

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Chimique

Mémoire Magister

Présenté par M^{me} ABDELLI Meriem née Brahim
Ingénieur d'état en Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique

Thème

**Extraction des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L., de
Rosmarinus officinalis L. et de *Coriandrum Sativum* L. par
hydrodistillation en présence de tensioactifs.**

Soutenu publiquement le 10/11/2010 devant la commission d'examen :

M T. Ahmed Zaid	Professeur à l'ENP	Président
M E.-H. Benyoussef	Professeur à l'ENP	Examineur
M ^{me} R. Derriche	Professeur à l'ENP	Examinatrice
M ^{me} S. Charchari	Professeur à l'ENP	Rapporteur

ENP 10, Avenue Hacén Badi-El Harrach-Alger

Remerciements

Ce travail a été réalisé, sous la direction de Professeur S. CHARCHARI, au laboratoire de Valorisation des énergies fossiles, dirigé par Professeur C.-E. CHITOUR et s'inscrit dans le cadre des activités de recherche de l'équipe de Valorisation des espèces végétales régionales, dirigé par Professeur E.-H. BENYOUSSEF.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à madame CHARCHARI pour la confiance qu'elle m'a témoignée et de m'avoir orientée vers ce champ de recherche. Il m'est particulièrement agréable de lui adresser mes vifs remerciements pour son aide précieuse et sa disponibilité tout au long de ce travail sans laquelle il n'aurait pas pu aboutir.

Je tiens à remercier Monsieur T. AHMEDZAÏD, Professeur à l'ENP de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Que Monsieur E.- H. BENYOUSSEF, Professeur à l'ENP et Madame DERRICHE, Professeur à l'ENP., trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de jury.

Dédicace

A mes précieux et chers parents, pour leurs amours, leurs soutiens et leurs sacrifices, que dieu les préserve.

A mon mari pour son soutien et ses encouragements.

A mon adorable fils didoula, « Adel ».

A mes sœurs et mes frères.

A mes neveux et mes nièces.

A mes chers beaux parents.

A mes belles sœurs et mes beaux frères.

A toute ma famille.

A tous ceux qui me son chers.

En signe de reconnaissance et de profonde gratitude

Meriem

استخلاص الزيوت الأساسية لنبته المريمية , إكليل الجبل والكزبرة عن طريق التقطير ببخار الماء بوجود مواد فعالة

ملخص: يتضمن هذا العمل استخلاص الزيوت الأساسية لنبته المريمية, إكليل الجبل والكزبرة بطريقة تقطير ببخار الماء باستعمال مادة فعالة , على مستوى المختبر. دراسة تأثير المواد الفعالة، ذات مختلف ميزان ماء، الزيت (HLB)، على مردود الزيت الأساسية، أظهر زيادة محسوسة في المردود في وجود المادة الفعالة ذات HLB مرتفع، مهما كانت البنية الإفرافية ومعدل الرطوبة النبتة المدروسة. الدراسة الحركية للتقطير ببخار الماء لهذه النباتات الثلاث، ذات بنية إفرافية خارجية، داخلية ومختلطة، سمحت بوضع فرضيات حول طريقة تدخل المادة الفعالة في استخلاص زيوتها الأساسية وقد عززت هذه الفرضيات بالكشف التركيبية الكيميائية لهذه الزيوت الأساسية المستخلصة من هذه النباتات عن طريق تقنية .CG-SM

الكلمات المفتاحية: الزيت الأساسية، نبتة المريمية، نبتة إكليل الجبل، نبتة الكزبرة، استخلاص بطريقة التقطير ببخار الماء، مادة فعالة، بشرة النبتة .

Extraction des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L., de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Coriandrum Sativum* L. par hydrodistillation en présence de tensioactifs

Résumé : Ce travail porte sur l'extraction des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L., de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Coriandrum sativum* L. par hydrodistillation, en présence de tensioactifs, à l'échelle laboratoire. L'étude de l'influence des tensioactifs, de différentes balances hydrophile-lipophile (HLB), sur le rendement en huile essentielle a montré une sensible augmentation du rendement, en présence de tensioactifs de HLB élevée, quelque soit la structure sécrétrice et le taux d'humidité du végétal traité. L'étude cinétique de l'hydrodistillation de ces trois végétaux, de structure sécrétrice exogène, endogène et mixte, a permis d'émettre des hypothèses sur la manière dont le tensioactif intervient dans l'extraction de leur huile essentielle. L'élucidation de la composition chimique, par CG-SM, des huiles essentielles des trois espèces végétales, obtenues avec et sans tensioactif a conforté ces hypothèses.

Mots clés : Huile essentielle, *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L., *Coriandrum sativum* L., hydodistillation, tensioactif, cuticule végétale.

Extraction by hydrodistillation in the presence of surfactants of *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L. and *Coriandrum sativum* L. essential oils

Abstract: This work focuses on the extraction of *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L. and *Coriandrum sativum* L. essential oils by steam distillation in the presence of surfactants, at laboratory scale. The study of the influence on the essential oil yield of surfactants, with different hydrophilic-lipophilic balance (HLB), showed a significant increase of oil yield in the presence of high HLB surfactants, whatever the plant secretory structure and its moisture. The kinetic study of the hydrodistillation of these three plants, having different secretory structure: exogenous, endogenous and mixed, provides insight on how the surfactant involved in the essential oil extraction. The chemical composition elucidation by GC-MS, of essential oils of three plant species, obtained with and without surfactant has reinforced these assumptions.

Keywords: essential oil, *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L., *Coriandrum sativum* L., hydodistillation, surfactant, plant cuticle.

Sommaire

	Pages
Introduction	01
 Chapitre I : La matière végétale	
I.1. La sauge (<i>Salvia officinalis</i> L.).....	03
I.2. Le romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.).....	08
I.3. La coriandre (<i>Coriandrum sativum</i> L.).....	11
I.4. Préparation des échantillons de la matière végétale.....	14
 Chapitre II : Les huiles essentielles	
II.1. Définition des huiles essentielles.....	15
II.2. Composition chimique des huiles essentielles.....	15
II.3. Composition chimique des huiles essentielles de <i>Coriandrum sativum</i> L., de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. et de <i>Salvia officinalis</i> L.	17
 Chapitre III : Utilisation de tensioactifs lors de l'extraction des huiles essentielles	
III.1. Travaux antérieurs relatifs à l'extraction des huiles essentielles en présence de tensioactifs.....	21
III.2. Définition et classification des tensioactifs.....	22
III.2. Propriétés des tensioactifs.....	23
III.2.1. Tension superficielle.....	23
III.2.2. Adsorption aux interfaces.....	23
III.2.3. Autoagrégation ou micellisation.....	24
III.2.4. La concentration micellaire critique (CMC).....	24
III.2.5. Balance lipophile-hydrophile (H.L.B).....	26
III.2.6. Solubilité.....	26
III.2.6.1. Point de Krafft.....	26
III.2.6.2. Point de trouble.....	27
III.2.7. Solubilisation.....	27
III.4. Les tensioactifs et les membranes végétales.....	28

III.4.1. Structure et constitution de la cuticule végétale.....	28
III.4.2. Principaux constituants des cuticules et des membranes cellulaires végétales.....	29
III.4.3. Action des tensioactifs sur la cuticule.....	31
III.5. Les tensioactifs utilisés.....	36

Chapitre IV : extraction des huiles essentielles par hydrodistillation en présence de tensioactifs

IV.1. Hydrodistillation des végétaux.....	38
IV.1.1. Principe d'hydrodistillation.....	38
IV.1.2. Théorie d'hydrodistillation.....	38
IV.1.3. Mécanisme de l'hydrodistillation.....	41
IV.1.4. Cinétique d'hydrodistillation.....	42
IV.1.5. Paramètres du procédé de l'hydrodistillation.....	43
IV.2. Essais d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles de <i>Salvia officinalis</i> L., de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. et de <i>Coriandrum sativum</i> L.....	43
IV.2.1. Dispositif expérimental.....	43
IV.2.2. Mode opératoire.....	44
IV.2.3. Rendements en huile essentielle obtenus lors de l'hydrodistillation de <i>Salvia officinalis</i> L.....	45
IV.2.4. Rendements en huile essentielle obtenus lors de l'hydrodistillation de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	49
IV.2.5. Rendements en huile essentielle obtenus lors de l'hydrodistillation de <i>Coriandrum sativum</i> L.....	50
IV.2.6. Cinétique de l'hydrodistillation de <i>Salvia officinalis</i> L., <i>Rosmarinus officinalis</i> L. et <i>Coriandrum sativum</i> L.....	51

Chapitre V : Etude de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L., de *rosmarinus officinalis* L. et de *Coriandrum sativum* L.

V.1. Composition chimique des huiles essentielles.....	58
V.1.1. Le couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse.....	58
V.1.2. Conditions opératoires d'analyse par CG-SM.....	58
V.1.3. Identification des constituants.....	59

V.1.4. Résultats	59
V.1.4.1. Huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L.	59
V.1.4.2. Huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.	63
V.1.4.3. Huile essentielle de <i>Coriandrum sativum</i> L.	66
Conclusion	72

Liste des figures

	Pages
Figure I.1 : Vue d'ensemble de <i>Salvia officinalis</i> . L.....	03
Figure I.2 : Coupe de la tige de <i>Salvia officinalis</i> L. (Gx80).....	05
Figure I.3 : Coupe de la tige de <i>Salvia officinalis</i> L. (Gx320) Différents types de trichomes capités.....	06
Figure I.4 : Coupe de la feuille de <i>Salvia officinalis</i> L. (Gx80),Trichome pelté et poche endogène située dans le parenchyme.....	07
Figure I.5 : Coupe de la feuille de <i>Salvia officinalis</i> L. (Gx80),Trichome pelté et trichome capité du type I avec une extension reliant la cellule basale à une cavité endogène.....	07
Figure I.6 : Vue d'ensemble de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	08
Figure I.7 : Micrographie lumineuse des trichomes non glandulaires de la feuille de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	10
Figure I.8 : Micrographie lumineuse des trichomes glandulaires de la feuille de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	11
Figure I.9 : Vue d'ensemble de <i>Coriandrum sativum</i> L.....	12
Figure I.10: Fruit de coriandre et sa coupe transversale.....	14
Figure II.1: Formule de la molécule d'isoprène.....	16
Figure III.1 : Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif.....	22
Figure III.2 : Evolutions des différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.....	25
Figure III.3 : Localisation des solubilisats dans la micelle.....	28
Figure III.4 : Structure de la cuticule foliaire.....	29
Figure III.5 : Structure de la membrane cellulaire.....	30
Figure III.6 : Schéma d'une aquaporine.....	30
Figure III.7: Chemins préférentiels de diffusion de l'eau par voie polaire dans les cuticules végétales.....	32
Figure III.8 : Surface de feuille et trichome sécréteur traités par une solution aqueuse de nitrate d'argent, contenant tensioactif.....	33
Figure III.9: Interactions séquentielles tensioactif-bicouche lipidique observées par microscopie électronique.....	34
Figure III.10 : Schéma des interactions tensioactif – bicouche lipidique et formation des micelles.....	35

Figure IV.1: Evolution des températures de distillation de l'eau et l'huile essentielle, et du mélange eau/huile essentielle en fonction de la pression du milieu.....	40
Figure IV.2 : Répartition de l'eau (E) et de l'huile essentielle (H) entre les phases liquide et vapeur en fonction de la pression lors de l'hydrodistillation.....	40
Figure IV.3 : Dispositif expérimental d'hydrodistillation à l'échelle laboratoire.....	44
Figure IV.4: Sites endogènes de production et de stockage d'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. avant et après hydrodistillation en présence de tensioactif.....	47
Figure IV.5: Trichome pelté de production et de stockage exogène d'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. avant et après hydrodistillation en présence de tensioactif.....	47
Figure IV.6 : Trichome pelté de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. avant (A) et après (B) hydrodistillation.....	50
Figure IV.7: Coupes des graines de <i>Coriandrum sativum</i> L. avant (A) et après (B) hydrodistillation.....	51
Figure IV.8: Courbes cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA)...	52
Figure IV.9: Courbes cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de <i>Coriandrum sativum</i> L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA).....	52
Figure IV.10: Courbes cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA).....	53
Figure IV.11: Histogrammes d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA)...	54
Figure IV.12: Histogrammes d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de <i>Coriandrum sativum</i> L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA).....	54
Figure IV.13: Histogrammes d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA).....	55
Figure IV.14: Evolution de la teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, lors de l'hydrodistillation de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	55
Figure IV.15: Evolution de la teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, lors de l'hydrodistillation de <i>Coriandrum sativum</i> L.....	56
Figure IV.16: Evolution de la teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, lors de l'hydrodistillation de <i>Salvia officinalis</i> L.....	56
Figure V.1 : Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. obtenue par hydrodistillation en absence de tensioactif.....	60

Figure V.2 : Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. obtenue par hydrodistillation en présence de tensioactif.....	61
Figure V.3 : Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. obtenue par hydrodistillation en absence de tensioactif.....	64
Figure V.4 : Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. obtenue par hydrodistillation en présence de tensioactif.....	65
Figure V.5 : Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Coriandrum sativum</i> L. obtenue par hydrodistillation en absence de tensioactif.....	67
Figure V.6 : Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Coriandrum sativum</i> L. obtenue par hydrodistillation en présence de tensioactif.....	68

Liste des tableaux

	Pages
Tableau II.1 : Composition chimique de l'huile essentielle des graines de coriandre.....	17
Tableau II.2 : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L...	18
Tableau II.3 : Teneurs, %, des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. provenant de différents pays.....	19
Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des tensioactifs utilisés.....	36
Tableau IV.1: Rendements en huile essentielle, en %, obtenus par hydrodistillation de <i>Salvia officinalis</i> L. en présence des tensioactifs de différentes H.L.B.....	45
Tableau IV.2: Rendements en huile essentielle, en %, obtenus par hydrodistillation de <i>Salvia officinalis</i> L. avec et sans tensioactif de HLB=16,7 et différents taux d'humidité de la plante.....	47
Tableau IV.3: Rendements en huile essentielle, en %, obtenus par hydrodistillation de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. de différents taux d'humidité, avec et sans tensioactif.....	48
Tableau IV.4 : Rendements en huile essentielle, en %, de <i>Coriandrum sativum</i> L. obtenus par hydrodistillation avec et sans tensioactif.....	49
Tableau V.1: Teneurs relatives, en %, des constituants majoritaires des huiles essentielles de <i>Salvia officinalis</i> L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.....	62
Tableau V.2: Classes chimiques des composés présents dans les huiles essentielles de <i>Salvia officinalis</i> L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.....	63
Tableau V.3: Teneurs relatives, en %, des composés majoritaires des huiles essentielles de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.....	63
Tableau V.4: Classes chimiques des composés présents dans les huiles essentielles de <i>Rosmarinus officinalis</i> L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.....	66
Tableau V.5: Classes chimiques des composés présents les huiles essentielles de <i>Coriandrum sativum</i> L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.....	69
Tableau V.6: Composition chimique des huiles essentielles de <i>Coriandrum sativum</i> L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.....	69
Tableau V.7 : Teneurs relatives, en %, des acides gras identifiés dans les huiles essentielles de <i>Salvia officinalis</i> L. et <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	71

Introduction

Utilisées depuis toujours par toutes les civilisations, les plantes ont apporté aide et réconfort aux maux les plus divers. Les huiles essentielles extraites de certaines plantes aromatiques ont prouvé, au même titre, leur valeur inestimable pour la santé. Il faut garder à l'esprit que les huiles essentielles, comme l'ensemble des plantes médicinales, ont des actions thérapeutiques souvent puissantes, ce qui justifie leur utilisation en pharmacie, mais d'autres industries, tels agroalimentaire, phytosanitaire, des cosmétiques et des parfums, sont également utilisatrices. La valorisation de ces richesses naturelles par l'extraction des produits à haute valeur ajoutée qu'elles contiennent, en utilisant des procédés performants, peut avoir des retombées économiques considérables pour notre pays.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'extraction, par hydrodistillation en présence de tensioactif, des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L. et *Coriandrum sativum* L., avec pour objectif, d'étudier l'influence sur le rendement et la composition de l'huile essentielle des tensioactifs et de recueillir des informations sur la manière dont ils interviennent dans l'hydrodistillation des végétaux. Notre choix s'est porté sur ces trois espèces en raison de leurs structures sécrétrices différentes: exogène, pour *Rosmarinus officinalis* L., endogène, pour *Coriandrum sativum* L. et mixte, exogène et endogène, pour *Salvia officinalis* L.

Dans le premier chapitre de ce travail sont présentées les matières végétales, objet de cette étude, et les travaux antérieurs concernant leurs structures sécrétrices.

Le second chapitre est une revue bibliographique relative aux huiles essentielles, en général, et aux compositions des huiles essentielles des trois plantes étudiées, en particulier.

Le troisième chapitre traite de l'utilisation des tensioactifs, lors de l'extraction des huiles essentielles, notamment, les travaux antérieurs menés dans ce domaine, les propriétés de surface des tensioactifs et les propriétés physico-chimiques des tensioactifs utilisés dans cette recherche. L'action des tensioactifs sur les membranes végétales, ainsi que la structure et la composition de ces dernières, sont également abordées.

Après une brève description du procédé d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles, le chapitre IV présente, en premier lieu, les résultats des essais réalisés, afin d'étudier l'influence sur le rendement en huile de tensioactifs de différentes balances hydrophile-lipophile et, en second lieu, une comparaison des rendements en huile obtenus, avec et sans addition de tensioactif, lors de l'hydrodistillation des trois plantes et, pour *S. officinalis* et *R. officinalis*, en utilisant des échantillons de taux d'humidité différents. Dans ce chapitre est présenté, également, l'étude cinétique de l'hydrodistillation, en présence et en absence de tensioactif, de ces trois espèces végétales, de structures sécrétrices différentes.

Enfin, le dernier chapitre de ce travail rapporte les compositions chimiques, déterminées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse CG-SM, des huiles essentielles extraites avec et sans addition de tensioactif.

Chapitre I :

La matière végétale

I.1. La sauge (*Salvia officinalis* L.)

Le nom latin de la sauge, *Salvus* (en bonne santé), lui-même provenant du latin *Salvare* (sauver ou guérir) lui fut donné en raison de ses vertus médicinales. On retrouve les sauges sur toute la planète, mais surtout dans le bassin méditerranéen et en Amérique centrale où l'on compte plus de 800 espèces [1]. Parmi ces espèces, nous nous sommes intéressés à la sauge officinale (*Salvia officinalis* L.) qui fait partie de la famille des *Lamiacées*. Fréquemment cultivé dans les jardins comme plante condimentaire et officinale ou tout simplement pour la beauté de son feuillage et de ses fleurs, on l'appelle aussi herbe sacrée ou thé d'Europe [2].

Salvia officinalis L. est un sous-arbrisseau, vivace, aromatique, de 30 à 60 cm de hauteur [3]. La tige est très rameuse, de section carrée, couverte de poils feutrés, à base lignifiée. La racine est ligneuse, brunâtre et fibreuse. Les feuilles de couleur verte grise à odeur épicée, veloutée, pubescentes, oblongues, opposées, ovales, inférieures pétiolées, rugueuses, à bord dentelé, réticulées, molles, persistent l'hiver grâce au revêtement de poils laineux qui les protège [2,4]. Les fleurs, sur des hampes florales érigées, bleu violacé, visibles de mai à août, sont grandes, et regroupées en petits glomérules à la base des feuilles supérieures, l'ensemble forme de grands épis [2].



Figure I.1 : Vue d'ensemble de *Salvia officinalis* L. [2]

Plante du maquis, la sauge aime le soleil, mais se plaît aussi à mi-ombre. À la fois rustique et frugale en eau, elle apprécie les sols bien drainés, ordinaires, rocailleux et même

très calcaires [5]. Malgré ses poils laineux, elle craint particulièrement les fortes gelées. Sa multiplication s'effectue par semis au début du printemps et repiquage deux mois plus tard, puis replantation définitive à l'automne. On peut également en faire des boutures ou diviser les touffes. La récolte des feuilles se fait au printemps et à l'automne, plusieurs coupes peuvent être réalisées [6].

La sauge officinale est une plante médicinale par excellence et soulage aussi bien les affections respiratoires, digestifs, que les problèmes inflammatoires (antiphlogistiques) [5,7]. Elle est stimulante, énergétique, apéritive, calmante, céphalique, diurétique léger, tonique et stomachique. Elle possède aussi à divers degrés des propriétés antispasmodiques, emménagogues, fébrifuges, antisudorales, laxatives, fluidifiant sanguin, et coronarienne [2]. La sauge est également un régulateur hormonal qui agit sur la sphère urinaire féminine en cas de trouble, enraye la montée de lait, [8] et réduit les bouffées de chaleur de la ménopause [9]. La feuille de sauge est riche en flavonoïdes et en huile essentielle qui lui donne son goût épicé et son odeur aromatique. C'est un cholérétique, c'est-à-dire, elle augmente la sécrétion de bile [6]. En usage externe (en décoction), ses propriétés sont résolutes, vulnéraires, puissamment antiseptiques (antiviral, antibactérien), et cicatrisantes. En tisane ou en aromate elle favorise la digestion. Elle est aussi utilisée en condiment grâce à son fort effet antioxydant et dans le traitement du diabète car elle diminue la glycémie dans le sang. Mais prises en excès, les infusions de sauge seraient nocives. Elle est à éviter lors de la grossesse ou de l'allaitement. Les fleurs sont utilisées dans l'industrie alimentaire pour la confection de confitures. Son essence, en particulier celle de la sauge sclarée, est un excellent fixateur de parfum [2].

La composition chimique de la sauge est la suivante:

- 1 à 2,5% d'huile essentielle: sa composition varie, en fonction du lieu et de la période de végétation et est à l'origine de la définition de différents chemotypes, selon la teneur de ses constituants majoritaires.
 - 2 à 6% de tanins, avec comme constituant majeur l'acide rosmarinique,
 - Des diterpènes, tels le carnosol, ou picrosalvine, formé à partir de l'acide carnosique lors du séchage et du stockage, le rosmanol, l'isorosmanol, le saffcinolide etc...
 - 1 à 3% de flavonoïdes: ce sont des dérivés de la lutéoline et de l'apigénine, ainsi que des glycosylflavones comme le caféyl-fructosylglucoside, le caféyl-apiosylglucoside etc... Ils sont considérés comme responsables des propriétés antioxydantes[10].

La synthèse et l'accumulation de l'huile essentielle s'effectuent dans des structures histologiques spéciales, localisées à la surface des différents organes de la plante, sites exogènes, et dans des poches, sites endogènes. En effet, des études très récentes [11,12] menées par observation au microscope photonique des coupes de la tige et de la feuille de *Salvia officinalis* L., a permis de confirmer le caractère exogène de la structure sécrétrice et de soupçonner la présence des poches endogènes. Ces études ont rapporté que la structure sécrétrice exogène est constituée de trichomes peltés et de trichomes capités, situés à la surface des différents organes de la plante, comme montrent les figures I.2 et I.3.

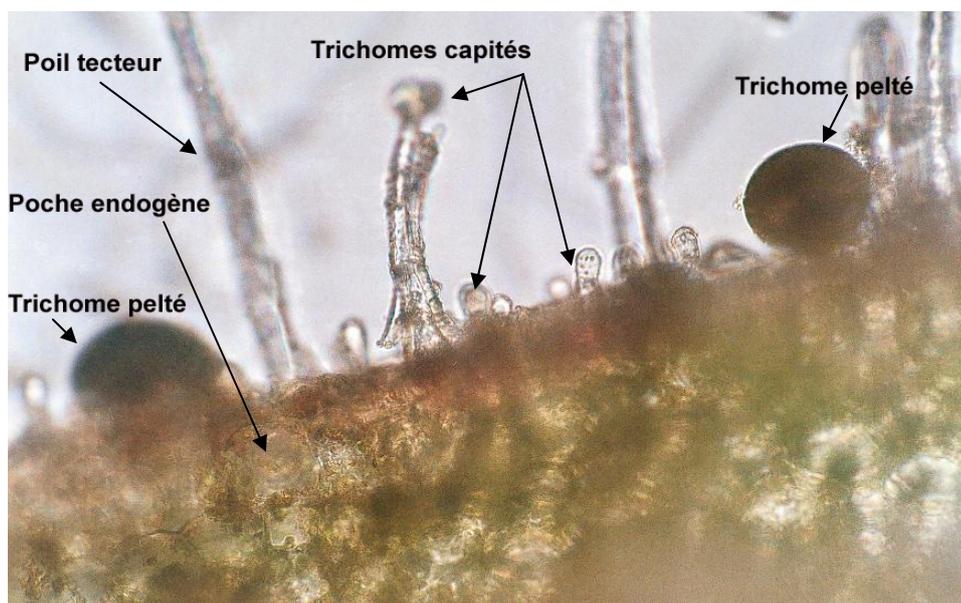
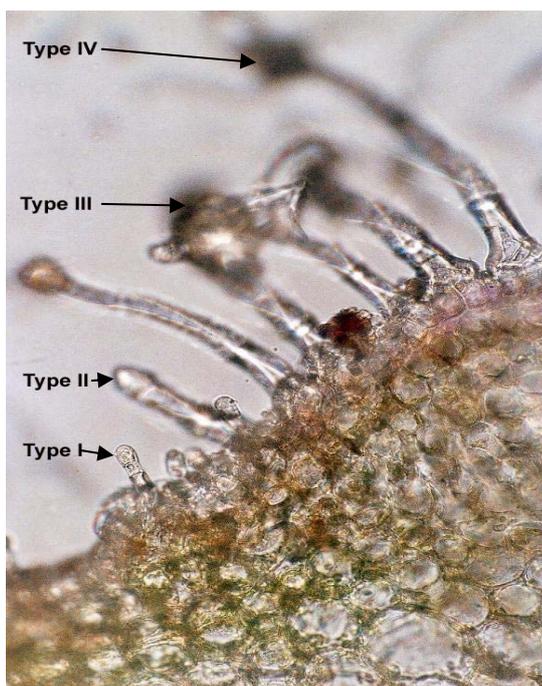


Figure I.2 : Coupe de la tige de *Salvia officinalis* L. (Gx80) [11,12]

Les trichomes peltés, déjà décrits dans la littérature [13], sont constitués d'une cellule basale, d'un pied monocellulaire et d'une tête contenant quatre à douze ou seize cellules sécrétrices disposées en un ou deux cercles concentriques. Elles produisent des sécrétions contenant des composants lipophiles et hydrophiles, tels que des hydrates de carbone, autres que la cellulose, des huiles essentielles, des résines, des alcaloïdes, des protéines, des lactones sesquiterpéniques, des stéroïdes, des tannins et des flavonoïdes. Ces sécrétions s'accumulent sous la cuticule du trichome et la font gonfler.

Les quatre types de trichomes capités, rapportés par des travaux antérieurs [13], se différenciant par leur morphologie, la composition de leurs sécrétions et par le rôle qu'ils exercent, ont été observés (Figure 1.3).

