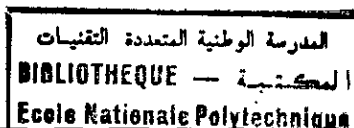


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique



THESE DE MAGISTERE

Présentée par

Fethi GAOUER

Ingénieur d'Etat de l'E.N.P

THEME

**DETERPENATION DE L'HUILE ESSENTIELLE
D'ORANGE DOUCE PAR LA METHODE DE
DISTILLATION EN COUCHE MINCE**

Présentée le septembre 1996 devant le jury

Pr. R. KERBACHI	Professeur à l'E.N.P	Président
Pr R. BELABBES	Professeur à l'E.N.P	Rapporteur
Mme S. BOUCHTAOUI	Chargée de cours à L'E.N.P	Co-rapporteur
M. T. AHMED ZAID	Chargé de cours à L'E.N.P	Examineur
Mme R. DERRICHE	Chargée de cours à L'E.N.P	Examinatrice
Mme AMMANOWICZ	Maître de conférences à l'U.S.T.H.B	Examinatrice

في هذه الدراسة، نقترح تجارب لإزالة التربينات من الزيت الأساسي للبرتقال وذلك باستخدام مبخّر ذو غشاء نازل. إن ذلك قام من زيت أساسي متكون من 98,4% من المركبات التربينية و 1,13% من المواد الأكسجينية، نتج عنها باستخدام هذه الطريقة على زيت أساسي متكون من 25,70% من التربينات و 9,16% من المواد الأكسجينية. وقد استعملنا أيضا جهاز تقطير معزول لإزالة التربينات بهدف المقارنة بين الطريقتين. وقد تحصيلنا بالطريقة الثانية من زيت أساسي متكون من 77,85% من المركبات التربينية و 5,96% من المواد الأكسجينية.

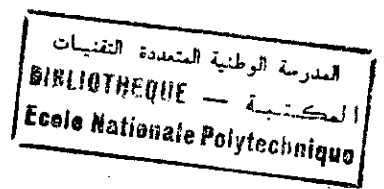
Résumé

Dans ce travail, nous proposons des essais de déterpénation de l'huile essentielle d'orange douce en utilisant un dispositif en couche mince. Partant d'une base d'huile essentielle brute contenant 98,40% de terpènes et 1,13% de composés oxygénés, cette technique a permis d'obtenir une huile essentielle contenant 25,70% de terpènes et 9,16% de composés oxygénés. En outre, une recherche d'un modèle mathématique pour la distillation a été menée afin de déterminer les conditions optimales de déterpénation. Parallèlement, des essais par distillation classique aux mêmes conditions que pour la couche mince ont été menés à titre comparatif. Cette seconde méthode a permis d'obtenir 77,85% de terpènes et 5,96% de composés oxygénés.

Abstract

In this work, we propose a series of deterpenation of orange essential oil by using a thin film distillation still. ON the basis of an essential oil containing 98,40% of terpenes and 1,13% of oxygenated compounds, we have obtained by this technic 25,70% of terpenes and 9,16% of oxygenated compounds. A research of a model for the distillation is proposed in order to determine the optimal conditions of the deterpenation. In the other hand, a series of conventionnal distillation has been carried out, in the same conditions as the previous method, in a comparative purpose. This second method allowed to obtain 77,85% of terpenes and 5,96% of oxygenated compounds.

REMERCIEMENTS



Ce travail, qui se propose d'être une contribution aussi modeste soit elle dans le domaine du génie chimique, n'aurait pas vu le jour sans le concours important de diverses personnes à auxquelles je voudrais exprimer ma gratitude .

Je remercie monsieur le professeur **R. BELABBES** qui a proposé et orienté ce sujet.

Que madame **S. BOUCHTAOUI** qui a accepté de me diriger et mettre en oeuvre la présente thèse, trouve l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie les enseignants du département du génie chimique, et en particulier ceux qui m'ont donné conseil le long de cette étude: **M. T. AHMED ZAID** et **S. CHARCHARI**.

Je tiens à remercier également monsieur le professeur **R. KERBACHI** qui a accepté de présider le jury, ainsi que **M. T. AHMED ZAID** , **Mme R. DERRICHE** et **Mme M. AMMANOWICZ** pour avoir examiné et critiquer ce travail en siégeant dans le jury.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance envers **MM. S. SATOR** et **A. M'RAOUI** qui m'ont aidé dans la saisie de ce mémoire.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
 PARTIE THEORIQUE 	
CHAPITRE I : GENERALITES	2
I-1) Définition d'une huile essentielle	2
I-2) Procédés d'extraction	2
I-2-1) Entraînement à la vapeur d'eau	3
I-2-2) Hydrodistillation	3
I-2-3) Expression à froid	3
I-2-4) Extraction par solvants organiques volatils	3
I-2-5) Extraction par solvants fixes	4
I-2-5-1) La macération	4
I-2-5-2) L'enfleurage	4
I-2-6) Extraction par le dioxyde de carbone liquide ou supercritique	4
I-3) Composition chimique des huiles essentielles	5
I-4) Propriétés physiques et organoleptiques des huiles essentielles	5
 CHAPITRE II : LES AGRUMES	 7
II-1) Introduction	7
II-2) Composition chimique des huiles essentielles d'agrumes	8
II-3) Propriétés physico- chimiques des huiles essentielles d'agrumes	9
II-4) Procédés d'extraction	12
II-4-1) Extraction à partir des fleurs	12
II-4-2) Extraction à partir des fruits	12
II-4-2-1) Procédé à l'éponge	13
II-4-2-2) Procédé à l'écuelle	13
II-4-2-3) Procédés modernes d'extraction	13
 CHAPITRE III: LA DETERPENATION	 14
III-1) Généralités	14
III-1-a) Introduction	14
III-1-b) Définition d'une huile essentielle concentrée	14
III-1-c) Définition d'une huile essentielle déterpénée et sesquiterpénée	15
III-2) Méthodes de déterpénation	15
III-2-1) Solubilité dans l'alcool	15
III-2-1-1) Extraction à l'alcool éthylique dilué	16
III-2-1-2) Extraction par deux solvants combinés	16
III-2-2) Point d'ébullition	16

CHAPITRE IV : LA DISTILLATION	19
IV -1) Distillation fraction sous pression réduite	19
IV-1-1) Caractéristiques d'un appareil à distiller	19
IV-1-2) Repérage de la nature du distillat- Changement de la fraction	21
IV-2) Distillation en couche mince	21
IV-2-1) Généralités - définitions	21
IV-2-2) La distillation moléculaire	22
IV-2-2-a) Principe de la distillation moléculaire	22
IV-2-3) Eléments de théorie	23
IV-2-3-1) Le libre parcours moyen	23
IV-2-3-2) La vitesse de distillation	24
IV- 3) Ecoulement des liquides dans un film tombant	27
IV-3-1) La géométrie du film	27
IV-3-2) Mécanique des écoulements des films	27
IV-4) Notion de volatilité relative	28
 CHAPITRE V: ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES	 29
V-1) La chromatographie appliquée aux huiles essentielles	29
V-2) Méthodes d'identification	29
V-2-1) Comparaison à l'aide d'étalons témoins	30
V-2-2) Technique d'enrichissement	30
V-2-3) Méthode des indices de rétention	30
 PARTIE EXPERIMENTALE 	
INTRODUCTION	34
 CHAPITRE I : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES	 35
I-1) Propriétés organoleptiques et physico- chimique de l'huile essentielle	35
I-2) Analyse qualitative et quantitative de l'huile essentielle	36
a) Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse	36
b) Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	37
I-3) Interprétation des résultats	38
 CHAPITRE II : DISTILLATION EN FILM MINCE	 40
<u>PARTIE A</u>	42
II-A-1) Description de l'appareillage	42
II- A-2) Mode opératoire	42

II-A-3) Résultats expérimentaux	42
II-A-4) Interprétation des résultats	46
<u>PARTIE B :</u>	47
II-B-1) Description de l'appareillage	47
II-B-2) Etude de l'influence de la vitesse d'agitation	47
II-B-2-1) Interprétation des résultats	49
II-B-2-2) Validité de l'équation de LANGMUIR pour le limonène	50
II-B-3) Essais de déterpénation de l'huile essentielle	52
II-B-3-1) Mode opératoire	53
II-B-3-2) Résultats expérimentaux	53
II-B-3-3) Interprétation des résultats	55
Conclusion	61
CHAPITRE III: VALIDITE DE L'EQUATION DE LANGMUIR	62
Introduction	62
III-1) Détermination du coefficient d'efficacité α dans le cas du limonène présent dans un mélange	62
III-2) Détermination des coefficients d'efficacité α des principaux constituants de l'huile essentielle	63
III-2-1) Détermination du coefficient d'efficacité α pour le α -pinène	64
III-2-2) Détermination du coefficient d'efficacité α pour le β -pinène	64
III-2-3) Détermination du coefficient d'efficacité α pour le myrcène	65
III-2-4) Détermination du coefficient d'efficacité α pour le linalol	65
III-3) Interprétation des résultats	67
III-4) Etablissement d'une corrélation entre le coefficient d'efficacité α et les propriétés des composés	67
III-5) Modélisation de la distillation du mélange limonène - linalol- Recherche des conditions optimales de la distillation	70
III-6) Généralisation du modèle pour un mélange à multicomposants	76
CHAPITRE IV : DETERPENATION DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR DISTILLATION FRACTIONNEE	77
Introduction	77
IV-1) Description de l'appareillage	77
IV-2) Mode opératoire	79
IV-4) Interprétation des résultats	80
V) Comparaison des compositions des huiles essentielles distillées et commercialisées	84
CONCLUSION GENERALE	85

INTRODUCTION:

De nos jours, plus de trois mille espèces d'huiles essentielles sont connues dont une centaine font l'objet d'importantes transactions commerciales. Parmi ces dernières, les huiles essentielles de citrus particulièrement recherchées sont utilisées comme arômes alimentaires ainsi que dans plusieurs industries telles que celles des parfums, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques, etc.

Cependant, la présence dans l'huile essentielle de composés insaturés en grande proportion rend son utilisation limitée. En effet, ces produits représentés par la classe des terpènes sont facilement oxydables à l'air et sont peu solubles dans l'alcool. L'élimination de ces composés s'avère donc préférable ; cette opération est appelée déterpénation et l'huile déterpénée ou concentrée obtenue est à grande valeur marchande.

Plusieurs procédés de déterpénation peuvent être utilisés dont les plus courants sont la distillation fractionnée sous vide, l'extraction par solvants, l'évaporation en couche mince, etc. [1]. Industriellement, seules les deux premières méthodes semblent être courantes.

Dans la présente étude, nous proposons des essais de déterpénation par la technique de la couche mince particulièrement conseillée pour les matières thermosensibles telles que les huiles essentielles car elle permet un temps d'exposition thermique court ainsi qu'une évaporation des constituants avec un faible apport énergétique.

L'objectif est d'étudier les performances du procédé en effectuant des distillations avec variation des paramètres expérimentaux.

L'optimisation du procédé est ainsi rendue possible après la modélisation de la distillation, ce qui permettra de prévoir les conditions optimales de séparation.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes permettra alors de conclure quant à l'opportunité d'une application industrielle du procédé.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES

I-1) Définition de l'huile essentielle:

Une huile essentielle est définie comme étant une matière volatile de constitution complexe de composés organiques, dérivée par un procédé physique à partir d'une matière odorante d'une forme botanique. [2].

Le terme "huile " souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances, le terme "essentielle" se comprend comme la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalaisons [2].

Les huiles essentielles doivent être définies à la fois d'après:

- La matière végétale d'où elles proviennent.
- leur mode d'obtention.
- leur composition chimique [3].

Les huiles essentielles sont largement répandus dans le règne végétal dont certaines familles sont à haute teneur en matière odorante. Dans une même plante, elles peuvent être présentes à la fois dans différents organes, la composition des essences pouvant varier d'un organe à un autre.

La teneur en huiles essentielles des végétaux est faible, de l'ordre de 1/100 à 1/10 .

Il existe toutefois des exceptions comme la badiane de chine dont la teneur en essence est supérieure à 5 % ou bien le clou de girofle qui renferme plus de 15 % d'essence.[2].

I-2) Procédés d'extraction:

La variété des matières premières a nécessité l'utilisation de différents modes d'obtention des huiles essentielles utilisant des moyens plus ou moins violents sans intervention d'agents chimiques trop énergétiques . Ces procédés sont:

- L'entraînement à la vapeur d'eau;
- L'hydrodistillation;
- L'expression à froid;
- L'extraction par solvants organiques volatils ;

- L'extraction par solvant fixe;
- La macération;
- L'enfleurage;
- L'extraction par le dioxyde de carbone supercritique.

1-2-1) Entraînement à la vapeur d'eau:

Ce procédé est basé sur le fait que la plupart des composés volatils contenus dans les végétaux sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau.

L'opération consiste à placer les plantes ou les organes de la plante dans un alambic traversé par un courant de vapeur d'eau; les constituants volatils sont entraînés, condensés puis recueillis sous forme de distillat, puis l'huile est séparée par décantation. [4] .

1-2-2) Hydrodistillation:

C'est une variante de la précédente méthode; elle consiste à placer la matière végétale directement dans l'eau, portée ensuite à ébullition. [1].

1-2-3) Expression à froid

Cette technique concerne uniquement les huiles essentielles d'agrumes telles que orange douce, citron, etc. du fait de leur sensibilité à la chaleur.

Elles sont donc extraites du péricarpe frais des agrumes par différents modes d'expression [3].

1-2-4) Extraction par solvants organiques volatils:

Les huiles essentielles ont la propriété d'être solubles dans la plupart des solvants organiques particulièrement l'hexane et le pentane.

L'épuisement de la matière organique s'effectue généralement à froid dans des appareils clos. Le produit obtenu, après évaporation du solvant, est appelé **concrète**. Cette dernière est traitée par de l'alcool absolu (éthanol); après évaporation de celui-ci, on obtient une phase dite **absolue** qui contient la majeure partie des composés oxygénés [2] .

1-2-5) Extraction par solvant fixe:

Les solvants fixes utilisés sont principalement les matières grasses. L'extraction peut se faire à chaud, dite macération ou à froid dite enfleurage.

1-2-5-1) La macération:

Le procédé consiste à tremper la matière végétale dans de la graisse chaude pendant une durée de 12 à 48 heures. L'extraction du parfum dissous se fait par l'alcool absolu dans lequel les corps sont peu solubles. Les composés volatils extraits sont isolés par simple distillation de l'éthanol [3].

1-2-5-2) L'enfleurage:

Cette technique est réservée aux organes végétaux particulièrement fragiles que sont les fleurs. Le procédé d'extraction est analogue à celui de la macération sauf que la graisse est utilisée à température ambiante [3].

1-2-6) Extraction par le dioxyde de carbone liquide ou supercritique:

Il s'agit d'un procédé nouveau qui utilise le dioxyde de carbone sous deux états, liquide ou supercritique. Cette technique est basée sur le fait que certains gaz, notamment le dioxyde de carbone, dans des conditions telles que la pression est supérieure ou égale à la pression critique, présentent un pouvoir de dissolution accru vis à vis de divers composés tels que les huiles essentielles.

Cette technique a l'inconvénient d'exiger des pressions élevées donc une technologie sophistiquée. [2].

I-3) Composition chimique des huiles essentielles:

Les huiles essentielles ne sont pas des combinaisons chimiques définies mais au contraire ce sont des mélanges souvent très complexes de substances organiques appartenant aux classes les plus diverses [5].

Deux classes de composés constituent les huiles essentielles: les aromatiques et surtout les terpènes.

a) Composés aromatiques:

Ils sont caractérisés par l'existence dans leurs formules d'un cycle de six atomes de carbone avec trois liaisons doubles délocalisés [3].

b) Les composés terpéniques:

Les terpènes sont des substances naturelles se trouvant dans les plantes sous forme d'hydrocarbures cycliques et alicycliques. Ils sont des multiples exacts de l'isoprène de formule: $C_5 H_{10}$

Dans cette série on distingue :

- Les monoterpènes : $C_{10}H_{16}$
- Les sesquiterpènes : $C_{15}H_{24}$
- Les diterpènes : $C_{20}H_{32}$
- Les triterpènes : $C_{30}H_{48}$
- Les polyterpènes: $(C_5H_8)_n$

Un groupe particulier des sesquiterpènes est représenté par les azulènes, composés constitués par deux cycles penta et hepta - carbonés [6].

Un autre groupe particulier de terpènes est représenté par les caroténoïdes qui sont des tetraterpènes colorés en jaune, orange et rouge auxquelles les fruits doivent leurs couleurs [7].

d) Les composés oxygénés:

Ces composés sont responsables de l'odeur des huiles essentielles. Pour l'orange douce l'odeur caractéristique est donnée par le décanal [8] .

Les composés oxygénés sont représentés par des classes telles que les alcools, éthers-oxydes, phénols, cétones, esters, ald éhydes, acides, lactones et composés sulfurés [2] .

I-4) Propriétés physiques et organoleptiques des huiles essentielles:

Parmi les diverses caractéristiques des huiles essentielles, certaines sont relatives à des propriétés qui font impression sur les organes de sens et particulièrement sur le goût et l'odorat: on les groupe sous le qualificatif d'**organoleptiques** [7] Parmi les plus courantes:

- **Aspect:** généralement liquide à température ambiante.
- **Couleur:** incolore à jaune pale à quelques exceptions telles que l'huile essentielle de camomille romaine dont la couleur est bleue claire [4] .
- **Densité:** inférieure à l'unité, exception faite pour les huiles essentielles de canelle, girofle et saffran [1].

Cette propriété permet de renseigner sur la composition des huiles essentielles:

- Densité inférieure à 0,90 et indice de réfraction faible indiquent une forte proportion en terpènes. Par contre si la densité est supérieure à 0,90 et l'indice de réfraction élevé cela indique la présence de composés appartenant à la série aromatique.[3].

- **Pouvoir rotatoire:** cette propriété nous renseigne sur l'activité optique d'une molécule. Généralement, les huiles essentielles possèdent un pouvoir rotatoire élevé ce qui nous permet de dire qu'elles sont composées principalement de composés assymétriques [3].

- **Solubilité:** l'huile est composée de molécules peu polaires donc peu solubles dans l'eau, mais solubles dans les alcools à titre élevé et dans la plupart des solvants organiques [2] .

CHAPITRE II: LES AGRUMES

II-1) Introduction:

Le mot agrume est un nom collectif provenant du latin "ACRUMEN" qui veut dire aigre [2] et désignant le citron et les fruits voisins tels que l'orange, pamplemousse, mandarine, brigadier ou orange amère .

Les agrumes semblent être originaires de l'Asie centrale, ils furent connus des peuples occidentaux à travers les campagnes d'ALEXANDRE LE GRAND et se sont répandus progressivement en Perse, en Mésopotamie et enfin en Europe. L'oranger et le citronnier ont été propagés par les Arabes du VIII^{ème} au X^{ème} siècle [10] .

Les agrumes appelés également **citrus** appartiennent à la classe des hespérides qui est elle-même une subdivision de la famille des rutacés. Ils sont cultivés aujourd'hui pour leurs fruits comestibles dans des régions tempérés ou chaudes.

Les principaux centres de cultures de l'oranger se trouvent sur le littoral de la Méditerranée, le sud et l'ouest de l'Afrique, aux Indes occidentales et en Californie [11] .

Dans le commerce se trouvent deux espèces d'orangers: l'un doux et l'autre amer. Les huiles essentielles obtenues à partir de ces deux espèces sont semblables du point de vue qualitatif; mais les données quantitatives montrent des différences remarquables. Le centre principal de l'industrie de l'essence d'orange est en Sicile et dans la ceinture de la Calabre (Italie) [12] .

Les agrumes occupent une place très importantes comme source de matière première aromatique. [13] L'essence d'orange est très appréciée dans certains parfums fins, tels que le Chypre, et l'on emploie aussi de forts pourcentages dans des composés pour brillantines . On l'utilise également comme arôme pour le tabac et pour les dentifrices et occasionnellement , dans l'industrie de la savonnerie. L'essence se montre aussi comme un excellent antiseptique , ainsi qu'un calmant efficace des maux de ventre [19] .

L'essence déterpénée a un arôme délicieux, et en combinaison avec l'essence déterpénée de petit grain, elle constitue une base excellente pour l'eau de Cologne bon marché: [14] .

On distingue parmi les variétés de la famille des citrus:

a) Oranger amer:

L'orange amer ou bigaradier est un bel arbrisseau épineux, aux feuilles vert brillant à pétiole largement ailé; les fleurs sont blanches et très odorantes. Le fruit est une baie cortiquée rouge, dont le suc acide est très amer et impropre à la consommation [15] .

b) Oranger doux:

L'oranger doux est un petit arbre ressemblant au bigaradier; ses feuilles sont cependant plus petites et moins odorantes, ses feuilles ont un pétiole à aile droite, son fruit est plus gros et comestible [15] .

II-2) Composition chimique des huiles essentielles d' agrumes:

Elles sont surtout constituées par des hydrocarbures terpéniques dont le principal est le limonène mais qui participent peu à arôme. Ce dernier est dû à des alcools et à des aldéhydes aliphatiques, parfois l'anthanilate de méthyle [8] .

Les qualités ou les propriétés physico-chimiques des huiles essentielles dépendent de plusieurs facteurs notamment:

- La région de production, la nature du sol et l'âge de l'arbre.
- Les variations climatiques, la pluviométrie, la saison de croissance et la récolte [16] .

- Le mode d'extraction qui, pour les huiles essentielles d'agrumes se fait par expression à froid, en procédant par scarifications mécaniques et entraînement de l'huile essentielle par un courant d'eau, l'essence étant séparée par décantation [2] .

Les compositions chimiques des huiles essentielles des principaux agrumes sont données par le tableau n° 1.

L'origine biogénétique des composés volatils des fruits de citrus a été étudiée par ATTAWAY et collaborateurs (1966) sur les huiles des feuilles, des fleurs et des fruits et quelques types d'arbres de citron. Ils conclurent que le linalool était le constituant majoritaire dans la plupart des essences de ces feuilles. Tout comme il a été aussi signalé dans les mêmes proportions dans l'huile d'écorce immatures d'oranger d'Hamelin et du mandarinier de Dancy. Ils remarquèrent cependant que sa concentration dans l'huile diminuait avec la maturité du fruit de 62 à 4 % et cela à compter du 1^{er} mois au 11^{ème} mois de la floraison alors que la concentration du limonène augmentait de 21 à 87 % dans l'huile [9] .

Pour l'oranger de valencia immature, le linalool est présent dans l'écorce de 20 à 30 % mais cette concentration régresse proportionnellement au taux de limonène. Même observation pour le pomelo dont le taux régresse de 5 à 0,4 % dans l'huile [9] .

Ces considérations deviennent primordiales lorsque l'intérêt commercial converge vers tel ou tel composé et devient tributaire du choix de la saison de collecte et d'extraction.

II-3)Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles des agrumes:

a) Essence d'orange douce:

Le zeste du fruit à saveur très agréable, renferme une huile volatile d'odeur fort suave, qu'on retire par expression de l'écorce fraîche. L'essence d'orange se présente sous forme d'un liquide de couleur jaune à brunâtre [17] .

Tableau 1: Composition chimique des principaux agrumes. [9]

Fractions	THE AMOUNTS OF THE PRINCIPAL CONSTITUENTS IN CITRUS PEEL OILS									
	Orange		Mandarin			Grapefruit	Lemon		Lime	
	Valencia (% oil)	MedL. (% oil)	Satsuma (% oil)	Dancy (% oil)	(% oil)	U.S.A. (% oil)	Sicily (% oil)	Cold-pressed (% oil)	Distilled (% oil)	
Monoterpenes	89-91	91	98	-	88	81-85	-	69	77	
Sesquiterpenes	-	0.07	-	-	-	0.04	-	-	1.9	
Oxygenated compounds	-	3.2	-	-	-	-	4-14	-	17	
Aldehydes	1.8	0.7	-	-	1.2-1.8	-	3.6	-	-	
Citral ¹	0.05-0.2	-	-	-	0.06	1.9-2.6	-	3.1-5.3	0.3	
Free alcohols	0.9	-	-	-	0.3-1.3	1-2	-	-	-	
Esters	2.9	-	-	-	3-4	-	-	-	-	
Constituents:	(% oil)				(% oil)	(% terpenes)	(% oil)	(% oil)	(% oil)	
Limonene	83-93	65-68	94	87-93	93-95	72-80	70	64	60	
α -Pinene	0.5	2.7	0.8	1	1.6	2	3	1.2	0.8	
β -Pinene	1	1.2	-	0.4	-	7-13	14	8.3	0.8	
Myrcene	2	1.3	2	1.2	1.9	2	2	-	0.8	
γ -Terpinene	0.1	9-17	-	3.4	0.5	10	10	22	0.6	
p-Cymene	-	1-8	2.8	0.4	0.4	-	0.6	1.9	1.2	
		(% aldehydes)	(% ter-peneless fraction)		(% oil) ²	(% aldehydes)	(% aldehydes)	(% oxygen compounds)		
Heptanal	-	3	-	-	-	4	1	-	-	
Octanal	2.8	39	0.04	4	0.6	16-35	4	3	-	
Nonanal	-	5	-	-	-	7	6	3	0.03	
Decanal	-	42	0.04	5	-	43-54	3	1	-	
Undecanal	-	2	-	0.4	-	4	2	-	0.09	
Dodecanal	-	8	-	0.5	-	9	-	-	-	
Citral	-	-	-	-	-	-	85	-	-	
		(% ter-peneless fraction)			(% oil)	(% ter-peneless fraction)	(% alcohols and esters)	(% oxygen compounds)		
Octanol	-	2	0.09	-	0.8	1-2	-	-	-	
Decanol	-	1	0.04	-	-	-	-	-	0.01	
Geraniol	-	2	-	0.04	-	-	-	31-45	0.06	
Linatool	5.3	26	0.25	2	4.2	0.4	0-3	7-20	2-3	-
Nerol	-	-	-	-	-	-	-	-	15-18	0.1
α -Terpineol	0.5	8	1.1	2	0.9	0.2	2-5	8-22	-	-
4-Terpinenol	0.2	-	0.1	-	0.3	0.1	-	2-19	-	5.9
Thymol	-	-	0.08	-	0.2	-	-	-	-	1.6
Octyl acetate	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-
Nonyl acetate	-	2	-	-	-	1-3	-	1	-	-
Citronellyl acetate	-	-	-	4	-	3-4	-	4-13	-	-
Geranyl acetate	-	2	0.003	4	-	-	0-2	4-10	-	-
Linalyl acetate	-	2	-	-	-	1	9-44	-	-	0.3
Neryl acetate	-	-	-	3	-	2-3	0.2	-	-	-
Methyl N-methyl-anthranilate	-	-	0.85	-	-	-	29-54	-	Fenchol	1.2
β -Eumene	-	-	-	25	-	-	-	-	1,4-Cineole	1.8
β -Sesquiphellandrene	-	-	-	17	-	-	-	-	1,8-Cineole	0.7

Le "New York Laboratories of Fritz-She Brothers" examinant l'huile d'orange douce a établi les limites suivantes [17]:

Tableau 2: Principales propriétés physico- chimiques et organoleptiques des essences d'orange douce

	Huile d'orange douce							
Propriété physico-chimique	Floride	Californie	Guinée	Brasile	Italie	Inde de l'ouest	Espagne	Palestine
Densité d_{25}^{25}	0,842-0,846	0,844-0,845	0,843-0,845	0,842-0,848	0,843-0,846	0,842-0,847	0,847-0,852	0,845
Pouvoir rotatoire	+96° 0'	+95° 1' - +97° 0'	+93° 47' - +97° 45'	+94° 30' - +97° 52'	+95° 50' - +97° 8'	+94° 37' - +98° 52'	+90° 0' - +93° 27'	+96° 26'
Indice de réfraction n_D^{20}	1,4723-1,4742	1,4737-1,4741	1,4721-1,4735	1,4723-1,4747	1,4728-1,4739	1,4720-1,4740	1,4750-1,4760	1,4730
Teneur en aldéhyde decylique	0,8 % à 2,1%	1 %	-	0,5 % à 2,2%	-	1,5 % à 2,2 %	-	1,6 %
Solubilité	Incomplètement solubles dans l'alcool à 95 % jusqu'à 10 %	-	-	-	-	-	-	-
Résidu d'évaporation	1,6 % à 4,5 %	3,5 % à 5,5%	1,2 % à 2,5 %	2,0% à 4,8%	1,6 % à 3,3%	1,0 % à 3,9 %	6,1 % à 9,6 %	3,9%
Couleur	orange à orange rougeâtre	-	-	-	-	-	-	orange

b) Essence d'orange amère ou de bigaradier:

Les propriétés organoleptiques de l'huile de bigaradier diffèrent de celles de l'orange douce principalement par le pouvoir rotatoire, lequel est plus faible pour la première .

