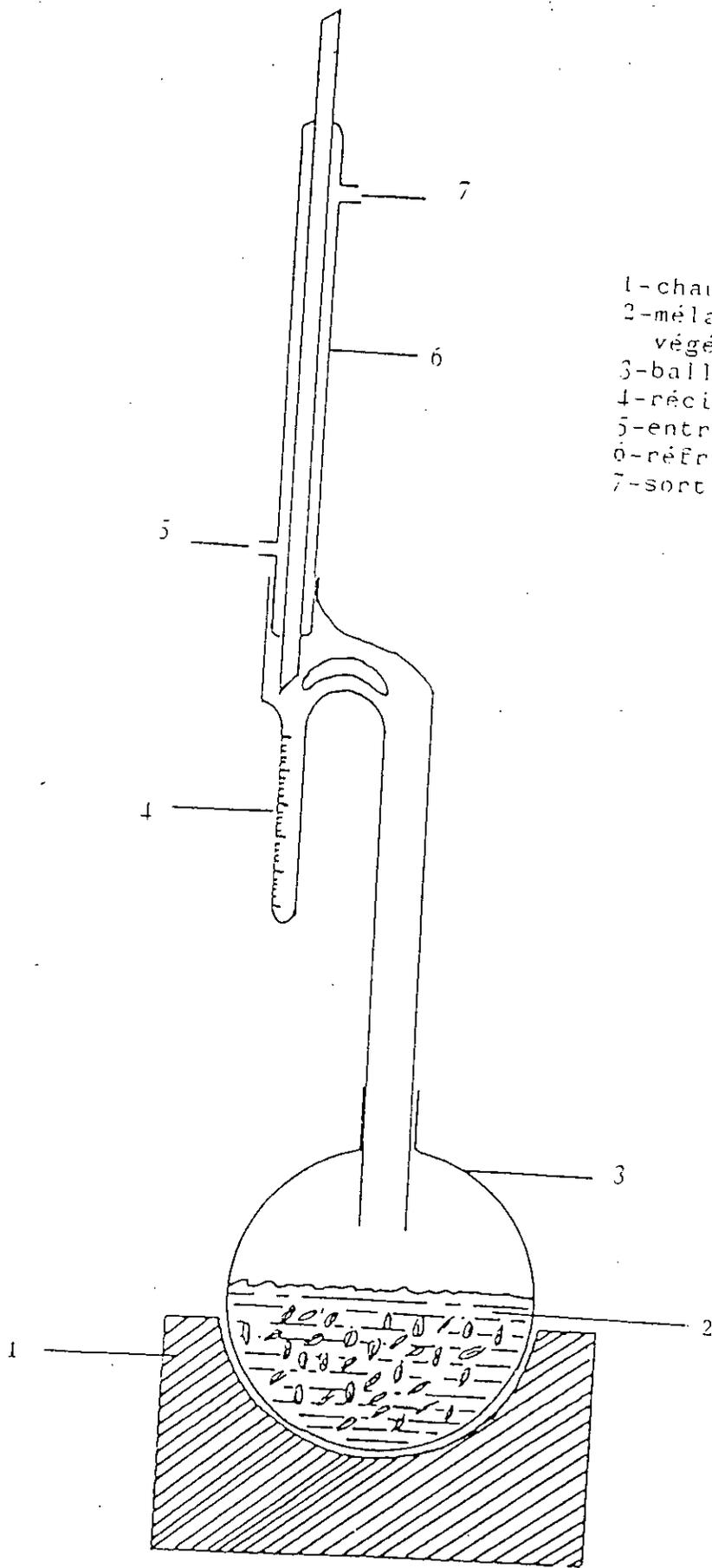
L'optimisation de quelques paramètres, expérimentalement accessibles, en l'occurrence la masse de matière végétale à traiter, sa répartition à l'intérieur de l'alambic sur des plateaux, le débit de vapeur et la température du distillat, a été menée selon deux méthodes : classique et par planification factorielle des expériences du type 2^3 .

L'utilisation de ces deux méthodes a permis d'évaluer l'influence sur le rendement de l'huile essentielle des effets individuels et conjugués des paramètres étudiés.

L'optimisation par planification des expériences a permis aussi une meilleure approche des conditions optimales. Néanmoins, à notre avis, l'exploitation d'un autre espace du domaine expérimental, même s'il est limité par la capacité de l'installation, pourrait aboutir à de meilleurs résultats.

D'autre part, l'étude de la cinétique de l'extraction nous a offert la possibilité d'établir des corrélations pouvant d'écrire la variation du rendement en huile essentielle en fonction du temps.

Ce travail n'est qu'une contribution à l'étude de l'extraction de l'huile essentielle de *Rosmarinus Officinalis*.L



- 1-chauffe-ballon.
- 2-mélange xylène-matière végétale.
- 3-ballon.
- 4-réceptif gradué.
- 5-entrée d'eau
- 6-réfrigérant.
- 7-sortie d'eau.

Appareillage de DEAN et STARK.

ANNEXE II

Calcul du rendement en huile essentielle
en utilisant les trois modèle pour une
masse de 100 g :

- \- corrélation [1]

| TEMPS (min) | VALEUR EXPERIMENTALE | MODELE I | ERREUR MAXIMALE |
|----------------|-------------------------|-------------|--------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.47 | 0.47 | 0 |
| 10 | 0.70 | 0.73 | 4.28 |
| 15 | 0.82 | 0.82 | 0 |
| 20 | 0.88 | 0.85 | 3.40 |
| 30 | 0.89 | 0.88 | 1.12 |
| 45 | 0.90 | 0.90 | 0 |
| 60 | 0.90 | 0.91 | 1.11 |
| 75 | 0.91 | 0.91 | 0 |
| 90 | 0.91 | 0.91 | 0 |
| 105 | 0.91 | 0.91 | 0 |
| 120 | 0.91 | 0.91 | 0 |

- \ - corrélation [2]

| TEMPS (min) | VALEUR EXPERIMENTALE | MODELE II | ERREUR MAXIMALE |
|------------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.47 | 0.47 | 0 |
| 10 | 0.70 | 0.71 | 1.42 |
| 15 | 0.82 | 0.82 | 0 |
| 20 | 0.88 | 0.87 | 1.13 |
| 30 | 0.89 | 0.90 | 1.12 |
| 45 | 0.90 | 0.90 | 0 |
| 60 | 0.90 | 0.90 | 0 |
| 75 | 0.91 | 0.90 | 1.09 |
| 90 | 0.91 | 0.90 | 1.09 |
| 105 | 0.91 | 0.90 | 1.09 |
| 120 | 0.91 | 0.90 | 1.09 |

- \- corrélation [3]

| TEMPS (min) | VALEUR EXPERIMENTALE | MODELE III | ERREUR MAXIMALE |
|------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 0.06 | |
| 5 | 0.47 | 0.47 | 0 |
| 10 | 0.70 | 0.72 | 2.85 |
| 15 | 0.82 | 0.82 | 0 |
| 20 | 0.88 | 0.86 | 2.27 |
| 30 | 0.89 | 0.89 | 0 |
| 45 | 0.90 | 0.90 | 0 |
| 60 | 0.90 | 0.90 | 0 |
| 75 | 0.91 | 0.90 | 1.09 |
| 90 | 0.91 | 0.91 | 0 |
| 105 | 0.91 | 0.91 | 0 |
| 120 | 0.91 | 0.91 | 0 |