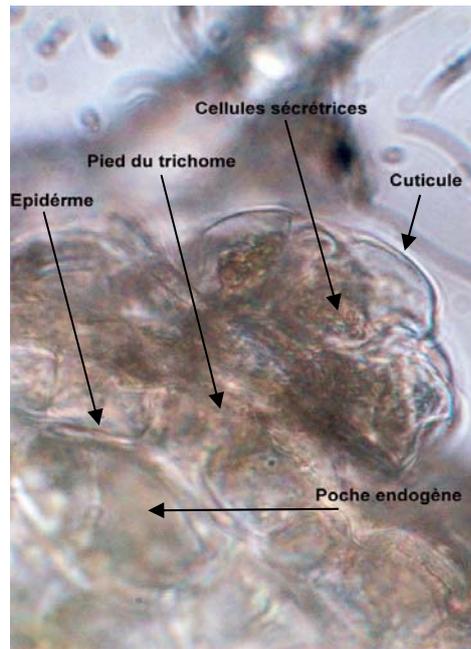


**Figure I.3 : Coupe de la tige de *Salvia officinalis* L. (Gx320)
Différents types de trichomes capités [11,12]**

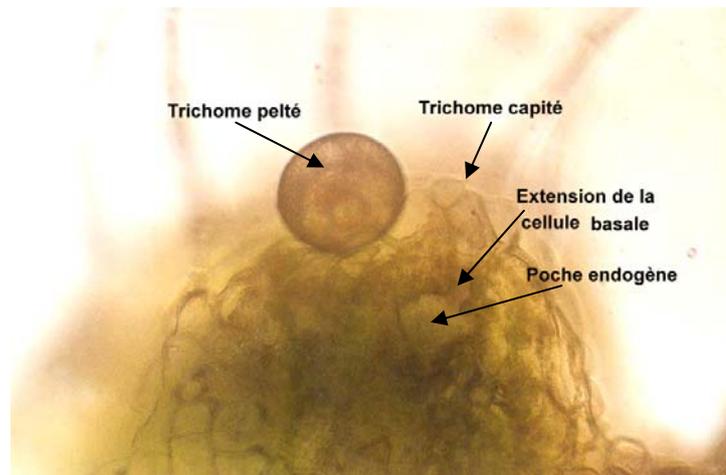
- **Le type I**, se distingue par un court pied uni- ou bicellulaire et une tête sécrétrice un-ou bicellulaire de cuticule fine. La matière sécrétée est dégagée lentement à travers la cuticule.
- **Le type II** a un pied unicellulaire et une tête sécrétrice très petite et cuticulisée, pendant l'activité de sécrétion la tête aura une petite chambre subcuticulaire.
- **Le type III**, dont le pied avec sa large base est long, la tête est unicellulaire. La matière sécrétée se regroupe souvent comme une goutte sur la tête dégonflée.
- **Le type IV** se caractérise par un pied très long et mince constitué de 4 cellules. La tête sécrétrice a une forme trapézoïdale.

La composition chimique des sécrétions produites par les différents trichomes glandulaires de *Salvia officinalis* L., a été rapportée dans la bibliographie [13]. Il a été montré que l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. est produite, majoritairement par les trichomes capités de type III et, en plus faible quantité, par les trichomes peltés et capités de types II et IV. Les trichomes capités de type I ne produisent pas d'huile essentielle.

Par ailleurs, les auteurs [11,12] constatent, pour la première fois, la présence des poches endogènes, montrés sur les figures I.4 et 1.5 suivantes.



**Figure I.4 : Coupe de la feuille de *Salvia officinalis* L. (Gx80)
Trichome pelté et poche endogène située dans le parenchyme [11,12]**



**Figure I.5 : Coupe de la feuille de *Salvia officinalis* L. (Gx80)
Trichome pelté et trichome capité du type I avec une extension reliant la cellule basale à
une cavité endogène [11,12]**

Le mécanisme de la formation de ces cavités, par lysogénie ou schisogénie, la mise en évidence des cellules sécrétrices endogènes et la nature de leurs sécrétions restent à élucider.

La matière végétale, utilisée dans cette recherche, constituée des feuilles et des tiges des sommités aériennes, a été cueillie en fin Novembre 2009 et provient d'un lot cultivé au Jardin d'Essais d'El Hamma à Alger. La plante a été identifiée à l'herbarium de l'Institut National d'Agronomie d'Alger, comme étant *Salvia officinalis* L.

I.2. Le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.)

Le nom du romarin vient du latin *Rosmarinus* qui signifie rosée de mer, et les noms vernaculaires : rose marine, encensier, romarin des troubadours, herbe aux couronnes [14] lui sont aussi attribués.

Rosmarinus officinalis L. appartient à la famille des *Lamiacées*. Il pousse à l'état sauvage sur le pourtour méditerranéen, en particulier dans les garrigues arides et rocailleuses, sur terrains calcaires jusqu'à 1.500 m d'altitude. Il est cultivé dans les jardins pour ses nombreuses vertus, ou comme herbe condimentaire et mellifère (le miel de romarin est très réputé) [14,15].

Rosmarinus officinalis L. est un arbrisseau, vivace, aromatique, toujours vert de 0,50 à 1,50 m de haut aux branches couvertes d'une écorce écailleuse et fissurée portant des tiges ligneuses feuillées. Les petites feuilles coriaces sessiles persistantes, de couleur verte sombre dessus et blanchâtres dessous, sont étroitement lancéolées (presque comme des aiguilles) et à bords enroulés [14], peuvent se récolter en toute saison [16]. La floraison commence dès le mois de Février et se poursuit jusqu'en Mai [15]. Les fleurs bleu pâle maculées intérieurement de violet, à calice court en cloche et corolle longue avec deux étamines, sont en petites grappes denses axillaires en forme d'épis. Le romarin dégage une odeur d'encens légèrement camphrée [14].



Figure I.6 : Vue d'ensemble de *Rosmarinus officinalis* L. [15]

Le romarin se trouve dans toutes les contrées méridionales de l'Europe, de préférence dans les lieux secs et arides, exposés au soleil. Sa multiplication se réalise par semis des graines, boutures, ou division des pieds, à l'automne ou au printemps. Plusieurs récoltes peuvent se faire, dès le printemps, en Mai, mais aussi en Juillet et en Septembre. On suspend les tiges réunies en bouquets, dont on détache les feuilles après un séchage complet [17].

Rosmarinus officinalis L. est une plante ornementale par son port, son feuillage et ses fleurs. Ses feuilles renferment une huile essentielle à laquelle elle doit ses propriétés intéressantes. Elle entre dans la composition de parfums surtout masculins, hespéridés aromatiques (eaux de Cologne), boisés et fougères aromatiques [15].

Le romarin stimule le fonctionnement de la vésicule biliaire et est indiqué, à ce titre, dans le traitement de l'insuffisance hépatique et d'inflammation chronique de la vésicule. Il agit sur les fermentations intestinales et sur les douleurs abdominales qu'elles entraînent, en calmant les spasmes d'origine digestive par son action spasmolytique sur les intestins et l'estomac. Par son effet relaxant sur les muscles lisses du système respiratoire et de la sphère ORL, il calme aussi la toux et contribue au confort de l'asthmatique, soigne les bronchites grâce à son huile essentielle antiseptique [17].

Le romarin est utilisé pour ses effets détoxiquant, diurétique, expectorante, anti-inflammatoire, antinévralgique, astringent, aromatique, cholagogue. Utilisé en bouquet, ou en infusion dans le bain pour stimuler et tonifier [18], il est aussi recommandé aux convalescents, aux surmenés, aux dépressifs, de même qu'aux personnes sujettes aux palpitations, aux migraines, aux angoisses et aux insomnies [14].

Le romarin agit, tant de façon externe qu'interne, sur le ralentissement de vieillesse en piégeant les radicaux libres [19]. Le romarin a été utilisé il y a des milliers d'années pour conserver les viandes. La capacité de conservation du romarin est comparable à celle des conservateurs commerciaux tels que BHA et BHT. Il contient des composés qui préviennent la baisse de l'acétylcholine qui survient lors de la maladie d'Alzheimer. Il améliore également la circulation sanguine dans le cerveau [20].

Les sommités fleuries et les feuilles de romarin contiennent essentiellement :

- des flavonoïdes, comme apigénine et diosmine qui sont à l'origine de son action spasmolytique ;
- des acides-phénoliques, en particulier de l'acide rosmarinique, responsable de ses actions cholérétique et cholagogue ;

- une huile essentielle, 1 à 2.5 %, contenant du pinène, du camphène, du cinéol, du bornéol et du camphre, à laquelle il doit son action stimulante ;
- des tanins, des diterpènes et le rosmaricine [14,15].

La structure sécrétrice de *Rosmarinus officinalis* L. est exclusivement exogène. Une étude [21] portant sur des analyses stéréologique et histochimique des trichomes glandulaires des feuilles de *Rosmarinus officinalis* L. par microscopie de fluorescence et de la lumière, a montré que les feuilles de *Rosmarinus officinalis* sont recouvertes d'une cuticule épaisse. Une uni-couche épidermique est présente sur les surfaces abaxiale et adaxiale. Les feuilles portent des trichomes glandulaires et non glandulaires sur les deux cotés de la lame. Les trichomes non glandulaires sont présents dans les veines et les marges de la feuille. Certains des trichomes non glandulaires sont monocellulaires, mais plus nombreux, d'autres sont multicellulaires et ramifiés, comme montré sur les figures I.7.A et I.7.B.

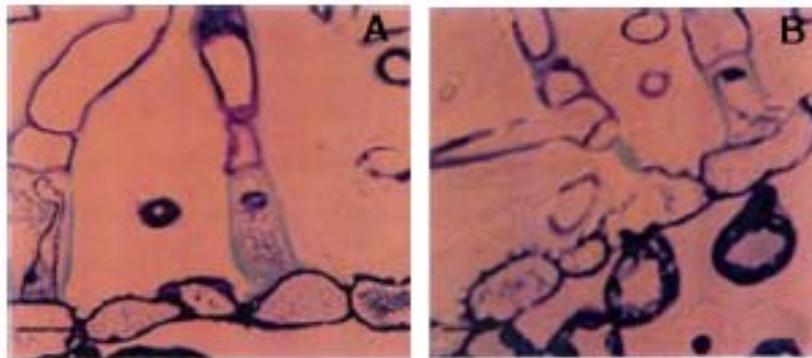


Figure I.7 : Micrographie lumineuse des trichomes non glandulaires de la feuille de *Rosmarinus officinalis* L. [21]

A: Section longitudinale des trichomes non glandulaires non ramifiés, bar=100 μ m ;

B: Section longitudinale des trichomes non glandulaire ramifiés, bar=100 μ m.

Deux types de trichomes glandulaires peuvent être reconnues sur la figure I.8: peltés et deux types de trichomes capités. Les trichomes peltés sont présents majoritairement sur la surface abaxiale et localisés dans des dépressions épidermiques. Ils sont constitués d'une cellule épidermique basale, d'une large tige unicellulaire et d'une tête sécrétrice multicellulaire. (figure I.8.C)



Figure I.8 : Micrographie lumineuse des trichomes glandulaires de la feuille de *Rosmarinus officinalis* L. [21]

C: section longitudinale d'un trichome glandulaire pelté, bar=100 μm ;
 D: section longitudinale d'un trichome glandulaire capité de type I, bar=100 μm ;
 E: section longitudinale d'un trichome glandulaire capité de type II, bar=100 μm .

Les trichomes capités sont situés sur la surface adaxiale et abaxiale des feuilles et ils sont plus nombreux que les trichomes peltés. Les trichomes capités de type I sont constitués d'une cellule basale, d'une courte tige unicellulaire et d'une tête à un ou à deux loges sécrétrice (figure I.8.D). Les trichomes capités de type II sont composés d'une cellule basale, une courte tige mono ou bicellulaire et une tête sécrétrice unicellulaire (figure I.8.E).

La matière végétale, utilisée dans cette étude, constituée des feuilles et des tiges des sommités aériennes, a été cueillie à la mi- Janvier 2010 et provient d'un lot cultivé à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. La plante a été identifiée à l'herbarium de l'Institut National d'Agronomie d'Alger, comme étant *Rosmarinus officinalis* L.

I. 3. La coriandre (*Coriandrum sativum* L.)

Coriandrum sativum L. est une *Apiacée* [22], originaire d'Europe méridionale, du Moyen-Orient et d'Asie. Son nom *Coriandrum* est issu des mots grecs Koris et Andros, qui signifient "mari de la punaise" par allusion à l'odeur désagréable de la plante fraîche après floraison. *Sativum* ou *Sativus* vient du verbe latin 'serere' : semer, planter, donc cultivé. [23,24]. Lorsqu'on parle de coriandre, on fait référence à une seule plante, mais à deux emplois : ses graines fournissent une épice; ses feuilles, une herbe aromatique (même les racines sont utilisées en Thaïlande). Si les premières portent toujours le nom de « coriandre », les secondes sont parfois appelées autrement, cilantro, persil arabe, persil mexicain ou persil chinois, ce qui peut donner à penser qu'il s'agit de deux plantes différentes [25].

C'est une plante ombellifère, annuelle, herbacée et rustique à tige fortement ramifiée qui peut atteindre 30 à 60 centimètres de hauteur, pourvue de minuscules fleurs blanches, rosées ou lavande. Les feuilles sont nombreuses à proximité des racines, se raréfient dans la partie supérieure de la plante. Composées, de deux types entre le haut (proche des feuilles d'aneth, très découpées en fils) et le bas de la tige (bipennées), clairsemés verts clairs qui ressemblent à celui du persil plat, de forme dentelée. Leur goût est frais et très particulier, mais ne plaît pas à tous. Les fruits de coriandre sont sphériques côtelés, ont un diamètre de quelques millimètres (environ 3 mm) et sont creux et de couleur brun clair à beige. Leur goût est différent de celui des feuilles. Ils sont usuellement utilisés séchés. Leur parfum est subtilement orangé [22,24,26].



Figure I.9 : Vue d'ensemble de *Coriandrum sativum* L. [22]

La coriandre est une herbe du soleil résistante, mais préfère un endroit abrité du vent [27]. Elle aime les sols fertiles, bien drainés et sa multiplication s'effectue de préférence par semis des graines. Pour que les graines viennent à maturité, il lui faut absolument un endroit bien ensoleillé. Mais si l'on veut récolter un maximum de feuilles, on optera de préférence pour un emplacement mi-ensoleillé dans le jardin d'herbes. Les jeunes feuilles sont récoltées et utilisées fraîches, au fur et à mesure. La récolte des graines se fait, de préférence à leur maturité. En effet, les graines vertes dégagent une odeur plutôt désagréable qui n'a rien de comparable avec le parfum aromatique typique des fruits mûrs, de couleur jaune brun [28].

La coriandre, dans son intégralité, a des propriétés analgésique, antiseptique, antirhumatismale, antispasmodique, anti-hystérique, carminative, eupeptique, stimulante voir euphorisante et selon les anciens aphrodisiaques, ce sont les graines qui sont utilisées à des fins thérapeutiques. A travers le monde, dans de nombreuses pharmacopées traditionnelles, elle est prescrite pour traiter, les céphalées ou névralgies et les problèmes digestifs favorisant la sécrétion des sucs gastriques [23]. Tant ses feuilles que ses graines renferment des antioxydants. Les feuilles de coriandre sont une excellente source de vitamine K, nécessaire à la coagulation sanguine [29]. Elle est utilisée dans l'industrie alimentaire, chez les liquoristes, dans la composition du vrai Coca-Cola et dans l'industrie pharmaceutique où elle entre dans la composition d'onguents pour soulager les douleurs articulaires, musculaires ou rhumatismales[23], et pour apaiser l'épiderme ulcéré ainsi employée pour masquer le mauvais goût de certains médicaments [30].

La plante de coriandre produit à la fois une herbe fraîche et des graines servant d'épice, qui sont principalement utilisées à des fins culinaires. Les feuilles de la plante sont l'un des aromatisants les plus utilisés dans le monde puisqu'on s'en sert dans la cuisine moyen-orientale, chinoise et latino-américaine [30]. En cosmétologie et en parfumerie son arôme musqué, boisé légèrement sucré et fruitée (orange) fait qu'elle entre dans la composition de parfum tel que le mythique Coco de Chanel, Diva d'Ungaro, l'Eau d'Hermès, Paloma Picassos de P. Picasso et L'Homme de Roger & Gallet [23].

Les graines contiennent environ 1% d'huile essentielle, composée de 50-60% d-linalool, acétate de linalyle, 20% de monoterpènes : pinènes, gamma-terpinène, myrcène, camphène, phéllandrènes, alpha terpinène, limonène, cymène. Le linalool n'est présent que dans les fruits [31]. Les feuilles, riches en fer et en vitamines A, B et C, renferment environ 0,1% d'huile essentielle, contenant des aldéhydes, trans-2-tridécénal et décanal entre autres, qui lui confèrent le goût d'herbe [26].

La structure sécrétrice de la coriandre est endogène. L'huile essentielle est produite et stockée dans des canaux schizogènes qui prennent départ des racines et que l'on trouve dans toutes les parties de la plante. Sur la partie convexe intérieure du fruit il y a deux canaux longitudinaux renfermant l'huile essentielle, comme montré sur la figure I.10 suivante.

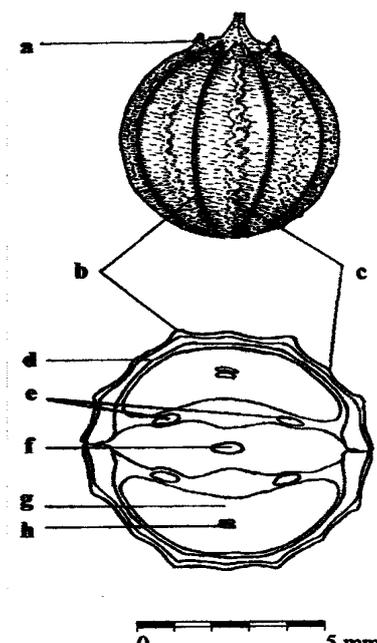


Figure I.10: Fruit de coriandre et sa coupe transversale [32]

a: dents du calyx, b: nervure latérale, c: nervure principale, d: péricarpe, e: canaux sécréteurs, f: endosperme, g: carpophore.

Des canaux irréguliers supplémentaires dans le mésocarpe des fruits mûrs de la coriandre avec haute teneur en huile essentielle ont été rapportés par Ljubavina [33]. Ils s'aplatissent et disparaissent au cours de la maturation [34].

Les graines de coriandre utilisées au cours de cette étude, provenant de la wilaya de Sétif (Algérie), ont été achetées sur le marché national. Elles ont été identifiées à l'herbarium de l'Institut National d'Agronomie d'Alger, comme étant les fruits de *Coriandrum sativum* L.

I.4. Préparation des échantillons de la matière végétale

Un échantillonnage, visant la préparation des échantillons représentatifs du lot mère, ayant les mêmes propriétés moyennes [35], a été effectué pour chacun des lots des trois matières végétales utilisées pour l'extraction de leur huile essentielle, selon la méthode d'usage [36].

Le taux d'humidité de la matière végétale a été déterminé avant chaque manipulation, par distillation azéotropique au xylène, dans un appareil de Dean et Stark (L'appareil et le protocole expérimental sont présentés en annexe I), afin d'exprimer le rendement en huile essentielle par rapport à la masse de la matière végétale sèche. Ceci permettra la comparaison des rendements en huile essentielle, obtenus par différents essais, sur la même base.

Chapitre II :

Les huiles essentielles

II.1. Définition des huiles essentielles

On appelle huile essentielle, ou parfois essence végétale, le liquide concentré et hydrophobe des composés aromatiques (odoriférants) volatils d'une plante. Il est obtenu par distillation ou extraction chimique par solvants (eau, alcool, etc.). Contrairement à ce que suppose la dénomination, ces extraits ne sont pas forcément huileux [37].

Selon Telphon [38], l'huile essentielle est un produit volatil, liquide ou semi-liquide, composé de molécules aromatiques sécrétées par certaines plantes ou certains arbres. Comme n'importe quelle huile, elle n'est pas soluble dans l'eau, cependant elle n'est pas un produit gras à proprement parler. Le caractère volatil de l'huile essentielle lui confère un parfum souvent très odorant. Il est dit que plus l'huile est volatile, plus son parfum est fort.

Certains appellent les huiles essentielles « essences », d'autres réservent ce terme aux huiles des agrumes. Aussi, on entend parler d'huile essentielle de pin, mais d'essence de citron ou de pamplemousse. Enfin, on rencontre, dans certains ouvrages, les termes d'«huiles éthérées» ou d'«essences aromatiques».

Quant à la norme AFNOR [39], elle définit les huiles essentielles comme «produits obtenus, soit à partir de matières premières naturelles par distillation à l'eau ou à la vapeur d'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques.

II.2. Composition chimique des huiles essentielles

La composition chimique d'une huile essentielle peut varier considérablement :

- dans une même plante, selon les organes traités (feuille, fleur, fruit, bois)
- dans l'année, selon la saison pour une même plante
- selon les conditions de culture pour une même souche végétale (ensoleillement, humidité, longueur du jour, fertilité du sol),
- selon les races chimiques, ou chimiotypes, pour une même espèce : l'exemple classique est le cas du thym avec 7 races chimiques [40].

Les huiles essentielles sont constituées principalement de deux groupes de composés odorants distincts, selon la voie métabolique empruntée ou utilisée. Il s'agit des terpènes, prépondérants dans la plupart des essences, et des dérivés du phénylpropane, retrouvés en tant que composés majoritaires dans quelques unes, telles que les essences d'anis, de cannelle, de girofle, etc... Divers autres constituants minoritaires leurs sont associés. De nombreux dérivés porteurs de fonctions diverses sont également considérés comme des composés terpéniques.

Les composés terpéniques sont issus d'une voie métabolique secondaire de l'acide mévalonique. Suivant le nombre n entier d'unités pentacarbonés (C_5) ramifiées, dérivées du 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), la classification suivante a été réalisée:

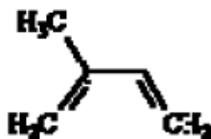


Figure II.1: Formule de la molécule isoprène

- Pour $n = 2$: les monoterpènes. Ces terpènes proprement dits sont des hydrocarbures en C_{10} . Ils peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques. A ces terpènes se rattachent un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales, surtout alcool et aldéhyde.

- Pour $n = 3$: les sesquiterpènes. Ce sont des hydrocarbures de formule C_{15} , soit une fois et demie (sesqui-) la molécule des terpènes (en $C_{10}H_{16}$). Un groupe particulier de sesquiterpènes est représenté par les azulènes, composés instables dont le nom vient de leur coloration bleue et qui sont importants en pharmacognosie en raison de leurs propriétés anti-inflammatoires. Ces composés, non saturés, sont constitués par deux cycles penta et hepta carbonés. Nous retrouvons dans ce groupe le chamazulène (des essences de camomille et de matricaire).

- Pour $n = 4$: les diterpènes qui sont des dérivés d'hydrocarbures en C_{20} . Ces composés, à point d'ébullition élevé, se rencontrent surtout dans les résines.
- Pour $n = 5$: les sesterpènes. Ce sont des dérivés d'hydrocarbures en C_{25} .
- Pour $n = 6$: les triterpènes. Ces composés en C_{30} sont très répandus, notamment dans les résines, à l'état libre, estérifiés, ou sous forme hétérosidique.

Dans une huile essentielle, nous retrouvons presque exclusivement des mono- et sesquiterpènes.

Les dérivés du phényl-propane sont moins abondants que les terpénoïdes. Ce sont des arènes issues d'une voie métabolique secondaire dite de l'acide shikimique lui-même intermédiaire de la synthèse de la lignine à partir du phénylpropane [41]. Ces composés sont néanmoins importants sur le plan qualitatif et quantitatif chez certaines espèces. Par exemple, le trans-anéthole qui est la molécule responsable en grande partie de l'arôme d'anis, constitue environ 80% de l'huile essentielle de fenouil et d'anis vrai. Les dérivés phénylpropanoïques et les terpénoïdes sont associés en nombre et en proportions très variables de telle sorte que le produit est hétérogène et complexe sur le plan chimique. Ils sont biosynthétisés au sein des mêmes organes sécréteurs où ils forment l'essence naturelle [42].

II.3. Composition chimique des huiles essentielles de *Coriandrum sativum* L., de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Salvia officinalis* L.

En raison de leurs multiples applications dans les domaines les plus variés, cosmétique, pharmaceutique et alimentaire, les huiles essentielles de *Coriandrum sativum* L., de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Salvia officinalis* L. ont donné lieu à de nombreuses études sur leur composition chimique, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. A titre d'exemple, nous présentons, dans les tableaux II.1, II.2 et II.3 respectivement, les compositions chimiques des huiles essentielles de ces trois plantes, rapportées dans la littérature.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'huile essentielle des graines de coriandre.

Composés	Teneurs (%)		
	Graines mures		Graines immatures
	Algérie [43]	Lawrence [44]	Lawrence [44]
α -pinène	0.09	3.9	2.1
camphène	-	0.7	0.2
β -pinène	-	0.4	0.2
sabinène	-	0.4	0.1
myrcène	0.17	0.9	0.2
p-cymène	0.18	2.1	-
limonène	-	1.6	0.7
γ -terpinène	0.60	6.9	3.0
1,8-cinéole	0.07	-	0.1
terpinolène	-	-	-
linalol	70.20	70.0	25.8
camphre	1.82	7.7	-
terpinène-4-ol	0.48	0.5	-
α -terpinéol	0.28	0.4	-
octanal	2.17	-	0.5
dodécane	0.50	-	-
géraniol	-	0.8	-
acétate de géranyle	1.62	2.3	0.2
dodécanal	0.45	-	0.6
β -carvophyllène	0.21	-	0.1
α -humulène	0.73	-	0.1
nérolidol	0.48	-	-
acide myristique	5.90	-	-
aldéhydes (C ₅ ; C ₁₀ ; décénal)	-	-	0.1; 13.2 ; 27.0

Tableau II.2 : Composition chimique de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L.