C'est un liquide jaune-orange à forte odeur d'orange.

Les propriétés de cette huile obtenue par expression de l'écorce de fruit sont données dans le tableau suivant [17].

Tableau 3: Principales propriétés physico- chimiques et organoleptiques des essences d'orange amère

Huile essentielle d'orange amère			
Propriétés physico-chimiques	[A]	[B]	[C]
Densité d ₂₅ ²⁵	0,845 à 0,856	0,845 à 0,851	0,857 à 0,860
Pouvoir rotatoire α _D ²⁰	+89° 0' à +94° 0'	+91° 0' à +96° 21'	+87° 13' à +92° 24'
Indice de réfraction	1,4730 à 1,4750	1,4730 à 1,4760	1,4745 à 1,4770
Teneur en aldéhyde décyle (méthode de phénylhydrazine)	environ 1 %	-	-
Teneur en aldéhyde décyle (méthode de hydrochlorure d'hydroxylamine)	-	environ 1 %	0,60 % à 0,78 %
Solubilité	Soluble dans 7 à 8 volumes d'alcool à 90 %	Soluble dans 4 Volumes et plus d'alcool à 95 %	-
Résidu d'évaporation	2,5 % à 5 %	2,2 % à 4,2 %	5,3 % à 6,3 %

[A] : d'après Gildmeister et Hoffeman [17]

[B] : Analyse effectuée par « The New York Laboratories of Fritzsche Brothers » [17] .

[C] : selon Igolen et Sonhag. [17] .

Contamination et adultération:

La contamination peut avoir lieu soit au niveau des fruits lors du stockage, soit lors du traitement. Cette seconde éventualité est la plus fréquente en raison de l'utilisation des mêmes appareillages, pour le traitement successif de différents fruits . La contamination est provoquée par un lavage inadéquat des extracteurs, de centrifugeuses, des récipients et même par l'utilisation de la même eau de traitement. Les essences contaminées subissent une dépréciation considérable car il est souvent difficile de démontrer la cause exacte des anomalies analytiques qui en découlent [18] .

Les essences d'orange ont souvent été adultérées avec l'essence de térébenthine; les analyses permettent de détecter immédiatement de telles falsifications grossières par une diminution marquée du pouvoir rotatoire.

Une forme d'adultération plus subtile et plus dangereuse est l'addition de "terpènes naturels" obtenus à partir de l'essence d'orange. De tels terpènes sont obtenus en large quantités comme sous produits à partir d'huiles déterpénées et concentrées.

De grandes additions causent des changements au niveau des propriétés organoleptiques de l'essence; par exemple, une diminution de résidu d'évaporation et en outre, l'odeur et l'arôme diminuent fortement, la présence d'aldéhydes est moins détectée et par conséquent, l'essence ne possède plus la résistance et la constitution d'une essence normale non falsifiée [17] .

II-4) Procédés d'extraction:

L'extraction des huiles essentielles d'agrumes se fait sur les différents organes de la plante: fleurs, feuilles et fruits.

II-4-1) Extraction à partir des fleurs:

L'huile essentielle peut être obtenue par distillation des fleurs, c'est le cas des fleurs d'oranger amer traitées par entraînement à la vapeur d'eau.

L'huile est connue sous le nom de l'essence de Néroli qui est la plus célèbre et la plus chère des huiles des agrumes puisqu'elle entre principalement dans la préparation de l'eau de Cologne [20] .

II-4-2) Extraction à partir des fruits :

L'extraction des huiles essentielles des fruits d'agrumes se fait soit par l'ancienne méthode ou en utilisant des techniques modernes basées sur le principe de l'extraction à froid. Parmi les anciens procédés, on distingue le procédé dit "à l'éponge" et celui dit "à l'écuelle", leur principal inconvénient est qu'ils exigent une main d'oeuvre considérable [21],[22] .

II-4-2-1) Procédé à l'éponge:

C'est le plus ancien. On coupe le fruit en trois morceaux dont on ôte la pulpe à l'aide d'un couteau spécial à lame recourbée. L'écorce est ensuite abandonnée pendant une journée, de manière à obtenir une légère dessiccation. Elle est ensuite pressée fortement; l'essence gicle des glandes oléifères dans un récipient contenant des éponges qui se gorgent de liquide. Ces dernières sont ensuite exprimées sur un récipient dans lequel la décantation permet de séparer l'essence de l'eau et des mucilages qui l'accompagnent [17],[22].

II-4-2-2) Procédé à l'écuelle:

Ce procédé consiste à frotter l'écorce de fruit entier sur des pointes hérissant la surface interne d'une sorte d'entonnoir dont le conduit est muni d'un robinet. L'essence libérée par l'éclatement des glandes oléifères se rassemble au fond de l'entonnoir; elle est ensuite décantée [22].

II-4-2-3) Procédés modernes d'extraction:

Les appareils d'extraction vers lesquels sont entraînés les fruits ont pour but le râpage superficiel de l'écorce. Des rouleaux de métal inoxydable dont la surface est rugueuse sont disposés en cascades ; ils arrachent dans leur mouvement de rotation toute la surface de l'écorce des agrumes des râpures et font éclater les glandes à huile. Des jets d'eau énergétiques entraînent rapidement l'huile éjectée qui forme une émulsion avec l'eau. Les râpures d'écorces sont séparées de l'émulsion par une filtration continue sous pression, puis l'huile est séparée de l'eau par décantation ou par centrifugation [20].

CHAPITRE III: LA DETERPENATION

III-1) Généralités

III-1-a) Introduction:

La majeure partie des huiles essentielles est constituée par un mélange d'hydrocarbures (monoterpènes, sesquiterpènes), de dérivés oxygénés (alcools, esters, aldéhydes, cétones, lactones, phénols, etc.) et un faible pourcentage de résidu non volatil visqueux ou même solide (paraffine, cires, etc.) . Parmi ces constituants, les composés oxygénés sont les principaux porteurs d'odeurs, les terpènes et les sesquiterpènes contribuent à un degré moindre à l'odeur et à l'essence contenue dans l'huile. Les substances oxygénées possèdent en plus l'avantage d'avoir une meilleure solubilité dans les alcools dilués [17] .

Les monoterpènes et les sesquiterpènes étant des composés insaturés, ils s'oxydent et se résinifient facilement au contact de l'air et de la lumière ou aux mauvaises conditions de stockage, ce qui conduit à la détérioration de l'essence et à la diminution de sa solubilité dans les alcools. Par conséquent, l'industrie des huiles essentielles concentre ses efforts pour fournir aux consommateurs des huiles essentielles concentrées, déterpénées et desesquiterpénées, enrichies en composés oxygénés mais dont les procédés d'obtention sont tenus secrets par les producteurs [9], [17] .

Les essences déterpénées contiennent, sous un petit volume, tout le parfum des essences naturelles et se trouvent débarrassées d'éléments qui non seulement sont inutiles, mais encore susceptibles de produire des altérations [14] .

III-1-b) Définition d'une huile essentielle concentrée:

L'huile essentielle concentrée est une huile dont seulement une partie des hydrocarbures a été éliminée ,généralement par simple distillation sous vide [17] .

III-1-c) Définition d'une huile essentielle déterpénée et désesquiterpénée:

C'est une huile dont la majeure partie des composés monoterpéniques et sesquiterpéniques ont été éliminés , soit par distillation fractionnée sous vide, soit par extraction à l'alcool [17].

Dans le marché, on parle généralement d'huile 20,30 et jusqu'à 50 fois concentrée car la distillation ne peut être poussée au delà par crainte de l'oxydation de l'huile essentielle.

III-2) Méthodes de déterpénation:

Les procédés de déterpénation diffèrent selon la composition de chaque huile essentielle . En général ils sont basés sur les points suivants [17]:

- Extraction des composés oxygénés les plus solubles dans l'alcool dilué ou autres solvants,
- Elimination des terpènes, sesquiterpènes et paraffines par distillation sous vide.

Les méthodes de déterpénation sont basées sur deux propriétés physiques à savoir le point d'ébullition et la solubilité dans l'alcool [17].

III-2-1) Solubilité dans l'alcool:

Les terpènes sont en général peu solubles du fait de leur faible polarité et donc une faible affinité pour l'alcool; les paraffines et les sesquiterpènes sont pratiquement insolubles dans l'alcool. Les composés oxygénés possèdent en général une meilleure solubilité: les alcools, aldéhydes, cétones et phénols sont les plus solubles , les esters et les phénols-esters le sont relativement moins.

III-2-1-1) Extraction à l'alcool éthylique dilué

Elle est basée sur la faible solubilité des hydrocarbures monoterpéniques et sesquiterpéniques dans l'alcool éthylique de 60 à 70 %. Plusieurs extractions sont nécessaires (15 à 20 fois) . Les solutions alcooliques obtenues sont récupérées et l'alcool est distillé sous vide. L'huile déterpénée est le résidu [16],[21].

III-2-1-2) Extraction par deux solvants combinés:

Cette méthode est utilisée lorsqu'on doit traiter de grandes quantités d'huiles généralement dans des appareils fonctionnant en continu. L'huile est traitée en même temps avec deux solvants immiscibles l'un par rapport à l'autre.

L'un de ces solvants, généralement l'éther de pétrole, solubilise les hydrocarbures et l'autre, généralement le méthanol, solubilise les terpènes oxygénés.

Après la distillation des solvants à partir des solutions obtenues deux fractions sont récupérées.

La première est constituée en huile déterpénée et la seconde contient les hydrocarbures terpéniques. Cette dernière est utilisée pour parfumer les savons [21].

III-2-2) Point d'ébullition:

Les points d'ébullition des terpènes varient dans la plupart des cas entre 150 °C et 180 °C à pression atmosphérique; ceux des sesquiterpènes varient entre 240 °C et 280 °C. Les points d'ébullition d'un grand nombre de composés oxygénés se situent entre ceux des terpènes et des sesquiterpènes à l'exception des phénols, quelques aldéhydes aromatiques, alcools sesquiterpéniques et esters, etc., dont les points d'ébullition sont comparables à ceux des sesquiterpènes [15].

La distillation reste l'opération de choix pour la séparation des mélanges complexes. Cependant, si la théorie classique prévoit des méthodes de calculs pour la distillation des mélanges simples, elle reste limitée dans le cas des mélanges complexes.

Ainsi la séparation est menée dans des appareils de laboratoire ou semi-industriels, les résultats étant consignés à des fins analytiques.

Dans le cas où les mélanges sont composés de constituants ayant un large intervalle de température d'ébullition, il peut s'avérer nécessaire de procéder à une série de fractionnements.

Aussi pour une huile essentielle, dont les composés peuvent avoir des températures d'ébullition qui varient entre 240 et 280 °C (sesquiterpènes) et des valeurs intermédiaires pour les composés oxygénés, la distillation fractionnée est souvent préconisée.

Par conséquent, la déterpénation qui consiste en la séparation de la fraction volatile monoterpénique est couramment menée par distillation fractionnée.

D'autre part, le vide peut déplacer certaines données thermodynamiques et donc améliorer les conditions de la distillation. En particulier, la température d'ébullition est abaissée ce qui évite la détérioration par surchauffe de la matière traitée.

Un aperçu de la température d'ébullition de certains composés des huiles essentielles d'agrumes pour des pressions variant entre 5 et 760 mmHg est illustré dans le tableau (4).

Tableau 4 : Températures d'ébullition de certains composés des huiles essentielles
en fonction de la pression [17], [24].

P (mmHg)	myrcène	citral	linalool	α -terpineol	limonène	α -pinene	carvone
800	173,51	-	200,15	219,44	175	156,72	232,08
700	168,24	225,10	200,15	214,35-	151,4	151,55	227,20
600	-	219,10	195,05	-	-	145,88	220,80
500	-	211,90	189,50	-	-108,3	139,23	213,30
400	-	203,20	182,90	-	81,3	131,23	204,25
300	-	192,85	175	-	68,2	121,55	193,20
200	-	178,40	165,40	-	53,8	108,98	179
100	-	158,60	163,10	-	40,4-	89,48	156,90
90	-	155,60	134	-	-	86,87	153,85
80	-	152,20	131,30	-	-	83,72	150,20
70	-	148,70	128,35	-	-	80,46	146,50
60	98,40	144,70	125,	-	-	76,76	142,30
50	93,60	134,40	121,40	136,70	-	72,51	137,40
40	87,60	127,30	117,20	131,50	-	67,15	131,40
30	79,40	118,40	111,90	124,90	-	60,50	123,80
20	74	112,15	105,40	116,80	-	52,25	114,60
15	66,60	104,40	97,20	111,10	-	46,46	107,80
10	62,60	100,10	91,49	104	-	39,25	99,60
8	57,77	94,90	84,40	100,20	-	35,31	95,20
6	-	91,65	80,55	95,30	-	30,39	89,40
5	-	87,60	75,80	92,40	-	27,35	86,20
4	-	-	72,80	-	-	27,64	82
			69,10	-	-		

CHAPITRE IV : La distillation

IV-1) Distillation fractionnée sous pression réduite:

La distillation fractionnée consiste en une suite de distillations élémentaires réalisées dans un appareil unique.

Le principe qui régit la distillation sous pression réduite est le même que celui de la distillation atmosphérique.

Dans une colonne de distillation généralement garnie, la vapeur montante croise un ruissellement de liquide condensé. Un contact intime entre la vapeur ascendante et le liquide descendant a lieu en tout point de la colonne et procède ainsi à un échange de chaleur et de composition.

L'intérêt de travailler à une pression réduite consiste à abaisser la température du mélange afin de:

- Pouvoir distiller les constituants dont le point d'ébullition à la pression atmosphérique est élevé, pour lesquels l'apport calorifique, à l'aide des moyens habituels serait insuffisant sous la pression atmosphérique.

C'est ainsi que pour une pression réduite à 25 mmHg, l'abaissement de la température d'ébullition des liquides est de l'ordre de 100 à 125 °C.

- Distiller les composés qui sont instables à pression atmosphérique, soit parcequ'ils se dégradent thermiquement, soit parcequ'ils s'oxydent à l'air.

- En général, les différences de volatilités entre deux composés peuvent augmenter lorsqu'on abaisse la pression, donc l'efficacité de la séparation augmente. [23].

V-1-1) Caractéristiques d'un appareil à distiller:

Parmi les principales caractéristiques d'un appareil à distiller le pouvoir de séparation (ou efficacité) qui dépend de plusieurs facteurs:

- Ceux qui dépendent des propriétés intrinsèques de la colonne: sa géométrie, son remplissage et son isolation.

- Ceux qui appartiennent aux conditions expérimentales ; la température, la pression, etc [23].

Nature de la colonne:

La hauteur et la géométrie de la colonne, l'inexistence ou non d'un corps de remplissage et s'il en existe un, sa nature jouent un rôle considérable.

Le pouvoir séparateur intrinsèque d'une colonne à garnissage est généralement exprimé par la **HEPT** (Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique), calculé à partir de la relation suivante:

$$HEPT = H / N \quad (1)$$

où:

H : hauteur de la colonne.

N : est le nombre de plateaux théoriques de la colonne, établi au reflux total dans des conditions expérimentales définies .

Cette relation montre que la HEPT est inversement proportionnelle au nombre de plateaux théoriques; donc plus elle est élevée , plus le pouvoir de séparation de la colonne est faible [23] .

Le tableau ci-dessous donne pour chaque type de colonne la valeur moyenne de la HEPT.

Tableau 5: La HEPT des différents types de colonne de distillation

nature de la colonne	HEPT (cm)
colonne Vigreux	20
colonne dufton	20
colonne garnie:	
anneaux raschig 5.5 mm	10
hélice de verre 4.4 mm	4,5
anneaux de Fenske 3,2 mm	4
garniture multiknit	3,5
anneaux heli-pack 0,89 . 1,77. 1,77 mm	1,5

La qualité de l'isolation thermique a une influence sur le pouvoir séparateur. Pour une géométrie et un remplissage déterminés, la colonne la plus efficace est la colonne adiabatique.

Dans une telle colonne les échanges calorifiques n'ont lieu qu'entre la vapeur montante et le liquide descendant, sans condensations parasites contre les parois froides [23] .

IV-1-3) Repérage de la nature du distillat - Changement de la fraction:

Un des problèmes de la distillation fractionnée est de savoir quand il faudra changer le récipient récepteur du distillat afin d'avoir un distillat de pureté satisfaisante. Deux techniques sont utilisées [23] .

a) Méthode analytique:

Cette méthode consiste à prélever régulièrement une quantité de distillat neuf et suivre l'évolution de sa composition en utilisant la chromatographie , la spectroscopie IR, UV, etc.; cette méthode est rapide, précise et nécessite peu de distillat mais en pratique difficile à réaliser.

b) Observation de la température en tête de colonne:

Il est très difficile de suivre l'évolution de la composition du distillat, on peut cependant séparer les fractions en se basant sur la température en tête de colonne.

Ceci est possible si la mesure de cette dernière est précise (une précision inférieure à 0,1 °C, si la pression est rigoureusement maintenue constante et s'il existe une documentation suffisante concernant les composés.

Dans le cas où l'on ne connaît pas les points d'ébullition de chaque composé, la distillation est menée lentement et le changement du récepteur du distillat se fait à chaque fois que la température arrive à un palier ou quitte un palier. S'il y'a un doute, on multiplie le nombre de changements puis on réunit les fractions identiques après analyse de chacune d'elles [23] .

IV-2) Distillation en couche mince:

IV-2-1 Généralités- définitions: [24]

Le principe de la couche mince repose sur l'étalement d'une phase liquide en film de faible épaisseur sur une surface solide tout en provoquant le déplacement de ce liquide, soit par l'action de pesanteur (on parle alors de **film tombant**), soit par l'action d'appareils mécaniques divers.

La surface solide chaude supportant le film permet d'induire un phénomène de transfert thermique dans le liquide en écoulement.

La distillation en couche mince est une application de la technique de la couche mince et consiste en un ruissellement du produit à distiller sur une paroi chauffée (appelée **évaporateur**) et une surface froide proche de la paroi chaude (dite **condenseur**)qui permet de recueillir le distillat.

IV-2-2) La distillation moléculaire:

C'est une technique où la pression est inférieure à 10^{-2} mmHg [25] de façon que la distance entre le condenseur et l'évaporateur soit inférieure au libre parcours moyens des molécules évaporées. Cette technique est aussi appelée: distillation à court trajet ou évaporative.[24], [26], [27], [28]

IV-2-2 -a) Principe de la distillation moléculaire:[24]

Dans la distillation moléculaire, il n'y'a ni ébullition ni un point d'ébullition fixe. La distillation a lieu à quasiment toutes les températures et sa vitesse est étroitement liée à la tension de vapeur du produit à distiller. Les molécules du composé le plus volatil s'évaporent à partir d'une surface chaude calme et parcourent des distances relativement courtes à travers un espace fortement raréfié, libre de tout obstacle physique, vers une surface froide où elles se condensent pour former le distillat. Par conséquent, il n'y'a pas d'équilibre ^{thermodynamique} entre les phases.

Le liquide qui subit la distillation est extrêmement calme puisqu'il n'y a pas d'ébullition. L'évaporation du composé le plus volatil appauvrit la surface de cette espèce. L'enrichissement de la surface est réalisé principalement par la diffusion des produits à distiller du liquide. C'est un processus normalement lent, et même plus lent encore dans le cas des liquides visqueux.

Deux avantages importants sont liés à l'utilisation des basses températures; le premier est que la distillation est accomplie à la température la plus basse possible, et certaines substances peuvent être distillées alors qu'elles seraient dégradées à pression normale. Le second avantage est que dans ce type de distillation, la plus grande vitesse de distillation est réalisée car l'évaporation des molécules vers le condenseur a lieu suivant un trajet presque direct les collisions étant réduites au minimum.

IV--2-3) Eléments de théorie:

L'interprétation des principes de la distillation moléculaire est basée sur la théorie cinétique des gaz en termes de libres parcours moyens et de fréquence de collisions. La vitesse d'évaporation peut alors être déduite des considérations suivantes.

IV--2-3-1) Le libre parcours moyen:[25]

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions successives. La valeur du libre parcours moyen (l_{pm}) est inversement proportionnelle à la pression du gaz. Lorsque la pression est suffisamment basse de sorte que l_{pm} est grand par rapport à la distance entre les parois de l'évaporateur et du condenseur, les collisions ont lieu principalement contre les parois du condenseur et la diffusion des molécules est dit " **diffusion libre**" ou " **de KNUDSEN** ". La vitesse maximale est atteinte lorsque le libre parcours moyen est maximum.

Il existe trois relations importantes pour le calcul du libre parcours moyen [26]

- MAXWELL $l_{pm} = 3 / 4 \pi \sigma^2 N$ (2)

- CLAUSIUS $l_{pm} = 1 / \sqrt{2} \pi \sigma^2 N$ (3)

- TAIT $l_{pm} = 0,677 / \pi \sigma^2 N$ (4)

où

N : nombre de molécules par unité de volume,

σ : diamètre moyen d'une molécule.

$$l_{pm1,2} = \frac{l}{\pi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^{0,5} n \cdot \left(1 + \frac{M_1 \cdot T_1}{M_2 \cdot T_2} \right)^{0,5}} \quad (5)$$

où

$l_{pm1,2}$: libre parcours moyen des molécules (1) par rapport aux molécules (2),

M_1, M_2 : masses molaires des molécules (1) et (2),

T_1, T_2 : températures cinétiques associées aux molécules (1) et (2).

IV-2-3-2) La vitesse de distillation:[26],[27], [28]

La vitesse de distillation est définie comme étant la vitesse à laquelle la surface liquide peut produire de la vapeur. Selon LANGMUIR, la vitesse théorique de distillation est donnée par l'expression:

$$Q = \frac{P}{(2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T)^{1/2}} \quad (6)$$

où:

Q : nombre de moles du produit évaporé par seconde et par centimètre carré de la surface du liquide,

M : masse molaire de la substance évaporée,

R : constante des gaz parfaits,

P : pression de vapeur de la substance distillée à la température absolue T.

Cette relation reste vérifiée lorsque la distillation se déroule en régime moléculaire idéal.

En pratique, des valeurs plus faibles de Q sont observées lorsque la pression augmente et donc le nombre de collisions augmente également ce qui diminue le nombre de molécules atteignant le condenseur.

Afin de prendre ces facteurs en considération, on introduit un facteur correctif α , appelé facteur d'efficacité et l'équation générale s'écrit alors:

$$Q = \alpha \cdot \frac{P}{(2 \cdot \pi \cdot M R T)^{1/2}} \quad (7)$$

Le facteur α est utilisé comme facteur de correction pour exprimer le rapport entre la vitesse réelle et la vitesse théorique de distillation. Des études menées sur différents composés ont montré que ce facteur dépend de la nature du composé [27].

Une forme simplifiée de l'équation précédente est la suivante:

$$w = 0,0583 \cdot \alpha \cdot p \cdot \sqrt{M} / \sqrt{T} \quad (8)$$

où w est la vitesse de distillation en grammes par seconde et par centimètre carré de la surface du liquide à évaporer et p est la tension de vapeur en mmHg. La constante 0,0583 est le résultat de la combinaison de la constante des gaz parfaits R et les différents facteurs de conversion.

Il apparaît de l'équation générale que la vitesse d'évaporation à une température donnée est fonction du rapport p / M et que les quantités relatives des différents constituants distillés à partir d'un mélange liquide sont données par les rapports:

$$p_1 \sqrt{M_1}, p_2 \sqrt{M_2}, \dots, p_n \sqrt{M_n}$$

où p_i est la pression partielle du constituant i et M_i sa masse molaire. Par contre, dans une distillation conventionnelle les rapports sont proportionnels à leurs pressions partielles, c'est à dire que l'effet de la masse molaire n'est pas compris.

Eu égard de la dépendance par rapport à la température, un fractionnement des substances de différentes masses molaires peut être effectué en gardant la température constante et faible jusqu'à ce que le composé le plus volatil soit distillé. Alors la température est augmentée suffisamment pour évaporer un composé moins volatil que le premier, et ainsi de suite.

Quand l'opération n'est pas complète dans une première distillation, un plus grand degré de séparation est obtenu par la redistillation du distillat, et on répète l'opération aussi longtemps que possible pour atteindre le degré de pureté désiré.

Du moment que la capacité de fractionnement de l'appareil de distillation est restreinte à l'évaporation préférentielle des constituants à partir de la surface du liquide, il est impératif que la couche superficielle de ce dernier soit renouvelée continuellement. On utilise à cet effet différents types d'appareils tels que:

- Les systèmes à films tombants agités ou libres; les premiers étant utilisés afin de favoriser le transfert de chaleur et de matière et afin d'obtenir un film uniforme.
- Les appareils à film centrifugés.

Expérimentalement, il a été remarqué des écarts par rapport à l'équation de LANGMUIR. A titre d'exemple, TAYLOR [28] en distillant les fractions pétrolières, avait trouvé que la vitesse de distillation était indépendante de la pression totale à l'intérieur de l'appareil lorsque la distance entre l'évaporateur et le condenseur est 0,1 à 100 fois plus grande que le libre parcours moyen des molécules distillées. Il avait aussi noté que la pression du gaz résiduel, si elle avoisine la tension de vapeur des substances distillées, ne diminue pas de manière significative la vitesse de distillation.

IV -3) Ecoulement des liquides dans un film tombant:

l'écoulement des liquides dans un film tombant, et par suite le transfert de matière et de chaleur, sont régis par deux paramètres: la géométrie du film et la mécanique de l'écoulement [29].

IV-3-1) La géométrie des films:

La principale caractéristique des liquides mis sous la forme de films est le rapport surface / volume élevé; ces rapports sont généralement compris entre 500 et 2000 m² / m³, ce qui est intéressant du côté de la paroi supportant le film pour les échanges thermiques et du côté de la surface libre pour les échanges de matières [29].

IV-3-2) Mécanique des écoulements des films:

La propriété primordiale des écoulements en couche mince est l'homogénéité du film liquide. Pour les films ruisselants appelés aussi " films en chute libre ", l'homogénéité du film, bien qu'elle dépende du régime d'écoulement, est bien meilleure que dans le cas où le liquide est traité en masse. De plus, il est possible d'induire par des moyens mécaniques appropriés, un mouvement forcé dans le liquide réparti en couche mince. Ces films mécaniquement agités sont alors le siège d'une forte turbulence, ce qui améliore l'homogénéité du film d'une part, et les transferts de matière et de chaleur d'autre part.

L'amélioration du transfert de chaleur entre la paroi et le liquide est due à la turbulence dans le film, alors que pour les transferts de matières entre le liquide et le gaz environnant, c'est le renouvellement de surface permanent, qui se produit principalement dans le cas des films agités. Ceci permet un meilleur échange de matière.

Le temps de séjour est relativement court dans les appareils à film tombant. Ce paramètre constitue l'un des avantages mis à profit lors du traitement des produits organiques thermodégradables [29].

IV -4) Notion de volatilité relative:

Le degré de séparation d'une distillation est d'autant plus élevé que la différence entre la composition de la vapeur et celle du liquide est importante. La grandeur qui permet de rendre compte de cette différence est **la volatilité relative (r)**, définie comme étant le rapport des concentrations des composés A et B (A représente le composé le plus volatil) dans la phase gazeuse (c'est à dire le distillat) divisé par le même rapport dans la phase liquide [30] .

La volatilité relative s'écrit alors:

$$r = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} = \frac{y_A / (1 - y_A)}{x_A / (1 - x_A)} \quad (9)$$

y_A : fraction du composé A dans le distillat.

y_B : fraction du composé B dans le distillat.

x_A : fraction du composé A dans la charge.

x_B : fraction du composé B dans la charge.

($y_B = 1 - y_A$, $x_B = 1 - x_A$)

CHAPITRE V: ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES:

V-1) La chromatographie appliquée aux huiles essentielles:

V -1-1) Introduction:

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a, depuis son apparition, apporté une contribution considérable à l'étude des constituants d'une huile essentielle. l'avènement des colonnes capillaires en verre puis en silice fondue permit d'obtenir un pouvoir de résolution accru et de procéder aux analyses les plus délicates [31] .

En effet, la colonne constitue véritablement le cerveau de toute chromatographie ,car c'est d'elle que dépend le succès des séparations. Si l'appareillage est bon et les conditions opératoires convenables, l'analyse ne vaudra que par ce que vaut la colonne.

On distingue deux types de colonnes:

- Les colonnes classiques à remplissage.
- Les colonnes capillaires ou à tube ouvert appelée également colonnes Golay. Parmi ce type, il existe des colonnes capillaires dites classiques et celles à remplissage [31] .

Le succès de la séparation dépend pour une grande part du choix de la phase stationnaire.

Par ailleurs, un mélange à analyser peut comporter des solutés ayant des propriétés (polarité notamment) très différentes, ce qui imposera un compromis dans le choix de la phase stationnaire ou même la nécessité de faire l'analyse sur deux ou plusieurs colonnes différentes.

V-2) Méthodes d'identification:

L'identification des constituants volatils de huiles essentielles peut se faire de plusieurs manières.

V-2-1) Comparaison à l'aide d'étalons témoins:

Cette technique se fait par comparaison des temps de rétention qui représentent l'empreinte digitale de chaque constituant élué dans des conditions opératoires bien déterminées sur deux colonnes de polarités différentes [31] .

V-2-2) Technique d'enrichissement:

Elle consiste à effectuer une série de chromatogrammes sur deux colonnes de polarité différentes, d'abord avec l'huile essentielle, ensuite avec le composé pur ou échantillon standard de façon à déterminer leurs temps de rétention par rapport à ceux de l'huile essentielle, et enfin avec l'huile essentielle dans laquelle nous avons ajouté une certaine quantité de composé pur dont la présence est présumée de sorte que sa concentration soit augmentée. Si le pic obtenu a la même largeur et une hauteur multipliée, l'identification peut être confirmée [31] .

V-2-3) Méthodes des indices de rétention:

L'utilisation des grandeurs de rétention chromatographiques (indices de KOVÀTS) constitue la méthode la plus appropriée pour identifier les composés volatils présents dans les huiles essentielles [31] .

a) En isotherme:

Les indices de rétention de KOVÀTS $I(T)$ sont généralement acceptés comme des paramètres pratiques pour caractériser la rétention des solutés et chromatographie en phase gazeuse isotherme.

Les indices de KOVÁTS $I(T)$ sont définis comme suit:

$$I_i(T) = 100 Z + 100 \frac{\ln(t'_{R,i}/t'_{R,Z})}{\ln(t'_{R,Z+1}/t'_{R,Z})} \quad (10)$$

où:

$I_i(T)$: Indice de rétention en isotherme du soluté i ,

$t'_{R,i}$: temps de rétention réduit du soluté (minutes ou secondes),

$t'_{R,Z}$: temps de rétention réduit de la n -paraffine dont le pic sort immédiatement avant celui du soluté et dont le nombre d'atomes de carbone est Z (minutes ou secondes),

$t'_{R,Z+1}$: temps de rétention réduit de la n -paraffine à $Z+1$ atomes de carbone et qui sort immédiatement après le soluté (minutes ou secondes),

$t'_R = t_R - t_{gv}$: temps de rétention corrigé par celui du gaz vecteur t_{gv} correspondant au volume mort de la colonne [31].

Pour éviter les valeurs décimales, KOVÁTS a multiplié par 100 toutes les valeurs de z , c'est à dire, par définition quelque soit la colonne utilisée et la température, l'indice de rétention d'une paraffine normale est égale à 100 fois le nombre d'atomes de carbone [31].

b) En programmation de température:

En programmation de température, Van den Dool et Kratz [32] ont introduit des indices de rétention, utilisant comme références les esters éthyliques d'acides aliphatiques à chaîne ouverte. Les indices ont été aussi calculés par interpolation linéaire des données de rétention des composés inconnus n -alcanes élués avant et après.

L'indice de rétention est calculé à partir de la relation suivante:

$$I(\text{prg}) = 100 Z + 100 \frac{(T_{R,i} - T_{R,Z})}{(T_{R,Z+1} - T_{R,Z})} \quad (11)$$

$$\text{avec } T_R = T_0 + r t_R \quad (12)$$

où

T_R : température de rétention (°C),

T_0 : température initiale de la colonne (°C),

r : gradient de température (°C / mn), et

t_R : temps de rétention (mn) [30].

c) Variation des indices de rétention en fonction de la température:

L'indice de rétention d'un composé, déterminé à une température, diffère de celui déterminé à une autre température ; les interactions entre la phase stationnaire et les n-paraffines d'une part et celles entre la phase stationnaire et les composés élués d'autre part étant différentes. Ettre [33] donne la relation suivante de la variation des indices de rétentions avec la température:

$$\Delta I / 10^\circ\text{C} = \frac{I(T_2) - I(T_1)}{(T_2 - T_1) \cdot 10} \quad (13)$$

T_1 et T_2 désignent les températures de rétention du même composé avec T_2 supérieur à T_1 .

Cette variation est presque linéaire. Cette expression n'est valable que dans un intervalle restreint de température (généralement de l'ordre de 50°C) [33].

Les indices possèdent des propriétés additives ce qui permet, dans une série homologue, de calculer l'indice d'un élément de la série connaissant l'indice du composé parent (PH) et l'incrément d'indice du groupement correspondant.

$$I(\text{prg}) = I_{\text{PH}} + \Delta I_R \quad (14)$$

La prévision des indices de KOVÀTS en programmation de température à partir de ceux en isotherme est très pratique étant donné que de tels indices changent faiblement avec la

température. Aussi beaucoup d'attention est accordée à la déduction d'une relation entre I (prg) et les indices de KOVÁTS mesurés à une température équivalente T_e .

Ces indices de rétention en programmation de température $I(\text{prg})$ sont ainsi calculés à partir de données isothermes; cependant de tels indices prévus en programmation de température sont souvent beaucoup plus grands que leurs correspondants expérimentaux et la différence peut être expliquée par le fait que les indices en isotherme dépendent de la température [32].

Selon Giddings, $I(\text{prg})$ est reliée à $I(T)$ (indice en isotherme) par la relation suivante:

$$I(\text{prg}) = I(T) \cdot 0,92 T_R \quad (15)$$

Une autre corrélation entre $I(\text{prg})$ et $I(T)$ est donnée par Guiochon : [32]

$$I(\text{prg}) = I(T) \cdot (T_R - 20) \quad (16)$$

Les difficultés, en partie liées à celle de mesurer réellement T_R , ont incité d'autres auteurs à utiliser les temps de rétention en notant que, si la montée en température est linéaire, ce qui est le cas le plus fréquent, on a

$$t_R = a n + b \quad (17)$$

on obtient alors l'expression suivante [32]:

$$I(\text{prg}) = 100 Z + 100 \cdot (T_{R,i} - T_{R,Z}) / (T_{R,Z-1} - T_{R,Z}) \quad (18)$$

PARTIE
EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

La méthodologie adoptée consiste en trois parties principales.

La première vise une évaluation qualitative et quantitative de la composition de l'huile essentielle et ce par des analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC / MS). Elle aboutit à la détermination du pourcentage en monoterpènes et en composés oxygénés présents dans l'huile essentielle brute et permettra d'en apprécier les variations au cours des différents essais.

La seconde étape consistera à la mise au point de l'appareillage et la détermination des conditions optimales de travail. La nature du distillateur en couche mince agité permet de faire varier quatre paramètres majeurs: La pression, la température, le débit ainsi que la vitesse d'agitation.

Les résultats obtenus seront comparés à ceux des essais par distillation fractionnée notamment par comparaison des compositions des fractions résiduelles déterpénées.

Cette étude aboutit enfin sur la vérification de l'équation de LANGMUIR qui illustre la quantité évaporée en fonction des conditions opératoires ainsi qu'une modélisation de cette quantité en fonction de la nature des composés impliqués. Ceci permettra de déterminer les conditions optimales de séparation.

CHAPITRE I: CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DE L'HUILE ESSENTIELLE

I-1) Propriétés organoleptiques et physico-chimique de l'huile essentielle:

Avant de déterminer les propriétés physico-chimiques de l'huile, il est nécessaire de procéder à l'élimination de l'eau par le sulfate de sodium anhydre selon la norme AFNOR (NFT 75=110) [34].

Les différentes analyses physico-chimiques menées selon les normes AFNOR ont été regroupées dans le tableau (6).

Tableau 6 : Propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'huile essentielle:

PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES			
odeur	aspect	couleur	
caractéristique du zeste d'orange	liquide mobile, limpide	jaune orangé	
PROPRIETES PHYSIQUES			
densité d_{20}^{20}	Indice de réfraction n_D^{20}	Pouvoir rotatoire α_D^{25}	Viscosité (m^2 / s)
0,8455	1,4748	+94°	$1,33 \cdot 10^{-3}$
PROPRIETES CHIMIQUES			
Point d'éclair (°C)		Résidu d'évaporation	
50		5 %	

La lecture de ces caractéristiques montre une densité relativement faible , proche de celle des monoterpènes de même que l'indice de réfraction. Ceci nous amène à dire que notre huile essentielle est à tendance monoterpénique.

I-2) Analyse qualitative et quantitative de l'huile essentielle:

Les différentes analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/ SM), pour l'identification des constituants de notre huile essentielle. Ensuite nous avons procédé par chromatographie en phase gazeuse afin d'évaluer quantitativement sa composition ce qui nous permettra de déterminer le taux de déterpénation.

a) Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse:

Les analyses chromatographiques ont été effectuées dans les conditions suivantes:

- le chromatographe est du type GCHP 5890 A couplé à un spectromètre de masse de type HP 5971 A.
- la colonne est une colonne capillaire HP5 (méthyle silicone) de longueur 25 m, de diamètre intérieur 0,2 mm et d'épaisseur 0,33 μm .
- Température de la colonne 100°C en isotherme pendant 8 minutes puis en programmation de température à raison de 2 °C / minute .
- Température de l'injecteur: 240 °C.
- Gaz vecteur: Hélium avec un débit de 1 ml / minute.

b) Chromatographie en phase gazeuse: (CPG)

Les analyses chromatographiques ont été effectuées dans les conditions suivantes:

- Chromatographe: phase gazeuse de type FISON Instruments de série 9000 GC muni d'un détecteur FID
- la colonne est une colonne capillaire DB1 à phase stationnaire méthyl silicone de longueur 30 m et de diamètre intérieur 0,25 mm.
- Température du détecteur: 250 °C
- Température de l'injecteur: 240 °C
- Température de la colonne: en isotherme pendant 8 minutes ensuite en programmation de température à raison de 2 °C /minute. ($T_{initiale} = 50^{\circ}\text{C}$. $T_{finale} = 170^{\circ}\text{C}$) .
- Gaz vecteur : Hélium avec un débit de 2 ml / minute.

I-2-1) Résultats de l'analyse:

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse nous a donné le chromatogramme représenté dans la chromatogramme n° 1 ainsi que les proportions relatives de chaque composé élué calculées d'après les pourcentages en aires et données par intégrateur.

Nous remarquons des pics de forte intensité et d'autres beaucoup plus faibles.

L'analyse par GC /MS ,par comparaison avec la banque de données de celle ci, ainsi que l'analyse de certaines substances étalons dont les chromatogrammes et les spectres de masses sont donnés en annexe I nous a permis d'identifier les constituants majoritaires illustrés dans le tableau 7.

Tableau 7: Composition chimique de l'huile essentielle

N° pic	Nom du constituant	Temps de rétention (mn)	Indices de rétention I _K	teneur relative (%)
1	α pinène	6,41	927	0,506
2	myrcène	7,65	986	0,509
3	β pinène	8,43	981	1,893
4	d-limonène	11,1	1014	95,440
5	γ terpinène	11,31	1043	0,03
6	terpinolène	11,68	1062	0,02
7	octanal	13,19	959	0,07
8	linalool	13,7	1050	0,178
9	citral	15,36	1084	0,015
10	terpineol	15,65	1090	0,017
11	decanal	16,59	1100	0,034
12	carveol	19,14	1170	0,038
13	carvone	20,46	1156	0,149
14	geranial	21,4	1168	0,013
15	2,4 decadienal (E,E)	22,19	1179	0,019
16	tetradecanal	22,49	1183	0,015
17	2,4,9,11 dodecatrenal-2,6,10-triméthyl	24,36	1210	0,013
	Somme des dérivés oxygénés probables			0,057

I-2-2) Interprétation des résultats:

Les conditions chromatographiques utilisées ont été recherchés de telle manière à obtenir la meilleure séparation des composés présents dans l'huile essentielle. L'identification des différents pics correspondants a été rendu possible par la CG / MS. Or cette dernière doit être appuyée par d'autres méthodes d'identification. Nous avons ainsi comparé les temps de rétention de quelques composés avec des étalons dont les chromatogrammes sont donnés en annexe n° 1 .

D'autre part, la méthode des indices de rétention de KOVATS n'a pas pu être utilisée en raison de la non disponibilité des indices de rétention de référence établies dans les mêmes conditions chromatographiques que les nôtres. Néanmoins les indices de rétention sont données dans le tableau (7) et ceci pour une étude ultérieure éventuelle; les chromatogrammes des n-paraffines de références sont donnés en annexe I.

Différentes études menées sur différentes espèces d'orange douce [32] sont concordantes sur la présence des 17 premiers composés cités dans le tableau (7) précédent.

Nous pouvons ainsi sur les résultats de la CG /MS considérer les autres composés selon leurs nature (oxygénés ou sesquiterpènes) probables sans toutefois les reconnaître avec précision individuellement.

Selon ces résultats, nous pouvons définir trois classes de composés: les monoterpènes, les dérivés oxygénés identifiés et les dérivés oxygénés probables. Leurs teneurs respectives sont résumées dans le tableau (8).

Tableau 8: Composition de l'huile essentielle en monoterpènes et en composés oxygénés

Classe des composés	teneur relative (%)
Monoterpènes	98,4
Composés oxygénés identifiés	0,56
Composés oxygénés probables	0,57
Total des composés oxygénés	1,13

Ainsi l'échantillon analysé de l'huile essentielle brute contient **95,44 %** de limonène, **98,40 %** de monoterpènes et **1,13% %** de composés oxygénés.

CHAPITRE II: DISTILLATION EN FILM MINCE

Le but de cette première partie est la mise en oeuvre d'une installation de distillation à film tombant agité et d'étudier les paramètres opératoires à même de permettre une déterpénation dans les conditions optimales.

II-1) Description de l'appareillage:

L'appareillage utilisé est un évaporateur à court trajet UIC type KDL4 représenté dans la figure 2 .Il est composé des éléments suivants:

- (1)-Une colonne en verre qui sert d'évaporateur.
- (2)- Un moteur électrique d'agitation.
- (3)- Un récipient d'alimentation;
- (4)- Un piège à froid.
- (5)- Un bain thermostaté.
- (6)- Une pompe à vide .
- (7)- Un ballon de collecte de résidu.
- (8)- Un ballon de collecte de distillat.

La surface interne de l'évaporateur (1) est chauffée extérieurement par un fluide chauffant circulant dans une enveloppe coaxiale; A l'intérieur de la colonne, un rotor concentrique sert à répartir le fluide d'alimentation en nappe sur la surface chauffante à l'aide de racleurs qui n'entrent pas en contact avec la surface chauffante. Dans un autre tube interne axial, circule l'eau de refroidissement: c'est le condenseur grâce auquel le distillat est récupéré et acheminé vers le ballon de distillat (7). le mélange non distillé continue de s'écouler le long de la paroi de l'évaporateur et est récupéré dans le ballon du résidu (8).

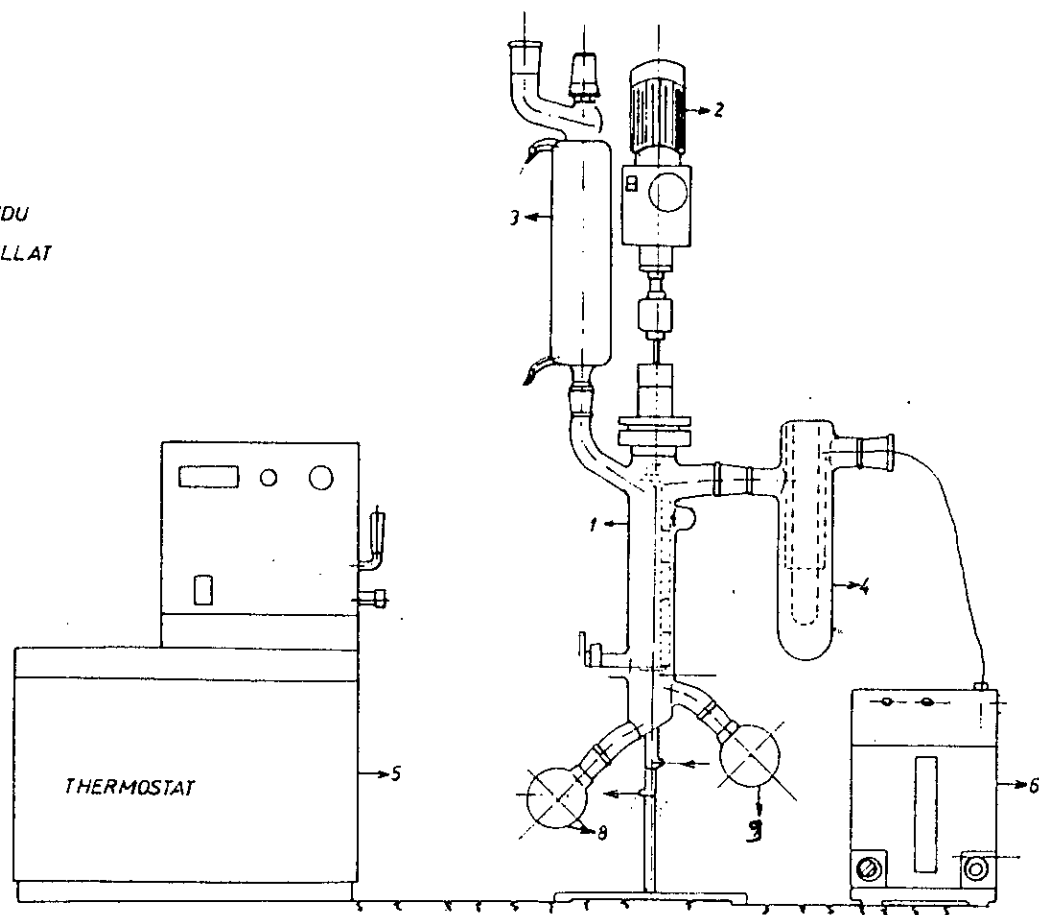
Le récipient (3) utilisé permet l'alimentation à des débits très faibles en mélange à séparer par le biais d'un petit robinet.

Le bain thermostaté (5) est chauffé à l'aide de rubans chauffants et est muni d'un système de régulation. L'eau chauffée est acheminée vers l'évaporateur à l'aide d'une pompe.

Enfin, une pompe à vide (6) permet de travailler à des pressions réduites.

1. COLONNE EN VERRE QUI SERT D'EVAPORATEUR
2. MOTEUR ELECTRIQUE D'AGITATION
3. RECIPIENT DE DOSAGE
4. PIEGE A FROID
5. BAIN THERMOSTATE
6. POMPE A VIDE
7. MANOMETRE
8. BALLON DE COLLECTE DE RESIDU
9. BALLON DE COLLECTE DE DISTILLAT

FIGURE 1. SCHEMA DE L'APPAREIL DE DISTILLATION EN COUCHE MINCE



PARTIA

La pression utilisée dans cette partie constitue un vide primaire faible (de l'ordre de 100 mmHg) et nous avons alors fait varier les deux autres paramètres (température et débit) dans la limite de notre matériel .

II-A-1) Mode opératoire:

Une fois que la température choisie est atteinte pour l'eau de chauffage, le produit à séparer est introduit dans le récipient de dosage et la pompe à vide est mise en marche ainsi que l'eau de refroidissement dans le condenseur interne et l'eau de chauffage dans l'enveloppe de l'évaporateur.

On commence alors à laisser s'écouler le produit selon un débit constant sur la paroi de l'évaporateur.

Les fractions condensées (distillat) et celles lourdes (résidu) sont pesées à la fin de chaque distillation puis analysées par chromatographie en phase gazeuse.

On procède ainsi en faisant varier plusieurs fois le débit; ensuite on opère à une autre température.

II-A-2) Résultats expérimentaux:

Les différentes fractions obtenues par distillation, distillats D_i et résidus R_i sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le taux de déterpénation , qui représente la diminution relative de la proportion des terpènes, est alors calculé par la formule suivante:

$$T (\%) = \frac{\% \text{ de terpènes dans la charge} - \% \text{ de terpènes dans le résidu}}{\% \text{ de terpènes dans la charge}} \quad (19)$$

(le pourcentage de terpènes dans la charge étant de 98,40 %)

De même un taux de concentration (C), qui représente la variation de la teneur globale des dérivés oxygénés peut être défini selon l'expression suivante:

$$C = \frac{\% \text{ des composés oxygénés dans le résidu} - \% \text{ des composés oxygénés dans la charge}}{\% \text{ des composés oxygénés dans la charge}} \quad (20)$$

Le rendement de la distillation exprime la quantité relative en huile essentielle récupérée par rapport à la masse initiale de la charge; il est calculé à partir de la formule suivante:

$$\text{rendement} = \frac{\text{masse du résidu } R_i}{\text{masse de la charge}} \quad (21)$$

La quantité relative distillée est le rapport de la masse de l'huile essentielle distillée sur la masse initiale.

$$\rho = \frac{\text{masse du limonène dans le distillat}}{\text{masse du limonène dans la charge}} \quad (22)$$

Ce qui correspond à la quantité évaporée ramenée à la quantité de la charge et ceci exprime donc un **taux d'évaporation** (ρ).

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (9) et (10).

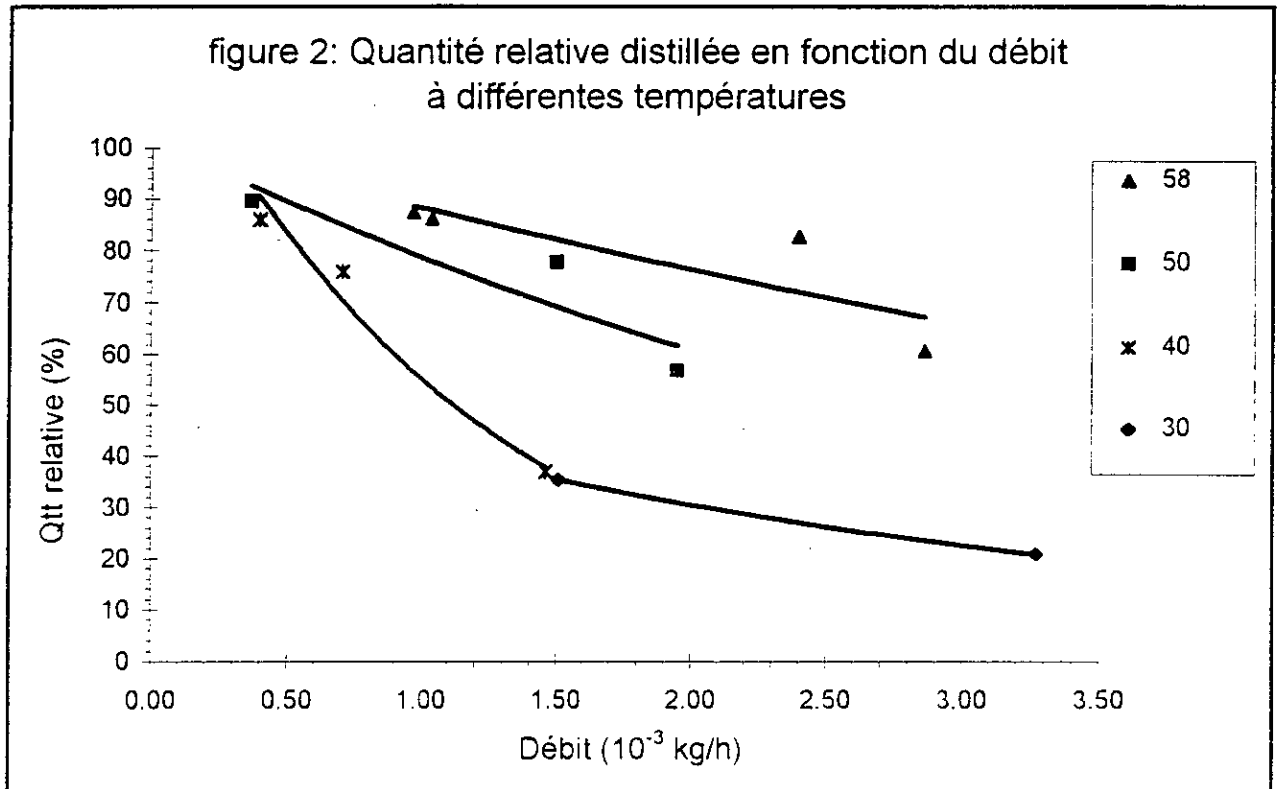
Tableau 9: Résultats des déterpénations de l'huile essentielle
par la distillation en couche mince. Partie A

N° de l'expérience	T (°C)	V (ml)	Débit . 10 ⁻² (ml / s)	débit . 10 ³ (Kg / h)	Masse de la charge (g)	m _{distillat} (g)	m _{résidu} (g)	m _{distillat} + m _{résidu} (g)	% pertes
1	30	12	0,64	1,51	10,1550	3,2268	6,5508	9,7776	3,72
2	30	10	1,39	3,27	8,4625	1,0101	6,7027	7,7128	8,86
3	40	10	0,17	0,40	8,4265	5,5733	1,1943	6,7676	20,03
4	40	10	0,3	0,70	8,46253	5,2463	2,1536	7,3999	12,55
5	40	10	0,62	1,46	8,4625	3,2613	4,3526	7,6139	10,03
6	43	10	0,37	0,86	8,4265	5,5304	2,0843	7,6147	10,02
7	50	10	0,16	0,37	8,4625	6,6764	0,9497	7,6261	9,88
8	50	10	0,64	1,50	8,4625	6,3005	1,8914	8,1919	2,44
9	50	13	0,83	1,95	11,1500	5,6118	4,8272	10,4390	6,37
10	50	12	28,2	66,05	10,1550	0,5834	8,0609	8,6443	14,87
11	52	10	23,8	55,94	8,4625	0,6456	6,7476	7,3932	12,63
12	58	10	0,41	0,97	8,4625	6,5731	1,0828	7,6559	9,53
13	58	10	0,44	1,04	8,4625	6,3602	1,2100	7,7502	1,54
14	58	10	1,02	2,40	8,4625	5,2945	1,5676	6,8624	18,91
15	58	6,2	1,22	2,86	5,2467	1,9023	2,1788	4,0811	22,21

Tableau 10: Compositions des différentes fractions issues de la déterpénation
de l'huile essentielle- Partie A

N° de l'expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T (°C)	30	30	40	40	40	43	50	50	50	50	52	58	58	58	58
Débits . 10 ³ (Kg /h)	1,51	3,27	0,4	0,70	1,46	0,86	0,37	1,50	1,95	66,05	55,94	0,97	1,04	2,40	2,86
rendement %	64,51	79,20	14,11	25,45	51,43	24,60	11,22	22,35	43,29	79,37	79,93	12,79	14,29	18,53	41,53
quantité relative distillée (%)	35,35	20,80	85,83	75,82	36,96	75,42	89,50	77,64	56,70	20,70	21,3	87,30	86,05	82,51	60,67
%de limonène dans le distillat	95,37	95,07	95,69	95,27	95,01	95,40	91,79	92,61	95,17	86,44	95,70	95,33	95,22	95,06	86,34
%de limonène dans le résidu	94,61	89,57	79,65	95,05	95,21	83,44	89,92	95,80	95,15	95,22	90,22	75,92	93,61	75,55	88,12
% de terpènes dans le distillat	98,7	98,70	98,62	98,56	98,52	98,80	98,40	98,54	98,60	98,34	98,65	98,59	98,40	98,43	98,57
% de terpènes dans le résidu	98,33	98,40	98,35	97,67	98,09	97,79	92,09	98,42	98,47	98,34	98,53	97,78	96,00	92,90	93,36
taux de déterpénation (%)	0,07	0	0,74	0,31	0	0,62	6,4	0	0	0	0	0,6	2,4	5,58	5,12

Les résultats expérimentaux sont reportés dans la figure (2).