Type Composés	Teneurs (%)				
	à camphre [45]	à 1,8 cinéole [46]	à verbénone [47]	à myrcène [48]	Algérie [49]
α -pinène	20.21	11.37	17.66	11.2	0.4
camphène	8.33	4.69	6.03	3.4	0.3
β -pinène	4.26	7.84	2.67	2.9	0.3
myrcène	5.63	1.13	1.66	31.5	tr
α -phellandrène	0.46	0.21	—	1.4	—
α -terpinène	0.57	0.61	0.56	0.9	—
p-cymène	3.24	0.53	1.22	1.4	tr
1,8-cinéole	19.13	44.48	8.06	14.9	31.9
limonène	4.47	2.25	4.15	3.2	—
cis- β -ocimène	0.14	—	—	0.7	—
γ -terpinène	0.75	0.9	1.31	1.8	tr
terpinolène	0.59	0.42	1.24	0.6	tr
linalol	0.76	0.53	1.96	1.2	3.9
camphre	18.67	10.07	14.46	14.4	19.7
bornéol	2.46	3.57	3.06	1	12.1
γ -terpinéol	0.11	—	—	—	—
terpinène4-ol	0.14	0.96	1.00	1	4.0
α -terpinéol	2.6	2.08	1.09	1.4	12.8
verbénone	0.23	0.02	10.08	2.6	—
acétate de L-bornyle	1.3	1.5	11.19	0.2	3.1
β -caryophyllène	1.49	4.55	1.33	0.5	3.0
α -humulène	—	—	0.41	0.1	tr
verbénol	—	—	—	—	—
cis- α -bisabolène	—	—	—	0.1	—
oxyde de caryophyllène	—	0.16	—	0.2	tr

Tableau II.3 : Teneurs, %, des constituants majoritaires de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. provenant de différents pays [51- 55]

Islande		Italie		Cuba		Serbie		Géorgie		Roumanie		Portugal		France	
α -thuyone	45,5	Camphre	26,8	α -humulène	14,7	α -thuyone	22,1	α -thuyone	31,5	α -thuyone	21,8	α -thuyone	22,8	Camphre	22,0
Camphre	15,9	α -thuyone	20,3	Viridiflorol	13,4	1,8- cineole	16,2	β -thuyone	17,5	Viridiflorol	11,7	1,8-cinéol	15,7	α -thuyone	20,9
β -thuyone	8,4	p-cymène	11,8	α -thuyone	12,9	α -humulène	11,0	1,8-cinéol	17,5	Camphre	11,2	Viridiflorol	10,9	1,8-cinéol	13,4
1,8-cineole	8,3	Pinocarvéol	6,6	β -thuyone	10,8	β -caryophyllène	6,0			Manool	9,1				
Hongrie		Rép. Tchèque		Brésil		Herzégovine		Bulgarie		Turquie		Espagne		Iran	
Camphre	30,7	α -thuyone	25,1	α -thuyone	24,8	Viridiflorol	18,5-24,0	α -thuyone	21,5	α -thuyone	29,4	Camphre	22,9	1,8-cinéol	15,3-22,3
β -thuyone	17,6	Camphre	24,1	1,8-cinéol	14,8	α -thuyone	9,3-15,6	1,8-cinéol	16,2	β -thuyone	17,4	α -thuyone	20,6	α -thuyone	9,1-25,2
1,8-cinéol	17,0	1,8-cinéol	11,9	Borneol	11,1	α -humulène	10,2-13,6	α -humulène	11,2	1,8-cinéol	12,5	β -thuyone	15,1	β -pinène	7,1-16,4
Camphene	4,4	α -humulène	6,9	Camphre	10,9	Manool	10,0-13,3	β -pinène	7,6	Camphre	11,7	Bornéol	7,9	p-cymène	3,5-11,0
						1,8-cinéol	9,2-10,9								
Lituanie [52, 56]															
Lituanie-Vilinius		Lot A		Lot B		Lot C		Lot D		Lot E		Lot G		Lot H	
α -thuyone	14,8-18,0	1,8-cinéol	17,6	1,8-cinéol	12,4	Manool	14,4	Manool	20,9	Manool	15,5	α -thuyone	12,6	α -thuyone	12,6
α -humulène	7,6-8,7	Viridiflorol	13,8	β -caryophyllène	9,0	α -thuyone	11,5	Viridiflorol	16,5	Viridiflorol	11,2	Manool	11,5	Manool	10,3
Manool	10,0-13,3	α -humulène	11,2	Manool	8,9	Viridiflorol	10,5	α -humulène	7,2	α -thuyone	9,6	Viridiflorol	10,5	Camphor	9,9
Viridiflorol	7,7-8,2	β -caryophyllène	10,2	α -thuyone	8,3	α -humulène	8,7	Epoxyde de		α -humulène	8,7	α -humulène	9,8	α -humulène	9,2
1,8-cinéol	6,6-8,2	Manool	7,9	Borneol	7,5	Borneol	5,9	humulèneII	3,7	Borneol	8,1	Borneol	7,1	Viridiflorol	9,0
								Borneol	3,5						
Algérie															
[50]*		[51]		[53]		[54, 55]		[11, 12]		[12, 54, 55]					
α -thuyone	12,60	Camphre	20,4	α -thuyone	19,9	α -thuyone	21,7	Viridiflorol	17,8	Manool	13,4				
viridiflorol	12,49	α - thuyone	19,6	Camphre	16,8	1,8- cinéol	19,3	α -thuyone	11,9	Viridiflorol	13,2				
β -caryophyllène	11,68	1,8- cinéol	12,3	1,8- cinéol	15,5	β -caryophyllène	12,2	α -humulène	11,6	α -thuyone	12,3				
α -humulène	10,25	β -thuyone	8,0	β -thuyone	9,0	Camphre	10,1	β -caryophyllène	10,5	Camphre	10,2				
1,8-cinéol	8,88					α -humulène	9,9	Manool	9,2	β -caryophyllène	9,9				

*Constituants majoritaires de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L., provenant de Jardin d'essai d'Alger, obtenue par hydrodistillation.

L'examen de ces tableaux permet de formuler les conclusions suivantes :

- La composition chimique d'huile essentielle des graines de coriandre de différentes origines ne varie pratiquement pas. Elle est de nature majoritairement monoterpénique et le linalol reste toujours le constituant principal à 70%. En revanche, on observe une variabilité liée à la maturité du fruit de coriandre: l'huile des graines immatures est riche en aldéhydes, notamment en décanal et décénal et la teneur de linalol n'est que de l'ordre de 25%.
- Une certaine variabilité de la composition de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. est rapportée dans la littérature, toutefois à quelques exceptions près, le 1,8-cinéole, le camphre et l' α -pinène comptent parmi les constituants majoritaires.
- La composition de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. varie d'une manière remarquable, aussi bien en fonction du lieu, que de la période de végétation, ce qui explique l'existence de plusieurs chémotypes, définis en tenant compte de la teneur de ses constituants majoritaires.

Chapitre III :

Utilisation de tensioactifs lors d'extraction des huiles essentielles

III.1. Travaux antérieurs relatifs à l'extraction des huiles essentielles en présence de tensioactifs

Les premiers travaux d'hydrodistillation de plantes aromatiques en présence de tensioactifs ont été entrepris dans les années 1960 [57-60]. Les essais menés sur l'extraction des huiles essentielles de menthe, de lavande et de rose ont tous permis de constater une augmentation du rendement en huile de 30 à 40 %. Les auteurs n'observent pas des changements significatifs dans la composition des huiles obtenues. Toutefois, les résultats de ces recherches n'ont pas été mis en œuvre dans la pratique.

Les travaux dans ce domaine ont été repris dans les années 1970 et 2000 et appliquées à l'extraction de l'huile essentielle des pétales de rose, respectivement de *Rosa damascena* Mill. [61,62] et de *Rosa alba* L. [63]. Les auteurs constatent une augmentation du rendement en huile de 50 % pour *Rosa damascena* Mill. et de 130 à 316 % pour *Rosa alba* L. Ils attribuent cette augmentation du rendement au fait que les agents tensioactifs réduisent la tension, d'une part, entre la phase aqueuse et la surface hydrophobe de tissus végétaux et d'autre part, entre l'eau et la phase huileuse. Ils facilitent, en outre, le mouillage de la matière végétale et de ce fait préviennent le dépôt de l'huile sur la surface de celle-ci [63]. En outre, ils préconisent la macération du matériel végétal nécessaire à un meilleur mouillage de la surface de pétale. Enfin, la forte augmentation du rendement en huile de *Rosa alba* L. serait due à l'hydrolyse des glycosides, renfermant des constituants de l'huile essentielle, dont la présence dans cette espèce de rose a été prouvée [64].

Récemment Hernandez Ochoa [65], a étudié la co-hydrodistillation de cinq plantes différentes avec des esters éthyliques des acides gras de chaîne courte et de nombre impair de carbones, entraînaient à la vapeur d'eau. Les résultats obtenus ont montré que, dans certains cas, la présence des esters éthyliques d'acides gras provoque une augmentation du rendement en huile essentielle et accélère la cinétique d'hydrodistillation. Il constate, en outre, que le mélange final obtenu, constitué d'huile essentielle et d'esters éthyliques, est qualitativement plus riche en composants et favorable aux formulations ultérieures, notamment dans les domaines phytosanitaire et cosmétique.

Enfin, l'hydrodistillation de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L., en provenance du Jardin d'essais d'Alger, a été réalisée en présence de tensioactif nonionique [50]. Les auteurs ont constaté une augmentation du rendement de l'ordre de 50%. La composition qualitative de l'huile s'est avérée peu affectée par la présence du tensioactif, mais du point de vue quantitatif, des changements significatifs ont été observés.

III.2. Définition et classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont des substances solubles dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, de s'agréger aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu solubles dans l'eau, les corps gras notamment. Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente, l'une est hydrophile (affinité pour l'eau) et l'autre lipophile (affinité pour les graisses) ; de telles substances sont dites amphiphiles [66].

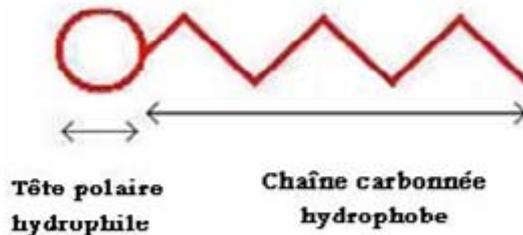
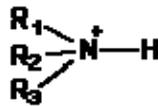
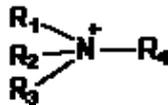


Figure III.1 : Schéma simplifié d'une molécule de tensioactif [67].

- La partie hydrophile est une extrémité généralement ionique de la molécule; elle peut être :
 - anionique : c'est le cas des ions carboxylates $-\text{COO}^-$, mais aussi des ions sulfonates $-\text{SO}_3^-$
 - cationique : c'est le cas des amines protonées,



ou des ammoniums quaternaires



- zwitterionique : bétaïnes, phospholipides (lécithines par exemple) : en milieu basique, ces molécules se comportent comme des anions et en milieu acide comme des cations.
 - nonioniques: la partie hydrophile n'est pas ionique, mais elle possède des groupes polaires susceptibles de donner avec l'eau des liaisons hydrogène (des fonctions alcool, ester, cétone etc...).
- La partie lipophile est généralement constituée d'une chaîne carbonée assez longue et qui doit être linéaire (non ramifiée) pour être biodégradable [66].

III.2. Propriétés des tensioactifs

III.2.1. Tension superficielle [68]

La tension superficielle, qui est une énergie par unité de surface, a pour origine la différence d'énergie d'une molécule suivant qu'elle est au sein de la phase liquide ou à la surface. En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide: son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide. L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile, qui diminue l'énergie superficielle, se traduit par la concentration de ce produit à la surface, par minimisation de l'énergie. Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations.

Lorsque l'adsorption superficielle devient notable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration. Lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de concentration.

III.2.2. Adsorption aux interfaces [69]

Les molécules de tensioactifs ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide (eau-hydrocarbure ou huile), liquide-solide (eau-surface apolaire, huile-surface polaire) qu'aux interfaces liquide-gaz (eau-air).

Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs: la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants :

- **la dispersion** est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide-liquide (émulsions), aux dispersions solide-liquide (suspensions) qu'aux dispersions air-liquide (mousses) ;

- **le mouillage** est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide-liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.

En général, l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe. Pour les non-ioniques, l'adsorption diminue quand le nombre d'oxydes d'éthylène (partie hydrophile) augmente. En outre, l'addition des électrolytes provoque l'effet de sel et diminue la solubilité des agents tensioactifs. Ceci a pour effet d'augmenter l'adsorption aux interfaces.

III.2.3. Autoagrégation ou micellisation [69]

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'autoassocient en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouches, etc.) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration.

Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable du phénomène de solubilisation: un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles : on parle alors de micelles gonflées.

La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important, de la centaine aux milliers) par rapport aux tensioactifs ioniques (nombre d'agrégation de l'ordre des dizaines aux centaines). En conséquence, les tensioactifs non ioniques sont largement utilisés pour la solubilisation d'huiles hydrocarbonées.

III.2.4. La concentration micellaire critique (CMC)

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles. La CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité (Figure III.2). La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques de ces molécules [70].

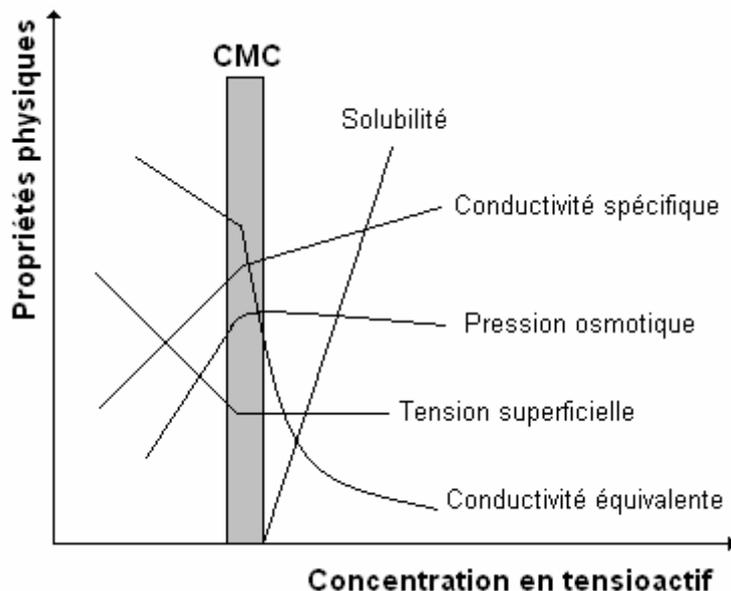


Figure III.2 : Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs [70].

La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. Quelques règles générales peuvent être mentionnées.

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10^{-5} M) sont inférieures aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} M).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifs éthyloxy).
- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.

Beaucoup de formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques, est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas, la CMC du mélange est inférieure aux CMC des tensioactifs isolés [69].

III.2.5. Balance lipophile-hydrophile (H.L.B)

La balance hydrophile - lipophile (H.L.B.) est une caractéristique des tensioactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule et représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles. Sa valeur est d'autant plus élevée que le tensioactif est plus hydrophile. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949 [71].

Aux environs de la valeur 10 il y a équilibre entre les caractères lipophile et hydrophile, les valeurs inférieures à 10 donnent des tensioactifs à prédominance lipophile. L'intérêt de cette classification, fondée sur la H.L.B., est, qu'il est aisé de connaître, d'emblée, les principales propriétés des agents de surface [68].

Dans le cas d'émulsions de type eau dans huile, on utilise des tensioactifs de faible H.L.B. ($H.L.B. < 7$). Pour des émulsions de type huile dans l'eau, on choisit des tensioactifs de plus forte H.L.B. ($H.L.B. \geq 8$). La valeur optimale de H.L.B. du tensioactif doit être affinée en tenant compte de H.L.B. de l'huile [69].

Selon Griffin [71], les valeurs H.L.B. sont additives. Lorsque deux surfactifs sont mélangés, la H.L.B. du mélange prend une valeur intermédiaire entre les H.L.B. des deux surfactifs.

III.2.6. Solubilité

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures (couramment appelés huile) varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (H.L.B). En ce qui concerne la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, deux cas particuliers de température doivent être mentionnés [69].

III.2.6.1. Point de Krafft

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température-composition du binaire eau-tensioactif ionique. Le point de Krafft est très sensible à la nature chimique du tensioactif, comme exemple nous citons le laurylsulfate de sodium ($T_K = 16^\circ\text{C}$) et le dodecanoate de sodium ($T_K = 36^\circ\text{C}$). Dans nombreuses applications, la connaissance de

ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation [72].

III.2.6.2. Point de trouble

En ce qui concerne les non ioniques, la solubilité est due aux liaisons hydrogène de la chaîne polyoxyéthylénée. Cependant, l'énergie du pont hydrogène est telle qu'en chauffant il y a déshydratation, ce qui a pour effet de diminuer la solubilité. Ce comportement est à l'opposé de celui des anioniques dont la solubilité augmente avec la température. On appelle point de trouble la température à laquelle le non ionique en question devient insoluble [73]. La solution micellaire se sépare en deux phases : les molécules de tensioactif s'associent pour former une phase concentrée en tensioactif, appelée « coacervat » (du latin *coacervo* s'entasser les uns sur les autres), qui est en équilibre avec une autre phase aqueuse à faible concentration en tensioactif, appelée phase diluée, ou la concentration est de l'ordre de la CMC [74].

III.2.7. Solubilisation

D'un point de vue analytique, l'une des plus importantes propriétés des agrégats micellaires est leur capacité à solubiliser des substances de natures différentes [75]. A l'échelle moléculaire, la solubilisation consiste en une dissolution spontanée d'une substance (solubilisé) grâce à des interactions réversibles (électrostatiques, hydrophobes et/ou liaisons hydrogène) avec les micelles d'un tensioactif présent dans un solvant donné, afin de former une solution isotrope, thermodynamiquement stable, dans laquelle l'activité thermodynamique du solubilisé est réduite [76-78].

Les solutions micellaires permettent donc d'agir sur la distribution des solubilisés dans un système liquide, car elles permettent, de plus, la concentration, la compartimentation et la localisation de ces substances. Des études ont été réalisées pour essayer de relier les sites de solubilisation dans la micelle à la nature et à la polarité de différents solubilisés [75, 77, 79, 80]. Par la suite, Li et Chen [78] ont mentionné que la cinétique de solubilisation est gouvernée soit par la diffusion, soit par des propriétés interfaciales.

La Figure III.3 illustre les différents sites de solubilisation :

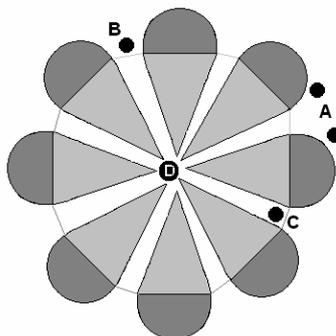


Figure III.3 : Localisation des solubilisats dans la micelle [75, 77, 79, 80].

(A) l'adsorption à la surface des micelles peut se produire avec des solubilisats (métalliques ou organiques) dans les micelles ioniques ou mixtes ; (B) les solubilisats, comme le phénol et l'o-nitroaniline, sont incorporés (généralement par des liaisons hydrogène) entre les chaînes d'oxyde d'éthylène des tensioactifs polyéthoxylés ; (C) certains solubilisats, comme le benzène et le naphthalène, sont incorporés dans la "palissade", entre les parties hydrophile et hydrophobe; (D) enfin, les solubilisats non polaires (hydrocarbures aliphatiques, par exemple) sont incorporés dans le cœur des micelles.

III.4. Les tensioactifs et les membranes végétales

III.4.1. Structure et constitution de la cuticule végétale

L'épiderme des plantes herbacées et des jeunes plantes ligneuses est recouvert de strates lipophiles, appelées cuticule, qui forment un revêtement protecteur, souple, imperméable à l'eau, tout en permettant des échanges gazeux avec le milieu extérieur par des orifices minuscules, appelés stomates.

La cuticule dans son ensemble est constituée de trois parties [81], comme montre la figure III.4:

- la cuticule proprement dite, formée de cutine, un biopolyester d'acides et d'alcools gras [82];
- une couche cuticulaire assurant le lien entre la cuticule et la paroi cellulaire sous-jacente;
- un dépôt de cires épicuticulaires, à la surface de la cuticule. Le terme épicuticulaire fait opposition au terme intracuticulaire qui qualifie les cires présentes dans les deux premières parties.

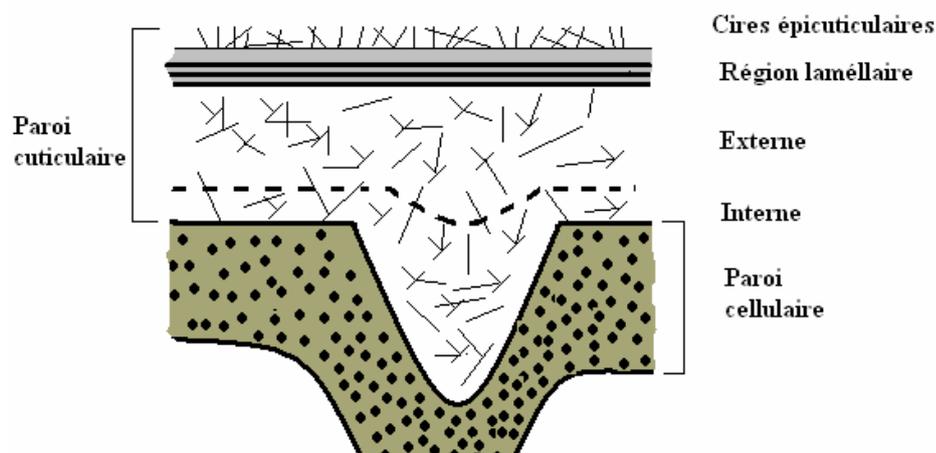


Figure III.4 : Structure de la cuticule foliaire [81].

Les cires épicuticulaires forment généralement un film amorphe à la surface de la plante et parfois des structures organisées appelées cristalloïdes, dont le type est relié à la présence prépondérante d'une ou plusieurs familles de composés lipidiques [82].

III.4.2. Principaux constituants des cuticules et des membranes cellulaires végétales

Les cires cuticulaires végétales sont essentiellement constituées de composés aliphatiques que l'on peut répartir schématiquement en deux groupes [81]:

Dans le premier, on y trouve les composés les plus communs de type alcane (C_{19} - C_{37}), ester (C_{30} - C_{60}), acide (C_{12} - C_{36}), alcool primaire (C_{12} - C_{36}) et aldéhyde (C_{14} - C_{34}).

Le deuxième groupe, en revanche, concerne des composés plus rares comme les cétones (C_{25} - C_{33}), les alcools secondaires (C_{21} - C_{33}) ou les β -dicétones (C_{27} - C_{35}) qui sont le plus souvent majoritaires dans les cires qui en contiennent.

D'autres éléments mineurs, non aliphatiques sont également rencontrés. Il s'agit de composés cycliques ou polycycliques regroupés sous le terme de triterpénoïdes et présents sous forme d'alcool (stérols, α -amyrin, β -amyrin, lupeol, erythrodiol) ou d'acides (ursolique, olénoïque).

Cette diversité dépend de très nombreux facteurs comprenant le type de cire, épi- ou intracuticulaire, la partie de la plante considérée (feuille, tige, fruit...), l'espèce végétale, l'âge, la saison ou encore les conditions agro-climatiques. Par ailleurs, les cires épicuticulaires de feuilles peuvent avoir une composition radicalement différente suivant si elles proviennent de la face abaxiale ou adaxiale.

Quant à la membrane cellulaire, elle est constituée d'une bicouche lipidique, contenant des molécules amphiphiles, telles les phospholipides et les stérols, dans laquelle sont incorporées de nombreuses protéines globulaires qui la traversent et pointent de chaque côté (Figure III.5). La partie transmembranaire de ces protéines est hydrophobe, tandis les parties exposées de chaque côté ont un caractère hydrophile [83].

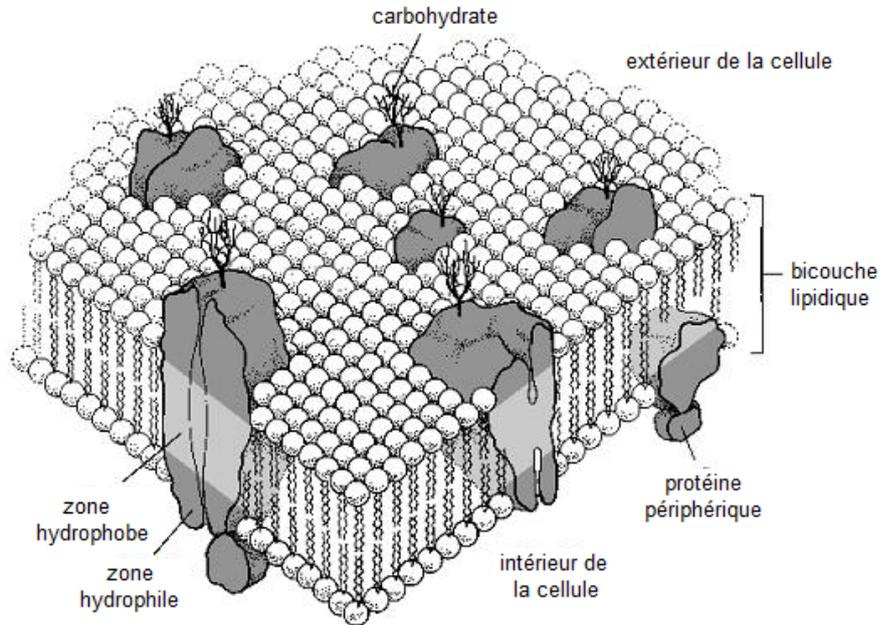


Figure III.5 : Structure de la membrane cellulaire [83].

La membrane plasmique contient également des protéines appelées aquaporines qui forment des canaux permettant le passage d'eau à travers la bicouche lipidique [84].

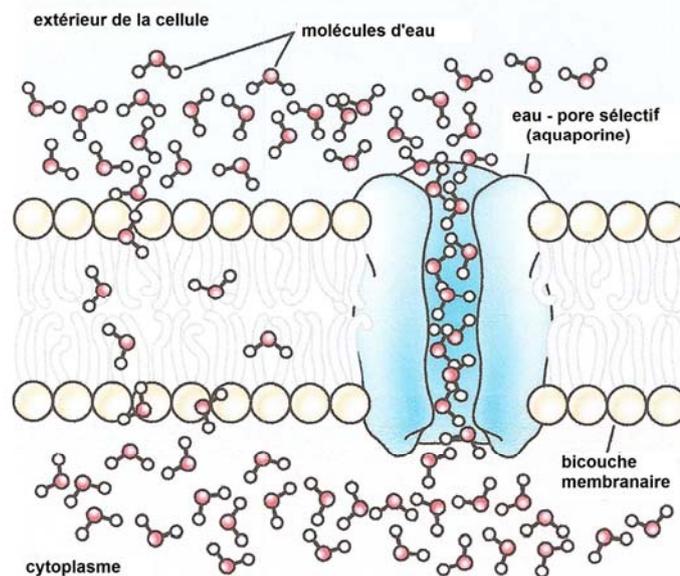


Figure III.6 : Schéma d'une aquaporine [84].

Les aquaporines ont été découvertes en 1992 dans la membrane de l'oeuf de xénope par l'équipe de Peter Agre (prix Nobel 2003). Ce sont des protéines de 250 à 300 acides aminés s'insérant dans la bicouche lipidique et reliées par des boucles d'acides aminés dont l'une constitue un pore de 3 Å de diamètre environ. On connaît environ 500 aquaporines dont 12 chez l'homme (rein, cerveau, oeil) [85]

Comme de nombreux acides gras, les acides laurique (C₁₂), myristique (C₁₄) et palmitique (C₁₆) interviennent dans la composition de la membrane plasmique des cellules. Sur la face intracellulaire de la membrane plasmique, par exemple, l'acide myristique peut interagir avec des protéines, on parle alors de myristilation. Cet acide se lie de façon covalente au niveau de l'azote dans la chaîne polypeptidique de la protéine, qui est alors dite enchâssée [81].

III.4.3. Action des tensioactifs sur la cuticule

Les interactions plantes-environnement induit des changements importants de la structure d'édifices supramoléculaires extracellulaires, telles les parois et les cuticules [86].

La zone épicuticulaire de la cutine étant en contact immédiat avec le milieu extérieur, sa nature chimique joue, évidemment, un rôle important dans les phénomènes d'étalement, de mouillage et de la pénétration de l'eau. C'est une surface hydrophobe, ce qui entraîne un mauvais mouillage avec l'eau, mais un bon mouillage avec des solutions aqueuses contenant des agents tensioactifs convenablement choisis [87].

La cutine est un biopolyester d'acides et d'alcools gras dépolymérisable. [88] Cependant, il existerait dans cette région lipophile des zones de polarité élevée due à la présence des monomères de la cutine contenant des groupements carboxyles et des hydroxyles. Ces zones constituent la voie, appelée voie polaire, de diffusion des molécules polaires, entre autres l'eau, à travers les cuticules végétales. [89] En effet, la molécule d'eau étant un dipôle permanent de 1,85 Debyes, elle peut former des liaisons à pont d'hydrogène avec d'autres molécules dipôles et de ce fait se déplacer à travers la cuticule. Des moments dipolaires sont aussi assignés à des liaisons et des groupes. A titre d'exemple, les moments dipolaires des principaux groupements fonctionnels sont les suivants: C-OH (1,65 D), C-NH₂ (1.2 à 1.5 D), C-CH₃ (0,4 D), C-COOH (1,7 D) [90] Tous ces groupements sont présents dans les cuticules et l'ampleur de l'hydratation est liée à leur moment dipolaire.

La localisation des chemins préférentiels de la diffusion de l'eau par voie polaire à travers des cuticules végétales a été mise en évidence en utilisant des solutions aqueuses de nitrate d'argent [89]. Après que la solution ait pénétré la cuticule et après précipitation des

Ag^+ , les dépôts noirs observés, permettent la localisation de ces chemins, comme montre la figure III.7 suivante.