Aux débits élevés, les distillats sont légèrement colorés alors qu'aux débits faibles ils sont incolores. Les composés monoterpéniques étant incolores, il apparaît qu'aux débits élevés, les produits les plus lourds (les composés oxygénés et les sesquiterpènes) qui sont colorés, sont entraînés dans le distillat; par ailleurs, les masses de distillat augmentent pour les débits faibles tandis que les masses des résidus diminuent. Ceci est observé clairement pour les températures 50°C et 58°C, les pertes constatées sont alors limitées.

II-A-5) Interprétation des résultats:

- Pour une température fixée, nous constatons que la quantité relative distillée décroît lorsque le débit augmente; cela est dû au fait qu'aux faibles débits le temps de séjour est important ce qui favorise la distillation.

- Pour un même débit, la quantité relative distillée augmente avec la température mais la différence devient de plus en plus faible à mesure que les débits sont faibles. La température maximale utilisée est 58 °C car au delà, il y'a risque de dégradation thermique.

Donc, pour obtenir une distillation maximale, on doit travailler aux débits faibles et aux grandes températures; dans notre cas le débit minimum obtenu est égal à $1,58 \cdot 10^{-3}$ ml/s et le taux de déterpénation correspondant est de 6,4 %.

Ce résultat encourageant nous amène à améliorer le procédé en modifiant les conditions expérimentales notamment la pression. Ceci fait l'objet de la deuxième partie.

PARTIE B

L'objet de cette partie est d'apporter une amélioration du procédé précédent en diminuant la pression par introduction d'une pompe à vide donnant une pression de **5 mmHg**.

Dans un premier temps, nous nous proposons d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur l'évaporation. En effet, les transferts de chaleur et de matière dépendent de façon appréciable de l'agitation; mais à partir d'un certain seuil de cette vitesse, ces transferts atteignent leur maximum et seul le phénomène de l'évaporation reste prépondérant. Ainsi, en déterminant expérimentalement la limite d'influence de la vitesse d'agitation, il est possible d'étudier séparément le phénomène de l'évaporation; puis une vérification de l'équation de LANGMUIR, établie pour l'évaporation en régime moléculaire, sera effectuée afin d'étudier sa validité dans nos conditions opératoires.

Enfin, nous procédons à une opération de déterpénation dans les conditions optimales obtenues au cours de l'étude précédente.

II-B-1) Description de l'appareillage:

L'appareillage utilisé est le même que celui utilisé dans la partie A avec les modifications suivantes:

- Une pompe à vide primaire (pression de travail 5 mmHg)
- Un manomètre en U pour suivre l'évolution de la pression à l'intérieur de l'évaporateur.

II-B-2) Etude de l'influence de la vitesse d'agitation:

Dans un premier temps, des essais visant à déterminer l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de distillation sont effectués sur un échantillon de limonène. Ainsi à une température constante, la vitesse d'agitation est fixée à 100,200,300,400 et 500 tours /minute. Le débit est gardé constant durant toutes les manipulations et est égal à $1,009 \cdot 10^{-2} \text{ g / s}$ ($3,6 \cdot 10^{-2} \text{ kg/h}$); le choix de cette valeur étant dictée par le nouveau doseur utilisé.

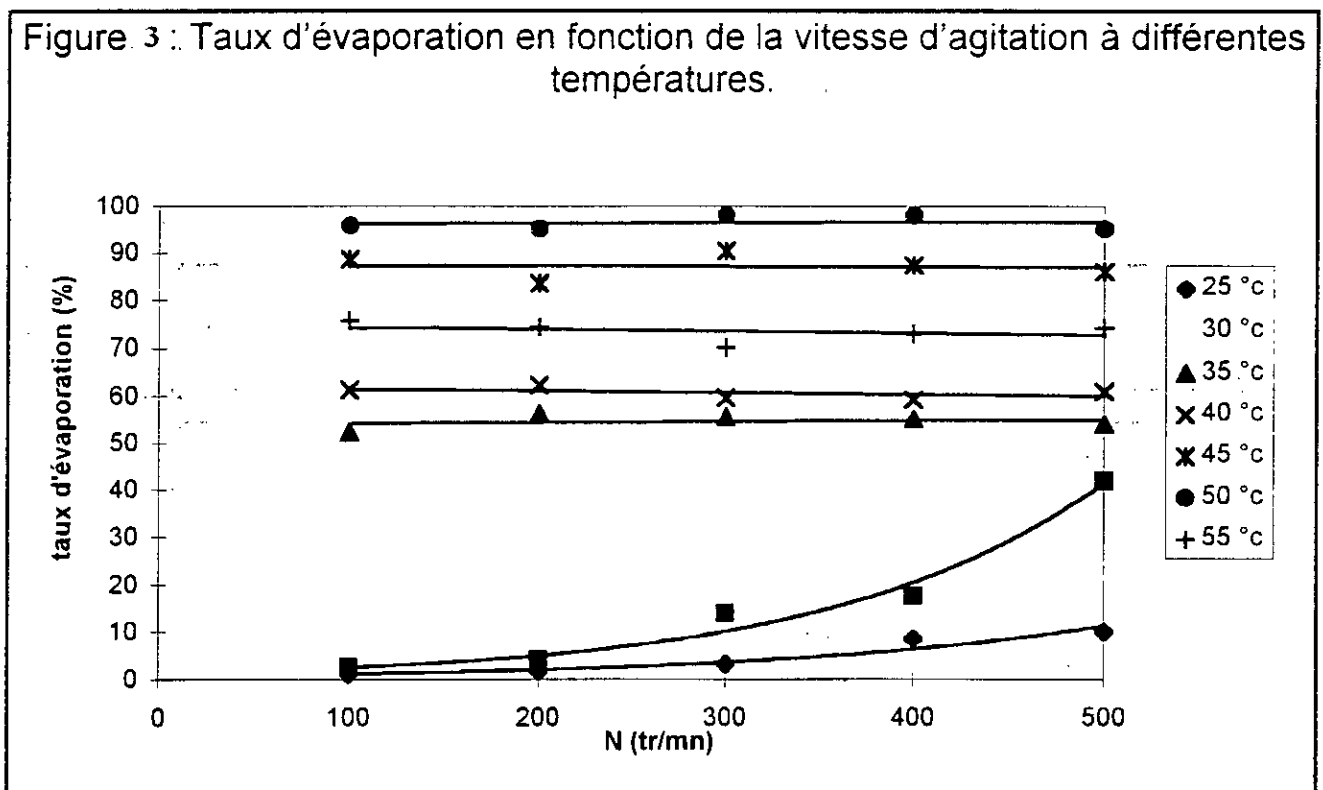
La détermination du taux d'évaporation précédemment défini (équation 22), pour les différentes vitesses d'agitation aux différentes températures aboutit aux résultats regroupés dans le tableau (11) .

Tableau 11: Valeurs des taux d'évaporation pour les différentes températures en fonction de la vitesse d'agitation

n (tours / mn)	100	200	300	400	500
ρ % à $t = 25^\circ\text{C}$	1,27	1,75	3,2	8,6	10
ρ % à $t = 30^\circ\text{C}$	2,6	4,07	13,9	17,6	42
ρ % à $t = 35^\circ\text{C}$	52,3	56,2	55,6	55	54
ρ à $t = 40^\circ\text{C}$	61,3	62,3	59,6	59,3	61
ρ à $t = 45^\circ\text{C}$	88,6	83,6	90,5	87,4	86
ρ à $t = 50^\circ\text{C}$	96	95,3	98,2	98,1	95,2
ρ à $t = 55^\circ\text{C}$	75,8	74,4	70,2	73	74,2

Ces résultats sont reportés dans la figure (3) .

Figure 3 : Taux d'évaporation en fonction de la vitesse d'agitation à différentes températures.



Les valeurs du tableau (11) révèlent deux domaines de températures:

a) Celui des faibles températures, 25 et 30°C; le taux d'évaporation est très faible à $n= 100$ tours / minute mais croît de façon appréciable pour $n = 500$ tours / minute ,l'effet de la vitesse d'agitation est important .

b) pour les températures supérieures à 35°C, le taux d'évaporation est pratiquement constant; l'effet de l'agitation est donc négligeable. Il est à remarquer aussi que ce taux augmente avec la température de 35 à 50 °C puis diminue à 55°C.

II-B-2-1) Interprétation des résultats:

Le taux d'évaporation augmente avec la température jusqu'à 50°C, valeur à laquelle on observe une diminution

-Pour les températures moyennes, les molécules évaporées ont une énergie cinétique moyenne, juste nécessaire à atteindre la paroi froide et être condensées. Alors que pour les températures plus élevées, l'énergie cinétique est importante, ainsi quand ces molécules atteignent la paroi froide, elles rebondissent plutôt que d'être condensées. Autrement dit, il faudra abaisser d'avantage la température de la surface froide pour pouvoir condenser ces molécules chaudes.

Pour les températures faibles (25 et 30°C) , la vitesse d'évaporation croît rapidement en fonction de la vitesse d'agitation. entre 100 et 500 tours / minute, le taux d'évaporation est très faible. Afin d'obtenir des vitesses d'évaporation plus importantes, il faudra opter pour des vitesses d'agitation plus élevées. Cependant, afin de ne pas exposer la colonne de distillation à des vibrations intenses (dues à l'agitation), nous avons choisi de travailler à des températures comprises entre 35 et 50°C.

II-B-2-2) Validité de l'équation de LANGMUIR pour le limonène pur:

L'équation de LANGMUIR (équation (8)) exprime la vitesse d'évaporation en fonction de la température et de la pression de vapeur du composé; nous nous proposons de vérifier sa validité sous une pression de 5 mmHg.

L'équation de LANGMUIR (équation (8)) s'écrit:

$$w = 0,0583 \cdot p \cdot \sqrt{M} / \sqrt{T} \quad (8)$$

La vitesse d'agitation s'exprime par ::

$$\omega = \frac{\text{masse du distillat}}{t \cdot A} \quad (23)$$

A: surface d'évaporation

Par ailleurs nous avons par définition du taux d'évaporation ρ :

$$\rho = \frac{\text{masse du distillat}}{\text{masse initiale}} = \frac{\text{masse du distillat}}{D \cdot t} \quad (24)$$

avec:

D: Débit de la charge (g/s)

t: temps de l'écoulement (s).

De cette expression , on obtient:

$$\text{masse du distillat} = \rho \cdot D \cdot t, \quad (25)$$

D' où, par comparaison avec l'équation (23)

$$w = \rho \cdot D / A, \text{ ou:}$$

$$\rho = w \cdot A / D \quad (26)$$

En combinant avec l'équation de LANGMUIR, on obtient finalement l'expression suivante:

$$\rho = 0,0583 \cdot p \cdot \alpha A/D \cdot \sqrt{M} / \sqrt{T} \quad (27)$$

$$A = 430 \text{ cm}^2,$$

$$D = 1,009 \cdot 10^{-2} \text{ g/s},$$

Ainsi pour un composé donné de masse M et de pression de vapeur P à la température T il est possible de déterminer le coefficient α si on a accès au taux d'évaporation ρ :

Pour un échantillon de limonène distillé, à différentes températures on peut déterminer le taux d'évaporation ρ , et donc calculer les valeurs de α à partir de l'équation (8):

$$\alpha = \rho \cdot (D / A) \cdot \sqrt{T} / (0,0583 \cdot p \cdot \sqrt{M}) \quad (28)$$

Les valeurs de tensions de vapeur sont interpolées à partir des données du tableau (4). Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau (12).

Tableau 12: Valeurs de α calculées à partir de l'équation (28).

T (° C)	35	40	45	50
p (mmHg)	3,9	4,85	6,2	8,63
ρ (%)	0,51	0,65	0,85	0,97
$\alpha \cdot 10^4$	0,86	0,82	0,86	0,77

Nous constatons que ce facteur est constant dans l'intervalle de température considéré, avec toutefois une faible déviation pour 50°C. Cette petite déviation pourrait être expliquée par l'effet de rebondissement des molécules au niveau de la paroi froide; phénomène mentionné plus haut (voir le tableau (10)) et qui a été plus apparent pour une température égale à 55°C.

Le fait que le facteur d'efficacité α est constant est-il suffisant pour confirmer la validité de l'équation (8) dans le cas où les conditions opératoires ne correspondent pas à une distillation moléculaire, c'est à dire le nombre de collisions négligeable ? Pour cela, cette équation devra être vérifiée au cas où le limonène est dans un mélange. En effet, dans le modèle de la distillation moléculaire, la vitesse d'évaporation d'un constituant est indépendant de celles des autres. Ceci fera l'objet de la partie suivante concernant la déterpénération de l'huile essentielle.

D'après le tableau (12) précédent, une valeur moyenne du coefficient α peut être déterminée. On trouve:

$$\alpha = 0,86 \cdot 10^{-4}$$

Cette faible valeur est due au fait que l'on est loin du régime moléculaire où la pression du vide doit être inférieure à 10^{-2} mmHg. En effet, dans nos conditions (pression égale à 5 mmHg), le nombre de collisions entre les molécules et par suite la résistance à l'évaporation est très important comparé à celui dans le régime moléculaire où la pression est très faible.

II-B-3) Essais de déterpénération de l'huile essentielle :

Dans cette partie , nous avons procédé à des essais de déterpénération de l'huile essentielle d'orange par la méthode de distillation en film mince tombant et agité; les conditions opératoires optimales sont choisies d'après les conclusions des études précédentes:

- Débit: $1,009 \cdot 10^{-2}$ g / s,
- Pression: 5 mmHg,
- Température: variée entre 35 et 50°C,
- Vitesse d'agitation: fixée à 300 tours / mn.(cette vitesse n'a pas d'influence sur la distillation)

II-B-3-1) Mode opératoire:

- Nous procédons à la distillation d'un échantillon d'huile essentielle à une température constante égale à 35°C, afin d'éliminer les composés les plus volatils.

- Un échantillon de 2 ml de la fraction résiduelle (R1) est prélevé pour l'analyse; l'huile restante est redistillée à 40°C. On obtient un deuxième résidu (R2).

- Le résidu (R2) est distillé à 45°C après avoir prélevé un échantillon de 2 ml pour l'analyse. On obtient alors le résidu (R3). La quantité récupérée est très faible (voir tableau (13)) et la fraction évaporée n'a pu être condensée.

II-B-3-2) Résultats expérimentaux:

Les résultats de la distillation sont regroupés dans le tableau (13). Les pourcentages de pertes sont calculés à partir de la formule suivante:

$$\% \text{ pertes} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse} (D_i + R_i)}{\text{masse initiale}} \quad (29)$$

La masse initiale pour la distillation i étant le résidu de la distillation précédente R_{i-1} ; la masse initiale pour la première distillation est égale à 76,075g.

Tableau 13: Résultats de la distillation en couche mince- Partie B

Nature de la fraction	T (°C)	quantité recueillie (g)	aspect	pertes (%)	rendement (%)
D1	35	15,3882	incoloré	39,47	40,31
R1		30,6717	jaune orange		
D2	40	9,0169	incoloré	33,55	13,25
R2		10,0874	orange pale		
D3	45	-	-	36,98	6,67
R3		5,076	liquide visqueux -couleur orange		

Les différents distillats sont incolores; ceci donne une indication qualitative sur la composition de ces fractions. En effet, les monoterpènes étant incolores (contrairement aux sesquiterpènes et aux composés oxygénés), il apparaît que ces distillats ont une tendance monoterpénique.

Par contre, les résidus sont colorés et leurs couleurs s'accroissent à chaque nouvelle distillation, ce qui montre une augmentation progressive de la concentration en composés oxygénés et en sesquiterpènes.

Enfin, on remarque que les pertes sont importantes et les rendements faibles; la pompe à vide puissante aspire une grande quantité des produits évaporés. Un piège à vapeur performant est ainsi préconisé.

Dans ce qui suit, les résultats des analyses par CPG et GC/MS sont présentés pour chaque distillation. Les chromatogrammes correspondants sont donnés dans l'annexe II (chromatogrammes n° 10 à 15) .

Distillation 1: (T = 35 °C)

L'identification des composés les plus représentatifs ainsi que leurs proportions relatives sont résumés dans le tableau (14).

Tableau (14) Composition du distillat et du résidu issus de la distillation à 35°C

Nom du composé	temps de rétention (mn)	quantité relative dans le distillat(%)	variation de la quantité relative(%)	quantité relative dans le résidu(%)	variation de la quantité relative(%)
Monoterpènes					
α pinène	6,31	0,018	-96,40	0,055	-94,50
myrcène	7,57	0,134	-73,67	0,196	-61,49
β pinène	8,35	1,312	-30,69	1,357	-28,31
d limonène	11,17	97,432,	2,,08	95,507	0,0
γ terpinène	11,33	0,036	20,00	0,037	23,33
terpinolène	11,66	0,005	-75,00	0,007	-0,65
		Total: 98,937		Total: 97,159	
Composés oxygénés					
octanal					
linalol	13,72	0,197	10,67	0,348	95,50
citral	16,60	0,033	120,00	0,075	400,00
α terpineol	19,19	0,018	5,90	0,074	335,29
decanal	20,53	0,100	194,11	0,339	897,00
carveol	21,43	0,008	-78,94	0,043	13,16
carvone	22,25	0,010	-93,29	0,068	-54,36
geranial	24,39	0,015	15,38	0,032	146,15
2,4 decadienal (E,E)				0,013	-31,58
tetradecanal				0,052	247,00
2,4,9,11 dodecatrenal				0,051	292
-2,6,10trimethyl					
composés oxygénés probables				1,787	
		Total: 0,381		Total: 2,819	

Interprétation des résultats:

Les composé oxygénés probables sont la somme des composés les plus lourds identifiés par la GC / MS comme possédant le groupement hydroxyle; Cés produits pris individuellement sont en très faibles proportions.(Voir le chromatogramme n°(10) correspondant en annexe).

Dans le tableau précédent, le signe (-) indique une diminution en teneur.

Pour les monoterpènes , il y' a globalement une diminution des quantités relatives des constituants. Leur teneur globale dans le résidu a diminué de 98,4% à 97,16% c'est à dire un taux de déterpénation de 1,26%.

Les variations observées pour chacun des constituants sont du même ordre de grandeur dans le distillat et dans le résidu à l'exception du terpinolène.

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'huile essentielle étant constituée en majeure partie de monoterpènes (98,40%), elle peut être assimilée globalement à cette fraction terpénique c'est à dire que son comportement est dicté par celui des monoterpènes. Cet effet est plus apparent dans le cas du limonène où la teneur relative n'a presque pas changé.

Pour les dérivés oxygénés, une augmentation des teneurs individuelles est observée globalement et ceci dans le distillat et dans le résidu. Cependant l'augmentation au niveau du résidu est beaucoup plus importante que celle dans le distillat; à titre d'exemple , dans le cas du citral il y'a une augmentation de 4 fois (de 0,015 % à 0,075 %) dans le résidu. alors que dans le distillat cette augmentation est de 1,2 fois ; Ceci montre que les ces produits ont une tendance préférentielle à être retenus dans le résidu plutôt que d'être évaporés. En totalité la teneur relative des composés oxygénés a été augmentée de 1,13 à 2,819 soit un taux de concentration de **1,5 fois**.

Distillation 2: (T = 40 °C)

L'identification des composés les plus représentatifs ainsi que leurs proportions relatives sont résumés dans le tableau (15).

Les variations des pourcentages des différents composés sont déterminés par rapport à ceux du résidu de l'expérience 1 précédente.

Tableau (15) Composition du distillat et du résidu issus de la distillation à 40°C

Nom du composé	temps de rétention (mn)	quantité relative dans le distillat(%)	variation de la quantité relative(%)	quantité relative dans le résidu(%)	variation de la quantité relative(%)
Monoterpènes					
α pinène					
myrcène	7,66	0,037	-81,12	0,038	-80,61
β pinène	8,42	0,814	-40,01	0,856	-36,92
d limonène	11,25	97,529	2,11	82,416	-13,71
γ terpinène	11,45	0,050	35,13	0,045	21,62
terpinolène	11,78	0,008	14,29	0	-100,00
		Total: 98,438		Total: 83,355	
Composés oxygénés					
octanal	9,21	0,031	100,00	0,041	
linalol	3,83	0,403	15,80	1,180	239,09
citral	16,67	0,080	6,67	0,392	422,67
α terpineol	19,00	0,011	0,85	0,455	506,67
decànal	20,58	0,265	21,83	2,225	556,34
carveol	21,48	0,027	-37,21	0,305	609,30
carvone	22,27	0,032	-52,94	0,488	617,64
geraniol	24,42	0,018	-43,75	0,189	490,62
2,4-decadienal (E,E)	28,47	0,009	-30,77	0,167	421,75
tetradecanal	36,44	0,020		0,351	575,00
2,4,9,11-dodecatrenal				0,445	772,55
-2,6,10-trimethyl	36,95				
		Total: 0,896		Total: 6,23	

Dans cette distillation la quantité relative du limonène a diminué de façon plus significative que pour la première distillation. En effet une diminution de 13,7 % est observée. Pour l'ensemble des composés monoterpéniques, une diminution de 97,16% à 83,36% est observée ; ceci correspond à un taux de déterpénation de 14,7% calculé par rapport au résidu R1.

D'un autre coté, il y'a une augmentation dans le résidu des teneurs des dérivés oxygénés: L'effet de la distillation c'est à dire la différence des comportements des terpènes et des composés oxygénés est plus apparent que pour la première distillation. Cependant ,cela n'implique pas que la deuxième distillation est plus performante que la première. En effet, pour cette deuxième opération, l'huile essentielle a été enrichie de 2,819 % à 6,238% c'est à dire **1,2 fois**; alors que pour la première distillation l'enrichissement est de 1,5 fois.

Distillation 3: (T = 45 °C)

L'identification des composés les plus représentatifs ainsi que leurs proportions relatives sont résumés dans le tableau (16).

Les variations des pourcentages des différents composés sont déterminés par rapport à ceux du résidu de l'expérience 2 précédente

Tableau (16) Composition du distillat et du résidu issus de la distillation à 45°C

Nom du composé	temps de rétention (mn)	quantité relative dans le distillat(%)	variation de la quantité relative(%)	quantité relative dans le résidu(%)	variation de la quantité relative(%)
Monoterpènes					
α pinène					
myrcène					
β pinène	8,26			0,513	-40
δ limonène	10,02			25,193	-69,4
γ terpinène					
terpinolène					
				Total: 25,706	
Composés oxygénés					
octanal					
linalol					
citral	16,57			0,359	-8,42
α terpineol	19,17			0,526	15,60
decanal	20,47			3,652	64,13
carveol	21,45			0,659	116,06
carvone	22,24			1,442	195,49
geranial	24,80			0,388	105,29
2,4 decadienal (E,E)	28,45			0,515	208,38
tetradecanal	36,44			1,624	362,67
2,4,9,11 dodecatrenal					
-2,6,10 trimethyl	36,84			2,59	482
				Total: 8,755	

Le distillat n'a pas pu être récupéré. Ceci est dû au fait que la quantité initiale est faible et les pertes causées par la pompe plus importantes.

Dans le résidu, on observe une diminution importante des composés monoterpéniques; en effet, la plupart des composés sont éliminés complètement et la diminution globale de 83,36% à 25,71% en ces composés est obtenue, soit un taux de déterpénation de 70%.

Par contre une augmentation importante est observée pour les teneurs relatives des dérivés oxygénés; l'augmentation totale de la teneur de ces composés est de 40 % (de 6,24% à 8,75%).

Conclusion:

D'après les constatations précédentes il apparaît que lors des distillations effectuées, les comportements des terpènes et des composés oxygénés diffèrent. En effet les premiers ont plus tendance à être éliminés par évaporation alors que les seconds sont retenus dans le résidu, tous les composés des deux catégories étant évaporés de manière différente quantitativement. On retrouve les deux catégories de composés aussi bien dans les distillats que les résidus quoique la teneur des monoterpènes diminue progressivement alors que celle des dérivés oxygénés augmente.

Le tableau (17) suivant donne un aperçu global sur la variation des classes de terpènes et produits oxygénés, ce qui nous permet de calculer le taux de déterpénation calculé à partir de la relation (19).

Tableau 17: Composition des fractions obtenues par distillation en film mince

N° de la fraction	1	2	3
température (°C)	35	40	45
% de limonène dans le distillat	97,43	97,53	-
% de limonène dans le résidu	95,51	82,42	25,19
% de terpènes dans le distillat	98,94	98,44	-
% de terpènes dans le résidu	97,16	83,36	25,71
% de composés oxygénés dans le distillat	0,38	0,90	-
% de composés oxygénés dans le résidu	2,891	6,238	8,755
taux de concentration (%)	155	115	40
taux de déterpénation (%)	1,2	14	70

Il est à noter que le taux de concentration, qui désigne l'augmentation relative de la teneur des dérivés oxygénés, diminue au cours des distillations (voir tableau 17). la concentration du décanal est de 9,5 fois pour la première distillation, 5 fois pour la deuxième et 0,6 fois pour la dernière distillation. Le meilleur taux de concentration est donc obtenu à 35°C.

Le taux de déterpénation désigne la diminution des teneurs des monoterpènes avec la distillation de ces composés L'objectif visé étant l'obtention d'une huile concentrée en composés oxygénés, le critère requis pour désigner la qualité de la séparation est donc le taux de concentration.

Au terme de la troisième distillation un enrichissement en produits oxygénés de 1,13 % à 8,75%, c'est à dire de 7,75 fois est observé. De même le pourcentage en terpènes est abaissé à 25,70 % pour un taux de déterpénation total de 73,9 %.

A titre d comparatif, des travaux récents [35] pour la déterpénation par extraction par solvant ont permis d'abaisser le pourcentage de limonène de 96,08% à 79,91%, soit un taux de déterpénation de 17 %; de même l'huile brute a été enrichie en composés oxygénés de 0,87 % à 2,78 %, soit de 3,2 fois.

Notre procédé apparaît alors plus avantageux que pour l'extraction par solvant, ajouté à cela le fait que cette dernière méthode nécessite une distillation afin d'éliminer l'alcool de l'extrait.

L'inconvénient principal du procédé utilisé dans notre étude est celui des pertes. En effet, nous remarquons que le taux de pertes obtenu (qui, rappelons le, représente la quantité totale non récupérée par rapport à la quantité initiale) est élevé : 37 %.

Ceci est dû au fait que la pompe à vide aspire une partie des composés légers évaporés dans l'appareil. Or, ces composés évaporés étant quasiment des terpènes, cela ne nuira pas à la qualité de la déterpénation dont l'objet principal est de récupérer le maximum de composés oxygénés dans le résidu.

Par contre, cet effet est néfaste pour la durée de vie de la pompe à vide ; un système de piégeage des vapeurs plus performant s'avère alors nécessaire. Lors de nos manipulations nous avons pu récupérer en parti ces pertes en utilisant un piège à glace. mais pour les éliminer totalement il faut faire appel à un système plus efficace tel un piège à l'azote liquide.

Conclusion:

Dans cette partie du travail, nous avons apporté des améliorations sur l'appareillage mis en oeuvre dans la partie précédente, et ceci, principalement, en remplaçant la pompe à vide dont la pression atteint 100 mmHg par une autre qui permet d'avoir un vide de 5 mmHg. Le résultat de cette amélioration au niveau de la pression a été positif: un taux de déterpénation de 6,67 % pour la première partie a été augmenté jusqu'à 74 % dans la seconde.

CHAPITRE III : Recherche d'un modèle pour la distillation en couche mince

Introduction :

Le comportement des constituants du mélange soumis à une distillation en couche mince est régi par des phénomènes d'évaporation sélective; en effet, nous avons remarqué dans le chapitre II, que toutes les molécules sont évaporées à *toutes les températures* mais de manière différente. Les performances requises (un meilleur taux de concentration, c'est à dire l'augmentation relative de la teneur des dérivés oxygénés, exprimé par l'équation (21)) ont été obtenues à 35°C.

D'autre part, dans le chapitre II, l'équation de LANGMUIR a été établie pour le limonène pur dans les conditions opératoires de notre distillation avec un facteur correctif α représentant l'effet de résistance du gaz résiduel. De ce fait, s'il s'avère que cette équation s'applique pour tous les constituants de l'huile essentielle, on pourrait alors prédire leurs comportements à n'importe quelle température et ainsi trouver la température optimale de distillation.

III-1) Détermination du coefficient d'efficacité α dans le cas du limonène présent dans un mélange

Les résultats obtenus pour le calcul de α pour la distillation en couche mince du limonène pur révèlent que ce facteur est indépendant des conditions opératoires (la température notamment).

Dans le cas d'un mélange et nous intéressant au limonène présent dans les fractions distillées à différentes températures (D_1 : 35°C, D_2 : 40°C et D_3 : 45°C). Le calcul du taux d'évaporation expérimental selon l'expression (19) permet de calculer le facteur d'efficacité α en utilisant l'équation de LANGMUIR transformée (équation (28)).

Les valeurs de α ainsi obtenues sont résumées dans le tableau (18).

Tableau 18 : Valeurs de α pour le limonène

température (°C)	35	40	45
masse du limonène dans la charge(g)	72,62	27,57	7,86
% limonène dans le résidu	95,51	82,42	25,19
masse du limonène dans le résidu (g)	29,29	8,31	1,28
masse du limonène dans le distillat (g)	43,31	19,26	6,58
taux d'évaporation (%)	59,6	69,8	83,7
p (mm Hg)	3,90	4,85	6,20
$\alpha \cdot 10^4$	0,91	0,88	0,85

La valeur moyenne de α est $0,88 \cdot 10^{-4}$, la valeur calculée pour le limonène pur étant de $0,85 \cdot 10^{-4}$, il semble que l'application de l'équation s'adapte à nos conditions. Ces résultats prouvent par ailleurs que la vitesse d'évaporation d'un composé semble être indépendante de celles des autres constituants.

III-2) Détermination des coefficients d'efficacité α des principaux constituants de l'huile essentielle:

Sur la base des résultats ainsi établis, et de la même manière que pour le limonène, nous calculons les taux d'évaporations et les valeurs des coefficient α pour différents composés. Les données relatives aux tensions de vapeur sont tirées du tableau (4) par extrapolation.

III-2-1) Détermination du coefficient d'efficacité α dans le cas du α -pinène:

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau (19) .

Tableau 19 : Valeurs de α pour le α -pinène

température (°C)	35	40	45
masse du α -pinène dans la charge(g)	0,3850	0,017	-
% α -pinène dans le résidu	0,055	0	-
masse du α -pinène dans le résidu (g)	0,017	0	-
masse du α -pinène dans le distillat (g)	0,3680	0,017	-
taux d'évaporation (%)	0,956	1	-
p (mm Hg)	9,5	10,5	-
$\alpha \cdot 10^4$	0,61	0,58	-

A 40°C, toute la quantité de α -pinène a été évaporée; donc le taux de déterpénation est égal à 1.

A 45°C, la totalité du composé étant consommée, les calculs ne peuvent pas être effectués.

III-2-2) Détermination du coefficient d'efficacité α dans le cas du β -pinène:

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau (20) .

Tableau 20 : Valeurs de α pour le β -pinène

température (°C)	35	40	45
masse du β - pinène dans la charge(g)	1,4404	0,3917	0,073
% β -pinène dans le résidu	1,3570	0,8600	0
masse du β -pinène dans le résidu (g)	0,4162	0,0863	0,073
masse du β -pinène dans le distillat (g)	1,0242	0,3054	0,0730
taux d'évaporation (%)	0,71	0,78	1
p (mm Hg)	7,5	8,8	11,1
$\alpha \cdot 10^4$	0,57	0,54	0,56

III -2-3) Détermination du coefficient d'efficacité α dans le cas du myrcène:

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau (21) .

Tableau 21 : Valeurs de α pour le myrcène

température (°C)	35	40	45
masse du myrcène dans la charge(g)	0,3873	0,056	0,031
% myrcène dans le résidu	0,196	0,038	0
masse du myrcène dans le résidu (g)	0,0601	0,0038	0
masse du myrcène dans le distillat (g)	0,3272	0,05	0,031
taux d'évaporation (%)	0,84	0,94	1
p (mm Hg)	3,78	5	6,5
$\alpha \cdot 10^4$	1,13	1,14	1,10

III-2-4) Détermination du facteur d'efficacité pour le linalol:

Pour le linalol, les tensions de vapeur sont tirées du tableau (4). Cependant, les valeurs de ce tableau donnent des tensions de vapeur pour les températures supérieures à 60°C. L'équation suivante [36] est satisfaisante pour extrapoler les données expérimentales pour les températures employées.

$$\ln P^{\text{sat}} = A + B/T + C \ln T \quad (31)$$

où:

P^{sat} : pression de vapeur (mm Hg) à la température absolue T (K).

A,B,C: constantes que nous pouvons déterminer à partir du donnée du tableau (4). On trouve:

$$A= 128,2$$

$$B = -12774;$$

$$C = -15,33$$

les valeurs des pressions de vapeur ainsi que les données des analyses nous permettent de calculer le facteur d'efficacité pour la fraction oxygénée en fonction de la température. Les résultats sont résumés dans le tableau (22)

Tableau 22 : Valeurs de α pour le linalool .

température (°C)	35	40	45
masse du linalol dans la charge(g)	0,5933	0,5193	-
% linalol dans le résidu	0,197	0,403	-
masse du linalol dans le résidu (g)	0,074	0,10	-
masse du linalol dans le distillat (g)	0,5193	0,4193	-
taux d'évaporation (%)	0,12	0,19	-
p (mm Hg)	0,32	0,48	-
$\alpha \cdot 10^4$	2,13	2,3	-

Le linalol n'apparaît plus dans la fraction résiduelle R_3 .

Les résultats établis pour les composés cités sont résumés dans le tableau (23).

Tableau 23: Valeurs du coefficient α pour les principaux constituants
l'huile essentielle.

composé	α -pinène	β -pinène	myrcène	linalool
α à 35°C ($\cdot 10^4$)	0,61	0,57	1,13	2,13
α à 40°C ($\cdot 10^4$)	0,58	0,54	1,14	2,3
α à 45°C ($\cdot 10^4$)	-	0,56	1,1	-
α moyen ($\cdot 10^4$)	0,59	0,55	1,12	2,2

IV-4) Interprétation des résultats:

Dans le domaine de température utilisé, nous constatons que les valeurs des coefficients α sont constants pour chaque composé. Autrement dit, l'équation de LANGMUIR illustre bien le phénomène de la distillation dans nos conditions et pour les constituants principaux de l'huile essentielle.

III-4) Etablissement d'une corrélation entre le facteur d'efficacité α et les propriétés de composés

Du tableau (23) précédent, il apparaît que le facteur d'efficacité ne dépend pas des conditions opératoires mais de la nature intrinsèque d'un composé. Nous nous proposons alors d'établir une corrélation entre les propriétés des molécules et leurs facteurs d'efficacité respectifs. Les paramètres de base choisis pour mettre en évidence cette corrélation sont : la masse molaire (M), la densité (d), la température d'ébullition (t_b) et le volume molaire

$$V_m = (M/d).$$

En outre, la vitesse de l'évaporation, ayant pour objectif de mettre en évidence l'effet moléculaire et non massique du phénomène de l'évaporation, est exprimée en moles / cm²/

seconde, pour cela il suffit de diviser les deux membres de l'équation (8) par la masse molaire ; on obtient l'équation suivante:

$$(w/M) = 0,0583 \cdot p \cdot (\alpha/M) \cdot \sqrt{M/T} \quad (32)$$

le terme (α / M) représente un facteur d'efficacité rapporté à l'unité de mole.

Dans le tableau (24), sont données les propriétés des différents composés .

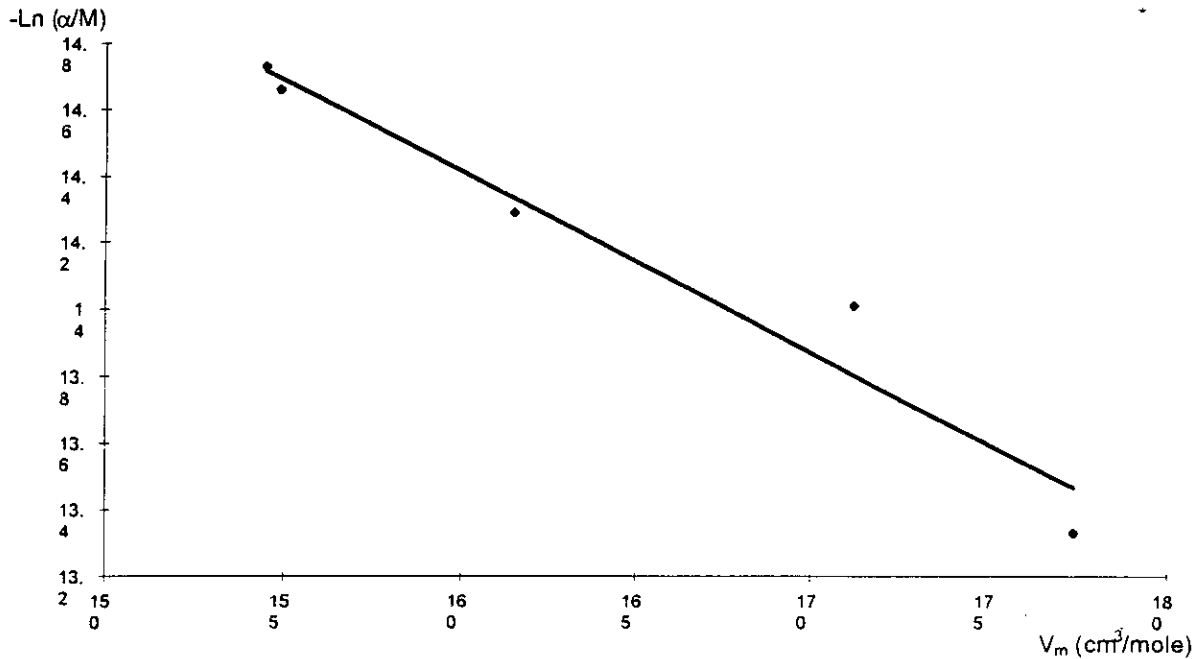
Tableau (24): Propriétés physiques et facteurs d'efficacité des différents constituants

composé	α -pinène	β -pinène	myrcène	limonène	linalol
t_b (C)	155	158,3	166	177	198
M (g / mole)	136	136	136	136	154
d_{20}^{20} (g / cm ³)	0,878	0,88	0,794	0,842	0,868
$\alpha / M (\cdot 10^6)$	0,43	0,40	0,82	0,62	1,62
V_m (cm ³ / mole)	154,9	154,5	171,2	161,52	177,4

les monoterpènes ont une même masse molaire (136 g / mole) , mais leurs facteurs d'efficacité rapportés à leurs masses molaires respectives (α / M) diffèrent de manière importante (de $0,43 \cdot 10^{-6}$ à $0,62 \cdot 10^{-6}$, voir tableau 24 précédent). Donc la masse molaire ne peut expliquer la différence des facteurs d'efficacité. La même remarque s'applique pour la température d'ébullition et la densité.

Par contre le volume molaire varie dans le même sens avec le facteur d'efficacité. En effet, la courbe : $\ln (\alpha / M)$ en fonction de V_m représentée dans la figure (5) est une droite. La détermination de la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les différentes constantes.

Figure 4 Variation de la volatilité relative α en fonction du Volume molaire



Les constantes déterminées par cette figure sont:

- pente: -0,0547

- ordonnée à l'origine: 23,174

La forme finale de l'équation s'écrit alors:

$$\alpha / M = 8,62 \cdot 10^{-11} \cdot e^{0,055 \cdot V_m} \quad (33)$$

La relation entre le facteur d'efficacité et le volume molaire peut être interprétée comme suit:

Le coefficient α représente la résistance à l'évaporation des molécules due à la présence de l'air résiduel. Cette résistance est d'autant plus importante que la pression est importante.

Par ailleurs, pour deux molécules différentes dans les mêmes conditions de température et de pression, la résistance à l'évaporation, cause directe des chocs entre les molécules, est plus importante pour la molécule qui a la plus grande section efficace, c'est à dire le plus grand volume.

L'équation (31) précédente montre que cette variation est importante. Rappelons que dans les conditions moléculaires (pression inférieure à 10^{-2} mmHg, cette variation est très faible de 0,5 à 1 généralement [24].

III-5) Modélisation de la distillation du mélange limonène- linalool- Recherche des conditions optimales de la distillation:

Les résultats de l'étude précédente peuvent être mis à profit pour modéliser notre distillation. En effet, l'équation (8) qui régit la distillation permet de prévoir les conditions optimales en tenant compte d'un facteur caractéristique du degré de séparation caractérisé par la volatilité relative (r) définie par l'équation (9) précédemment introduite.

Nous considérons dans ce qui suit deux composés clés représentatifs pour chaque classe de composés nous intéressant: le limonène pour les composés terpéniques, et le linalool pour les composés oxygénés.

A représente dans l'équation (9) le composé le plus volatil , le limonène dans le cas notre distillation. B représente le linalool.

D'autre part, nous avons par définition le taux d'évaporation pour le composé i ($i = A$ ou B):

$$\rho_i = \frac{\text{masse de } i \text{ dans le distillat}}{\text{masse de } i \text{ dans la charge}} = \frac{y_i \cdot m_D}{x_i \cdot m_C} \Rightarrow y_i = (m_C / m_D) \cdot x_i \cdot \rho_i \quad (34)$$

m_D : masse totale du distillat,

m_C : masse totale de la charge.

Ainsi pour le composé A :

$$y_A = (m_C / m_D) \cdot x_A \cdot \rho_A \quad (35)$$

De même pour le composé B:

$$1 - y_A = (m_C / m_D) (1 - x_A) \cdot \rho_B \quad (36)$$

En comparant les deux équations précédentes, on déduit l'expression de r telle que:

$$r = \frac{y_A / (1 - y_A)}{x_A / (1 - x_A)} = \frac{\rho_A}{\rho_B} \quad (37)$$

En utilisant les expressions de ρ_A et ρ_B ,

$$\rho_i = 0,0583 \cdot \alpha_i \cdot p \cdot (A/D) \cdot \sqrt{M_i} / \sqrt{T}$$

.. nous obtenons finalement:

$$r = \frac{\alpha_A \cdot p_A \cdot \sqrt{M_A}}{\alpha_B \cdot p_B \cdot \sqrt{M_B}} \quad (38)$$

$$\alpha_A = 0,86 \cdot 10^{-4}, M_A = 136 \text{ g/mole}$$

$$\alpha_B = 2,5 \cdot 10^{-4}, M_B = 154 \text{ g/mole, d'où:}$$

$$r = 0,32 \cdot \frac{p_A}{p_B} \quad (39)$$

Les tensions de vapeur p_A et p_B ne sont fonction que de la température; pour obtenir la volatilité relative optimale, nous déterminons les pressions pour chaque température selon la méthode suivante.

Pour le linalool la variation de la tension de vapeur en fonction de la température est donnée par l'équation (31).

Pour le limonène, l'équation suivante peut être appliquée dans l'intervalle de température considéré [25].

$$\ln P_A = A - B / T \quad , \quad 35^\circ\text{C} < t < 45^\circ\text{C} \quad (40)$$

En utilisant les valeurs du tableau (4), nous obtenons les constantes A et B telles que:

$$A = 18,514$$

$$B = 5297,87$$

T en K.

Dans le tableau suivant, nous avons calculé la volatilité relative (r) en fonction de la température, et ceci entre 35°C et 45°C.

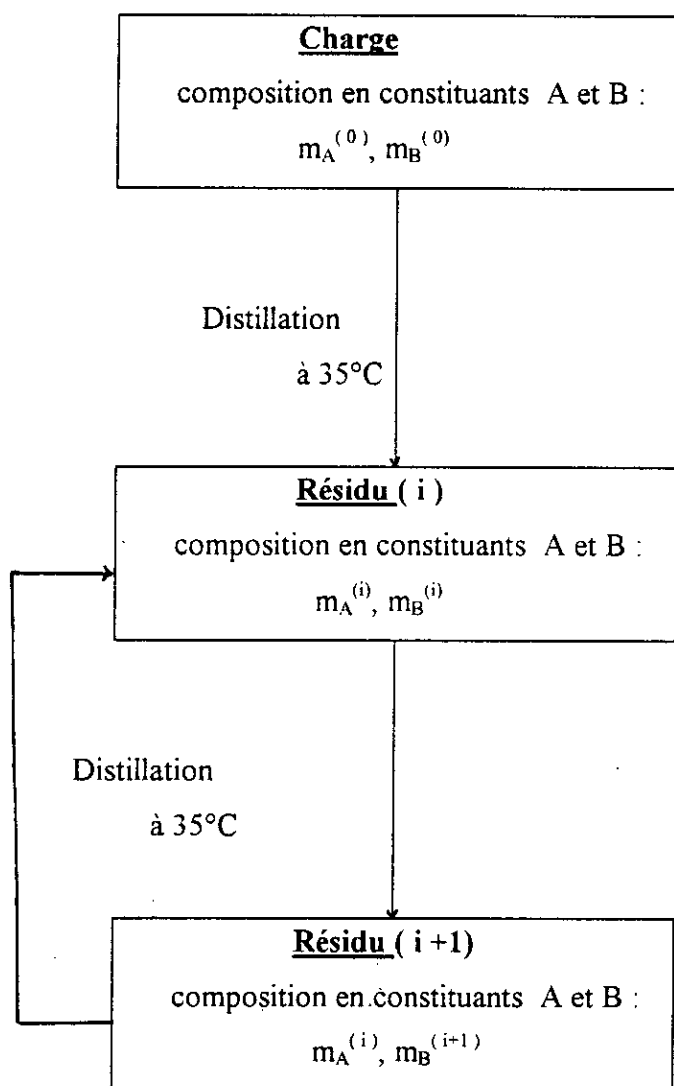
Tableau 25: Variation de la volatilité relative en fonction de la température

t (°C)	35	37	40	43	45
p _A (mmHg)	3,70	4,15	4,85	5,75	6,32
p _B (mmHg)	0,32	0,36	0,48	0,61	0,72
r = 0,32 (p _A / p _B)	3,70	3,50	3,26	3,01	2,82

Nous constatons que la volatilité relative diminue quand la température augmente. Donc la température optimale pour la distillation du mélange est 35°C; il est alors préconisé d'effectuer la distillation à cette température et de refaire l'opération jusqu'à l'obtention du degré de séparation désiré.

En outre, il n'est pas nécessaire de distiller à plus de 35°C, car la capacité de séparation serait amoindrie pour un apport énergétique plus important.

Afin de déterminer le nombre d'opérations nécessaires pour obtenir un degré de déterpénération suffisant, la méthode schématisée par l'algorithme suivant est utilisée.



La notation (i) indique l'étape n° i ; (0) étant relative à la charge.

Par définition, le taux d'évaporation (équation 19) ρ_i s'écrit :

$$\rho_i = \frac{m_i (\text{charge}) - m_i (\text{résidu})}{m_i (\text{charge})}$$

ou:

$$m_i(\text{résidu}) = (1 - \rho_i) \cdot m_i(\text{charge}) \quad (41)$$

Et en utilisant les notations précédentes, on peut écrire:

$$\begin{aligned} m_A^{(1)} &= (1 - \rho_A) \cdot m_A^{(0)} \\ m_A^{(2)} &= (1 - \rho_A) \cdot m_A^{(1)} = (1 - \rho_A)^2 \cdot m_A^{(0)} \\ &\vdots \\ m_A^{(n)} &= \rho_A \cdot (1 - \rho_A)^n \cdot m_A^{(0)} \end{aligned} \quad (42)$$

De même pour le constituant B:

$$m_B^{(n)} = \rho_B \cdot (1 - \rho_B)^n \cdot m_B^{(0)} \quad (43)$$

La composition de la fraction résidu après la n^{ième} distillation s'exprime par:

$$x_A = \frac{m_A^{(n)}}{m_A^{(n)} + m_B^{(n)}} \quad (44)$$

A 35°C, $\rho_A = 0,59$ et $\rho_B = 0,12$.

$$m_A^{(0)} = 72,625 \text{ g}$$

$$m_B^{(0)} = 1,00 \text{ g}$$

Sur la base de ces données, les compositions des fractions obtenues successivement sont calculées. Comme l'huile essentielle est composée de 98,51% du mélange (limonène + linalol), nous pourrions l'assimiler à un mélange binaire constitué par ces deux composés. Les résultats sont résumés dans le tableau (26).

Tableau (26) : Variation de la composition du résidu en fonction du nombre de distillations

N° de la distillation	0(charge)	1	2	3	4	5	6
masse de A (g)	72,625	29,776	12,208	5,05	2,052	0,84	0,34
masse de B (g)	1	0,88	0,774	0,6815	0,56	0,53	0,46
masse de A +masse de B (g)	73,625	30,66	12,98	5,68	2,612	1,37	0,80
x_A	0,98	0,97	0,94	0,88	0,79	0,61	0,425
x_B	0,011	0,029	0,06	0,12	0,21	0,39	0,575

D'après ce tableau, à la sixième distillation la proportion en composés oxygénés s'élève à 57,5%. La quantité relative initiale étant de 1,13%, le taux de concentration est de 43 fois. Cependant, la masse totale recueillie a considérablement diminué de 73,625 à 0,8g;

Plus généralement, lorsque le nombre de distillations augmente, la teneur en produits oxygénés augmente, avec cependant plus de diminution de quantité totale récupérée. A titre d'exemple à la distillation n°3, La teneur relative en produits oxygénés est de 12% (soit une concentration de 9 fois. Lors de la distillation avec variation de température (Chapitre III), le pourcentage final des mêmes composés est de 8,75% c'est à dire une concentration égale à 5,7 fois.

Par ailleurs, le rendement obtenu lors de la distillation avec augmentation de température, est de 6,67% alors que la présente étude prévoit une valeur de 7,8% calculé pour la distillation n°3.

Il en ressort que la distillation repérée à 35°C est plus bénéfique que celle avec augmentation de température (une concentration 1,5 fois plus importante et un rendement supérieur). Ajouté à cela le fait que les pertes sont plus importantes quand la température augmente.

L'utilisation de la distillation par la couche mince implique un compromis du fait que le degré de concentration varie inversement avec la quantité récupérable. Le choix est donc guidé

par des considérations économiques. En outre il est possible de recueillir le maximum de produit distillé avec un degré de pureté élevé; ceci pouvant être réalisé par l'utilisation d'un piège à vapeur très performant. D'un autre côté, le distillat devrait être redistillé de telle manière à récupérer le composé désiré qui est évaporé.

III-6) Généralisation du modèle pour un mélange multicomposants:

La méthode précédente peut être généralisée dans le cas de la distillation d'un mélange complexe (par exemple une huile essentielle). En effet, soit un mélange constitué des composés A, B, C, D ...telles que les volatilités sont décroissantes.

La connaissance des tensions de vapeurs aux différentes températures, ainsi que les facteurs d'efficacité respectifs des composés permet de calculer la volatilité relative à chaque température; la température optimale sera déduite comme il est décrit dans le paragraphe précédent dans le cas du mélange limonène - linalol. La distillation du mélange est répétée à cette température autant de fois que possible jusqu'à l'élimination totale du composé le plus volatil A.

Le mélange est alors constitué quasiment des composés C, D...une nouvelle température optimale est alors déterminée, et ainsi de suite.