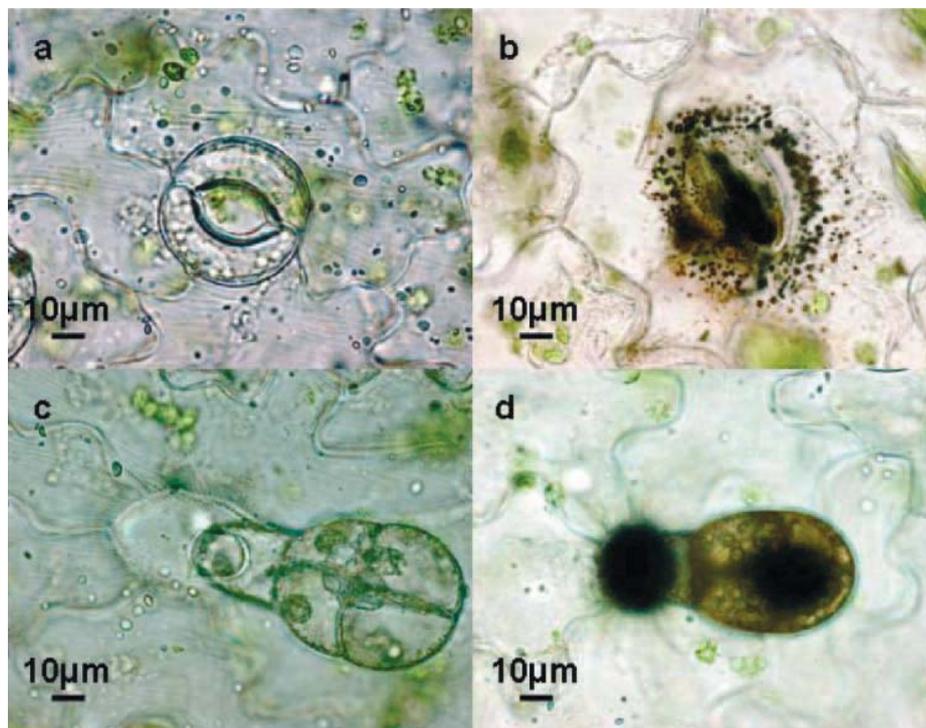


Figure III.7: Chemins préférentiels de diffusion de l'eau par voie polaire dans les cuticules végétales [89].

- a: stomate d'une feuille non traitée;
- b: stomate d'une feuille traitée avec une solution aqueuse de nitrate d'argent ;
- c: trichome sécréteur d'huile essentielle non traité ;
- d: trichome sécréteur d'huile essentielle traité avec une solution aqueuse de nitrate d'argent.

Les chemins préférentiels de la diffusion de l'eau par voie polaire sont donc situés à l'endroit des stomates et des trichomes sécréteurs. Par ailleurs, des études similaires, menées en ajoutant des tensioactif à la solution aqueuse de nitrate d'argent, ont permis de constater une augmentation du nombre des dépôts d'argent sur la cuticule des trichomes sécréteurs et celle de la feuille (Figure III.8) [91].

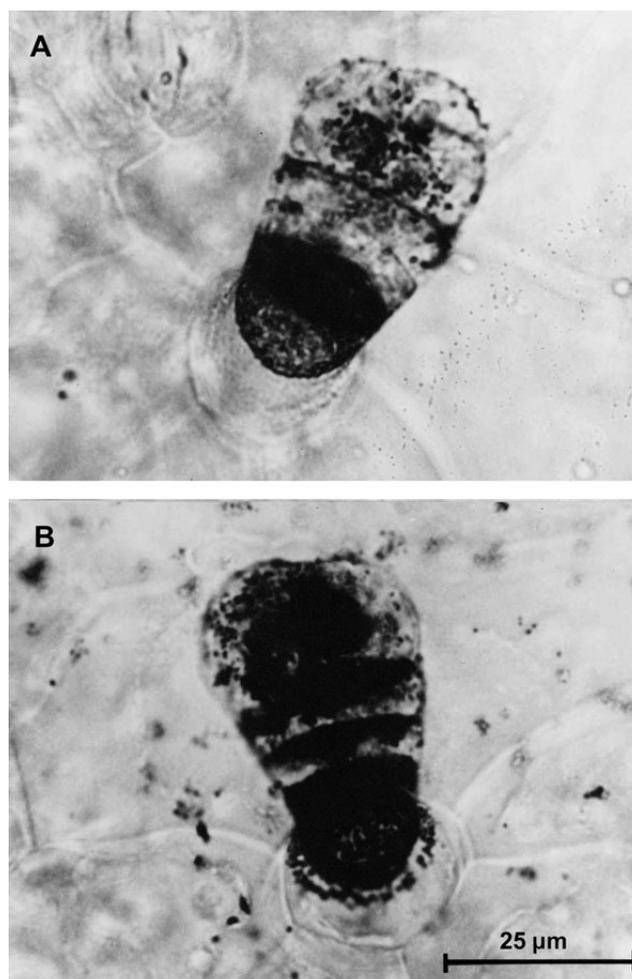


Figure III.8 : Surface de feuille et trichome sécréteur traités par une solution aqueuse de nitrate d'argent, contenant tensioactif [91].

A : à l'obscurité (stomates fermés) ;
B: en présence de lumière (stomates ouverts).

Il a été montré, en outre, que la pénétration de la cuticule par la solution aqueuse de tensioactif est d'autant plus importante que la tension superficielle de la solution est petite. Il est permis, alors, d'admettre que le tensioactif solubilise les constituants des cires épicuticulaires et « ouvre la voie » à l'eau pour pénétrer les cellules végétales.

Bien que le principe de la solubilisation sélective par les tensioactifs des cires épicuticulaires ne soit pas bien élucidé, un mécanisme a été avancé: [92]

- étape d'adsorption: à l'interface entre la feuille et la solution aqueuse du tensioactif, ce dernier « reconnaît » la portion soluble de la cire épicuticulaire et interagit par sa partie hydrophobe avec les constituants hydrophobes;

- étape de réorganisation: certaines propriétés physiques des cires sont altérées et conduisent à un affaiblissement de la barrière diffusionnelle;
- phase de pénétration: la solution pénètre les tissus végétaux, suite à la miscellisation de la cire épicuticulaire

Des observations des interactions entre un tensioactif nonionique et la surface d'une bicouche lipidique, menées par microscopie électronique [92], présentées sur la figure III.9 montrent les étapes de la solubilisation des lipides par le tensioactif.

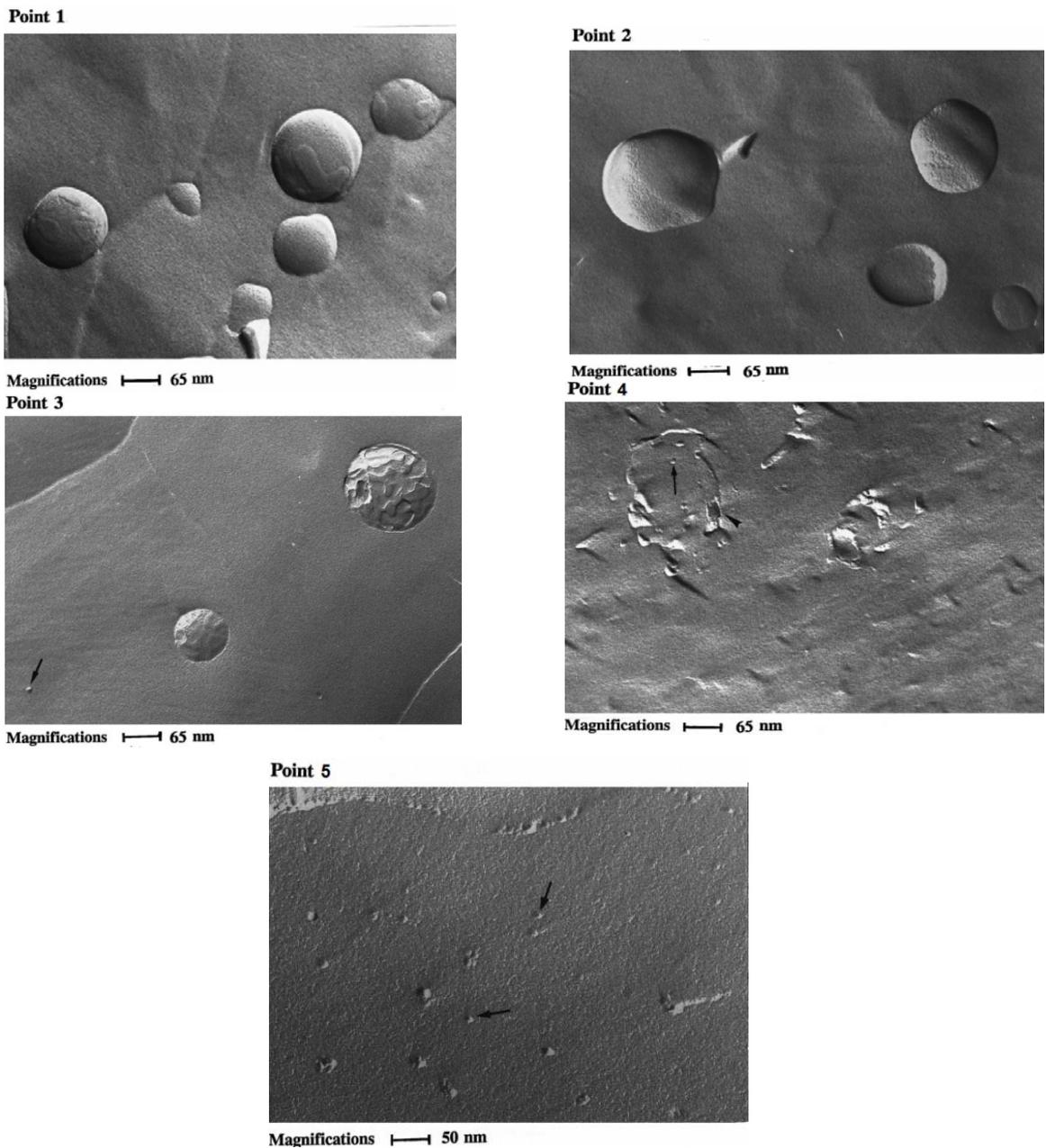


Figure III.9 : Interactions séquentielles tensioactif-bicouche lipidique observées par microscopie électronique [92].

Ces étapes sont schématisées sur la figure III.10 suivante.

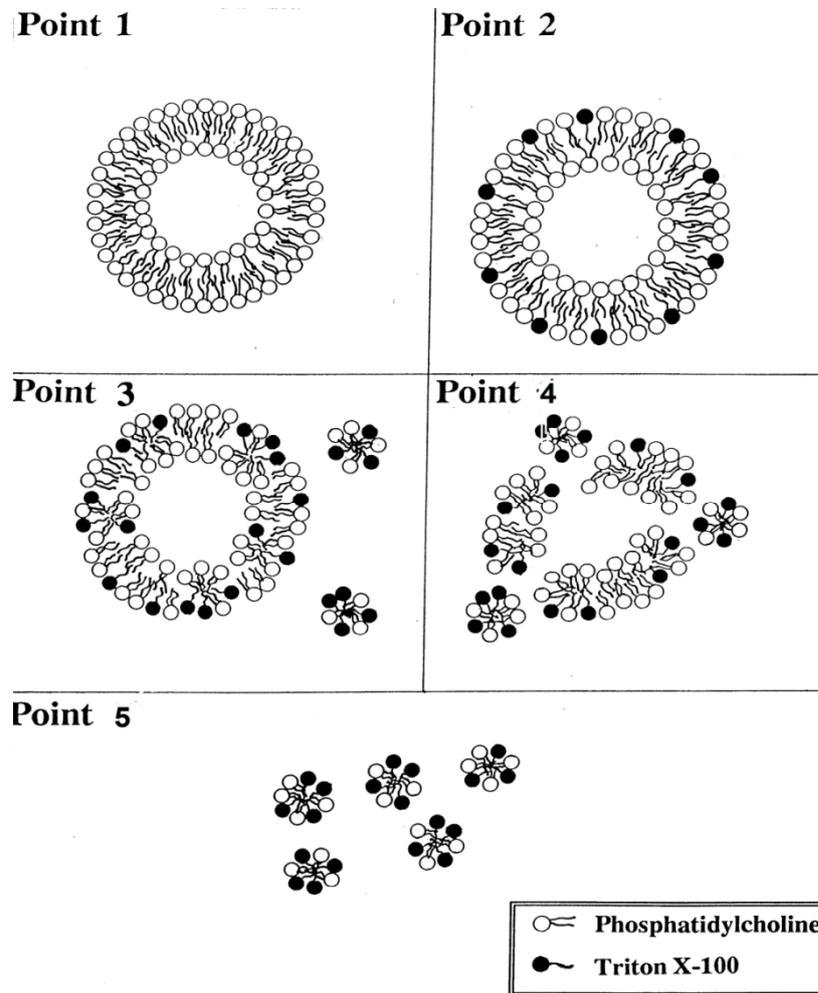


Figure III.10 : Interactions tensioactif – bicouche lipidique et formation des micelles
 Point 1: Bicouche lipidique ; Point 2: étape d’adsorption du tensioactif ; Points 3: étape de réorganisation; Points 6 et 10 : solubilisation de la bicouche lipidique (formation des micelles)

Lorsque les molécules du tensioactif sont mises en contact avec la bicouche lipidique, ils pénètrent dans celle-ci (point 2). Des micelles mixtes commencent à se former et après le détachement de certaines d’entre elles, des perforations apparaissent dans la bicouche lipidique (point 3). Enfin, le nombre des micelles détachés augmente de plus en plus (Point 4) jusqu’à la dissolution complète de la bicouche lipidique par le tensioactif (Point 5).

D’autre part, les protéines cuticulaires sont aussi capables de fixer toute sorte de molécules lipidiques, tels les tensioactifs, sans apparente spécificité. La couche protéique peut

être modifiée en présence de molécules du tensioactif de faible poids moléculaire. En fonction de la nature des espèces, les interactions entre protéines et tensioactifs peuvent produire un renforcement ou un affaiblissement mécanique de l'interface [93, 94]. La diminution de la tension interfaciale observée après ajout de tensio-actifs dans un système initialement stabilisé par des protéines montre que les petites molécules s'adsorbent rapidement [95].

L'étude des propriétés rhéologiques des interfaces met en évidence le fait que le film protéique retrouve des propriétés fluides à des concentrations en tensioactif élevées. Ceci témoigne dans un premier temps de la destruction des interactions latérales entre protéines puis d'un déplacement total des protéines [93, 96].

Le dosage des protéines en phase aqueuse, dans des émulsions fraîchement préparées et centrifugées permet de suivre la désorption des protéines par les tensio-actifs [95, 96, 97]. On observe une réduction progressive de la couverture protéique lorsque la concentration volumique en tensio-actif augmente, et ce jusqu'à un déplacement total des protéines. La concentration en tensioactif, ou plutôt le ratio molaire entre tensio-actif et protéine nécessaire pour aboutir à ce résultat est variable selon la nature des espèces en présence [95, 96, 98]. Ainsi, les tensioactifs non ioniques semblent plus efficaces que les tensioactifs ioniques pour déplacer les protéines des surfaces hydrophobes [99]. Par ailleurs, la désorption des protéines est fortement liée à leur stabilité conformationnelle : les protéines flexibles et désordonnées, comme les caséines, ayant une plus grande capacité à adapter leur conformation, résistent mieux à la désorption que les protéines compactes et globulaires [93, 100].

Les tensioactifs formeraient des domaines compacts et appliqueraient de ce fait une pression de surface sur les protéines environnantes. Dans un premier temps, le film protéique comprimé se densifie. Lorsque la pression de surface exercée augmente, par ajout de tensio-actifs, la couche de protéines s'épaissit. Les protéines s'accumuleraient pour former des amas épais accrochés à la surface par un mécanisme appelé "orogénique" de par sa similitude avec l'orogénèse montagnaise. A pression de surface suffisamment importante, le réseau protéique s'effondre et les protéines sont désorbées de l'interface.

III.5. Les tensioactifs utilisés

Lors de l'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L., de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Coriandrum sativum* L. nous avons utilisé trois tensioactifs de différents H.L.B., dont leurs propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des tensioactifs utilisés

	Tensioactifs A	Tensioactifs B	Tensioactifs C
Aspect	Liquide visqueux clair de couleur jaune miel	Liquide visqueux clair de couleur jaune miel	Liquide visqueux clair de couleur jaune à jaune vert
Masse volumique	0.99 g/ml	1.032 g/ml	1.1 g/ml
H.L.B.	4.3	8.6	16.7
CMC	-	-	$8.04 \cdot 10^{-5}$
Indice de réfraction η_D^{20}	1.48	1.474	-

De plus, un mélange constitué de 50% du tensioactif B et de 50% du tensioactif C, ayant un H.L.B. de 12,65 a été utilisé [101].

Chapitre IV :

Extraction des huiles essentielles par hydrodistillation en présences de tensioactifs

L'hydrodistillation est un procédé d'extraction au cours duquel les composés volatiles des produits naturels sont entraînés avec la vapeur d'eau. Selon l'étymologie du mot, composé de hydro- ,en grec «eau», et de -distillation qui vient du latin stilla, «goutte» et de distillare (latin savant), «tomber goutte à goutte», il semble, donc, que cette technique soit très ancienne. On a, en effet, retrouvé des traces de son existence dès l'Antiquité, car on pense que les Perses l'auraient découvert pour fabriquer l'eau de rose [102].

IV.1. Hydrodistillation des végétaux

IV.1.1. Principe d'hydrodistillation

L'hydrodistillation consiste à immerger la matière végétale dans un bain d'eau et à porter l'ensemble à ébullition. Elle est généralement conduite à pression atmosphérique. Les espèces chimiques volatiles non miscibles à l'eau sont entraînées par la vapeur. Les vapeurs d'eau et d'huile essentielle sont condensées et l'huile est séparée des eaux de condensation par décantation. La distillation peut s'effectuer avec ou sans cohobage (recyclage) de ces derniers.

IV.1.2. Théorie d'hydrodistillation

Bien que les huiles essentielles soient des mélanges fort complexes de plusieurs constituants, il n'est souvent pas nécessaire de les traiter comme des systèmes multicomposés, la théorie des mélanges binaires semble convenir pour en expliquer le phénomène [103]. Ainsi, l'entraînement des molécules organiques, correspondant à une distillation hétérogène et dépendant de l'équilibre des phases liquide et vapeur, met en jeu l'application de deux lois physiques [104]:

- **La loi de Dalton**, selon laquelle la pression du mélange de vapeur est égale à la somme des tensions de vapeur de divers constituants du mélange [105].

$$P_T = P_H + P_E \quad (\text{IV.1})$$

En assimilant le système eau - huile essentielle à un mélange binaire de liquides non miscibles et en supposant que chaque constituant peut se vaporiser sans contrainte, la pression de vapeur du système sera égale à la somme des pressions de vapeurs des constituants purs.

Donc la relation IV.1 devient :

$$P_T = P^{\circ}_H + P^{\circ}_E \quad (\text{IV.2})$$

où P_T est la pression totale; P_i° , la tension de vapeur de constituant i pur; H et E désignent respectivement l'huile essentielle et l'eau [103].

- **La loi de Raoult**, selon laquelle, la pression partielle de chaque constituant de la solution est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide [105].

$$P_i = P_i^\circ X_i \quad (\text{IV.3})$$

où P_i désigne la pression partielle du constituant i ; P_i° , la tension de vapeur du constituant i pur et X_i la fraction molaire du constituant i en phase liquide.

La combinaison de ces deux lois nous donne respectivement la pression totale et la composition des vapeurs en fonction des pressions partielles, d'où le calcul du taux de corps entraîné appelé également rapport d'entraînement :

$$R = \frac{m_H}{m_E} \quad (\text{IV.4})$$

où m représente la masse, R le rapport d'entraînement, H et E désignent respectivement l'huile essentielle et l'eau [106].

La masse m_i de chaque constituant dans le distillat dépend de sa masse moléculaire M_i et de sa tension de vapeur P_i° . Si on considère que l'eau et l'huile ne sont pas miscibles, le nombre n_i de moles, selon la loi des gaz parfaits, de chaque constituant en phase vapeur est proportionnel à sa tension de vapeur.

Par ailleurs, la somme ($P_E^\circ + P_H^\circ$) est égale à la pression extérieure, ainsi il sera possible, lors de la distillation de modifier partiellement le rapport eau/huile dans le condensât en changeant la pression de travail, la température de l'appareil s'ajuste automatiquement à celle d'ébullition du mélange [103].

La température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeurs de chacun des constituants purs est égale à la pression d'évaporation. Elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange eau/huile essentielle distillée possède une température inférieure à 100°C à pression atmosphérique, généralement proche de 100°C en raison de la faible tension des constituants odorants, alors que les températures d'ébullition des composés aromatiques sont pour la plupart très élevées [104, 106]. La figure IV.1 montre l'évolution de la température de co-distillation d'un mélange hétérogène d'eau et d'huile essentielle.

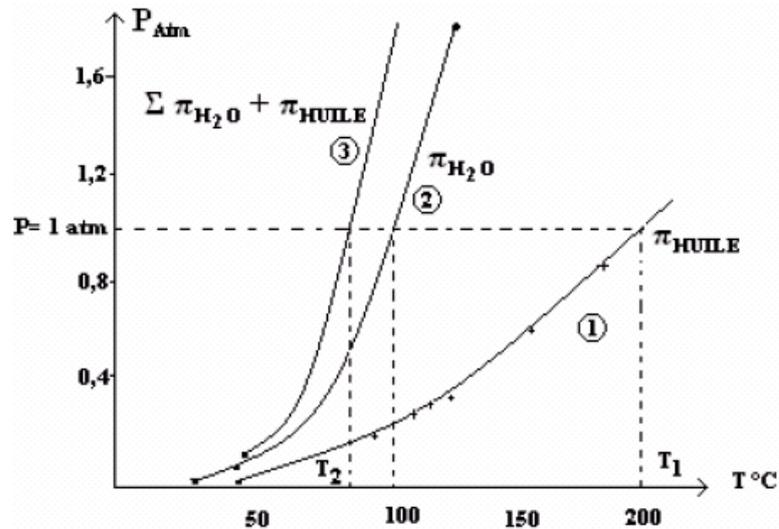


Figure IV.1: Evolution des températures de distillation de l'eau et l'huile essentielle, et du mélange eau/huile essentielle en fonction de la pression du milieu [107].

Pendant l'entraînement à la vapeur, les liquides non miscibles semblent distiller simultanément comme s'il s'agissait de deux compartiments séparés (figure IV.2), bien qu'en pratique, ils soient mêlés.

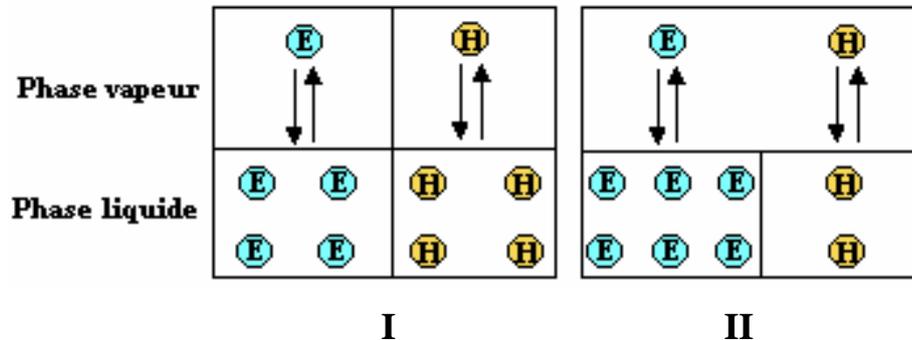


Figure IV.2 : Répartition de l'eau (E) et de l'huile essentielle (H) entre les phases liquide et vapeur en fonction de la pression lors de l'hydrodistillation [108].

Or leurs vapeurs constituent un gaz homogène. On parle alors de co-distillation [108]. Dans les deux cas, représentés sur la figure IV.2, si la pression partielle de l'eau est égale à celle de l'huile ($P_E = P_H$), nous avons respectivement :

I

Phase liquide : mole d'eau = mole d'huile

Phase vapeur : mole d'eau = mole d'huile

II

mole d'eau > mole d'huile

mole d'eau = mole d'huile

La pression totale (P_T) est indépendante des quantités d'eau et d'huile : $P_T = P_E + P_H$

IV.1.3. Mécanisme de l'hydrodistillation

Lors de la distillation des huiles essentielles, des phénomènes d'échanges de matière interviennent entre les phases solides, liquide et vapeur, d'où l'influence d'un grand nombre de paramètres sur la qualité et le rendement de la production.

Les expériences [109,110] menées jusqu'à épuisement du végétal en essence montrent que la durée de la distillation est plus longue pour les organes de plantes ligneuses que pour les herbacées. Cette différence est fortement liée à la localisation des structures d'élaboration et de stockage des essences qui peuvent être exogènes ou endogènes. De ce fait, elles ont une influence sur le déroulement de l'hydrodistillation, c'est-à-dire, sur les mécanismes successifs mis en jeu, et par conséquent sur la durée.

Selon Koedam [111], dans le cas où ces structures sont superficielles, la membrane externe ou la cuticule qui constitue la seule barrière à la libération de l'huile essentielle, serait vite rompue à ébullition et les composés volatils sont aussitôt évaporés. Lorsque les essences sont sous-cutanées, elles doivent d'abord diffuser à travers l'épaisseur du tissu végétal avant d'entrer en contact avec l'eau ou sa vapeur. Elles sont alors entraînées comme dans le cas des sécrétions superficielles.

D'après Von Rechenberg [112] durant l'hydrodistillation, l'eau bouillante pénètre dans les cellules végétales et solubilise une partie de l'essence des glandes sécrétrices. La solution aqueuse chargée de composés terpéniques, diffuserait ensuite à travers une épaisseur de tissu, plus ou moins dense, selon l'organe, vers la surface extérieure où l'huile essentielle serait vaporisée et entraînée sous forme d'azéotrope. Il attribue le terme d'hydrodiffusion à ce type de transport contrôlé par la polarité des constituants. Elle serait responsable de la vitesse relative de la distillation des différents composés aromatiques, dépendant davantage de leurs solubilités dans l'eau que de leurs points d'ébullition. Mais si l'hydrodiffusion constituait l'étape limitante de l'hydrodistillation, alors l'ordre de sortie des composés serait dicté par leur polarité et non par leur volatilité. Dans le cas de composés de volatilité et de polarité intermédiaires tels que les esters monoterpéniques, ni la vitesse d'hydrodiffusion ni la vitesse de vaporisation ne seraient négligeables.

Enfin, des études plus récentes font état des phases suivantes de l'hydrodistillation des végétaux. Pour que l'huile puisse être entraînée, il faut qu'elle soit en contact direct avec la vapeur. Un tel contact suppose la destruction de la structure cellulaire du végétal qui ne peut

pas avoir lieu dans les conditions de l'hydrodistillation. Aussi, selon le mécanisme proposé [113], en début du processus, on assiste à la thermodiffusion ou exsudation thermique de l'huile, jusqu'à l'établissement d'un équilibre des températures à l'extérieur et à l'intérieur du site sécréteur. Par ailleurs, au contact avec la surface de la matière végétale, l'eau pénètre par osmose dans les sites sécréteurs. L'eau étant devenue abondante, la pression exercée de l'intérieur du site vers le milieu opératoire, alors, sur la paroi primaire (cuticule). Ce phénomène est appelé pression de turgescence. Dans ces conditions la turgescence provoque le gonflement du trichome et un élargissement des pores de la cuticule. De plus, la température élevée provoque la coagulation du protoplasme du trichome et par conséquent ce dernier, mais aussi la cuticule perd leur semi perméabilité. Arrivée à l'extérieur du trichome, l'huile essentielle rencontre une couche d'eau qui enveloppe le matériel végétal. Il s'ensuit une hydrodiffusion à travers cette couche, jusqu'à l'interface huile-vapeur. Le contact direct huile-vapeur étant assuré, l'huile est entraînée par le flux de vapeur.

IV.1.4. Cinétique d'hydrodistillation

La cinétique d'extraction est décrite par des courbes totales de distillation ou par des histogrammes, donnant la variation de la masse de l'huile essentielle, ou de son rendement, en fonction du temps.

Les courbes totales de distillation représentent l'évolution du rendement en huile pour une durée du temps, depuis le début de l'extraction et comportent deux parties :

- une première partie, où la vitesse de d'extraction est relativement élevée, jusqu'à l'épuisement de l'huile essentielle superficielle, elle concernera donc la distillation de l'huile essentielle exogène de la matière végétale
- une seconde partie, tendant vers un pallier où la vitesse de distillation, relativement lente, est régie par des phénomènes de diffusion de l'huile endogène à travers le tissu de la plante. Dans cette phase du processus a lieu la désorption de l'huile adsorbée à la surface du végétal au cours de la première période.

- Les histogrammes représentent les valeurs du rendement en huile obtenu dans un intervalle du temps. Ils fournissent des informations concernant la cinétique du processus et la composition de l'huile essentielle [113].

IV.1.5. Paramètres du procédé de l'hydrodistillation

Plusieurs paramètres interviennent dans ce procédé :

- **La durée d'extraction**, diffère d'une plante à l'autre selon la localisation des sites sécréteurs: endogènes et exogènes ;
- **Rapport volume d'eau/masse de matière végétale**, un paramètre à tenir compte lors de la mise en œuvre de l'hydrodistillation. Lorsque ce rapport insuffisant, la matière végétale peut cramer au contact des parois de l'alambic. Un rapport élevé, par contre, est économiquement injustifié, car nécessite une importante quantité de chaleur pour mettre en ébullition un grand volume d'eau [113].
- **Débit de vapeur**, qui est un paramètre très important du procédé. Mise à part l'entraînement de l'huile essentielle, un débit de vapeur élevé assure, au cours de l'hydrodistillation, l'agitation du matériel végétal et un meilleur contact entre les phases [113].
- **Rendement**, exprimé en %, est défini par le rapport entre la masse m_{HE} de l'huile essentielle obtenue et la masse M_s de matière végétale sèche:

$$R_{HE} (\%) = 100 \times m_{HE} / M_s \quad (IV.5)$$

M_s et m_{HE} sont exprimées par la même unité de masse.

IV.2. Essais d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L. et *Coriandrum sativum* L.

IV.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental d'hydrodistillation est schématisé à la figure IV.3 suivante :

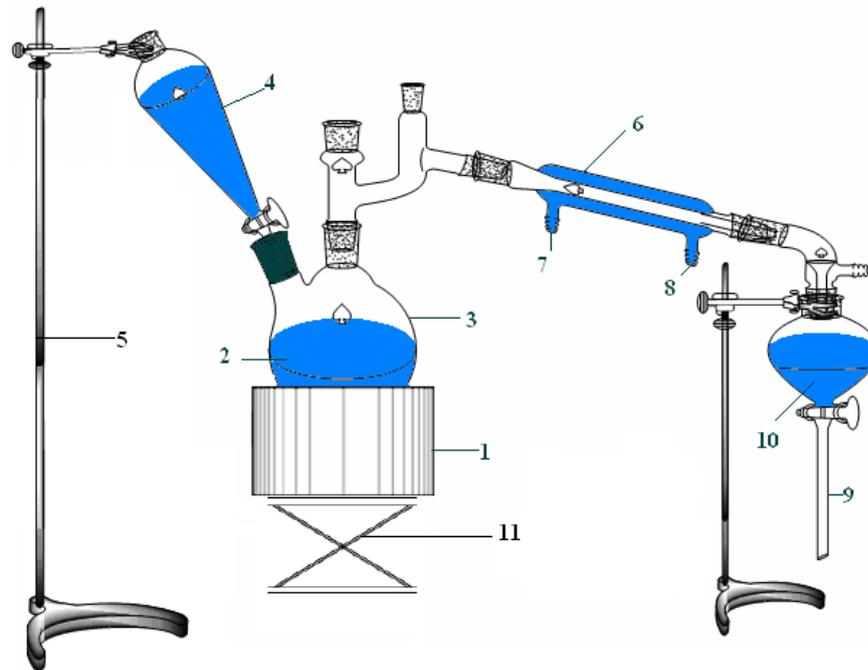


Figure IV.3 : Dispositif expérimental d'hydrodistillation à l'échelle laboratoire.

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1 : Chauffe ballon. | 7 : Sortie de l'eau de refroidissement. |
| 2 : Mélange eau/matière végétale. | 8 : Entrée de l'eau de refroidissement. |
| 3 : Ballon. | 9 : Ampoule à décanter, récipient de recette. |
| 4 : Ampoule à couler. | 10 : Distillat. |
| 5 : Support. | 11 : Support élévateur. |
| 6 : Réfrigérant. | |

Il est constitué d'un ballon de 6 litres, dans lequel la matière végétale baigne dans l'eau. La source de chaleur est un chauffe-ballon à puissance de chauffe variable. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant où les vapeurs d'eau et d'huile essentielle sont refroidies et condensées. Les eaux de distillation, récupérées dans l'ampoule à décanter sont envoyées dans le ballon, à l'aide de l'ampoule à couler (cohobage).

IV.2.2. Mode opératoire

La matière végétale, constituée des feuilles et des tiges pour *Salvia officinalis* L. et *Rosmarinus officinalis* L. et des graines pour *Coriandrum sativum* L., préalablement pesée, est mise en contact avec l'eau ou avec la solution aqueuse tensioactif.

En se basant sur les résultats des travaux antérieurs [50], nous avons fixé :

- la concentration des solutions aqueuses de tensioactifs utilisées à 5g/L;
- la durée de macération de la matière végétale dans la solution de tensioactif, préalable à l'hydrodistillation, à 24 heures;

- le rapport volume d'eau/masse de matière végétale entre 16,8 et 17,9, selon le matériel végétal à traiter, correspondant au rapport minimal permettant d'immerger la matière végétale dans le liquide.

L'ensemble est porté à l'ébullition à pression atmosphérique. Le débit de vapeur de $14,4 \pm 0,2$ ml/mn, correspondant à la puissance maximale de chauffe, est maintenu constant pendant toute la durée d'extraction.

Les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant et les eaux de distillation sont ensuite réintroduites dans le ballon, afin de récupérer l'huile essentielle dissoute et de maintenir le rapport volume d'eau /masse de matière végétale à son niveau initial.

La durée de l'hydrodistillation a été fixée, en tenant compte de la structure sécrétrice de chaque plante, comme suit:

- 4 heures pour *Salvia officinalis*, ayant des dépôts exogènes et endogènes
- 4 heures pour *Coriandrum sativum*, ayant des dépôts endogènes
- 2 heures 30 minutes, pour *Rosmarinus officinalis*, ayant des dépôts exogènes

A la fin de l'opération le mélange eau-huile est récupéré dans le récipient de recette. L'huile est séparée des eaux de distillation par décantation, suivie d'extraction à l'éther diéthylique de ces dernières. La masse d'huile récupérée est déterminée par pesée, après l'évaporation de l'éther. Le rendement en huile est exprimé par rapport à la masse de matière sèche. A cet effet, le taux d'humidité de la matière végétale est déterminé avant chaque essai d'extraction.

IV.2.3. Rendements en huile essentielle obtenus lors de l'hydrodistillation de *Salvia officinalis* L.

Les essais d'hydrodistillation de *Salvia officinalis* réalisés, ont eu pour objectif d'étudier l'influence sur le rendement en huile essentielle des tensioactifs et de recueillir des informations sur la manière dont ils interviennent dans l'hydrodistillation des végétaux. A cet effet, trois séries d'essais d'hydrodistillation ont été réalisées, dans des conditions opératoires suivantes:

1. en absence de tensioactif, sans macération et avec macération dans l'eau de la matière végétale pendant 24 heures;
2. en présence de tensioactifs de différentes balances hydrophile-lipophile (HLB);
3. en présence du même tensioactif et différents taux d'humidité de la matière végétale.

Lors des deux premières séries d'essais, des échantillons représentatifs de la plante, récoltée fin Novembre 2009, de même taux d'humidité, respectivement 21,9 et 16,9% ont été

utilisés. La troisième série d'essais a été réalisée avec des échantillons de la plante, récoltée fin Décembre 2009, de taux d'humidité, respectivement 76,1 et 19,8 %.

Les essais d'hydrodistillation de la plante en absence de tensioactif avec et sans macération préalable de la matière végétale dans l'eau pendant 24 heures, ont fourni des rendements en huile de $1,50 \pm 0,01\%$. Ce résultat montre qu'un contact prolongé entre l'eau et la plante n'affecte pas le rendement en huile essentielle.

Lors de la deuxième série d'essais, l'hydrodistillation de la plante a été réalisée en présence des tensioactifs de H.L.B., respectivement 4,3 ; 8,6 ; 12,6 et 16,7. Les deux premiers, ayant des H.L.B. inférieures à 10, donc une partie hydrophobe plus importante que la partie hydrophile, ont la tendance de s'adsorber sur les surfaces hydrophobes, telles les parois végétales, et se comportent comme mouillants. Par contre, ceux de HLB supérieure à 10 se comportent comme solubilisants.

Les rendements en huile essentielle obtenus par hydrodistillation de la plante, en présence des tensioactifs de différents H.L.B. sont réunis dans le tableau IV.1 suivant.

Tableau IV.1: Rendements en huile essentielle, en %, obtenus par hydrodistillation de *Salvia officinalis* L. en présence des tensioactifs de différentes H.L.B.

H.L.B. du tensioactif	4,3	8,6	12,6	16,7
Rendement, %	1,48	1,65	1,83	1,83

L'examen des résultats obtenus nous permet de constater l'augmentation du rendement en huile avec l'augmentation de la balance hydrophile-lipophile du tensioactif utilisé. En effet, le rendement en huile, obtenu en présence du tensioactif de H.L.B. égal à 4,3, est de même ordre de grandeur que celui, obtenu lors des essais réalisés en absence de tensioactif, tandis que l'utilisation des tensioactifs de H.L.B. 12,6 et 16,7, conduit au même rendement, 1,83%, soit à une augmentation de 24%.

D'autre part, les tensioactifs de faible H.L.B. étant des bons mouillants, alors que ceux de H.L.B élevée, des bons solubilisants, il serait permis d'attribuer l'augmentation du rendement non pas aux propriétés de mouillage, comme rapportent les travaux antérieurs [63], mais aux propriétés solubilisantes des tensioactifs. La solubilisation par le tensioactif des parois cellulaires permettrait à l'huile des sites endogènes d'atteindre la surface du solide pour y être entraînée par la vapeur. Ce fait a été confirmé, lors d'une étude antérieure [114] par observations microscopiques effectuées sur les coupes des feuilles de *Salvia officinalis*, ayant

subi l'hydrodistillation en présence de tensioactif de HLB 16,7, comme montre la figure IV.4 suivante.

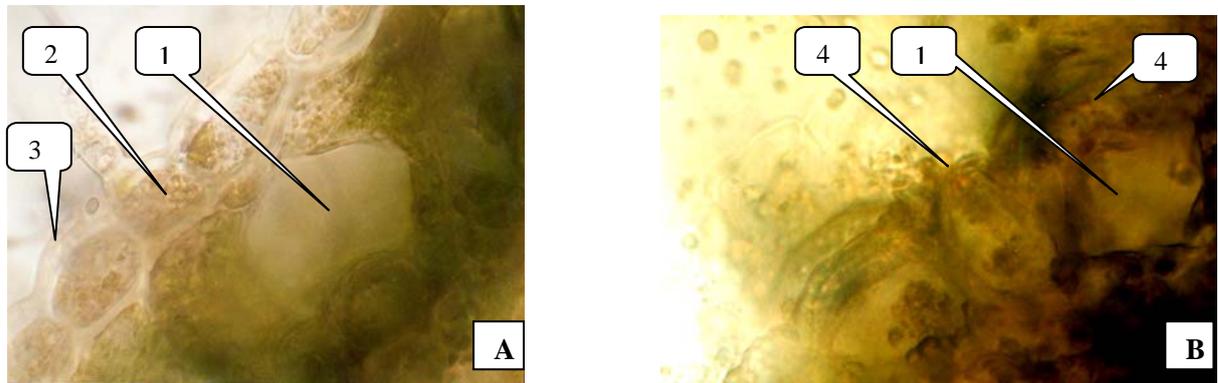


Figure IV.4: Sites endogènes de production et de stockage d'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. avant et après hydrodistillation en présence de tensioactif [114].

A: avant hydrodistillation; B: après hydrodistillation en présence de tensioactif ;
1: sites endogènes; 2: épiderme de la feuille; 3: cuticule;
4: goutte d'huile essentielle s'acheminant vers la surface de la feuille

On note, par ailleurs, un affaissement de la structure cellulaire du végétal après l'hydrodistillation, se traduisant en déformation, aussi bien des sites endogènes (Figure IV.4B) que des trichomes peltés exogènes, sans que la cuticule de ces derniers soit rompue (Figure IV.5B) [114].

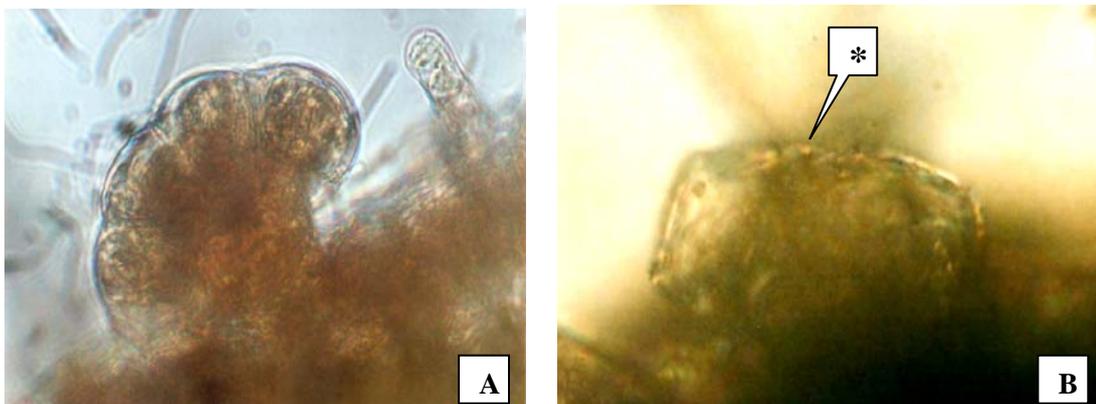


Figure IV.5: Trichome pelté de production et de stockage exogène d'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. avant et après hydrodistillation en présence de tensioactif [114].

A: avant hydrodistillation; B: après hydrodistillation en présence de tensioactif;
* goutte d'huile essentielle ayant diffusé à la surface du trichome

Ces résultats corroborent l'hypothèse [92] relative à la solubilisation sélective par les tensioactifs des cires épicuticulaires et des membranes cellulaires, qui a pour conséquence

l'amélioration des échanges de matière, en l'occurrence, la pénétration de l'eau dans les cellules végétales et la diffusion de l'huile essentielle vers la surface du végétal.

Par ailleurs, les mesures du pH du liquide contenu dans le ballon après l'hydrodistillation ont permis de constater son caractère acide, pH entre 5,3 et 5,6, pour l'ensemble des essais réalisés. A notre avis, à l'origine de cette acidité sont les acides gras, formés suite à la dissolution des cires et des protéines constituant les parois végétales. Une partie de ces acides, faiblement solubles dans l'eau et peu volatiles, restent en solution, une autre partie est entraînée par la vapeur d'eau. Pour confirmer ce fait, nous avons déterminé l'indice d'acide des huiles essentielles obtenues avec et sans tensioactif. L'indice d'acide de l'huile obtenue en présence de tensioactif, égal à 34,40, s'est avéré nettement supérieur à celui de l'huile extraite en absence de tensioactif, égal à 0,89. Ce résultat laisse penser que le tensioactif intervient bien dans la solubilisation des cires épicuticulaires et probablement dans la dépolymérisation de la cutine et les esters ainsi obtenus, hydrolysent par la suite en libérant les acides gras.

Enfin, les essais d'hydrodistillation en présence de tensioactif de HLB égal à 16,7, ayant fourni le meilleur rendement en huile essentielle, ce dernier a été retenu pour la suite de cette étude.

Lors de la troisième série d'essais, l'hydrodistillation des échantillons de matière végétale de différents taux d'humidité a été réalisée en présence de tensioactif de HLB égal à 16,7. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2 suivant.

Tableau IV.2: Rendements en huile essentielle, en %, obtenus par hydrodistillation avec et sans tensioactif de HLB=16,7 et différents taux d'humidité de la plante

Essais	Sans tensioactif	Avec tensioactif	
Taux d'humidité,%	76,1	76,1	19,8
Rendement, %	1,66	1,95	1,70

On note que, quelque soit le taux d'humidité de la matière végétale, les rendements obtenus en présence de tensioactif sont supérieurs à celui obtenu sans tensioactif.

D'autre part, en présence de tensioactif, le rendement en huile extraite de la plante sèche est inférieur à celui obtenu de la plante fraîche. L'eau résiduelle dans le ballon après l'hydrodistillation de la plante fraîche, s'est révélée moins acide (pH=5,6) que celle de la plante sèche (pH=5,3). Ceci nous amène à supposer que les cuticules des trichomes de plante sèche ayant perdu l'eau, deviendraient plus perméables et une partie de son huile exogène

s'évaporerait au cours de séchage. En outre, cette perméabilité accrue permettrait à la solution de tensioactif de pénétrer plus en profondeur la matrice végétale et d'y dissoudre la bicouche lipidique des membranes cellulaires et d'assurer l'hydrodiffusion des composés lourds, entre autres des acides carboxyliques, vers la surface du végétal. Ces derniers étant peu volatiles, seront retenus dans l'eau, d'où la diminution du rendement en huile et l'acidité plus élevée de l'eau d'hydrodistillation.

IV.2.4. Rendements en huile obtenus lors de l'hydrodistillation de *R. officinalis* L.

Les rendements en huile ont été déterminés lors de l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L. en absence et en présence de tensioactif de HLB=16,7, en utilisant des échantillons de la plante de différents taux d'humidité, en l'occurrence, 62,8 et 34,9%. Le tableau IV.3 suivant réunit les résultats obtenus.

Tableau IV.3: Rendements en huile essentielle, en %, obtenus par hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L. de différents taux d'humidité, avec et sans tensioactif

Essai	Sans tensioactif		Avec tensioactif	
Taux d'humidité, %	62,8	34,9	62,8	34,9
R _{HE} , %	1,20	1,23	1,52	1,62

A la lumière de ces résultats, nous pouvons formuler les remarques suivantes:

- Aux erreurs expérimentales près, les rendements en huile, obtenus de la plante fraîche et sèche en absence de tensioactif sont de même ordre de grandeur;
- Quelque soit le taux d'humidité de la matière végétale, les rendements obtenus en présence de tensioactif sont supérieurs à ceux obtenus sans tensioactif. Deux raisons pourraient être à l'origine de ce fait: d'une part, la dissolution des constituants des cuticules des trichomes, créant des ouvertures pour permettre à l'huile de diffuser vers la surface et, d'autre part, la miscellisation des constituants de l'huile par le tensioactif, favorisant leur hydrodiffusion.
- L'hydrodistillation en présence de tensioactif de la plante sèche a fourni un rendement en huile supérieur de 6,4% à celui de la plante fraîche. Cette légère augmentation du rendement pourrait être due au fait que la solution aqueuse de tensioactif s'achemine plus facilement à travers les cuticules desséchées des trichomes en solubilisant les cires épicuticulaires, libérant des composés entraînés à la vapeur d'eau. L'étude de la

composition chimique des huiles pourrait éventuellement confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Les observations à l'aide de microscope électronique de balayage des trichomes peltés du *Rosmarinus officinalis* L., illustrées par la figure IV.6 suivante, montrent une déformation

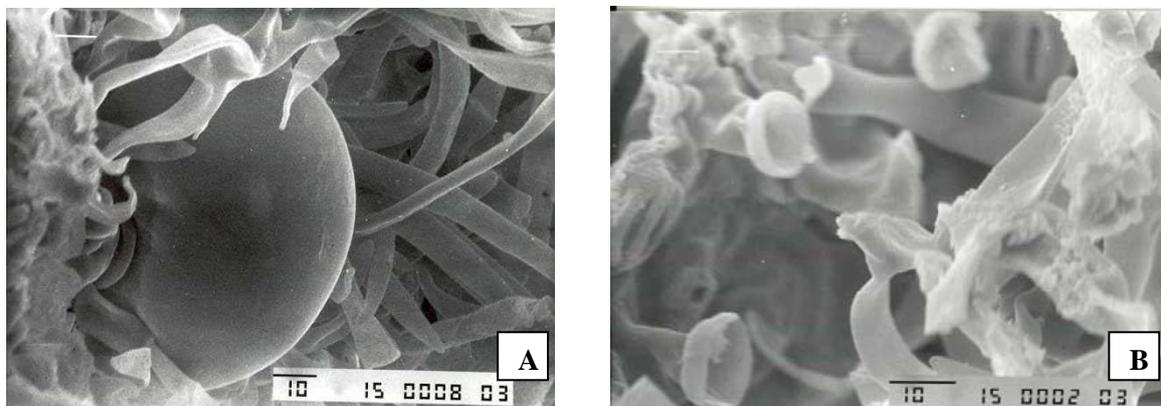


Figure IV.6 : Trichome pelté de *Rosmarinus officinalis* L. avant (A) et après (B) hydrodistillation [115].

des cuticules des trichomes vidés de leur huile essentielle, sans que ces dernières soient rompues.

IV.2.5. Rendements en huile obtenus lors de l'hydrodistillation de *Coriandrum sativum* L.

Les rendements en huile ont été déterminés lors des essais d'hydrodistillation des graines de coriandre en absence de tensioactif, sans et avec macération préalable dans l'eau pendant 24 heures et, en présence de tensioactif (HLB=16,7), après macération pendant 24 heures dans une solution aqueuse de ce dernier. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.4 suivant.

Tableau IV.4 : Rendements en huile essentielle, en %, de *Coriandrum sativum* L. obtenus par hydrodistillation avec et sans tensioactif

Essai	Sans tensioactif		Avec tensioactif
	sans macération	après macération	après macération
R_{HE}, %	0,30	0,27	0,52

Vu les faibles rendements obtenus, des essais répétitifs ont été réalisés, afin de déterminer l'erreur expérimentale. Celle-ci a été évaluée à 2,4%, pour les essais avec tensioactif et à 10%, pour les essais sans tensioactif. En tenant compte de ce fait, on peut

conclure que la macération dans l'eau, préalable à l'hydrodistillation, n'affecte pas le rendement en huile essentielle, contrairement à ce que rapporte une étude antérieure [43]. Par contre, en présence de tensioactif, pour des raisons évoquées précédemment, le rendement est environ deux fois supérieur à celui obtenu sans tensioactif.

Les observations à l'aide de microscope photonique des coupes des graines de coriandre avant et après l'hydrodistillation [43] (Figure IV.7) montrent la destruction

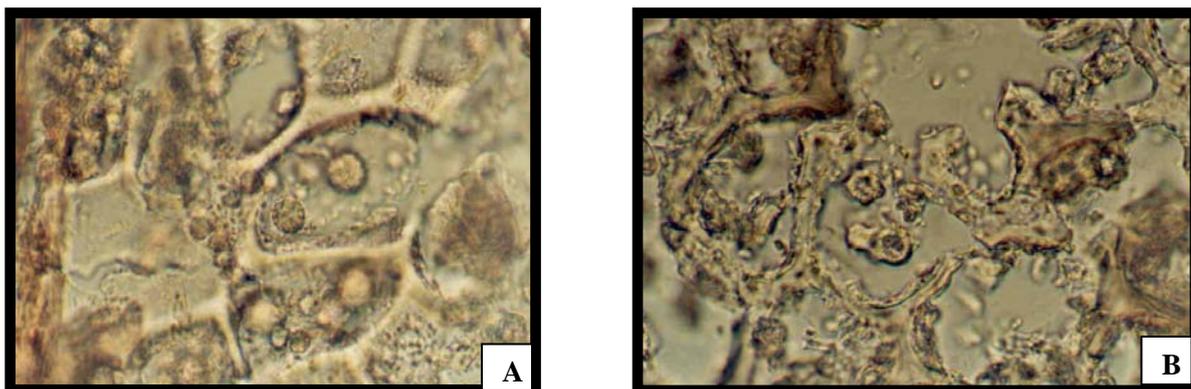


Figure IV.7: Coupes des graines de *Coriandrum sativum* L. avant (A) et après (B) hydrodistillation [43]

des membranes cellulaires des graines ayant subi l'hydrodistillation. Cette destruction devrait être encore plus importante en présence de tensioactif, si l'on tient compte de ses propriétés solubilisantes.

IV.1.5. Cinétique de l'hydrodistillation de *Salvia officinalis* L., de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Coriandrum sativum* L.

L'évolution du rendement en huile essentielle, en fonction du temps, a été déterminée expérimentalement, lors de l'extraction, par hydrodistillation, sans addition du tensioactif et après macération pendant 24 h dans une solution aqueuse de tensioactif à 5g/L, des échantillons représentatifs de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Coriandrum sativum* L. Au cours de l'hydrodistillation, des fractions du distillat ont été recueillies à des intervalles précis de temps. La masse de l'huile essentielle de chaque fraction, récupérée par extractions successives à l'éther diéthylique, a été déterminée par pesée, après l'évaporation de ce dernier. Les courbes cinétiques obtenues sont présentées sur les figures IV.8 et IV.9 La figure IV.10 présente les courbes cinétiques d'extraction de *Salvia officinalis* L., obtenues lors d'une étude antérieure [50].