CHAPITRE IV: DETERPENATION DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR. DISTILLATION FRACTIONNEE

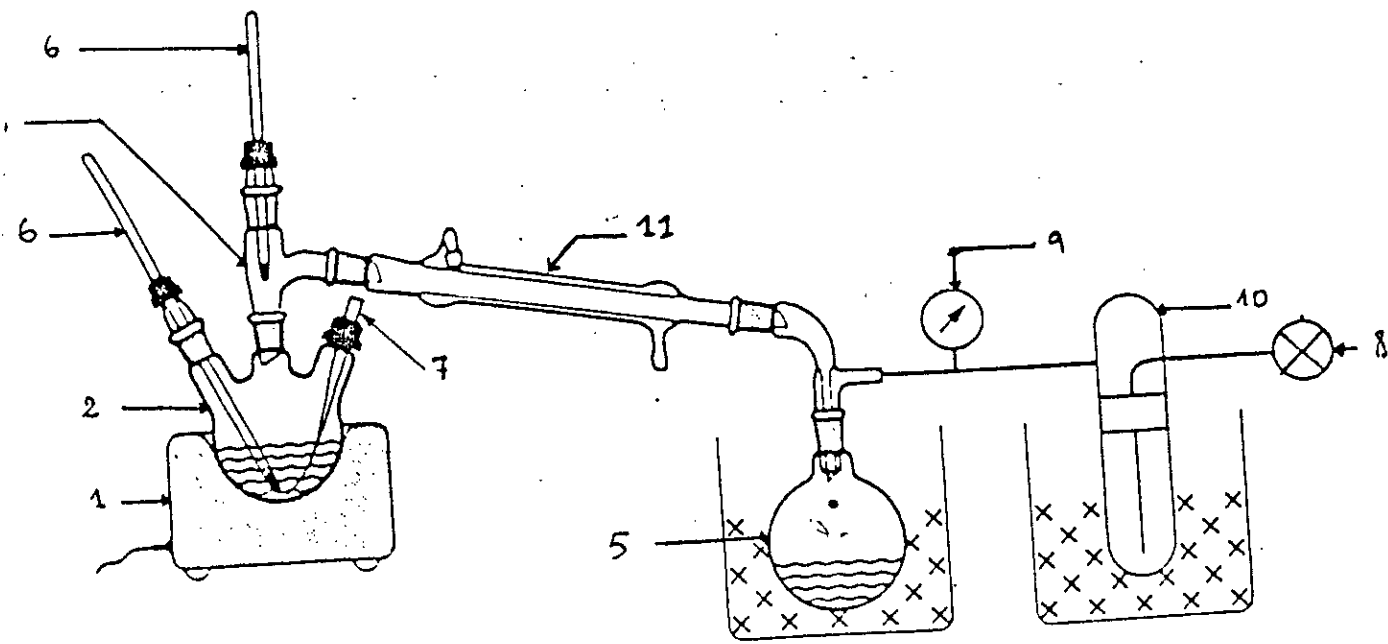
Introduction:

Dans cette partie nous nous proposons d'effectuer des essais de déterpénation en utilisant la technique classique de distillation. L'objet de cette étude étant de comparer les résultats obtenus avec cette méthode avec ceux obtenus par distillation en couche mince. En effet la distillation fractionnée est actuellement la technique de déterpénation la plus utilisée industriellement.

IV-1) Description de l'appareillage:

L'appareillage utilisé est composé de:

- 1- un chauffe ballon muni d'un système de régulation de température.
- 2- un bouilleur à 3 cols pour la charge à distiller,
- 3- une colonne de type vigreux adiabatique munie d'un réfrigérant et dont la tête de la colonne est en col de cygne.
- 4- un séparateur rotatif de fraction (appelé parfois pis de vache).
- 5- 4 ballons récepteurs.
- 6- 2 thermomètres: un en tête de colonne permettant de mesurer les températures des vapeurs condensées et un autre au fond du bouilleur.
- 7- un tube capillaire pour approvisionner la charge en air ce qui assurera une ébullition régulière.
- 8- une pompe à vide primaire qui permet de travailler sous un vide de 5 mmHg.
- 9- un manomètre.
- 10- un piège à vapeur plongeant dans un bain de glace.
- 11- un réfrigérant.



Colonne VIGREUX

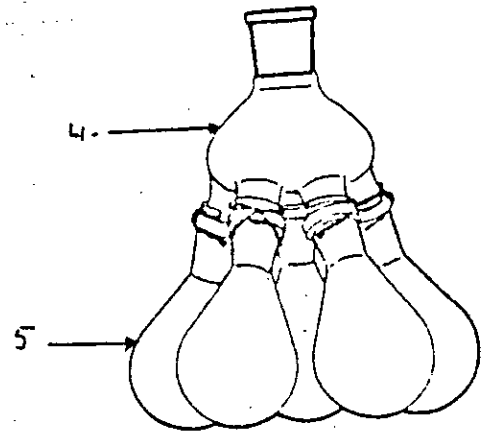
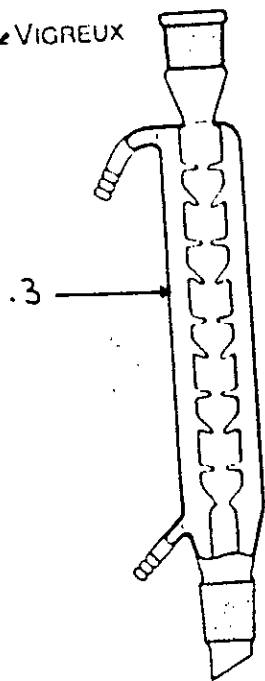


Figure 4 : Schéma de l'appareillage de la distillation fractionnée.

IV-2) Mode opératoire:

La pompe à vide est mise en marche et lorsque la pression devient constante, l'eau de refroidissement est mis en circulation dans le réfrigérant (11); on met en marche le système de chauffage à raison de 2 °C / minute. (on veillera à ce que le débit d'air entrant par le capillaire soit très faible de façon à ne pas entraver le vide).

La masse de l'huile essentielle est chauffée dans le bouilleur (2) et on note l'augmentation de la température en tête de colonne; quand cette température devient constante il y a condensation de la vapeur et on récupère ce distillat dans un ballon récepteur. Puis la température commence à augmenter jusqu'à un deuxième seuil où on récupère le second distillat et ainsi de suite jusqu'à épuisement total de l'huile brute.

Le thermomètre au fond du bouilleur sert à veiller à ce qu'on ne dépasse pas la température de dégradation de notre huile essentielle; cette température est aussi utile quand on veut refaire la distillation car elle donne un repère pour le début et la fin de l'opération.

Les limites du matériel utilisé nous permettant d'obtenir 4 fractions uniquement, il s'est avéré nécessaire de poursuivre la collecte dans la même fraction même avec variation de quelques degrés de température.

Les conditions opératoires ainsi que les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau (27).

Tableau 27: Résultats de la distillation fractionnée (expérience 1)

N° fraction	nature	température du bouilleur (°C)	température de la vapeur (°C)	masse (g)	aspect	pertes (%)	rendement (%)
1	distillat	35 - 44	21,5 - 23	1,2911	incolore	41,72	20,94
2	distillat	46 - 52	24 - 25	6,9468	incolore		
3	distillat	53 - 62	25,5 - 26	1,3423	incolore		
-	résidu	-	-	5,3739	orange		

L'huile brute a une masse de 25,6605 g.

La température de l'eau de refroidissement lors de cette expérience est de 16°C; les pertes constatées étant importantes, nous avons apporté une modification à l'installation en travaillant avec une eau de refroidissement à 2°C. Les résultats de cette seconde expérience sont résumés dans le tableau (28).

Tableau 28: Résultats de la distillation fractionnée (expérience 2)

N° fraction	nature	température du bouilleur (°C)	température de la vapeur (°C)	masse (g)	aspect	pertes (%)	rendement (%)
1	distillat	36 - 38	23,23,5	9,8601	incolore	28,43	12,91
2	distillat	38 - 39,5	24 - 24,5	4,1092	incolore		
3	distillat	40 - 42,5	26 - 28	5,7441	incolore		
-	résidu	-	-	4,3382	orange		

L'huile initiale brute a une masse de 33,6064 g.

IV - 3) Interprétation des résultats:

L'abaissement de la température de refroidissement de 16°C à 2°C a permis de minimiser les pertes qui sont abaissées de 41,72% à 28,43%. En effet, les températures d'ébullition de certains terpènes étant relativement basses à 5. mmHg, la condensation est insuffisante ce qui entraîne ces vapeurs vers la pompe.

Les différentes fractions recueillies sont pesées et analysées par CPG et par CG / SM réunis dans l'annexe III (chromatogrammes n° 15 à 24); les résultats correspondants ainsi que les taux de déterpénation calculés sont illustrés dans les tableaux (29) et (30). Le taux de déterpénation est rapporté à la fraction résiduelle.

Tableau 29: Composition des fractions issues de la distillation fractionnée (expérience I)

Nom du constituant	% dans distillat 1	% de variation	% dans distillat 2	% de variation	% dans distillat 3	% de variation	% dans résidu	% de variation
monoterpènes:								
α pinène	0,366	-27,7	0,305	-39,7	0,237	-53,2	0,014	-97,25
myrcène	0,428	-15,9	0,378	-25,7	0,322	-36,74	0,079	-84,5
β pinène	2,044	7,98	0,965	-49,02	1,904	0,5	0,893	-52,8
d limonène	96,381	0,9	97,736	2,4	96,491	1,1	91,05	-4,13
γ terppinène	0,03	0	0,028	-6,7	0,034	13,3	0,051	70
terpinolène	0,048	-190	0,051	-27,14	0,058	190	0,011	-30
Composés oxygénés								
octanal	0,139	-49,6					0,108	54,3
linalol	0,098	-44,9	0,12	-32,6	0,008	-95,5	0,724	317
citral	0,016	6,7	0,006	-60	0,01	-33,33	0,18	1100
α terpinéol							0,288	1594
decanal	0,037	8,8			0,03	-11,76	0,986	2800
carveol							0,111	-192
carvone	0,002	-13,6					0,296	98,65
geranial	0,003	-76,9					0,090	592
2,4 decadienal (E,E)							0,074	289
tetradécanal							0,16	967
2,4,9,11 dodécatrenal-								
2,6,10 trimethyl							0,041	-215

Le tableau précédent donne une indication du comportement des constituants lors de leur distillation. En effet, plus la fraction recueillie est lourde et plus le nombre et la teneur des terpènes diminue. Par contre le comportement des produits oxygénés est inverse étant donné que les points d'ébullition de ces composés sont plus élevés que ceux des terpènes. Certains constituants, comme le citral, le terpinéol et le décanal, ont vu leurs concentrations augmenter d'une façon importante (par exemple pour le décanal est concentré 28 fois).

cependant, même si les dérivés oxygénés sont ainsi concentrés, leur effet global reste faible car les terpènes sont en quantité beaucoup plus importante.

Tableau 30: Composition des fractions issues de la distillation fractionnée (expérience 2)

Nom du constituant	% dans distillat 1	% de variation	% dans distillat 2	% de variation	% dans distillat 3	% de variation	% dans résidu	% de variation
monoterpènes:								
α pinène	0,169	-66,6						
myrcène	0,204	-59,9						
β pinène	1,641	-13,3	0,943	-50,2	0,603	-68,14	0,663	-64,98
d limonène	96,559	1,17	90,717	-4,9	85,267	-10,66	76,854	-19,47
γ terppinène	0,039	30						
terpinolène	0,078	290						
Composés oxygénés								
octanal	0,07	0					0,115	0,64
linalol	0,176	-1,1	0,149	-16,3	0,699	293	1,155	549
citral							0,309	1960
α terpinéol			0,173	917	0,384	2159	0,449	2541
decanal					2,147	1242	2,488	14435
carveol							0,199	44
carvone							0,328	122
geranial	0,011	-92,6			0,254	1418	0,167	104
2,4 decadienal (E,E)							0,212	1016
tetradécanal							0,54	3500
2,4,9,11 dodécatrenal-								
2,6,10 trimethyl	0,065	400						

Les mêmes tendances de variations pour les monoterpènes et les composés oxygénés sont observées. Seules leurs ampleurs changent. Par exemple la concentration du décanal est de 144 fois alors que précédemment, elle n'était que de 28 fois.

De plus les produits sont distillés de la même manière. En effet les composés apparaissent à des fractions identiques avec toutefois des variations de quantité due à l'effet de la diminution de la température du réfrigérant.

Le cas du limonène est représentatif: lors de la première distillation, la teneur de ce composé a diminué de 4,13% alors que lors de la seconde de 19,6%. Pour expliquer cette grande différence, rappelons que la distillation fractionnée est basée sur un équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase gazeuse. La diminution de la température de réfrigération a pour conséquence de condenser plus de vapeur ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre thermodynamique; Pour vaincre ce déplacement, la phase liquide est évaporée davantage (principe de le Chatelier).

Dans les tableaux (31) et (32) sont données les compositions globales des différentes fractions pour les deux distillations.

Tableau 31: Composition des fractions obtenues par distillation fractionnée (expérience 1)

nature de la fraction	huile brute	D1	D2	D3	résidu
% de limonène	95,44	96,38	96,74	96,49	91,05
% de terpènes	98,40	99,30	98,46	99,05	92,00
% des composés oxygénés	0,47	0,29	0,13	0,05	2,85
taux de déterpénation (%)	-	-	-	-	6,5

Tableau 32: Composition des fractions obtenues par distillation fractionnée (expérience 2)

nature de la fraction	huile brute	D1	D2	D3	résidu
% de limonène	95,44	96,56	90,72	85,27	76,85
% de terpènes	98,40	98,69	91,66	85,98	77,52
% des composés oxygénés	0,47	0,32	0,32	3,48	5,96
taux de déterpénation (%)	-	-	-	-	21,2

Nous constatons que l'abaissement du pourcentage de terpènes est plus important pour la deuxième expérience (de 98,4% à 77,52%) en comparaison avec la première (de 98,4% à 92%). Ceci peut s'expliquer par le fait que la diminution de la température du condenseur a entraîné un déplacement de l'équilibre thermodynamique en faveur d'une meilleure séparation du mélange.

L'inconvénient principal de la distillation fractionnée est que la séparation demeure incomplète particulièrement pour les composés oxygénés objets de notre intérêt.

Ainsi les composés oxygénés à basse température d'ébullition sont entraînés dans les fractions distillées, tandis que les composés oxygénés à haute température d'ébullition restent dans le résidu.

Il est souvent alors conseillé de procéder à une série de fractionnements successifs afin d'améliorer la séparation mais cela implique un contact répété avec la chauffe et entraîne donc un risque de dégradation supplémentaire.

V) Comparaison des compositions des huiles essentielles distillées et commercialisées:

les compositions ainsi que les principales propriétés physiques de l'huile essentielle brute, des huiles essentielles déterpénées par les différents procédés proposés ainsi que les huiles essentielles déterpénées commercialisées par l'ENAJUC sont résumées dans le tableau (33).

Tableau 33: Comparaison des huiles essentielles distillées et commercialisées

	Huile brute	H.D1	H.D2	huile commercialisée
% monoterpènes	98,40	77,85	25,71	96,75
% composés oxygénés	0,47	5,96	9,16	0,24
taux de déterpénation (%)	-	21,2	73,9	non disponible
rendement (%)	-	12,91	6,67	non disponible
d_{20}^{20}	0,8455	0,8733	0,8810	0,8479
n_D^{20}	1,4748	1,4900	1,4900	1,4726

H.D1: huile déterpénée par distillation fractionnée.

H.D2: huile déterpénée par la méthode de la couche mince.

L'échantillon déterpéné par la méthode de la couche mince s'avère être le plus intéressant étant donné la diminution importante en composés monoterpéniques (de 98,4% à 25,71% pour les monoterpènes et de 95,44% à 9,16% pour le limonène). ce même échantillon présente aussi des caractéristiques physico-chimiques qui restent dans les limites des normes.

CONCLUSION GENERALE:

Actuellement, la déterpénation des huiles essentielles d'orange a acquis une importance industrielle à la mesure de l'accroissement de la production des huiles essentielles et de leurs applications de plus en plus variées sur le marché.

Les deux méthodes courantes à savoir la distillation et l'extraction par solvants présentent des inconvénients intrinsèques donc inévitables. En effet, le coût élevé des solvants ainsi que leur toxicité rendent leur utilisation et leur régénération indispensable et qui plus est coûteuse. La distillation, même sous vide, exige des apports énergétiques importants, les rendements obtenus étant généralement faibles.

Ainsi les producteurs et les utilisateurs des huiles essentielles se sont tournés vers d'autres voies de déterpénation, ce qui a fait l'objet de différents travaux à travers le monde.

Dans cette optique, notre a porté sur la prospection des possibilités de la couche mince dans ce domaine. Des essais de déterpénation ont été effectués ainsi qu'une recherche d'équation régissant l'opération. Les résultats obtenus semblent intéressants à plus d'un titre.

En effet, avec un vide moyen (5 mmHg) et avec des températures faibles (inférieures à 45 °C), un enrichissement de 1,13 % à 9,16 % en composés oxygénés et une diminution de 94,80 % à 25,70 % de terpènes, soit un taux de déterpénation de 76,9 % sont observés. La technique classique n'ayant pas abouti qu'à un taux de déterpénation de 21,2 %.

Par ailleurs, l'équation de LANGMUIR relative à la distillation moléculaire s'avère applicable dans nos conditions et a permis la détermination de coefficients d'efficacité caractérisant chaque composé.

Ainsi le choix des paramètres opératoires et leur calcul selon valeur de la volatilité relative a permis de cerner les conditions optimales de la distillation. Cependant, ces calculs doivent être confirmés par des essais expérimentaux.

Enfin, rappelons que notre étude a été effectuée à l'échelle laboratoire; et même si les résultats semblent intéressants, il ne peut être porté de jugement en faveur ou contre le choix industriel de cette méthode que par l'extension de l'étude à l'échelle pilote. Une étude hydrodynamique s'avère alors nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.A. ROGERS Jr. Essential oils. Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHAMER. Wiley- Interscience. 1981
- [2] T. BERNARD. Extraction des huiles essentielles. Information chimie, n° 298, octobre 1988.
- [3] N. AMIOUD. Extraction de l'huile essentielle de mandarine. INIA, 1994 / 1995
- [4] M.G. GARNEO. Problèmes rencontrés au cours de l'étude de la composition chimique des huiles essentielles. Parfums, cosmétiques et arômes n° 14, mars/ avril 1977.
- [5] E. GILDERMEISTER, F. HOFFMAN. Les huiles essentielles. tome 1. Schimel et Cie 1919.
- [6] R. LECOQ. Manuel d'analyses alimentaires, tome 1. Ed. Doin. 1965.
- [7] J.L. GUIGNARD. Abrégé de biochimie végétale. Masson. 1967.
- [8] H. MOYSE. Matière médicinale, tome 1. Masson 1967.
- [9] J.F. KEFFORD. The chemical constituents of citrus fruits, 1970.
- [10] H. MOYSE. Matière médicinale, tome 2. Masson, 1967.
- [11] H. REBOUR. Les agrumes. Manuel de culture des citrus pour bassin méditerranéen. Ed. J.B. Baillere et fils, 1966.
- [12] ALLINGER, CAVA, JHONSON. Chimie organique, tome 3. Applications. Mc Graw-Hill, 1983.
- [13] R. HUET. Qualité et utilisations des divers extraits d'agrumes. Ed. Lavoisier, 1982.
- [14] W.A. POUCHER. Parfums, cosmétiques et savons. tome 1. Ed. Dunod, 1951.
- [15] L. BEZANGER, M. TORCK. Plantes médicinales des régions tempérées. Ed. Maloine, 1980.
- [16] H. TATU. Industrie moderne des parfums. Ed. Billere et fils, 1932.
- [17] E. GUNTHER. The essential oils. Vol. III. Ed. R.E. Krieger, 1975.
- [18] A. Di GIACOMO. Huiles essentielles d'agrumes et fraudes. Les méthodes de détection. Labo-Pharma-Problèmes et techniques n°277, juin 1978.
- [19] A. DENOEL. Matière médicinale végétale. Ed. Masson, 1958.
- [20] Les agrumes au Maroc. INRA Rabat (1968).
- [21] E. GUNTHER. The essential oils. Vol. I. Ed. R.E. Krieger, 1975.

- [22] P. CARRE. Précis de technologie et de chimie industrielle tome 3. Ed. Baillere et fils, 1933.
- [23] M. CHAVANNE. Chimie organique expérimentale. Ed. Modulo, 1986.
- [24] E.S.PERRY, A.WISSBERGER. Distillation. Ed. Interscience, 1965.
- [25] E.S PERRY, CHILTON. Chemical engeneering handbook. Mc Graw Hill, 1973.
- [26] A. BOURON, L.A. BOURON. Calcul et disposition des appareils de distillation. Ed. Librairie Polytechnique, 1959.
- [27] BERG. Physical methods of separation. Ed Academic Press, 1967.
- [28] C.S.ROBINSON, E.R. GILLILAND. Elements of fractionnal distillation. Ed. Mc Graw Hill 1950.
- [29] R. LEANERTS. Technique industrielle de la couche mince. Techniques de l'ingénieur J2361.
- [30] R.E.TREYBAL. Mass transfer operations. McGraw Hill 1980.
- [31] J. TRANCHANT. Ma nuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. Ed. Masson, 1982.
- [32] Van Den .H. Dool and P.D.J Fratz Chromatogr 11, 463, 1963.
- [33] W. JENNINGS. Gas chromatography with glass capillary columns. Academic Press 1980.
- [34] Norme Afnor. Huiles essentielles, 1982.
- [35] J. OWUSU-YAW. Alcool deterpenation of orange oil, 1986.
- [36] PRAUTSNITZ, REID, SHERWOOD. Physical properties of gases and liquids. Mc Graw Hill, 1979.
- [37] N. ADLI. Contribution à l'étude de la déterpénation des huiles essentielles d'orange douce par évaporateur à film agité. projet de fin d'études, Dpt Génie Chimique, ENP, 1994.
- [38] N. BOULEKBACHE. Déterpénation de l'huile essentielle d'orange douce par distillation fractionnée et par évaporateur à film tombant agité. projet de fin d'études, Dpt Génie Chimique, ENP, 1995.

ANNEXES

ANNEXE I : Spectre de masse de l'huile essentielle brute

Chromatogrammes des étalons

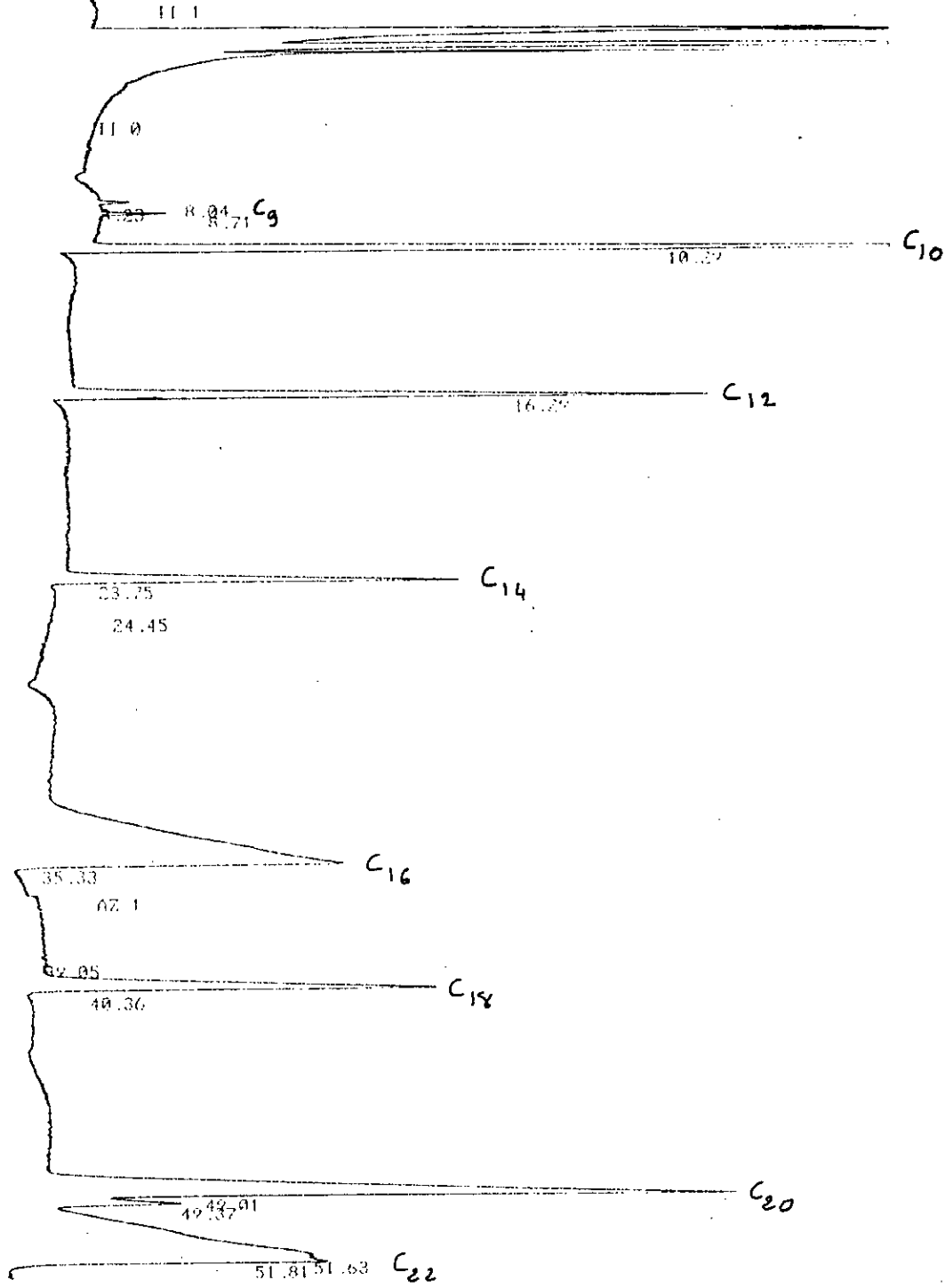
Spectres de masses des étalons

ANNEXE II : Chromatogrammes des distillats et résidus issus de la distillation en couche mince.

ANNEXE III : Chromatogrammes des distillats et résidus issus de la distillation fractionnée. expérience 1.

ANNEXE IV : Chromatogrammes des distillats et résidus issus de la distillation fractionnée. expérience 2.