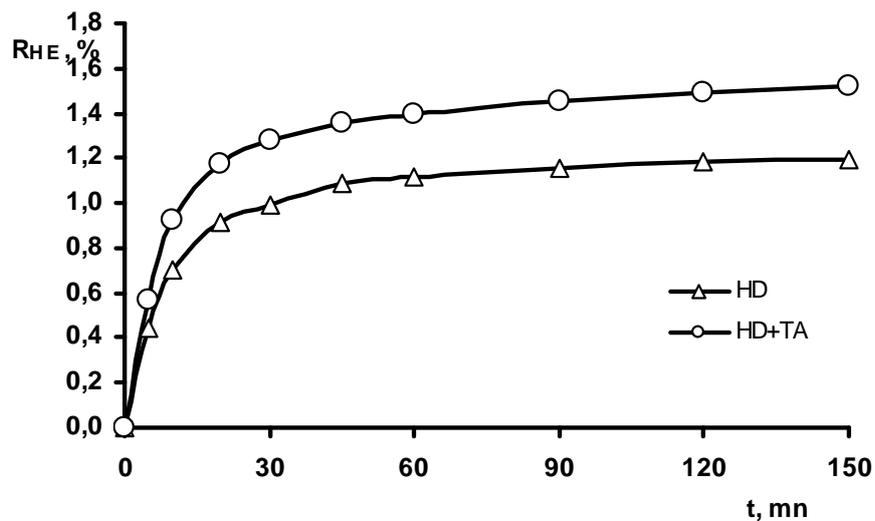


Figure IV.8: Courbes cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA)

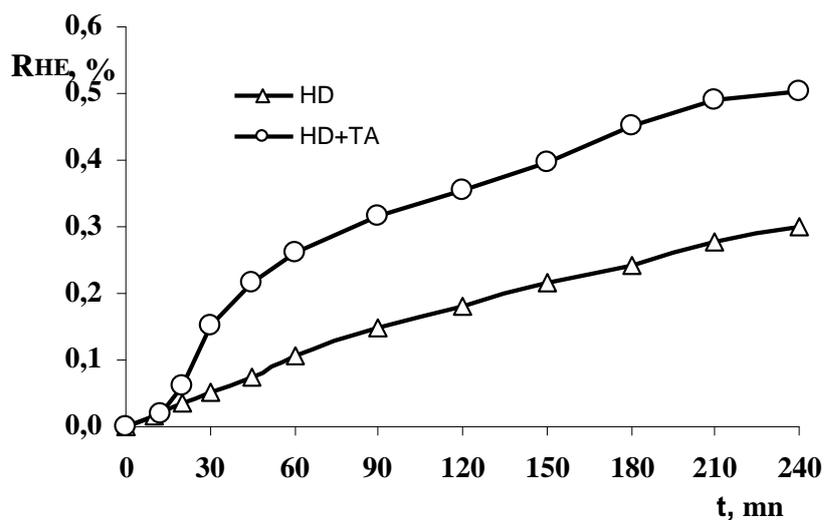


Figure IV.9: Courbes cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Coriandrum sativum* L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA)

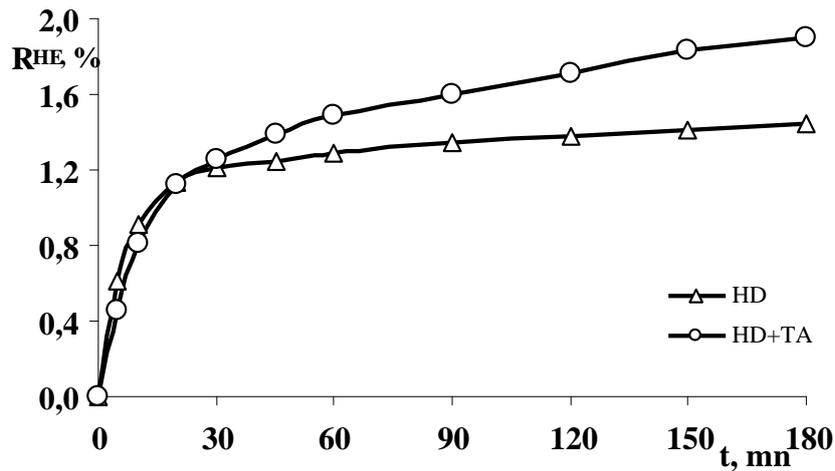


Figure IV.10: Courbes cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA) [50]

Les courbes cinétiques, relatives à l'extraction des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* et de *Salvia officinalis*, présentent une allure similaire dans les 30 premières minutes du processus. Cette étape, caractérisée par une évolution rapide du rendement en huile, est à attribuer, logiquement, à l'extraction de l'huile localisée dans les sites exogènes, en l'occurrence, les trichomes sécréteurs, présents dans ces deux espèces. Cependant, si dans le cas de *Rosmarinus officinalis* on observe une nette augmentation du rendement en huile, lors de l'hydrodistillation en présence de tensioactif, dès le début du processus, les deux courbes cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinalis*, en absence et en présence de tensioactif, sont confondues. Ceci signifie, à notre avis que, en présence de tensioactif, l'huile récupérée dans cette étape provient aussi bien des sites exogènes qu'endogènes. En effet, l'hydrodiffusion de l'huile localisée dans les poches endogènes est le processus le plus lent et c'est sa vitesse qui détermine la vitesse globale d'extraction.

Au-delà de 30 minutes d'extraction, l'allure des courbes cinétiques d'extraction des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* et de *Salvia officinalis* est différente:

- les courbes cinétiques de *Rosmarinus officinalis* tendent vers un palier, car cette étape correspond à l'épuisement de la plante de son huile essentielle et, éventuellement, à la désorption de l'huile auparavant adsorbée à la surface des organes contenant peu d'huile, tels les tiges, par exemple [113].
- l'allure des courbes cinétiques de *Salvia officinalis* est proche de celle des courbes cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Coriandrum sativum*, pour lesquelles

on assiste à une ascension monotone du rendement en huile, lors de l'extraction en absence de tensioactif, et une ascension plus rapide, en passant par pseudo paliers, plus ou moins prononcés, en présence de tensioactif. Dans cette étape, l'extraction est gouvernée par l'hydrodiffusion de l'huile localisée dans les sites endogènes, qui se trouve accélérée en présence de tensioactif. Il est à noter, par ailleurs, qu'au terme de 4 heures d'extraction, pour *Coriandrum sativum*, et 3 heures, pour *Salvia officinalis*, sont loin d'être épuisés de leur huile essentielle.

Ces observations sont bien illustrées par les histogrammes, présentés sur les figures IV.11, IV.12 et IV.13 suivantes.

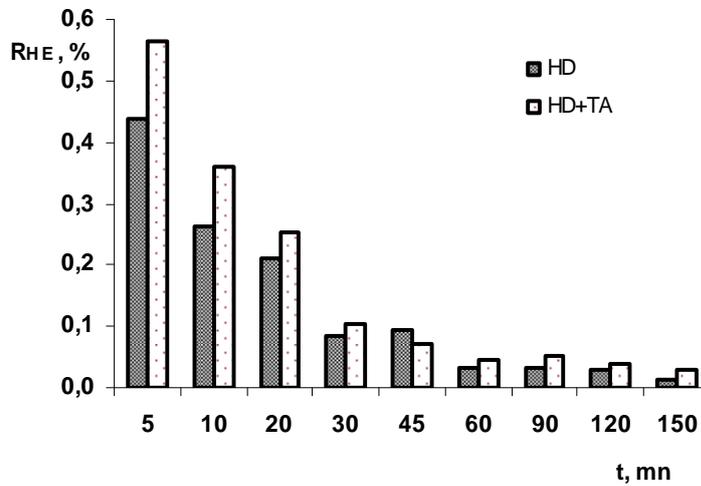


Figure IV.11: Histogrammes d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA)

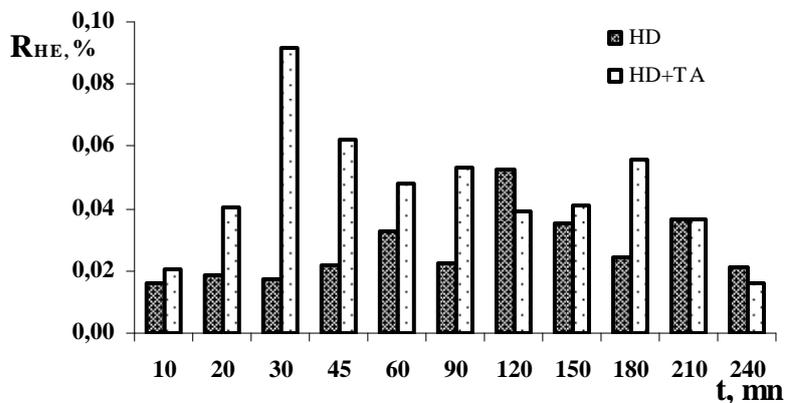


Figure IV.12: Histogrammes d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Coriandrum sativum* L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA)

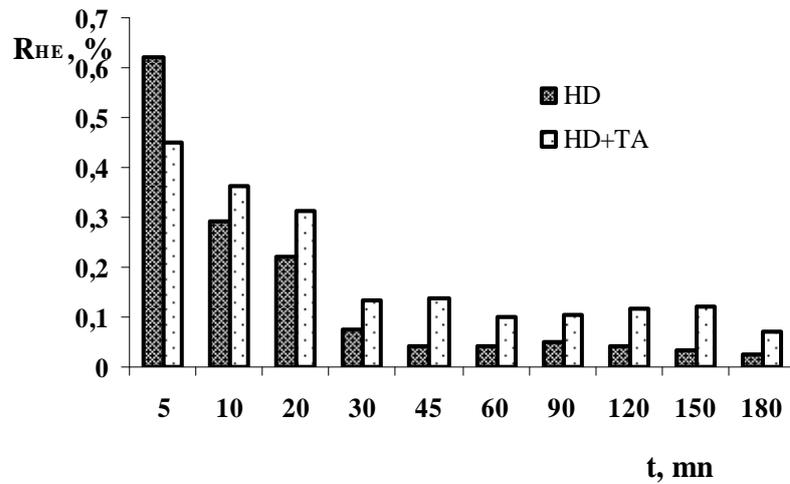


Figure IV.13: Histogrammes d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. en absence (HD) et en présence de tensioactif (HD+TA) [50]

Enfin, nous avons représenté sur les figures IV.14, IV.15 et IV.16, l'évolution de la teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, au cours de son extraction. Avec m_0 représente la masse maximale d'huile essentielle extraite de la matière végétale.

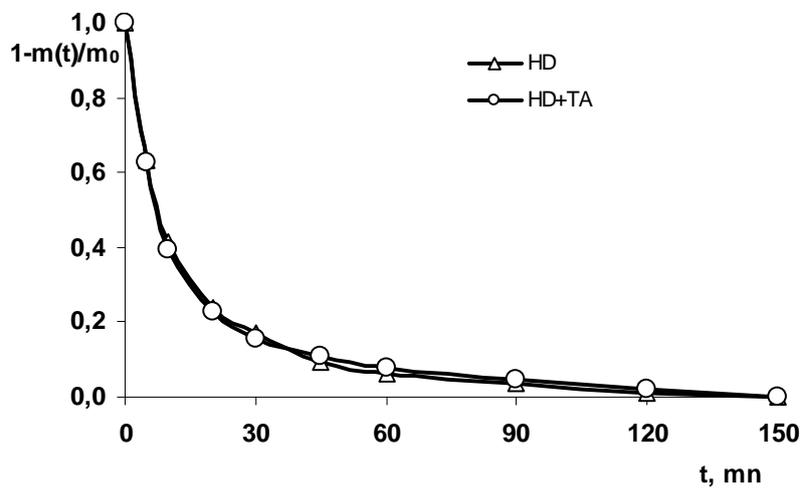


Figure IV.14: Evolution de la teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, lors de l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L.

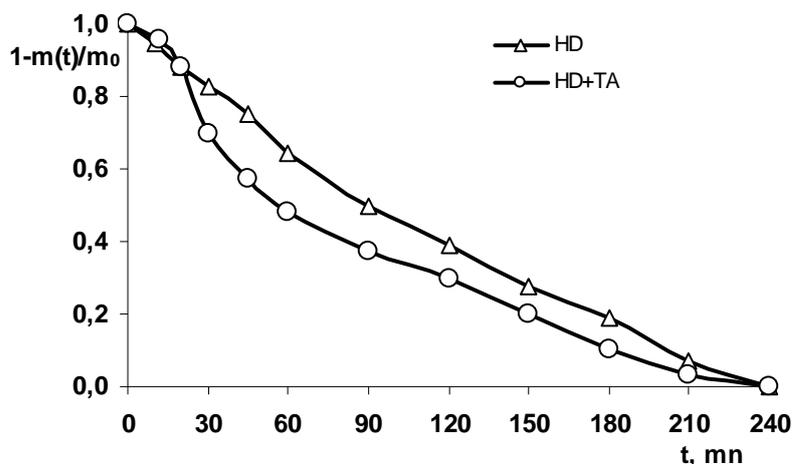


Figure IV.15: Evolution de la teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, lors de l'hydrodistillation de *Coriandrum sativum* L.

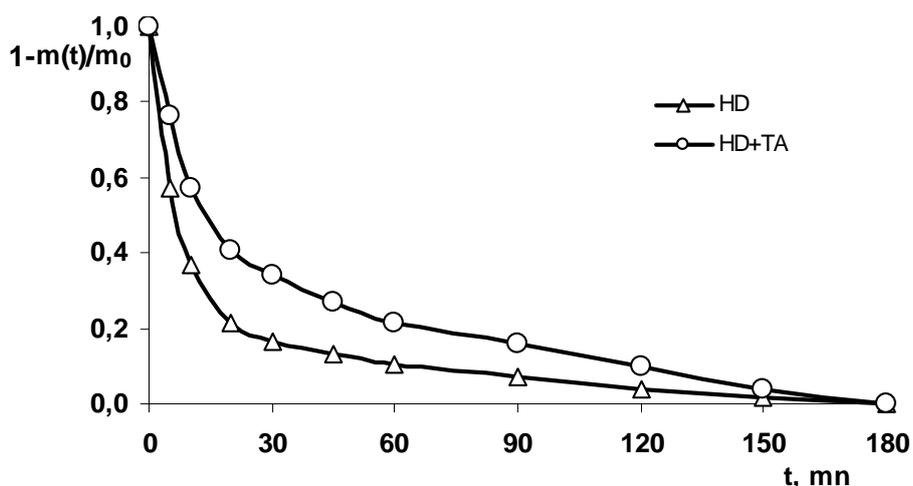


Figure IV.16: Evolution de la teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, lors de l'hydrodistillation de *Salvia officinalis* L.

Dans le cas de l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* l'évolution de la teneur en huile dans le solide au cours de l'extraction est la même en absence et en présence de tensioactif. Ceci signifie qu'on assiste au même phénomène dans les deux cas, en l'occurrence, la diffusion de l'huile à travers la cuticule des trichomes sécréteurs (osmose).

L'évolution de la teneur en huile dans le solide au cours de l'hydrodistillation de *Coriandrum sativum* sans addition de tensioactif, pratiquement linéaire, laisse supposer un flux de diffusion constant. En revanche, lors de l'hydrodistillation en présence de tensioactif,

si dans les 20 premières minutes du processus les deux courbes se confondent, entre 20 et 120 minutes, apparaît une branche de la courbe, traduisant un transfert de matière accéléré. Au-delà de 120 minutes les pentes des deux courbes deviennent identiques. Cette allure particulière, pourrait éventuellement être attribuée à la récupération, dans cet intervalle de temps, des produits issus des réactions chimiques, ayant lieu en présence de tensioactif. Seule une analyse des fractions d'huile récupérées pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Quant à l'évolution de teneur en huile essentielle dans le solide, en fonction du temps, lors de l'hydrodistillation de *Salvia officinalis* L., elle confirme le fait que, dès le début du processus en présence de tensioactif, celle-ci est bien régie par la diffusion de l'huile provenant des sites endogènes. Cette dernière a lieu en même temps que la diffusion de l'huile des sites exogènes, ce qui n'est pas le cas lors de l'hydrodistillation sans addition de tensioactif.

Chapitre V :

Etude de l'huile essentielle de Salvia officinalis L., Rosmarinus officinalis L. et Coriandrum sativum L.

V.1.Composition chimique des huiles essentielles

Nous avons procédé à l'analyse des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L., *Rosmarinus officinalis* L. et *Coriandrum sativum* L., obtenues par hydrodistillation en présence et en absence de tensioactif, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM), afin d'élucider leur composition chimique.

V.1.1. Le couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse

Le couplage chromatographie en phase gazeuse–spectrométrie de masse, CG-SM, est aujourd'hui une des techniques les plus utilisées dans la chimie analytique. Cette association des deux techniques, l'une séparative, l'autre, d'identification, permet la séparation des mélanges complexes et l'identification de leurs constituants présents à l'état de traces [116]. La technique trouve des applications dans des domaines aussi variés, tels que l'industrie agroalimentaire, la médecine, la pharmacologie ou l'environnement [117].

La chromatographie en phase gazeuse est réservée à l'analyse des composés relativement volatils et thermiquement stables. Le rôle du chromatographe, dans cette technique, est de séparer les constituants du mélange. Il est constitué de trois modules: un injecteur, une colonne capillaire, placée dans un four, et un détecteur.

Le spectromètre de masse, quant à lui, permet l'identification et la quantification des composés purs. Il comporte trois éléments: une source, un analyseur et un détecteur [118]. Les limites de la CG-SM sont celles de la chromatographie en phase gazeuse, le facteur limitant étant la volatilité des constituants du mélange. Ces limites admises, la CG-SM est un formidable outil d'analyse. La diversité des modes d'injection et des colonnes capillaires (géométrie, nature de la phase stationnaire) autorise la séparation des mélanges extrêmement complexes, tels les huiles essentielles, les métabolites et d'hydrocarbures [116].

V.1.2. Conditions opératoires d'analyse par CG-SM

Les huiles essentielles ont été analysées, à l'aide d'un appareil HEWLETT-PACKARD, série 6890N, MSD HP 5973A, dans les conditions opératoires suivantes :

- Colonne capillaire : en silice fondu, de longueur 30m et diamètre inférieur 0,25mm
- Phase stationnaire : DB5, épaisseur du film 0,25µm
- Gaz vecteur : hélium, débit 1 ml/mn
- Détecteur : MSD
- Température de colonne : 60 à 220°C à raison de 3°C/mn

- Température de l'injecteur : 250°C
- Volume injecté : 1 µl
- Mode d'injection : split 1/100
- Température de la source : 230°C
- Quadripôle : 150°C
- Energie d'ionisation : 70 eV
- Vide : 35 mtorrs

Un mélange, constitué de n-alcane, contenant 9 à 22 atomes de carbone, a été analysé dans les mêmes conditions opératoires.

V.1.3. Identification des constituants

L'identification des constituants des huiles essentielles a été réalisée par comparaison de leurs indices de rétention, calculés suivant la formule de Van Den Dool et Kratz [119] et de leurs spectres de masse à ceux, de la banque de données de l'appareil, en l'occurrence, NIST98, et à ceux publiés dans la littérature [120]. L'indice de Van Den Dool est calculé par la formule suivante :

$$I = 100 n + 100 \frac{T_i - T_n}{T_{n+1} - T_n} \quad (\text{V.1})$$

avec
$$T_r = T_0 + r t_r \quad (\text{V.2})$$

d'où
$$I = 100 n + 100 \frac{t_i - t_n}{t_{n+1} - t_n} \quad (\text{V.3})$$

Avec: i : constituant à identifier; n : alcane élué avant le constituant i ; $n + 1$: alcane élué après le constituant i ; T_i , T_n , T_{n+1} : températures de rétention des constituants i , n et $n+1$ respectivement; T_r , t_r : température et temps de rétention d'un constituant r ; t_i , t_n , t_{n+1} : temps de rétention des constituants i , n et $n+1$ respectivement; T_0 : température initiale de la colonne; r : gradient de la température.

V.1.4. Résultats

V.1.4.1. Huile essentielle de *Salvia officinalis* L.

Les chromatogrammes des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L. obtenus par hydrodistillation sans addition de tensioactif, et par hydrodistillation avec macération dans le tensioactif, sont présentés sur les figures V.1 et V.2 respectivement, où sont indiqués les noms des constituants majoritaires identifiés.

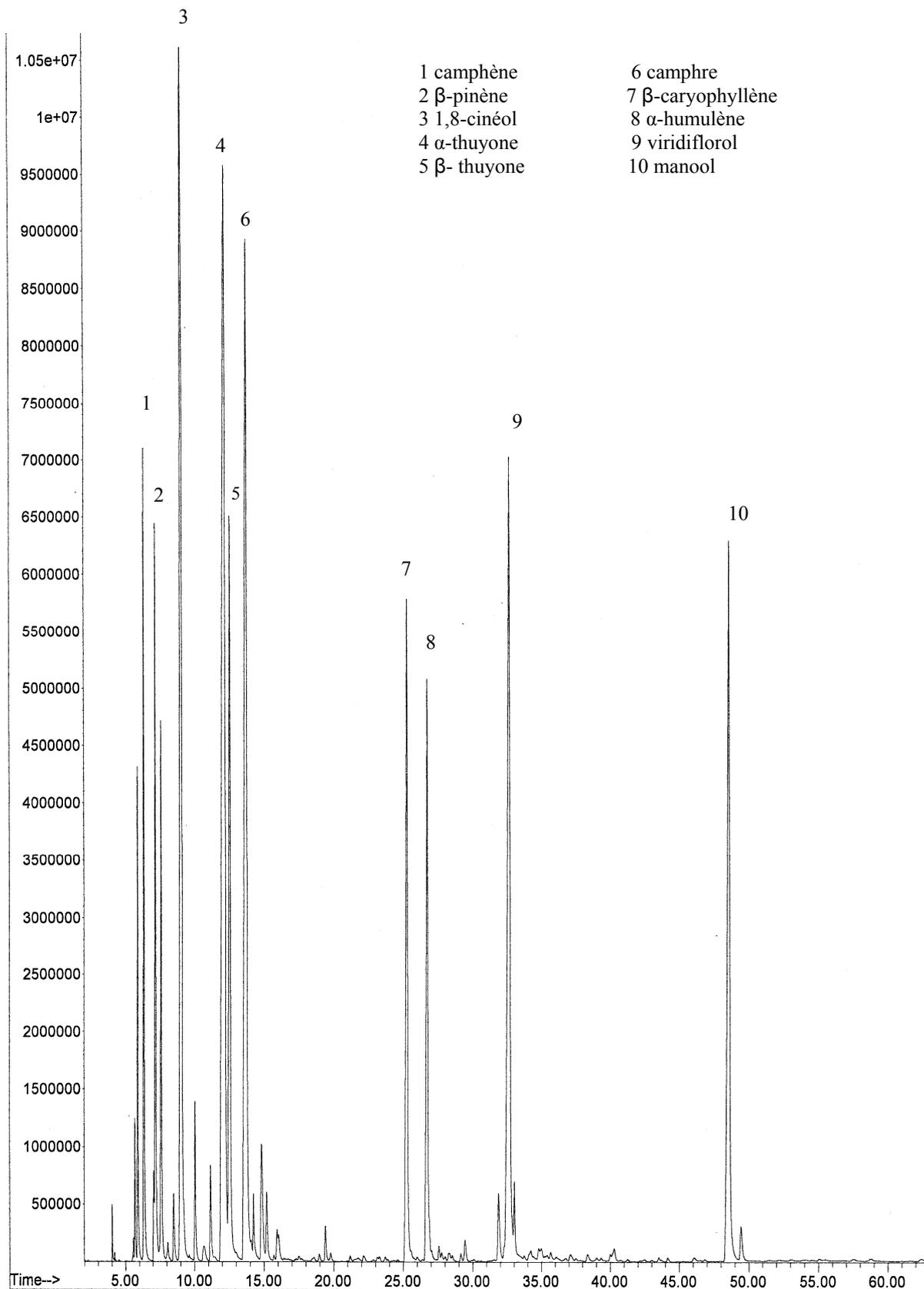


Figure V.1 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. obtenue par hydrodistillation en absence de tensioactif.

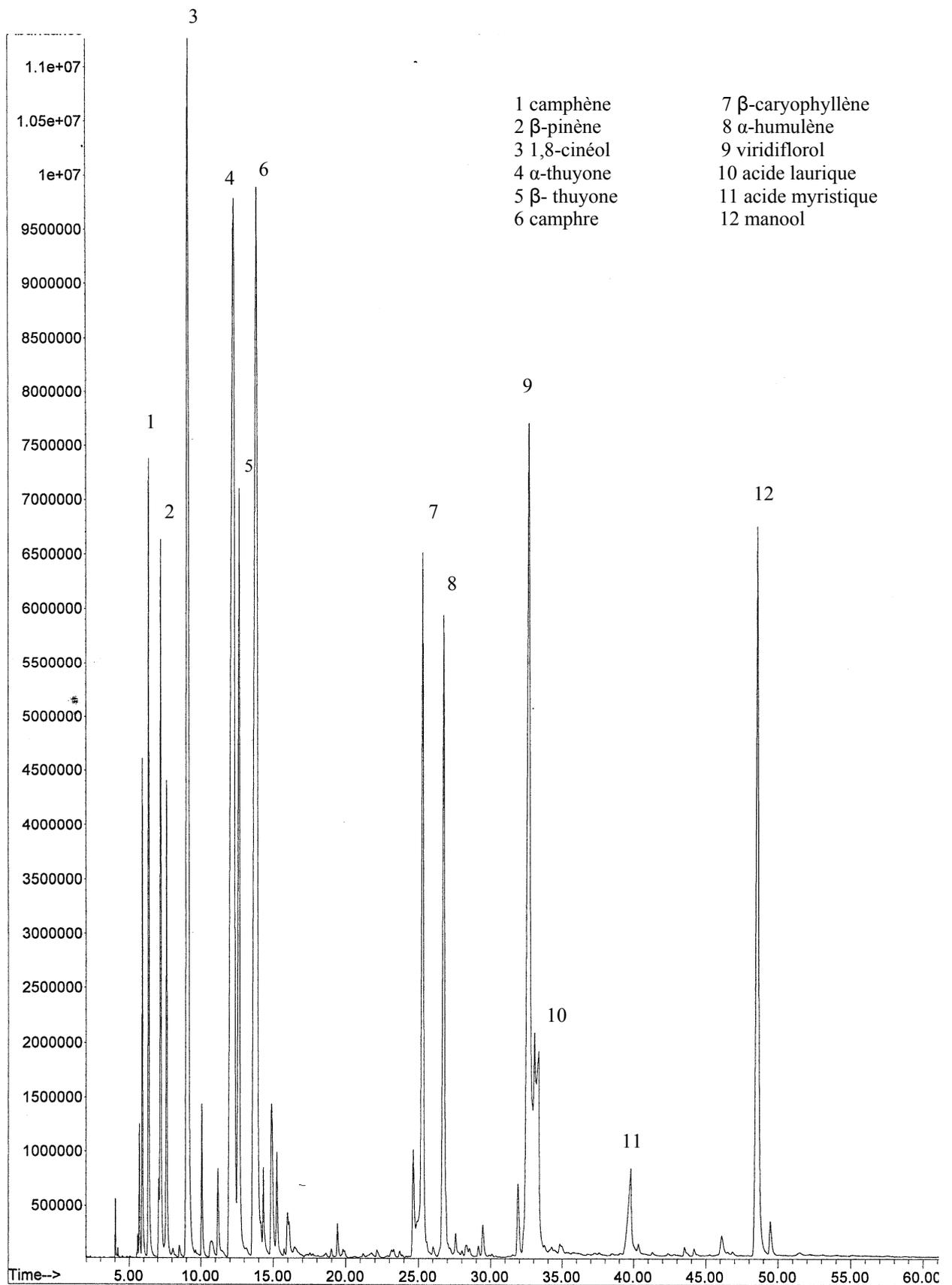


Figure V.2 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. obtenue par hydrodistillation en présence de tensioactif.

Les profils chromatographiques des deux échantillons sont similaires. Cependant on observe, dans le chromatogramme de l'huile obtenue en présence du tensioactif, apparition des pics des acides laurique et myristique.

La totalité des composés identifiés dans les deux échantillons, représentant respectivement 95 et 98% de l'huile essentielle, sont présentés en annexe II. Dans le tableau V.1 sont réunies les teneurs relatives des constituants majoritaires des huiles essentielles, obtenues sans (HD) et avec addition de tensioactif (HD+TA).

Tableau V.1: Teneurs relatives, en %, des constituants majoritaires des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.

Composés	HD	HD+TA
α-thuyone	17,06	15,47
camphre	12,81	13,89
1,8-cinéol	12,10	11,01
viridiflorol	10,33	10,69
manool	8,32	7,24
β-caryophyllène	5,57	5,98
β-thuyone	6,42	5,74
α-humulène	4,72	5,03

On note que les teneurs relatives des constituants majoritaires des deux échantillons d'huile sont de même ordre de grandeur, l' α -thuyone étant le constituant majoritaire.

Par ailleurs, la comparaison de la composition chimique de nos huiles à celle rapportée par des travaux antérieurs, menés sur la plante du même lot cultivé au Jardin d'essais, mais récoltée pendant la période précédant la floraison [50], suggère une variabilité importante de la composition chimique au cours du cycle végétatif de *Salvia officinalis* L. du point de vue quantitatif.

Nous avons regroupé et présenté, dans le tableau V.2, les composés identifiés dans les deux échantillons d'huile essentielle selon leur appartenance à une classe chimique.

Tableau V.2: Classes chimiques des composés présents dans les huiles essentielles de *Salvia officinalis* L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.

Classes chimiques	Teneur relative, %	
	Echantillon HD	Echantillon HD+TA
Monoterpènes et dérivés	65,16	60,5
Sesquiterpènes et dérivés	22,28	24,09
Diterpènes et dérivés	8,32	7,24
Composés non terpéniques	Aromatiques	
	0,14	0,14
	Acides gras	
	0,06	6,19

L'examen du tableau V.2 montre le caractère monoterpénique de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L., les monoterpènes et leurs dérivés étant présents à plus de 60% dans les deux échantillons. On constate, en outre, une augmentation sensible de la teneur en acides gras dans l'huile obtenue en présence de tensioactif.

V.1.4.2. Huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L.

L'analyse par CG-SM des échantillons d'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L., obtenus par hydrodistillation avec et sans addition de tensioactif, a permis l'identification 44 constituants, représentant 92% de l'huile. La totalité des composés, identifiés dans les deux échantillons, sont présentés en annexe II et leurs chromatogrammes, sur les figures V.3 et V.4. L'examen de ces résultats montre que, du point de vue qualitatif, la composition chimique de deux échantillons est identique. Dans le tableau V.3 nous avons réuni les teneurs relatives des constituants majoritaires des huiles essentielles, obtenues sans (HD) et avec addition de tensioactif (HD+TA).

Tableau V.3: Teneurs relatives, en %, des composés majoritaires des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.

Composés	HD	HD+TA
camphre	15,23	15,69
α -pinène	15,52	14,17
camphène	10,51	9,00
D-limonène	6,79	6,13

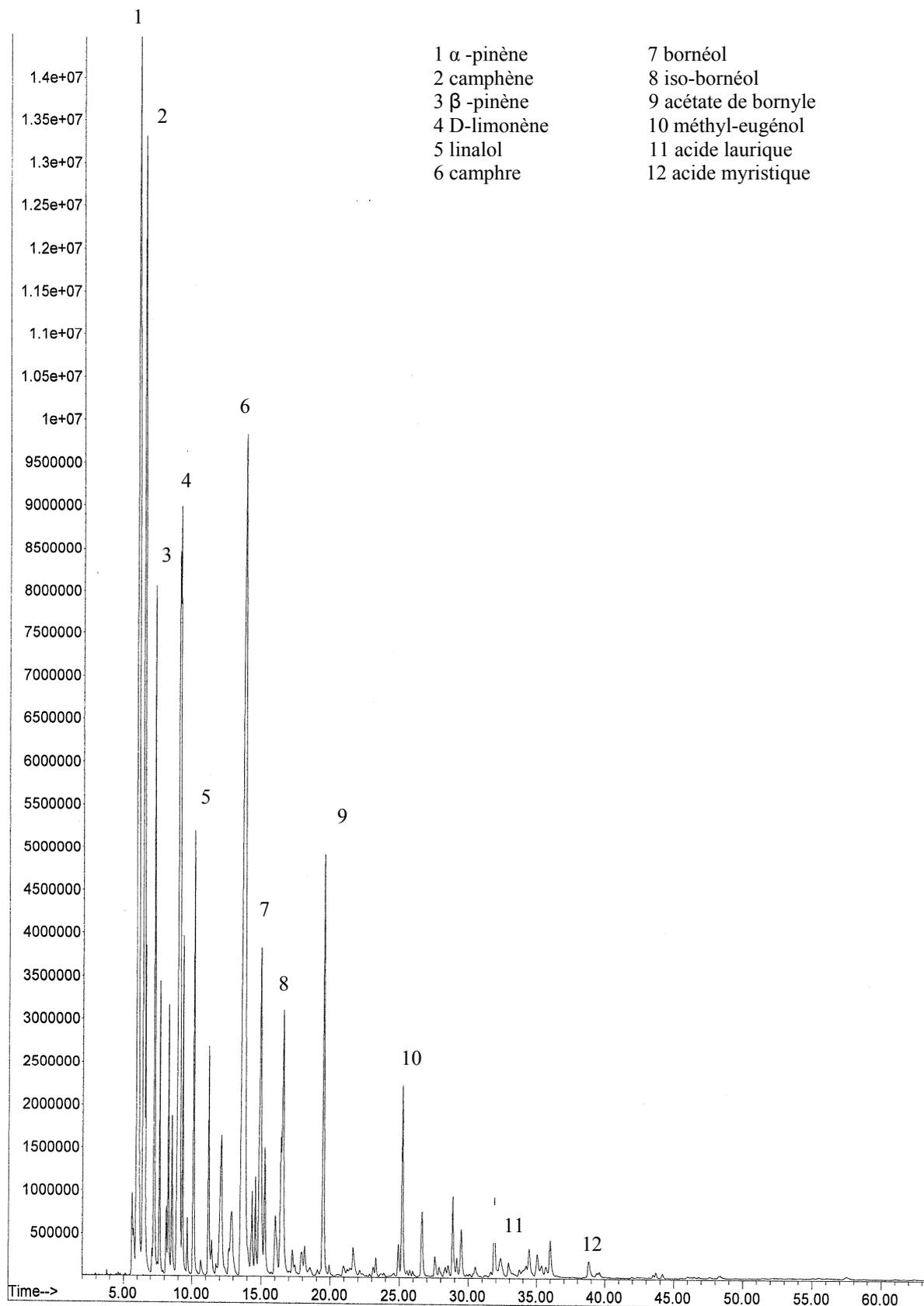


Figure V.3 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. obtenue par hydrodistillation en absence de tensioactif.

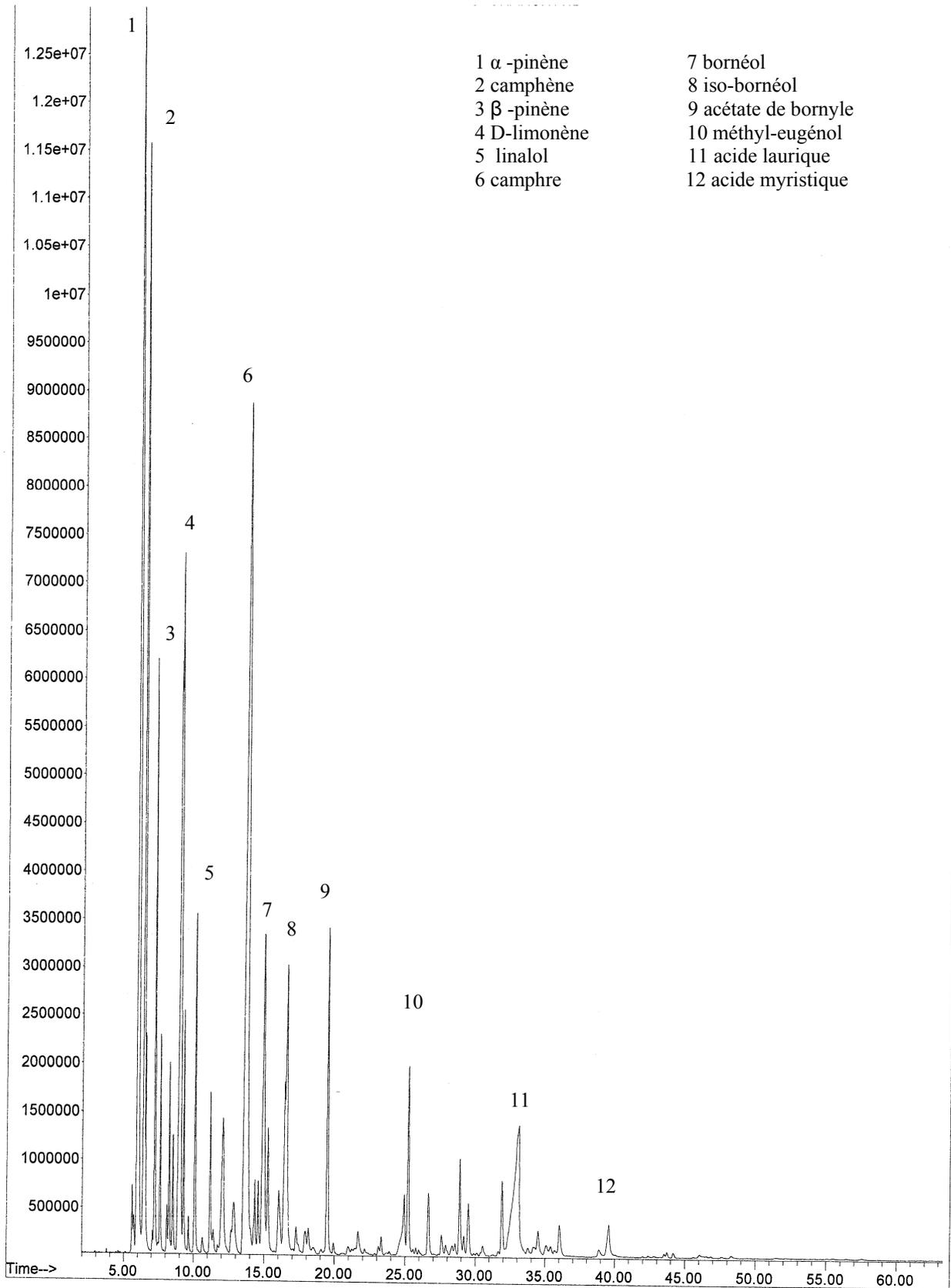


Figure V.4 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. obtenue par hydrodistillation en présence de tensioactif.

Nous constatons que la teneur des constituants majoritaires est de même ordre de grandeur dans les deux échantillons, l' α -pinène et le camphre étant présents en plus grande proportion. Selon la norme AFNOR NF T 75-214 [45], *Rosmarinus officinalis* L. étudié appartient au chémotype à camphre.

Nous avons regroupé et présenté, dans le tableau V.4, les composés identifiés dans les deux échantillons d'huile essentielle, selon leur appartenance à une classe chimique.

Tableau V.4: Classes chimiques des composés présents dans les huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.

Classes chimiques	Teneur relative, %	
	HD	HD+TA
Monoterpènes et dérivés	82,64	77,4
Sesquiterpènes et dérivés	3,38	4,8
Composés non terpéniques	Aromatiques	
	4,04	2,85
	Acides gras	
	2,44	7,19

Nous constatons, d'une part, le caractère monoterpénique l'huile essentielle du *Rosmarinus officinalis* L. et, d'autre part, la teneur élevée d'acides gras dans l'huile extraite en présence de tensioactif.

V.1.4.3. Huile essentielle de *Coriandrum sativum* L.

L'analyse par CG-SM des échantillons d'huile essentielle de *Coriandrum sativum* L., obtenus par hydrodistillation avec et sans addition de tensioactif, à permis l'identification 49 constituants, représentant 97% de l'huile. La totalité des composés, identifiés dans les deux échantillons, sont présentés en annexe II et leurs chromatogrammes, sur les figures V.5 et V.6.

Nous avons regroupé et présenté, dans le tableau V.5, les composés identifiés dans les deux échantillons d'huile essentielle, selon leur appartenance à une classe chimique.

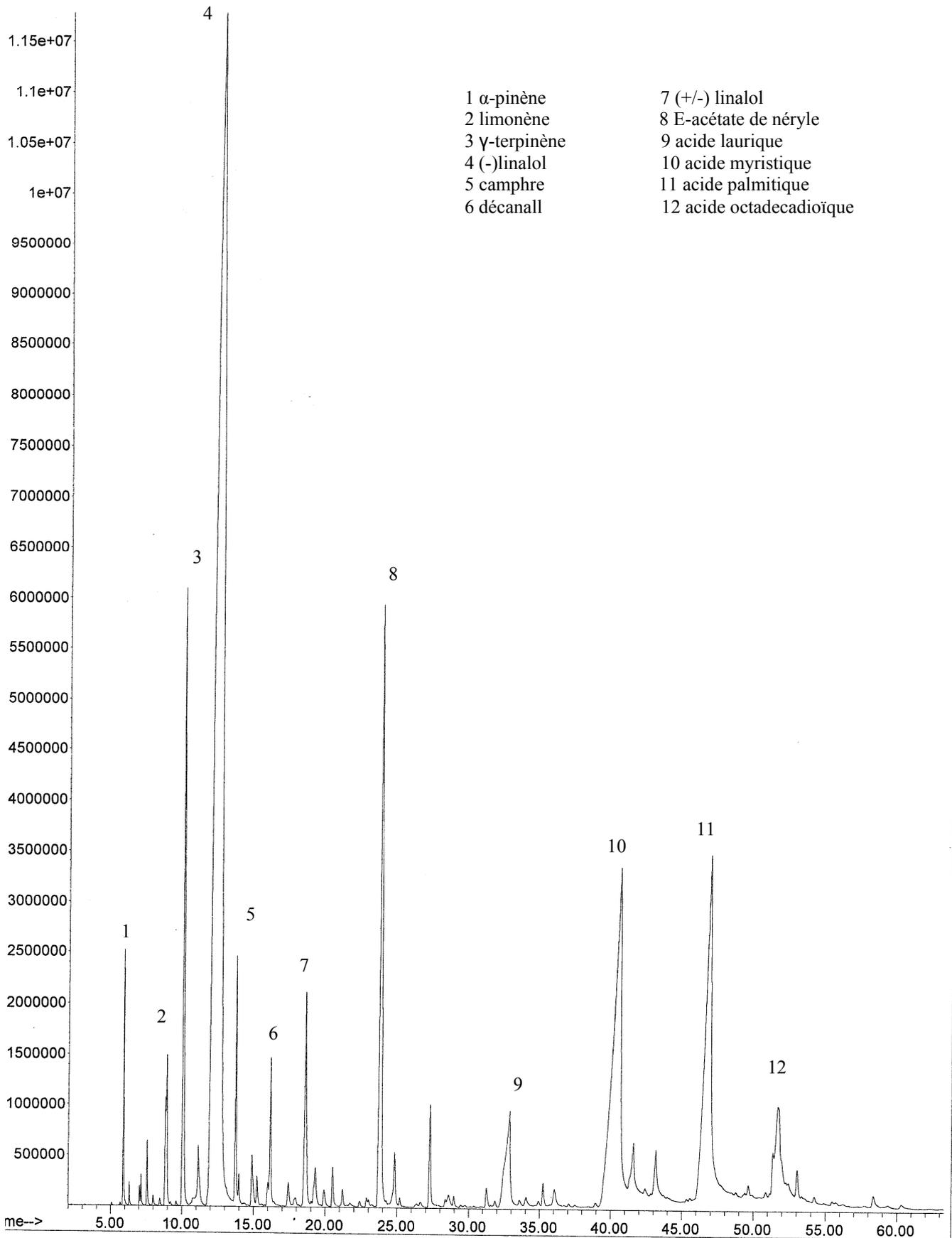


Figure V.5 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Coriandrum sativum* L. obtenue par hydrodistillation en absence de tensioactif.

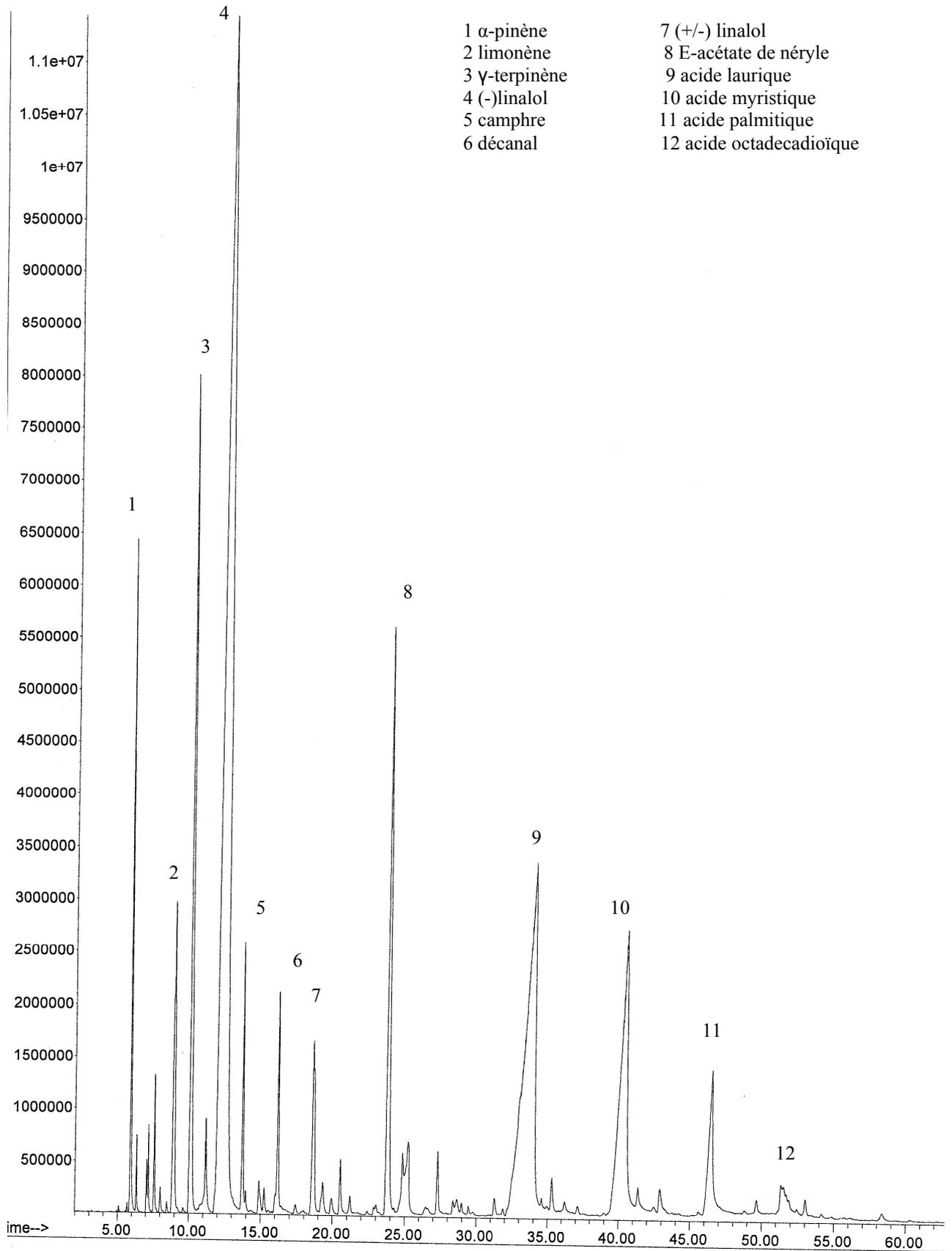


Figure V.6 : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Coriandrum sativum* L. obtenue par hydrodistillation en présence de tensioactif.

Tableau V.5: Classes chimiques des composés présents les huiles essentielles de *Coriandrum sativum* L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.

Classes chimiques	Teneur relative, %	
	HD	HD+TA
Monoterpènes et dérivés	58,19	58,60
Sesquiterpènes et dérivés	0,27	0,26
Composés non terpéniques	Aromatiques	
	0,58	0,17
	Acides carboxyliques	
	38,4	38,71

Les valeurs de ce tableau V.5 indiquent que d'un point quantitatif, les teneurs des différentes classes chimiques sont les mêmes dans les deux échantillons.

Cependant, l'examen détaillé de leur composition chimique montre de différences significatives du point de vue quantitatif, mais aussi qualitatif, comme montré dans le tableau V.6 suivant.

Tableau V.6: Composition chimique des huiles essentielles de *Coriandrum sativum* L. obtenues avec (HD+TA) et sans (HD) tensioactif.

Composés	HD	HD+TA
linalol	42,39	35,95
acide laurique (C₁₂)	2,42	17,11
acide myristique (C₁₄)	14,94	10,28
γ-terpinène	3,67	6,24
(E)-acétate de néryle	6,21	5,86
acide palmitique (C₁₆)	11,93	3,35
limonène	0,81	2,58
α-pinène	0,82	2,53
citronellal	0,20	1,90
camphre	1,26	1,45
décanal	0,89	1,37
acide caprique (C₁₀)	tr	1,32
acide pentadécanoïque	tr	1,12
acide élaïdique	-	1,11

L'examen de ce tableau suscite les remarques suivantes :

- La teneur relative, voisine de 40%, du linalol, constituant majoritaire des huiles analysées, laisse penser que les graines de coriandre, utilisées dans cette étude, sont immatures [33].
- De 2,4 %, dans l'huile obtenue en absence de tensioactif, la teneur en acide laurique passe à 17,1%, dans l'huile extraite en présence de tensioactif et devient le second constituant major.
- Présents à l'état de traces dans l'huile obtenue en absence de tensioactif, les teneurs des acides caprique, pentadécanoïque et élaïdique dépassent 1% dans l'huile extraite en présence de tensioactif.
- On note, une augmentation des teneurs relatives des monoterpènes, tels le limonène, l'alpha-pinène, et des dérivés carbonylés, le camphre, le citronéol et le décanol.

Ces observations semblent confirmer l'hypothèse que nous avons émise, lors de l'étude cinétique de l'hydrodistillation de *Coriandrum sativum* L., qui fait état d'un transfert de matière, accompagné de réaction chimique, lors de l'hydrodistillation en présence de tensioactif. A notre avis, il s'agirait d'une réaction d'hydrolyse des esters, obtenus suite à la solubilisation par le tensioactif des cires épicuticulaires, de la bicouche lipidique des membranes cellulaires et de la cutine présente dans le péricarpe de la graine de coriandre. Notons, cependant, que les acides carboxyliques identifiés par CG-SM, ne doivent pas être les seuls présents dans l'huile essentielle. En effet, les acides peu volatiles, tels les hydroxy-acides non saturés, constituant la cutine, ne peuvent pas être analysés directement par CG-SM et doivent subir une estérification, préalable à l'analyse par cette technique.

On retrouve, par ailleurs, certains des acides gras de l'huile essentielle de *Coriandrum sativum* L., dans les huiles de *Salvia officinalis* L. et de *Rosmarinus officinalis* L., comme montre le tableau V.7 suivant.

Tableau V.7 : Teneurs relatives, en %, des acides gras identifiés dans les huiles essentielles de *Salvia officinalis* L. et *Rosmarinus officinalis* L.

Les acides gras	HD	HD+TA
<i>Salvia officinalis</i> L.		
acide laurique (C ₁₂)	-	4,40
acide myristique (C ₁₄)	-	1,28
acide palmitique (C ₁₆)	0,06	0,30
acide élaïdique	-	0,06
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.		
acide laurique (C ₁₂)	0,38	5,16
acide myristique (C ₁₄)	0,56	0,61
acide palmitique (C ₁₆)	0,03	0,07

Par ailleurs, l'examen des tableaux V.6 et V.7 montre que certains des acides gras se trouvent aussi bien dans les huiles obtenues en absence, qu'en présence de tensioactif. En effet, au cours de l'hydrodistillation, le milieu aqueux résultant de l'immersion du matériel végétal atteint des pH compris entre 4 et 7 et occasionnellement, des valeurs inférieures à 4 pour certains fruits [109]. Les constituants de l'essence native sont soumis aux effets combinés de l'acidité et de la chaleur, et peuvent subir des modifications chimiques. L'huile essentielle récupérée est un produit qui diffère sensiblement de l'essence originelle, d'autant plus que la durée de l'hydrodistillation est longue, et le pH est faible [121].

Toutefois, le fait que la teneur relative des acides gras dans l'huile obtenue en présence de tensioactif, est nettement supérieure à celle de l'huile extraite sans addition de tensioactif, semble conforter notre hypothèse et nous amène à conclure que les acides laurique, myristique et palmitique entrent dans la composition des membranes cuticulaires et de la cutine des trois espèces étudiés, comme cela a été rapporté, par des travaux antérieurs, pour d'autres espèces végétales [122].

Conclusion

Ce travail a porté sur l'extraction par hydrodistillation en présence de tensioactifs, des huiles essentielles de trois espèces végétales de structure sécrétrice différente: exogène pour *Rosmarinus officinalis* L., endogène pour *Coriandrum sativum* L. et mixte pour *Salvia officinalis* L., avec pour objectif, d'étudier l'influence sur le rendement en huile essentielle des tensioactifs et de recueillir des informations sur la manière dont ils interviennent dans l'hydrodistillation des végétaux.

Les essais d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles, avec et sans addition de tensioactif, ont été réalisés à l'échelle laboratoire, selon un protocole expérimental mis au point, en tenant compte des résultats des travaux antérieurs.

Les résultats de ces essais ont montré que le contact prolongé entre l'eau et la matière végétale n'affecte pas le rendement en huile essentielle. Par contre, une macération, préalable à l'hydrodistillation, du matériel végétal dans des solutions aqueuses de tensioactifs, de différentes balances hydrophile-lipophile (HLB), a permis d'observer une augmentation du rendement en huile avec l'augmentation de HLB du tensioactif utilisé. Cette augmentation est à attribuer non pas aux propriétés de mouillage, comme rapportent les travaux antérieurs, mais aux propriétés solubilisants des tensioactifs. En effet, le rendement en huile obtenu en présence de tensioactifs de HLB égal à 4,3, est de même ordre de grandeur que celui obtenu sans tensioactif, alors que l'utilisation du tensioactif de HLB égal à 16,7 a montré une augmentation du rendement en huile entre 24 et 30%, pour *Salvia officinalis* L., 30% pour *Rosmarinus officinalis* L., et 90%, pour *Coriandrum sativum* L.

L'étude cinétique de l'hydrodistillation, avec et sans addition du tensioactif des échantillons des trois espèces végétales, a mis en évidence la relation entre la cinétique d'extraction et la structure sécrétrice d'huile essentielle. L'évolution du rendement en huile essentielle, en fonction du temps, lors de l'extraction de *Salvia officinalis* L., ayant une structure sécrétrice mixte, s'est révélée similaire à celle de *Rosmarinus officinalis* L. en début du processus et à celle de *Coriandrum sativum* L., au-delà de 30 minutes d'extraction.

L'étude de l'évolution de la teneur en huile dans le solide au cours de l'extraction a fourni des informations relatives à la manière dont le tensioactif intervient dans l'hydrodistillation :

- Dans le cas de l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L. l'évolution de la teneur en huile dans le solide au cours de l'extraction est la même en absence et en présence de tensioactif. Ceci signifie qu'on assiste au même phénomène dans les deux cas, en l'occurrence, la diffusion de l'huile à travers la cuticule des trichomes sécréteurs (osmose).

- L'hydrodistillation de *Salvia officinalis* L. en présence de tensioactif est régie par la diffusion de l'huile provenant des sites endogènes. Cette dernière a lieu en même temps que la diffusion de l'huile des sites exogènes, ce qui n'est pas le cas lors de l'hydrodistillation sans addition de tensioactif.

- Lors de l'hydrodistillation de *Coriandrum sativum* L. en présence de tensioactif apparaît une étape cinétique supplémentaire, traduisant un transfert de matière accéléré que l'on pourrait attribuer à la récupération, dans cette étape, des produits issus des réactions chimiques, ayant lieu en présence de tensioactif.

L'analyse, par CG-SM, des huiles essentielles des trois espèces végétales, obtenues sans et avec addition de tensioactif, a permis l'élucidation de leur composition chimique et a mis en évidence l'augmentation des teneurs des acides laurique, myristique et palmitique, entre autres, dans les huiles obtenues en présence de tensioactif. Ces acides comptent parmi les constituants des cires épicuticulaires, des membranes cellulaires et de la cutine de plusieurs espèces végétales, comme cela a été rapporté par des travaux antérieurs. Leur présence à différents teneurs dans les huiles, obtenues en présence d'une solution aqueuse de tensioactif de même concentration, semble confirmer l'hypothèse, relative à la manière dont le tensioactif intervient dans l'hydrodistillation des végétaux, à savoir, que le tensioactif solubiliserait les cires épicuticulaires, les membranes cellulaires et probablement interviendrait dans la dépolymérisation de la cutine, en libérant ainsi des acides gras.

Cette recherche mérite d'être poursuivie, aussi bien dans le domaine des connaissances fondamentales, qu'appliquées, avec le concours des compétences dans le domaine, par exemple, de la microbiologie humaine et végétale, afin de trouver une application des huiles essentielles, obtenues par cette méthode d'extraction.