ANNEXE I

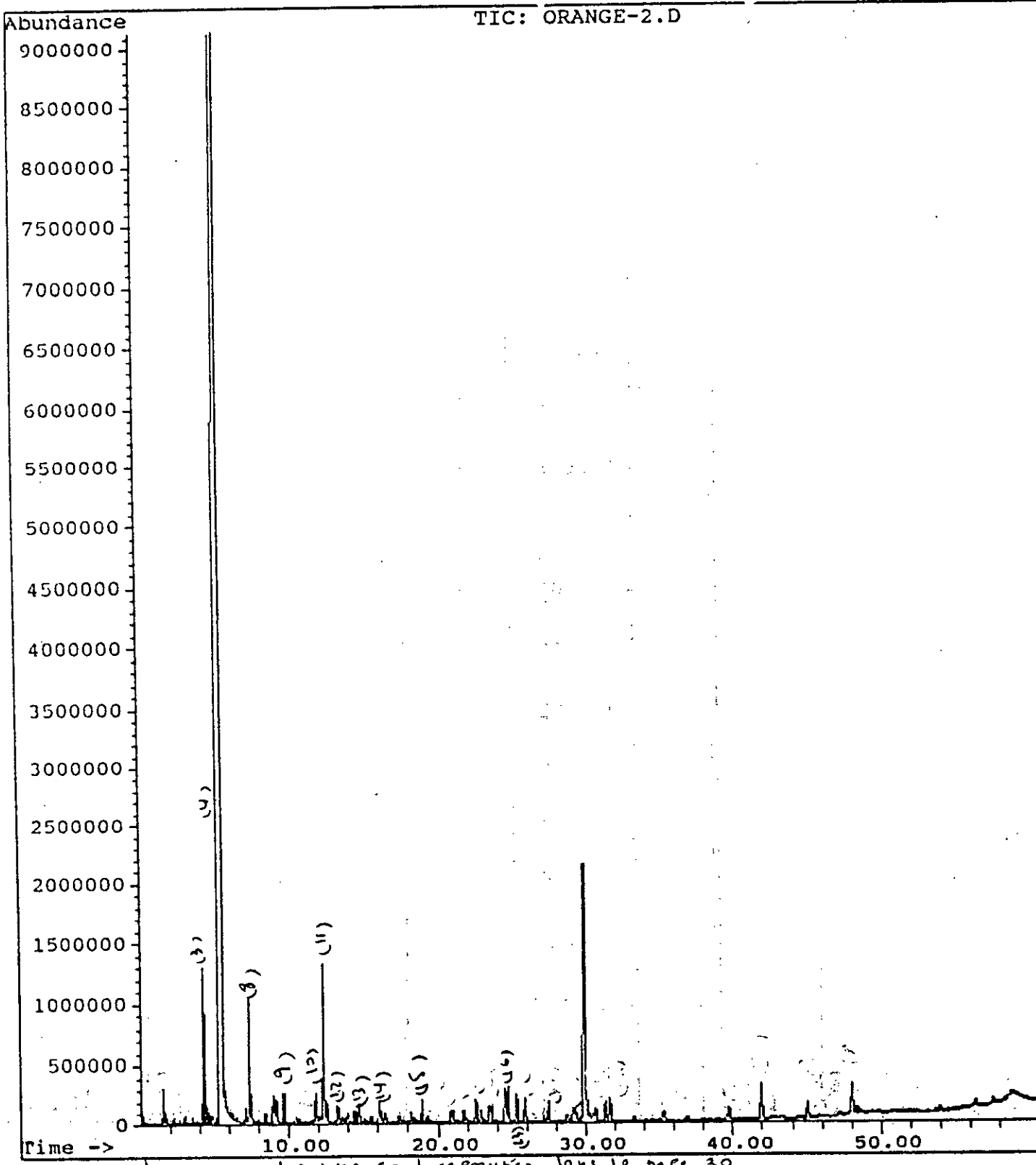


18/08/95 10:50:17 CH- "A" PS- 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 5	INDEX 5	BIN 4
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.176	8.04	834	02
2	0.162	8.23	801	03
3	0.304	8.71	1438	01
4	12.301	10.29	58234	01
5	7.651	16.29	34248	01
6	5.038	23.75	23351	01
7	0.516	24.45	2643	01
8	22.819	35.33	105182	01
9	2.678	39.05	12631	02
10	7.203	40.36	34051	03
11	17.17	49.01	81280	02
12	1.997	42.37	9455	02
13	19.18	51.63	90757	02
14	3.378	51.81	16088	03
TOTAL	100.		473397	

Analyse par C.P.G de la série des n-paraffines

File: D:\CHEMPC\DATA\ORANGE-2.D
Operator:
Date Acquired: 3 Jun 95 12:59 pm
Method File Name: DEFAULT.M
Sample Name: HUILE ESSENTIELLES
Misc Info:
Bottle Number: 1



les noms des pics sont regroupés dans la page 30.

Chromatogramme n° 2 (GC / MS): Huile essentielle brute.

LIMONENE

CHANNEL A INJECT 16/05/95 09:44:05 STORED TO BIN # 2

11 1

11 0

8.64 2.94

6.62 6.30

7.62

7.03

1.15 11.23

13.13 12.81

14.00 13.80

14.65

15.15 15.02 53

16.52 16.01

17.65 17.18

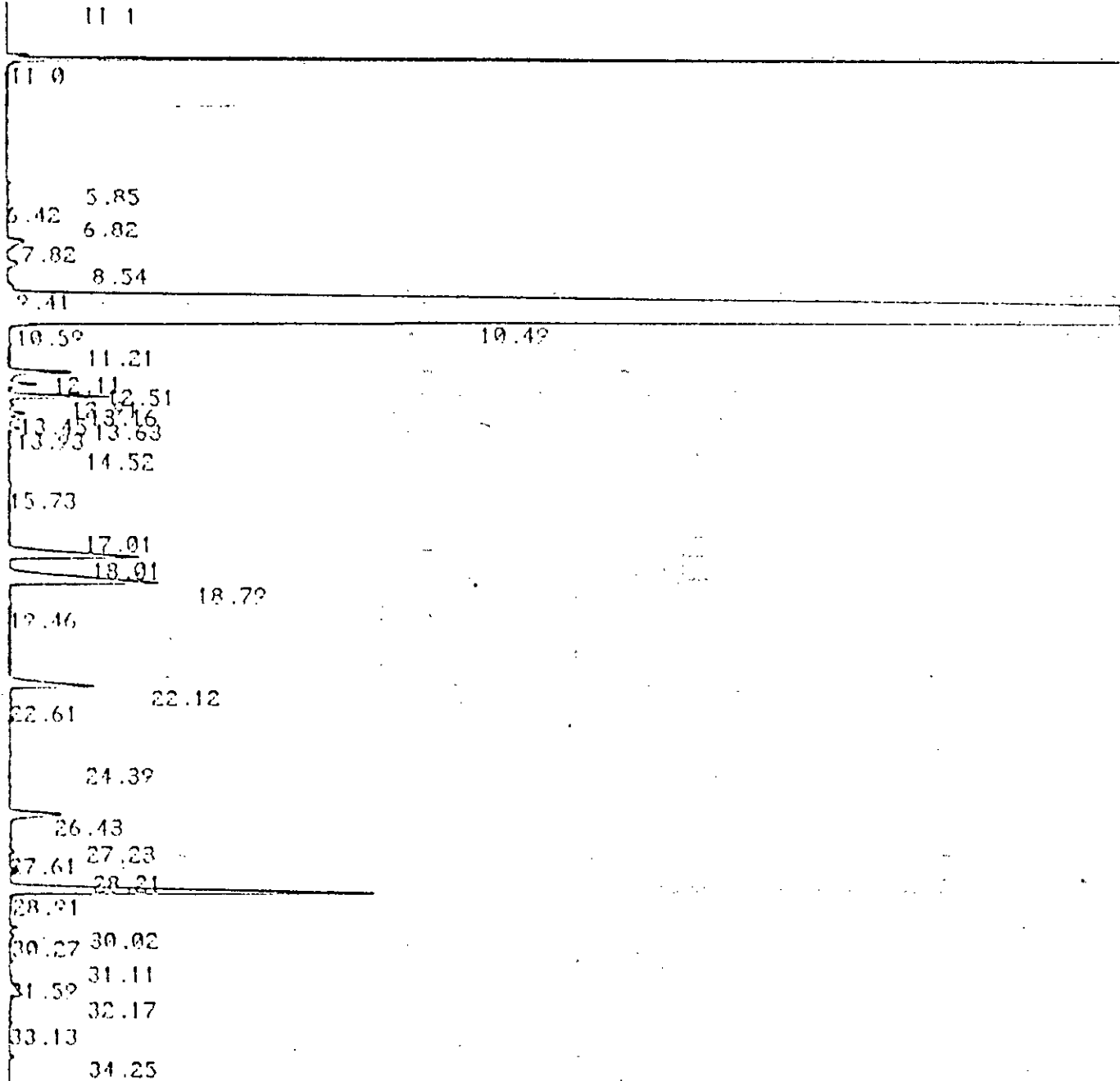
11 1

DATA SAVED TO BIN # 2

Chromatogramme n° 3 : Analyse par CPG du d-limonène

CYMENE

CHANNEL A INJECT 16/05/95 11:01:04 STORED TO BIN # 4



DATA SAVED TO BIN # 4

Chromatogram n° 4 : Analyse par CPG du cymène

A FINESE

CHANNEL A INJECT 16/05/95 11:41:24 STORED TO BIN # 5

11.0
2.167 3.086
5.48 3.75
8.57 4.57

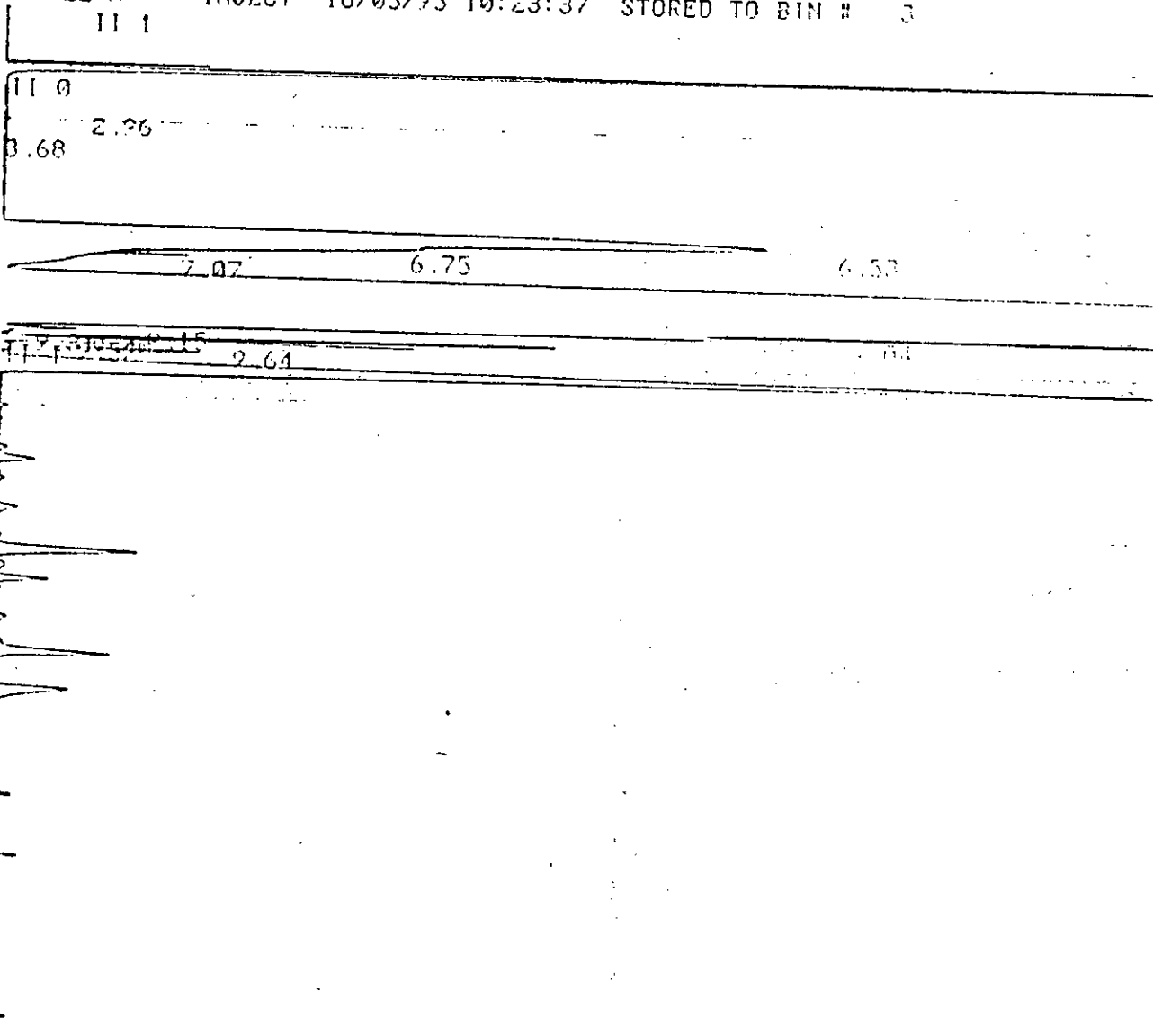
6.13

DATA SAVED TO BIN # 5

Chromatogramme n° 5 : Analyse par CPG du α -pinène.

B. PINENE

CHANNEL A INJECT 16/05/95 10:23:37 STORED TO BIN # 3

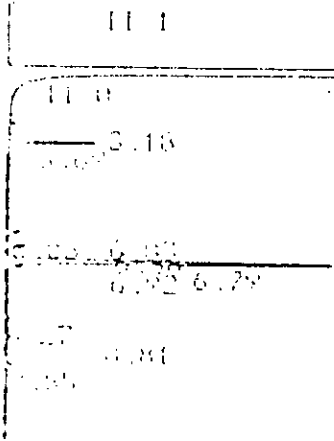


DATA SAVED TO BIN # 3

Chromatogram n° 6 : Analyse par CPG du β -pinène

CHIFFRE

CANAL A INJECT 16/05/95 12:10:01 STORED TO BIN # 6

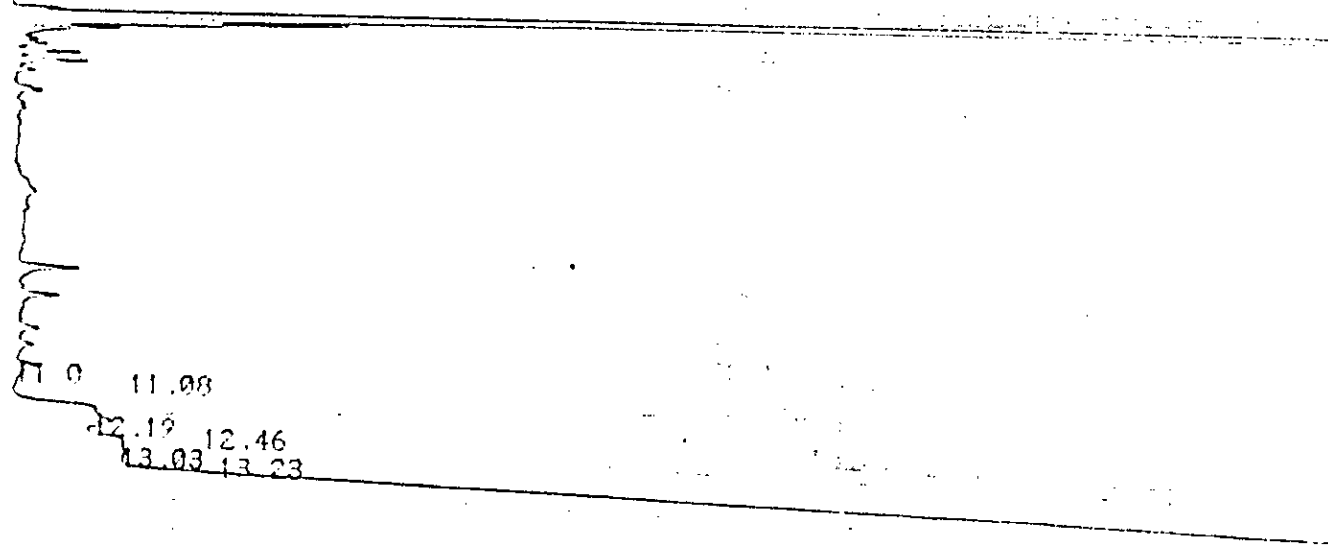


DATA SAVED TO BIN # 6

Chromatogram n° 7 : Analyse par CPG du camphène

WARNING - MEMORY AT 6. K - UNPROTECTED CHROMATOGRAMS WILL BE REPLACED
LINALOOL

CHANNEL A INJECT 16/05/95 13:58:57 STOPED TO BIN # 8
11 1



DATA SAVED TO BIN # 8

Chromatogramme n° 8 Analyse par CPG du linalol.

α-TERPINEOL

CANAL A INJECT 16/05/95 13:23:33 STORED TO BIN # 7

11.1
11.1 9.06
11.1 9.73
11.1
11.1 8.18
11.1 7.43
11.1 19.03
11.1
11.1 11.93
11.1 12.81
11.1 13.44
11.1
11.1 14.69
11.1 15.69
11.1 16.82

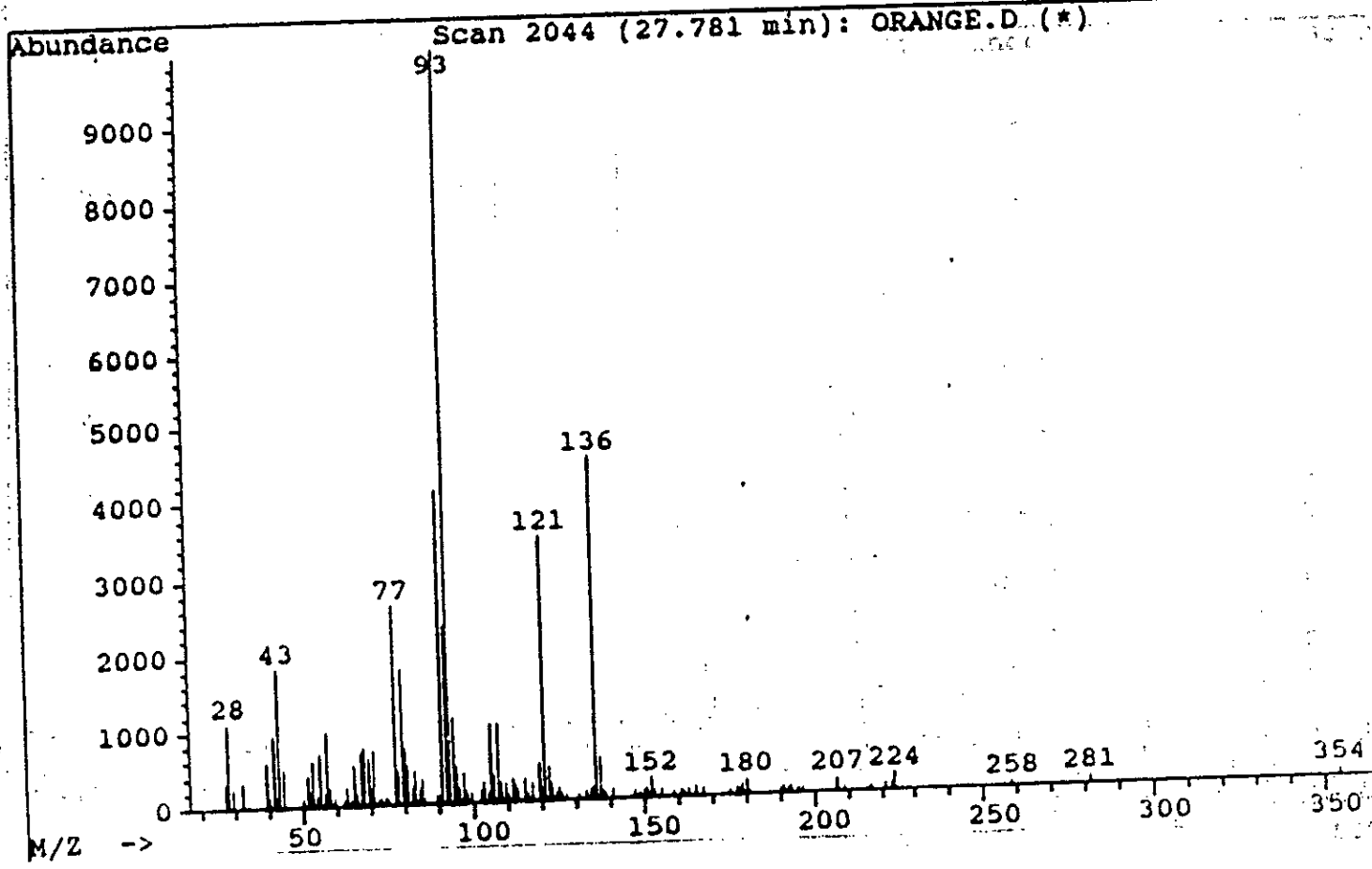
11.1 14.44
11.1 13.44
11.1 11.1

DATA STORED TO BIN # 7

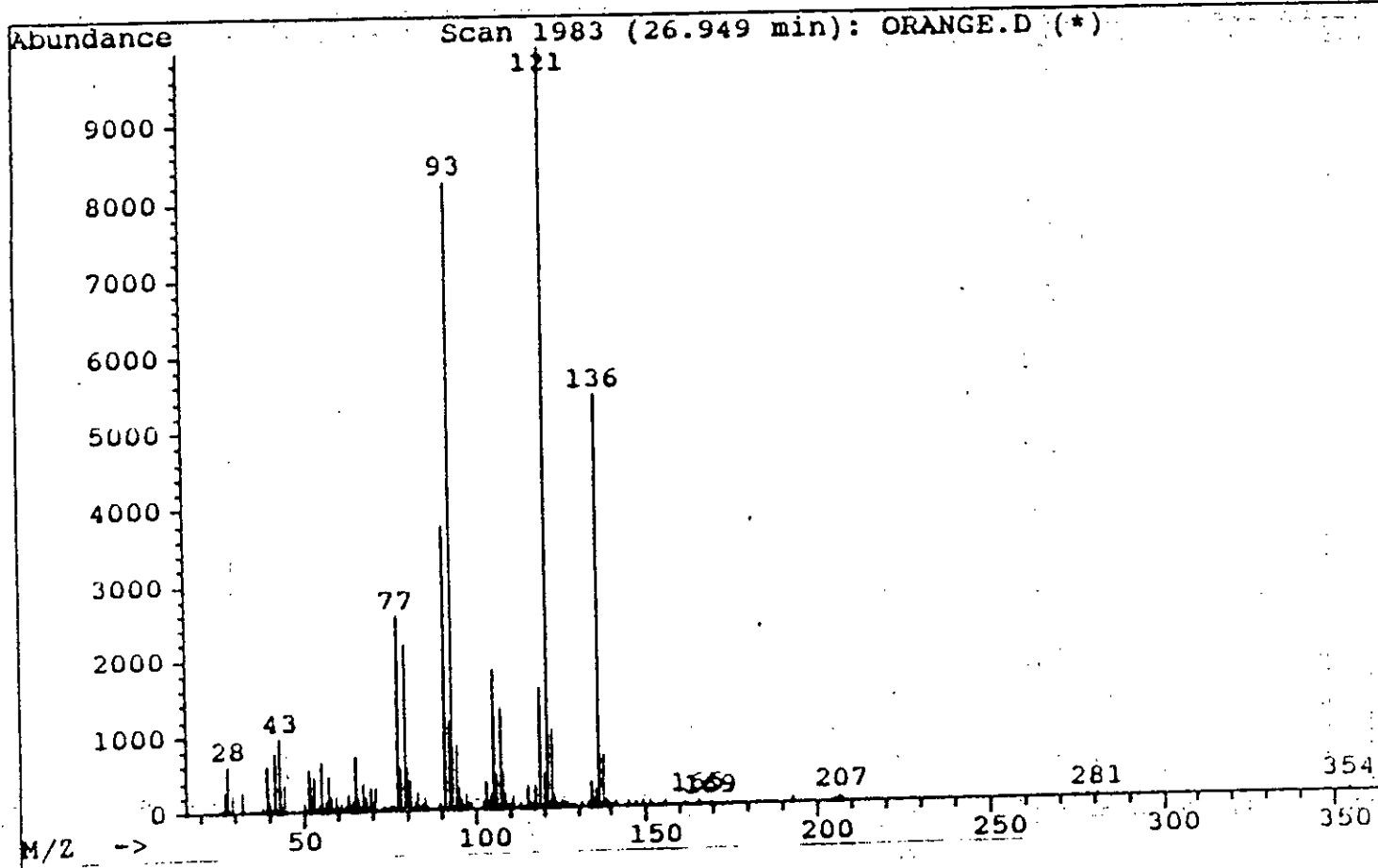
Chromatogramme n° 9 Analyse par CPG du α-terpinéol

Temps de rétention des différents étalons utilisés
analysés par CPG

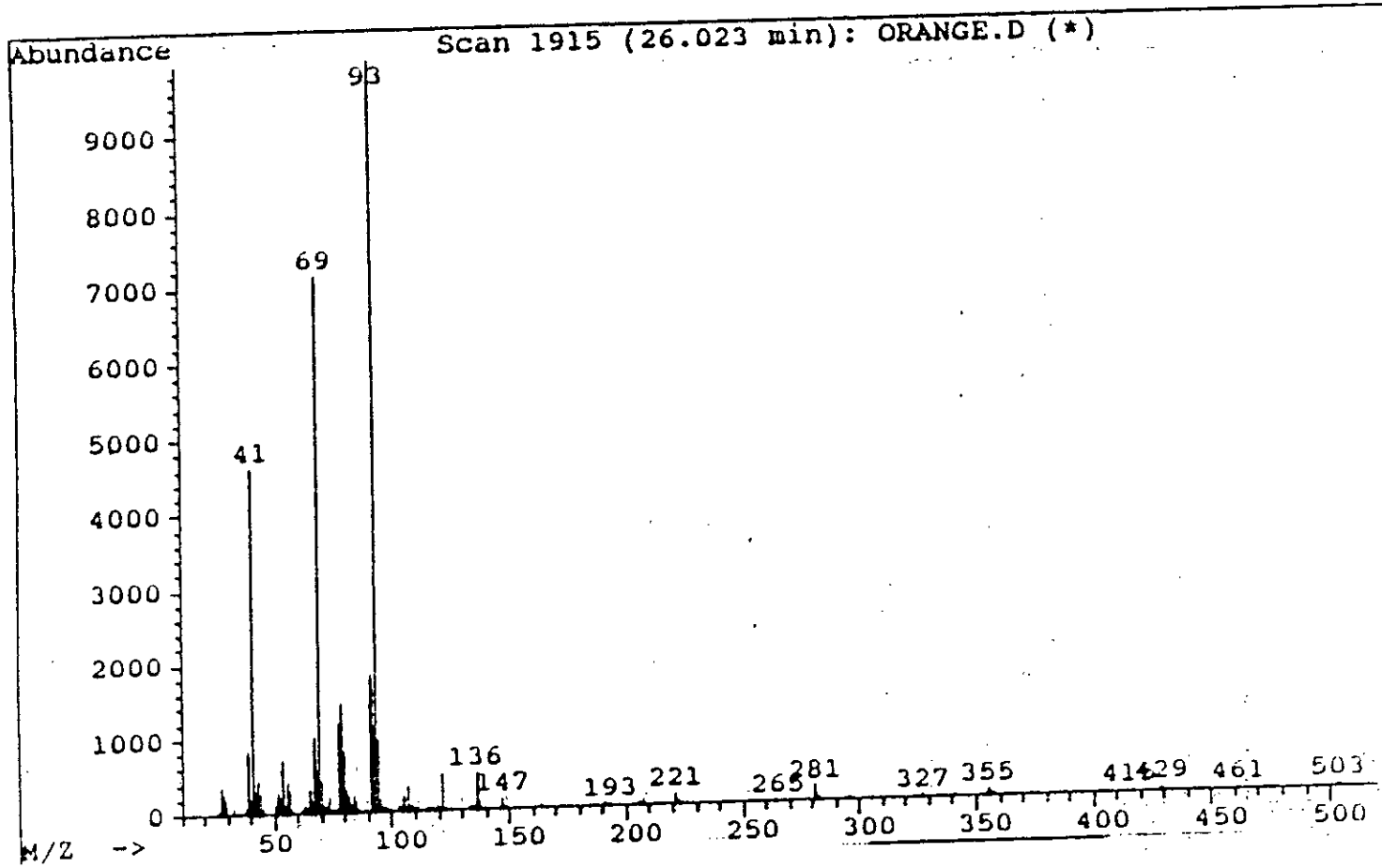
Nom de l'étalon	temps de rétention tr (mn)
d limonène	11,23
β pinène	9,64
α pinène	6,13
p cymène	10,49
camphène	6,79
α terpinéol	22,44
citronellol	25,46
linalol	13,01