Bibliographie

- [1] **Site web** : [http://www.jardiniere.net/Les vivaces/Les Salvias.aspx](http://www.jardiniere.net/Les_vivaces/Les_Salvias.aspx), Le jardin de Béatrice
- [2] **Site web** : http://fr.wikipedia.org/wiki/Sauge_officinale, article de « Wikipédia, l'encyclopédie libre » 2009.
- [3] **Site web**: http://www.aromaduquebec.com/fr/html/psf_23.html
- [4] **Site web**: http://www.avogel.ch/fr/encyclopaedie-plantes/salvia_officinalis.php
- [5] **S. HAMPIKIAN**,
Terre vivante, l'écologie pratique, la sauge officinale, 2008.
Site web: <http://www.terrevivante.org/147-la-sauge-officinale.htm>
- [6] **V. RODZOKO**,
Abécédaire de Phytothérapie, Saugue, 1999-2000.
Site web: <http://www.larodz.cherz-alice.fr/plantes/sauge.html>
- [7] **X. GRUFFAT, C. GRUFFAT**,
Pharmanetis Sarl, fiche plante médicinale, la sauge, 2009.
- [8] **Site web**: <http://www.lejardin-adlibitum.net/forum-cat-19449.html>,
Le jardin adlibitum le jardin d'image, forum plantes aromatiques, sauge officinale, 2009.
- [9] **S. BINNS, P. LEFRANCOIS, F. RUBY, J. DIONNE**,
Science des plantes, Ed. Centre de recherche sur les plantes, Université de la Colombie-Britannique, 2006.
- [10] **M. WICHL, R. ANTON**
Plantes thérapeutiques, tradition pratique officinale science et thérapeutique, 2ème édition, Ed. TEC et DOC, 2003.
- [11] **K. KASSOUSSI, M. M. ZEKRI**,
L'huile essentielle de *Salvia officinalis*. L: extraction, composition chimique, propriétés physiques et antimicrobiennes. Projet de fin d'études, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 2008.
- [12] **I. CHAFAA**,
L'huile essentielle de *Salvia officinalis*. L: extraction, composition chimique, propriétés physiques et antimicrobiennes. Mémoire de magister, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 2009.
- [13] **G. CORSI, S. BOTTEGA**,
Glandular Hairs of *Salvia officinalis*: New Data on Morphology, Localization and Histochemistry in Relation to Function. *Annals of Botany*, 84: 657-664, 1999.

[14] Y. DONADIEU

Les thérapeutiques naturelles, plantes médicinales, romarin, 2001-2008.

Site web: <http://www.01sante.com/xoops/modules/icontent/index.php?page=655>

[15] Site web: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Romarin>

[16] Site web: <http://www.masantenaturelle.com/chroniques/herbier/romarin.php>

[17] V. RODZOKO,

Abécédaire de Phytothérapie, Romarin, 1999-2000.

Site web: <http://www.larodz.chez-alice.fr/plantes/romarin.html>

[18] Site web: <http://www.supertoinette.com/fiche-cuisine/124/romarin.html>

[19] Site web: http://www.aroma-zen.com/gemmotherapie_maceratmere-glycerine-unitaire_romarin-rosmarinus-officinalis-herbalgem-p-815.html

[20] Site web: <http://www.masantenaturelle.com/chroniques/herbier/romarin.php>, Centre de promotion et d'études en santé naturelle, 2002-2010.

[21] M. MARIN, V. KOKO, S. DULETIC-LAUSEVIC et coll.

Glandular trichomes on the leaves of *Rosmarinus officinalis*: Morphology, stereology and histochemistry, *South African Journal of Botany*, 72: 378–382, 2006.

[22] Site web: <http://fr.wikipedia.org/wiki/coriandre>

[23] R. GAUTIER, N. MAURIC,

Jardin ! L'encyclopédie, la société des gens de lettre, 2000.

<http://nature.jardin.free.fr/cadre2b.html>

[24] Site web: <http://www.supertoinette.com/fiche-cuisine/605/coriandre.html>

[25] C. TRUDEAU, I. GIGLEUX, L. CORNEAU,

Encyclopédie des aliments, Institut des nutraceutiques et des aliments fonctionnels (INAF), Université Laval, 2006.

[26] Site web: <http://www.toildepices.com/wiki/index.php/coriandre>, L'encyclopédie des épices.

[27] Site web: <http://www.saveursdumonde.net/produits/articles/coriandre-utilisation/>
Saveurs du monde, culture de la coriandre, 1996-2010.

[28] B. SPECK, U. ET C. FOTSCH,

Connaissance des herbes, coriandre, journal EGK caisse de santé, 2009.

[29] Site web: <http://ecologieeks.com/2009/03/12/la-coriandre-coriandrum-sativum-antioxydant-vitamine-k-et-plus/>

La santé par les plantes, la coriandre antioxydant vitamine k et plus, 2009.

[30] Site web:

<http://www4.agr.gc.ca/AAFC-AAC/displayafficher.do?id=1174583737005&lang=fra>

Agriculture et Agroalimentaire Canada, graines de coriandre, 2007.

[31] Z. LASSANYI, C. LORINCZ,

Test on terpenoids present in parts of *Coriandrum sativum* L. I. Thin-layer chromatographic examination of the volatile oil of the pericarpium and seedling of the 'Lucs' variety, Acta Agron. Acad. Sci. Hung. 16:95-100, 1967.

[32] G. GASSNER,

Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel, Gustav Fischer Verlag, Jena. Pp. 299-300, 1973.

[33] L.V. LJUBAVINA,

Certain morphological and anatomical features of coriander fruits, [in Russ.]. Tr. VNI efiromaslenih kultury 16:11-15, 1984.

[34] Y. DAVE, A. R. S. MENON, V. THOMAS,

A comparative study of oil canals in the pericarp of some Indian Umbelliferae. Feddes Repert. 103:71-75, 1992.

[35] Site web : <http://fr.wikipedia.org/wiki/échantillonnage>, article de « Wikipédia, l'encyclopédie libre » 2008.

[36] P. DAGNELLE,

Principe d'expérimentation, Ed. Presses agronomiques de Gembloux, Belgique, 1981.

[37] Site web http://fr.wikipedia.org/wiki/huile_essentielle, article de « Wikipédia, l'encyclopédie libre » 2008.

[38] T. TELPHON,

ABC des huiles essentielles, Ed. Grancher, 2005.

[39] AFNOR, Association Française de Normalisation,

Recueil des normes françaises, Huiles essentielles, NF T 75-006, 5^e édition, Paris, T2, p 4, 1996.

[40] Site web : www.phytomania.com, magazine de phytomania, Phytothérapie, plantes médicinales, aromathérapie, huiles essentielles.

[41] L. GANOU,

Contribution a l'étude des mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles. Thèse de l'Institut National Polytechnique, Toulouse, France, 1993.

[42] **J. Q. CU,**

Extraction de compositions odorantes végétales par divers solvants organiques. Thèse de l'Institut Nationale Polytechnique. Toulouse, France, 1990.

[43] **E.-H. BENYOUSSEF,**

Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle. Etude de leurs processus et applications, Thèse de doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie Chimique, 1999.

[44] **B. LAWRENCE,**

Progress in essential oils, Perfumer and flavorist, vol.16, pp. 49-51, 1991.

Progress in essential oils, Perfumer and flavorist, vol.13, pp. 49-50, 1988.

[45] **S. ALAUX,**

Fiche technique huile essentielle biologique romarin camphré, *Rosmarinus officinalis* L., laboratoire Florame aromathérapie, 2006.

[46] **S. ALAUX,**

Fiche technique huile essentielle biologique romarin cinéole, *Rosmarinus officinalis* L., laboratoire Florame aromathérapie, 2005.

[47] **Sit web:** www.abcdelanature.com/huiles-essentielles-qz.html

[48] **E. M. MATEUS, C. LOPES, T. NOGUEIRA et coll.**

Pilot Steam Distillation of Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) from Portugal, *Silva Lusitana* 14(2): 203 - 217, Portugal, 2006.

[49] **C. BOUTEKEDJIRET,**

Etude des procédés d'extraction appliqués à la récupération des essences de romarin , transfert de matière et modélisation, Thèse d'état, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 1999.

[50] **N. BOUDINA, A. BENHALLA,**

Extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par hydrodistillation, Projet de fin d'études, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 2009.

[51] **T. DOB, T. BERRAMDANE, D. DAHMANE, T. ABDELKADER, C. CHELGHOUM,**

Chemical composition of the essential oil of *Salvia officinalis* L. from Algeria, *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 43, N°4, 2007.

[52] **G. BERNOTIENE, O. NIVISKIENE, R. BUTKIENE, D. MOCKUTE,**

Essential oil composition variability in sage (*Salvia officinalis* L.) *Chemija*, Vol. 18, N°4, pp. 38-43, 2007.

[53] M. AMELLAL, S. ACHOURI,

Contribution à l'étude de l'huile essentielle de la sauge. Projet de fin d'études, INA, Alger, 1998.

[54] N. LAZLI, O. BENSELMA,

Extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. Projet de fin d'études, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 2007.

[55] I. CHAFAA,

Extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. par différents procédés. Projet de fin d'études, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 2006.

[56] D. MOCKUTÉ, O. NIVINSKIENÉ, G. BEMOTIENÉ, R. BUTKIENÉ,

The cis-thujone chemotype of *Salvia officinalis* L. essential oils, *Chemija*, Vol 14, N°4, pp. 216-220, Vilnius, 2003.

[57] T. TRANDAFILOV, E. MINKOV,

Die Pharmazie, vol.24, pp. 327-328, 1969.

[58] D. MIHAILOVA , E. MINKOV, T. TRANDAFILOV,

Die Pharmazie, vol.21, pp 483-485, 1966.

[59] E. MINKOV, D. MIHAILOVA, T. TRANDAFILOV,

Die Pharmazie, vol. 21, pp 611-613, 1966.

[60] E. MINKOV, D. MIHAILOVA, T. TRANDAFILOV,

Die Pharmazie, vol. 22, pp 213-215, 1967.

[61] G. GANTCHEV, L. PETKOV, L. KOUPENOV,

Travaux scientifiques de l'Université des Technologies Alimentaires, vol. 25, N3, pp. 193-196, Polvdiv, Bulgarie, 1978.

[62] H. BAYDAR, N. BAYDAR,

Industrial Crops and Products, vol. 21, pp 251- 255, 2005.

[63] A. DOBREVA, N. KOVATCHEVA,

Travaux scientifiques de l'Université des Technologies Alimentaires, vol. L V, N1, pp. 303-307, Polvdiv, Bulgarie, 2007.

[64] V. STAIKOV, G. ZOTOVITCH,

Rivista Italiana, N° 12, pp 547-549, 1963.

[65] L. R. HERNANDEZ OCHOA,

Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combine « solvant/actif » d'origine végétale, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.

- [66] **Site web:** <http://pedagogie.ac-montpellier.fr:8080/disciplines/scphysiques/academie/ABCDORGA/Famille/TENSIOACTIFS.html>
Abécédaire de chimie organique, les tensioactifs, 2010.
- [67] **P. BUTIN, A. DOS SANTOS, C. GIRARD, F. JAKOB,**
Savons et détergents synthétiques, Prépa Capes 2007/2008.
- [68] **C. E. CHITOUR,**
Physico-chimie des surfaces, vol 1, OPU, Alger 1992.
- [69] **C. LARPENT,**
Tensioactifs, Techniques de l'ingénieur, K342.
- [70] **D. MYERS,**
Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications. 2^a Ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- [71] **W. C. GRIFFIN,**
J. Soc Cosmetic Chemists, 5, 249, 1954.
- [72] **D. NOGUEIRA,**
Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [73] **L. HO TAN TAI,**
Détergents et produits de soins corporels, Ed. Dunod, 1999.
- [74] **K. TEIXEIRA DA SILVA DE LA SALLES** et références citées,
Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [75] **R. A. MACKAY,**
Solubilization, in Nonionic Surfactants: Physical Chemistry; Shick, M.J.; ed. par Surfactant Science Series 23; Marcel Dekker: New York, chap. 6.1987.
- [76] **M. J. ROSEN,**
Surfactants and Interfacial Phenomena. 2^a Ed., John Wiley & Sons. 1989.
- [77] **M. J. ROSEN, M. DAHANAYAKE,**
Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice, AOCS Press, Champaign, 2000.

[78] J.L. LI, B.H. CHEN,

Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 2825-2835, 2002.

[79] G. BOGNOLO,

Nonionic Surfactants. in *Lipid Technologies and Applications*, éd. Gunstone, F.D. et Padley, F.B., Marcel Dekker, New York, 633-694, 1997.

[80] N. MANIASSO,

Ambientes Micelares em Química Analítica. *Quím. Nova*, 24(1), 87-93, 2001.

[81] P.J.G. STEVENS, E.A. BAKER,

Pest. Sci. 19, 265-281, 1987.

[82] V. BAUDRAND-ALZIEU,

Synthèse des monoesters et diesters de tetraéthylène glycol, et des acides gras du ricin par estérification auto catalytique en milieu concentré. Thèse de l'INP Toulouse, 1995.

[83] R.F. REVERTS,

Esau's Plant Anatomy, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2006.

[84] L. TAIZ, E. ZEIGER,

Plant Physiology, Third edition, Sinauer Associates, p.37, 2002.

[85] C. MAUREL, L. VERDOUCQ, D.-T. LUU, V. SANTONI,

Plant aquaporins: membrane channels with multiple integrated functions. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 59: 595–624, 2008.

[86] D. MARION,

Structure, fonction biologique et technologique des protéines de transfert de lipides; Unité de Biopolymères Interactions Assemblages; INRA, Institut National de la Recherche Agronomique, Angers-Nantes, 2005.

[87] A. CHAMEL, P. GAILLARDON, C. GAUVRIT,

Les herbicides: modes d'action et principes d'utilisation. René Scalla INRA. 7-31, 1991.

[88] P.E. KOLATTUKUDY,

Cutin from plants. In: Doi Y, Steinbüchel A, eds. *Biopolymers*. Vol. 3a. Polyesters I- Biological systems and biotechnological production. Weinheim: Wiley-VCH, 1–40, 2001.

[89] L. SCHREIBER,

Polar Paths of Diffusion across Plant Cuticles: New Evidence for an Old Hypothesis, *Annals of Botany* 95: 1069–1073, 2005.

[90] J. N. ISRAELACHVILI,

Intermolecular and surface forces. London: Academic Press.1992.

[91] J. SCHÖNHERR,

Characterization of aqueous pores in plant cuticles and permeation of ionic solutes, *Journal of Experimental Botany*, 1-21, 2006.

[92] H. TAMURA, K. YAMASAKI, K. ISOMOTO, H. YOSHIKAWA,

Effect of the polyoxyethylene chain length of Triton X surfactants on the adsolubilisation of reconstituted wax model compound, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66(2), 293-297, 2002.

[93] J. CHEN, E. DICKINSON,

Food Hydrocolloids, 9, p. 35, 1995.

[94] J. KRÄGEL, R. WÜSTNECK, F. HUSBAND, P. WILDE, A. MAKIEVSKI, D. GRIGORIEV, J. LI,

Colloids and Surfaces B, 12, p. 399, 1999.

[95] A. TOMAS, J.L. COURTHAUDON, D. PAQUET, D. LORIENT,

Food Hydrocolloids, 8, p. 543, 1994.

[96] J. GIRARDET, G. HUMBERT, N. CREUSOT, V. CHARDOT et coll.

J. Colloid Interface Sci., 243, p. 515, 2001.

[97] J.L. COURTHAUDON, E. DICKINSON, D. DALGLEISH,

J. Colloid Interface Sci., 145, p. 390, 1991.

[98] J.L. COURTHAUDON, E. DICKINSON, Y. MATSUMURA, D. CLARK,

Colloids and Surfaces, 56, p. 293, 1991.

[99] H. ELWING, A. ASKENDAL, I. LUNSTRÖM,

J. Colloid Interface Sci., 128, p. 296, 1989.

[100] J. MCGUIRE, M. WAHLGREN, T. ARNEBRANT,

J. Colloid Interface Sci., 170, p. 182, 1995.

[101] Site web: www.thepharmacistpharma.com, Pharmaceutical practical guide: HBL system pharmaceutical calculations.

[102] Site web: www.lyceejulesfil.com/.../TP_2_extraction_huile_essentielle.pdf

Extraction par hydrodistillation.

[103] E. GUENTHER,

"The essential oils, Vol. I, History-origin in plants production analysis", Ed E.Krieger, Florida, pp. 87-201, 1972.

[104] E. BOCCHIO,

"Natural essentials oils", *Parfums Cosmét. Arômes*, pp61 – 63, 1985.

[105] J. VIDAL,

"Thermodynamique méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique", Société des éditions Technip & IFP, Paris, pp386, 228, 1973.

[106] D. L. PAVIDA, G.M. LAMPMAN, G. S. KRIZ,

"Introduction to organic laboratory techniques", Ed. W.B. Saunders Co. Philadelphia, USA, pp. 567-573, 1976.

[107] S. MARTINEZ, A. MARCO,"Application de la coalescence sur lit fibreux à la séparation des huiles essentielles en parfumerie", Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, France, 1981.

[108] D.L. PAVIDA, G.M. LAMPMAN, G.S. KRIZ,

Introduction to organic laboratory techniques. W.B. Saunders Co. Philadelphia, USA. 567-573, 1976.

[109] A. KOEDAM,

Some aspects of essential oils preparation in capillary gas chromatography in essential oils analysis. Ed. P. Sandra, C. Bicchi. Herdelberg, New York, 1987.

[110] F.K. DENNY,

Dev. Food Sci. 18, 85-95, 1988.

[111] A. KOEDAM,

The influence of some distillation conditions on essential oil composition in aromatics plants: basic and applied aspects. Martinus Nijhoff Publishers. Netherlands, 229-236, 1982.

[112] C. VON RECHEMBERG,

Theorie der gewinnung and trunnung der ätherisschen öle durch destillation. Selbsverlag Von Schimel. Miltiz bei, Leipzing, 1910.

[113] E. GEORGIEV,

Technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques, Ed. Zemizdat, Sofia, 1995.

[114] S. CHARCHARI, I. CHAFAA, K. KASSOUSSI, M. M. ZEKRI, A. BENHALLA, N. BOUDINA,

Glandular Trichomes, Secretary Cavities and Essential Oil of Sage (*Salvia officinalis* L.), *JEOBP*, Vol. 13, N°3, 2010.

[115] **M. G. C. CHAVEZ,**

Hidrodestilacion de aceites esenciales : modelado y caracterizacion, Thèse de doctorat, Université de Valladolid, Espagne, 2007.

[116] **S. BOUCHONNET, D. LIBONG**

Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
Département de Chimie, Laboratoire de Mécanismes Réactionnels Ecole Polytechnique,
Paris, 2007.

[117] **J. TRANCHANT**

Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Ed Masson, 1995.

[118] **S. BOUCHONNET, Y. HOPPILLIARD, T. KARGAR-GRISEL**

Les différents types de spectromètres de masse utilisés pour l'analyse des composés
organiques et bio-organiques Spectra Analyse, 207, p 11-25, 1999

[119] **H. VAN DEN DOOL, P. D. KRATZ**

J. of Chromatography, vol.11, p. 453, 1963.

[120] **Site web:** www.pherobase.com

[121] **Ph. MORIN, C. GUNETHER, L. PEYRON, H. RICHARD,**

Bull. soc. chim. France, N° 5, 921, 1985.

[122] **E. A. BAKER, P. J. HOLLOWAY,**

The constituent acids of angiosperm cutins, Phytochemistry, vol. 9, pp.1557-1562, 1970.

[123] **Site web:** http://fr.wikipedia.org/wiki/Appareil_de_Dean_Stark.

[124] **Site web:** <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/alcools.htm> (image).

Annexe 1

Le taux d'humidité de la matière végétale a été déterminé dans l'appareil de Dean Stark, présenté à la figure suivante.

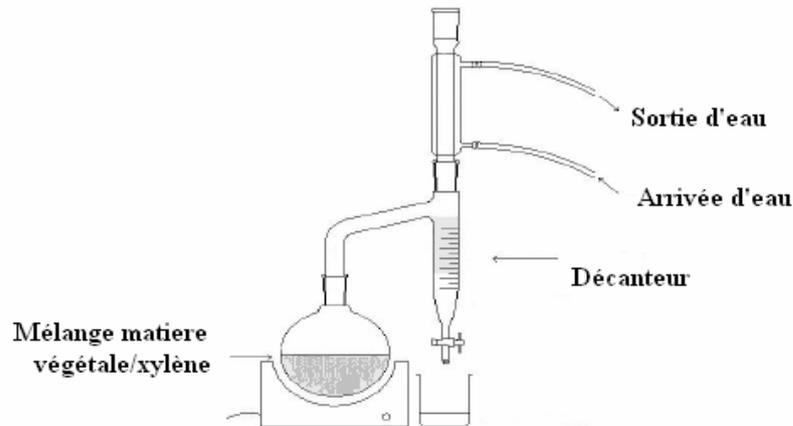


Figure annexe I : Montage de Dean et Stark [123]

Une masse de matière végétale, pesée avec précision 10^{-4} g, est introduite dans le ballon et immergée dans du xylène. Le mélange est porté à ébullition et les vapeurs contenant l'eau et le solvant montent jusqu'au réfrigérant et, une fois liquéfiées, sont recueillies dans le tube gradué. À l'intérieur de celui-ci ces liquides non miscibles se séparent en deux phases. Lorsque la phase supérieure, dans notre cas le xylène, atteint le niveau du bras, elle coule dans celui-ci et retourne dans le ballon, alors que la phase inférieure, l'eau, reste dans le tube. L'opération est arrêtée lorsque le volume d'eau n'augmente plus. Le volume d'eau et la température ambiante sont mesurés avec précision, après une séparation complète des deux phases.

La teneur en eau de la matière végétale, exprimée en % de masse de la matière végétale, est calculée par la formule suivante [124] :

$$H = (V_{\text{eau}} \cdot \rho_{\text{eau}}) \cdot 100 / M$$

H : taux d'humidité, %

V_{eau} : volume d'eau recueilli dans le tube récepteur, mL.

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau à la température ambiante, g/mL.

M : masse de la matière végétale, g

Annexe 2

Tableau 1: Teneurs relatives, en %, des composés identifiés dans les échantillons d'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. obtenus sans (HD) et avec (HD+TA) tensioactif

Nom du composé	HD	HD+TA
salvène	0,13	0,11
tricyclène	0,08	0,07
α -thuyène	0,48	0,38
α -pinène	1,74	1,45
camphène	3,38	2,79
sabinène	0,36	0,26
β -pinène	3,50	2,81
β -myrcène	2,62	1,93
α -terpinène	0,42	0,08
1,8-cinéol	12,10	11,01
γ -terpinène	0,82	0,65
cis-hydrate de sabinène	0,20	0,24
terpinolène	0,59	0,56
α -thuyone	17,06	15,47
β -thuyone	6,16	5,60
camphre	12,81	13,89
cis-pinocamphone	0,46	0,62
bornéol	1,12	1,26
terpinen-4-ol	0,51	0,62
myrténal	tr	0,04
α -terpinéol	0,21	0,26
myrténol	0,19	0,22
acide caprylique (C ₈)	-	0,15
acétate de bornyle	0,22	0,18
α -cubébène	0,06	0,06
α -copaène	tr	0,05
β -bourbonène	tr	0,04
β -cubébène	tr	tr
γ -caryophyllène	-	0,80
β -caryophyllène	5,57	5,98
aromandendrène	0,05	0,03
α -humulène	4,72	5,03
γ -muurolène	0,13	0,17
germacrène-D	0,08	tr
β -sélinène	0,05	0,05
viridiflorène	0,10	0,12
α -muurolène	0,06	0,07
γ -cadinène	0,06	0,08
δ -cadinène	0,19	0,24
1,4-cadinadiène	0,01	tr
α -cadinène	0,02	tr
α -calacorène	0,14	0,14
oxyde de caryophyllène	0,65	0,59
viridiflorol	10,33	10,69
acide laurique (C ₁₂)	-	4,4
cadina-1,4- diène	0,12	0,09
γ -cadinène	0,08	tr
acide myristique (C ₁₄)	-	1,28
acide palmitique (C ₁₆)	0,06	0,30
manool	8,32	7,24
acide élaïdique (acide (E) octadécén-9-oïque)	-	0,06

Tableau 2 : Teneurs relatives, en %, des composés identifiés dans les échantillons d'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. obtenus sans (HD) et avec (HD+TA) tensioactif

Nom du composé	HD	HD+TA
tricyclène	0,48	0,39
α -pinène	15,52	14,17
camphène	10,51	9,00
octen-3-ol	1,37	1,13
sabinène	0,15	0,13
β -pinène	4,03	3,33
β -myrcène	1,51	1,23
α -phellandrène	0,41	0,32
3-carène	1,51	1,15
α -terpinène	1,08	0,85
p-cymène	4,04	2,85
D-limonène	6,79	6,13
β -ocimène	1,78	1,41
α -ocimène	0,35	0,27
γ -terpinène	2,71	2,21
α -terpinolène	1,47	1,21
linalol	2,05	2,16
campholenal	1,08	0,96
camphre	15,23	15,69
pinocarvone	0,74	0,73
bornéol	3,90	4,35
terpinen-4-ol	1,12	1,28
α -terpinéol	0,83	0,99
D-verbénone	0,99	1,38
isobornéol	2,74	3,41
E-carvéol	0,25	0,32
acétate de bornyle	3,42	2,82
2-undécanone	0,10	0,12
iso-terpinolène	0,39	0,43
copaène	0,15	0,18
méthyl-eugénol	1,60	1,08
humulène	0,69	0,74
γ -muurolène	0,22	0,24
β -bisabolène	0,12	1,00
γ -cadinène	0,17	0,20
δ -cadinène	0,56	0,68
oxyde de caryophyllène	0,82	0,90
acide laurique (C ₁₂)	0,38	5,26
cubenol	0,09	0,15
cadalène	0,09	0,09
α -bisabolol	0,47	0,47
acide myristique (C ₁₄)	0,56	0,61
lancéol	-	0,15
acide palmitique (C ₁₆)	0,03	0,07

Tableau 3 : Teneurs relatives, en %, des composés identifiés dans les échantillons d'huile essentielle de *Coriandrum sativum* L. obtenus sans (HD) et avec (HD+TA) tensioactif

Nom du composé	HD	HD+TA
heptanal	tr	tr
α -pinène	0,80	2,48
camphène	0,08	0,28
β -phellandrène	0,06	0,18
β -pinène	0,12	0,36
β -myrcène	0,27	0,58
octanal	0,05	0,13
α -terpinolène	0,03	0,1
p-cymène	0,42	tr
limonène	0,79	2,52
γ -terpinène	3,58	6,10
trepinolène	0,65	0,89
nonanal	tr	tr
(-)-linalol	41,28	35,18
camphre	1,22	1,42
(+)-citronellal	0,19	0,15
bornéol	0,42	0,29
terpinen-4-ol	0,20	0,18
α -terpinéol	0,16	0,11
décanal	0,86	1,34
β -citronellol	0,20	0,1
D-carvone	0,11	tr
(+/-)-linalol	1,85	1,86
1-décanol	0,44	0,40
cis-anethole	0,16	0,17
undécanal	0,28	0,42
acétate de myrtényle	0,13	0,16
(Z)-acétate de néryle	tr	tr
undécénal	0,1	0,1
(E)-acétate de néryle	6,05	5,74
dodécanal	0,52	0,69
acide caprique (C ₁₀)	tr	1,29
2-dodécénal	0,76	0,55
acide undécanoïque	0,18	0,35
tétradécanal	0,09	0,12
dodécanoate de méthyle	-	0,1
nerolidol	0,17	0,16
oxyde de caryophyllène	0,1	0,1
acide laurique (C ₁₂)	2,36	17,09
acide-2-dodécénoïque	0,17	-
2-décénal (Z)	0,21	0,42
acide tridécanoïque (C ₁₃)	0,29	0,26
acide myristique (C ₁₄)	14,57	10,05
acide pentadécanoïque (C ₁₅)	1,09	tr
acide palmitique (C ₁₆)	11,61	3,28
acide oléïque (acide (Z) octadécén-9-oïque)	-	0,1
acide élaïdique (acide (E) octadécén-9-oïque)	0,85	1,12
acide (Z,Z)-1,9-octadécadioïque	3,76	0,44