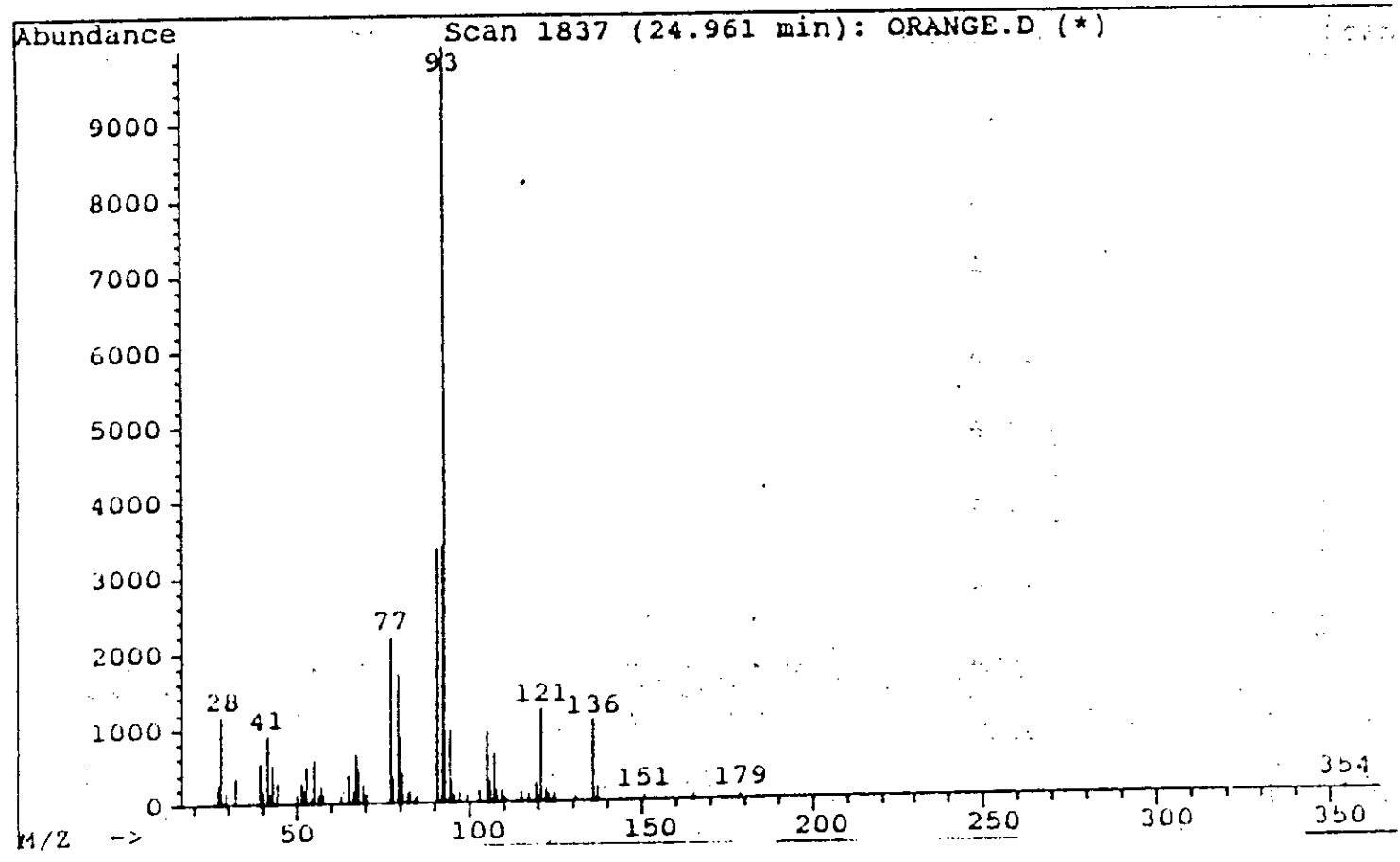
Spectre de masse du γ terpinène



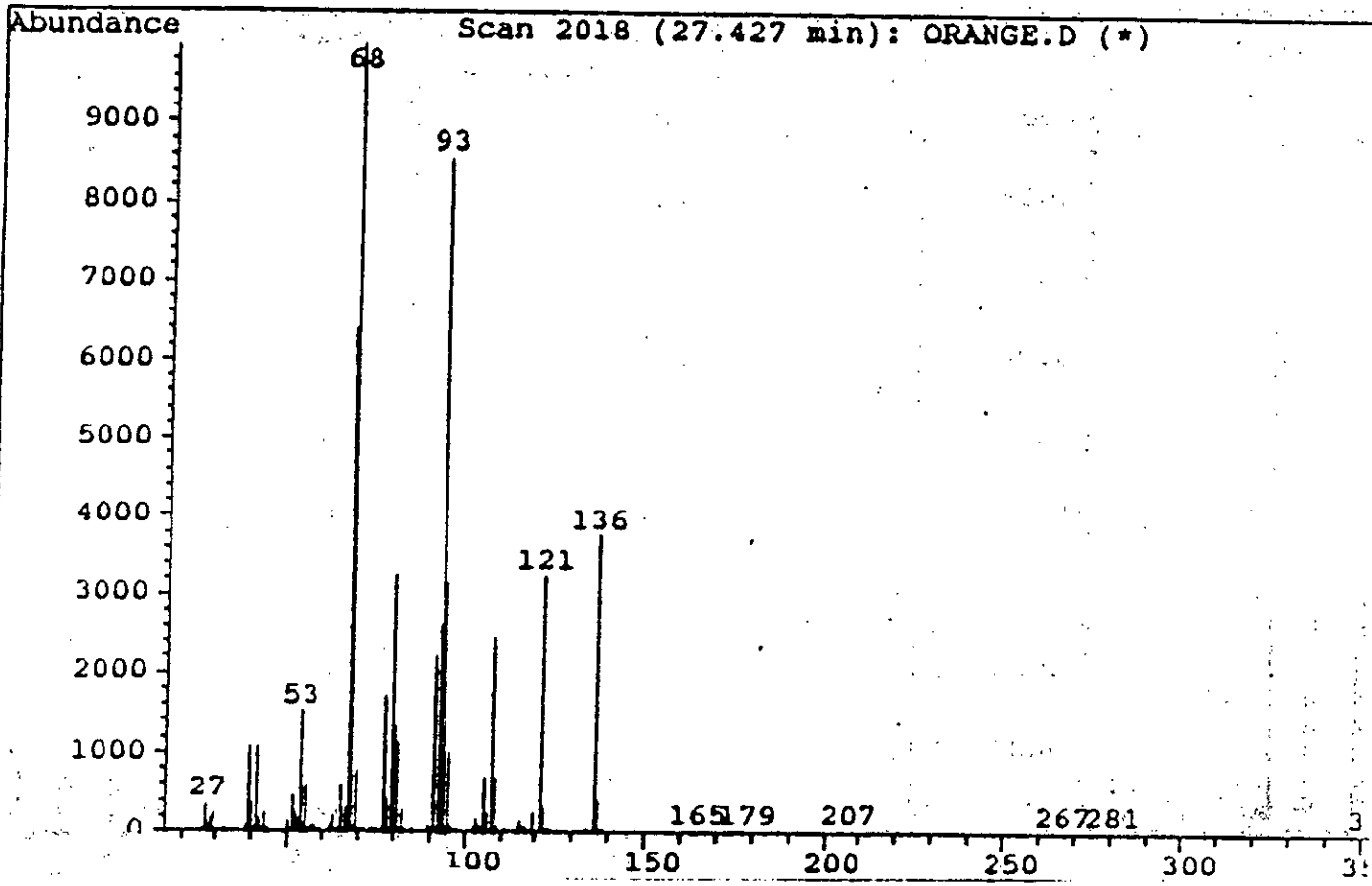
Spectre de masse de α terpinène



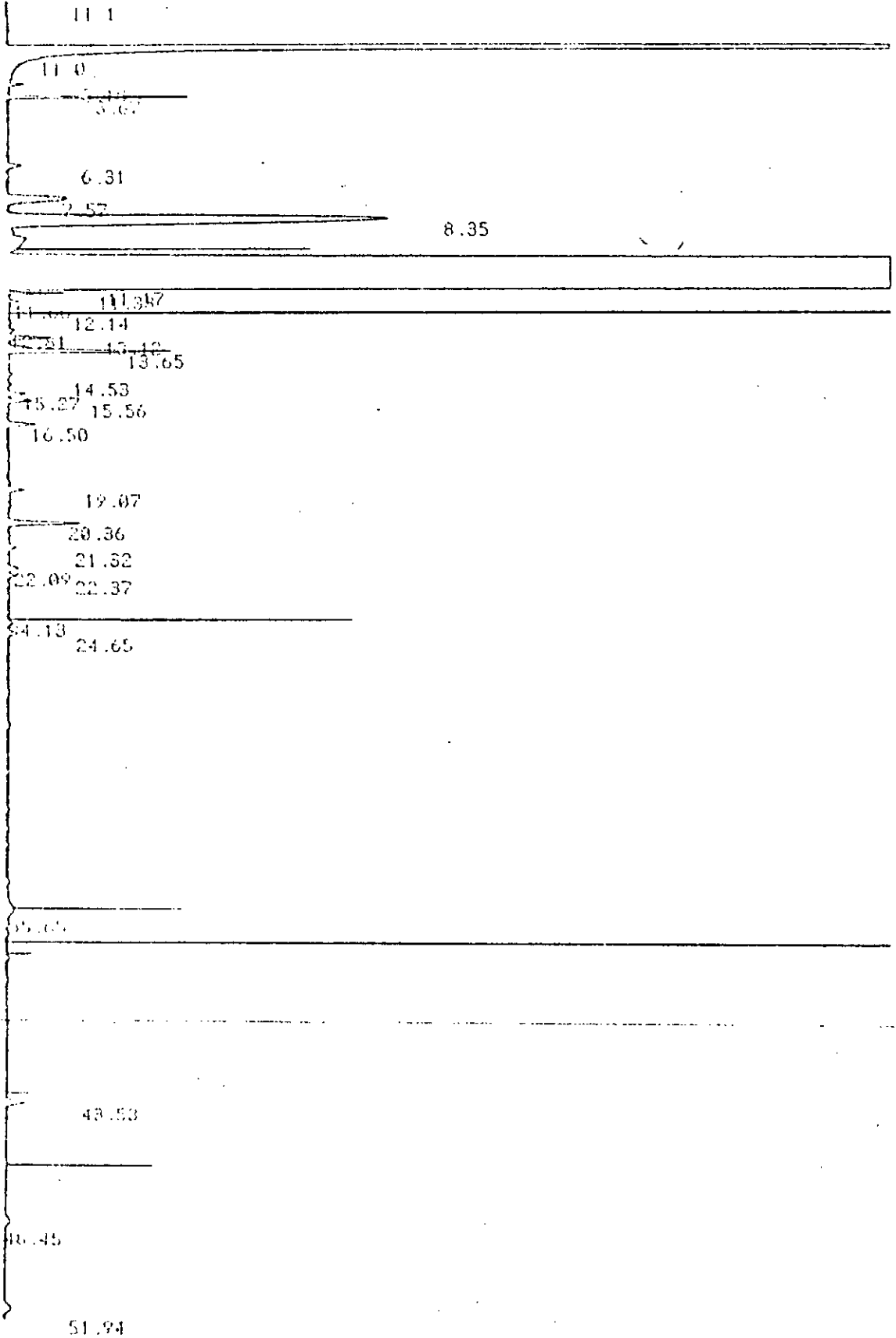
Spectre de masse du myrcène



Spectre de masse α pinène



Spectre de masse du d-limonène



DATA SAVED TO

Chromatogramme n° 10 : Fraction distillat n°1 obtenu par couche mince

DATA SAVED TO BIN # 2

15/05/95 09:58:34

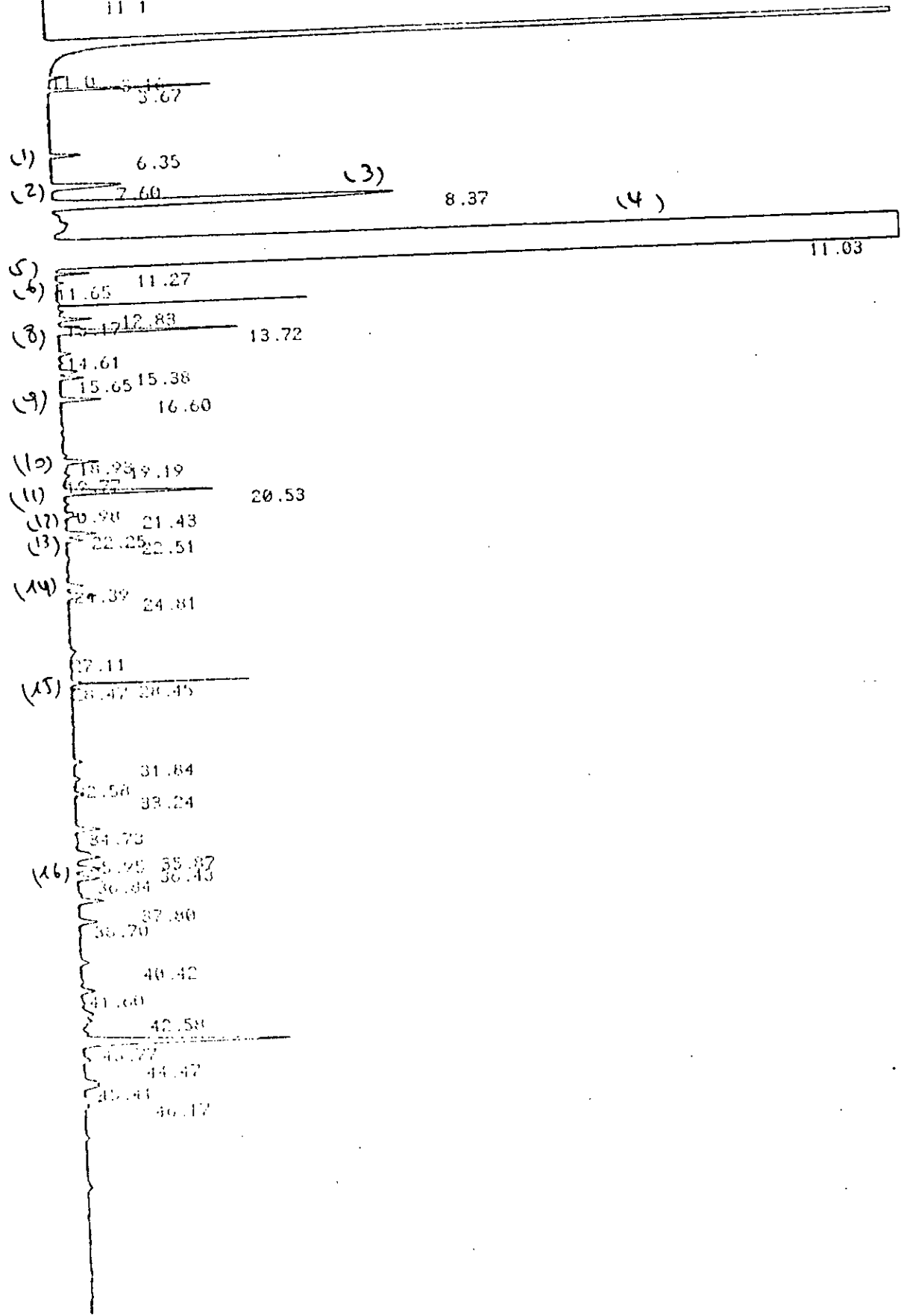
CH- 247

FILE 1. METHOD 0. RUN 2 INDEX 2 BIN

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.01	3.18	253	01
2	0.124	3.67	3065	01
3	0.018	6.31	441	01
4	0.134	7.57	3303	01
5	1.312	8.33	32423	01
6	97.432	11.17	2407358	02
7	0.036	11.33	889	03
8	0.005	11.66	129	01
9	0.332	12.14	8205	01
10	0.003	12.81	82	01
11	0.045	13.12	1117	01
12	0.197	13.65	4871	01
13	0.006	14.53	137	01
14	0.021	15.27	515	01
15	0.026	15.56	633	01
16	0.033	16.5	821	01
17	0.018	19.07	450	01
18	0.1	20.36	2459	01
19	0.008	21.32	206	01
20	0.01	22.09	241	01
21	0.007	22.37	172	01
22	0.015	24.13	371	01
23	0.011	24.65	280	01
24	0.028	35.65	704	01
25	0.031	43.53	778	01
26	0.016	48.45	391	01
27	0.021	51.94	510	01

TOTAL 100. 2470804

DE



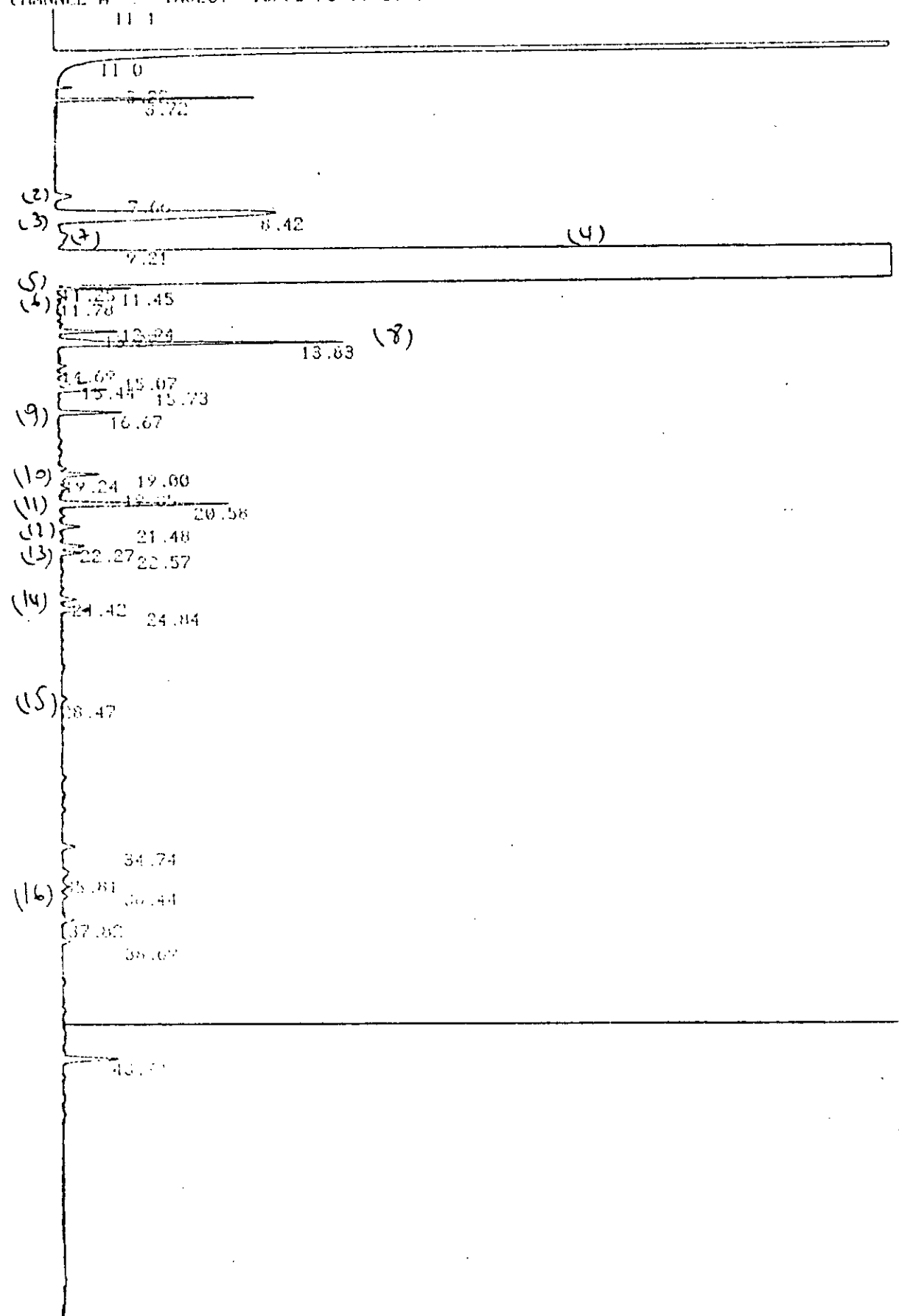
DATA SAVED TO BIN

Chromatogramme n° 11 : Fraction résidu n°1 obtenu par couche mince

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 2	INDEX 2	BIN 2
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.018	5.16	310	01
2	0.171	3.67	2905	01
3	0.055	6.35	929	01
4	0.196	7.6	5319	01
5	1.357	8.37	23041	01
6	95.507	11.03	1621298	01
7	0.037	11.27	623	01
8	0.007	11.65	123	01
9	0.008	12.83	133	01
10	0.056	13.17	954	01
11	0.348	13.72	5901	01
12	0.019	14.61	317	01
13	0.04	15.38	686	02
14	0.041	15.65	698	03
15	0.075	16.6	1278	01
16	0.006	18.93	107	02
17	0.074	19.19	1251	03
18	0.008	19.77	135	01
19	0.339	20.53	5758	01
20	0.007	20.98	125	01
21	0.043	21.43	733	01
22	0.068	22.25	1149	02
23	0.035	22.51	593	03
24	0.032	24.39	546	01
25	0.063	24.81	1076	01
26	0.015	27.11	249	01
27	0.013	28.45	220	02
28	0.023	28.47	387	03
29	0.018	31.34	307	01
30	0.014	32.58	230	01
31	0.016	33.24	279	01
32	0.062	34.73	1052	01
33	0.032	35.87	538	02
34	0.058	35.95	987	03
35	0.052	36.43	885	01
36	0.051	36.84	866	01
37	0.078	37.8	1331	01
38	0.034	38.7	580	01
39	0.021	40.42	360	01
40	0.035	41.6	588	01
41	0.072	42.58	1218	02
42	0.666	43.77	11299	03
43	0.019	44.47	326	01
44	0.073	45.41	1245	01
45	0.037	46.17	626	01

TOTAL 100. 1697561

12 13



DATA SAVED TO BIN # 3

Chromatogramme n° 12 : Fraction distillat n°2 obtenu par couche mince

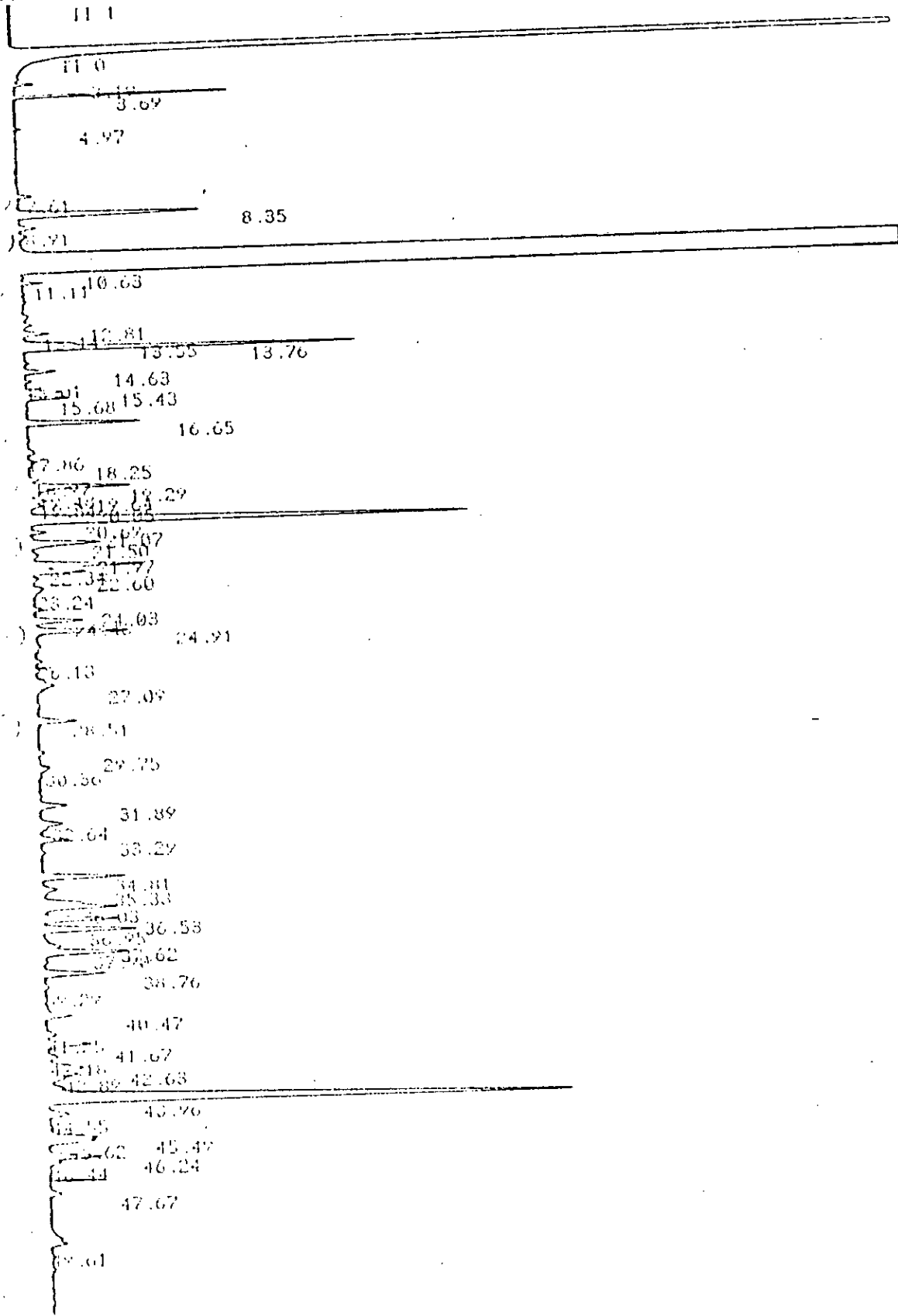
15/05/95 11:01:14

CH= "0" PS= 1

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3 BIN 3

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.012	3.22	287 01
2	0.148	3.72	3642 01
3	0.037	7.66	910 01
4	0.814	8.42	20064 01
5	0.031	9.21	766 02
6	97.529	11.25	2404982 02
7	0.05	11.45	1232 03
8	0.008	11.78	192 01
9	0.003	12.94	82 01
10	0.068	13.27	1665 01
11	0.403	13.83	9937 01
12	0.006	14.69	151 01
13	0.007	15.07	163 01
14	0.039	15.44	952 02
15	0.058	15.73	1427 03
16	0.08	16.67	1971 01
17	0.011	19.	261 02
18	0.069	19.24	1713 02
19	0.01	19.85	242 03
20	0.265	20.58	6524 01
21	0.027	21.48	666 01
22	0.032	22.27	795 02
23	0.029	22.57	705 03
24	0.018	24.42	451 01
25	0.04	24.84	979 01
26	0.009	28.47	216 01
27	0.023	34.74	577 01
28	0.021	35.81	519 02
29	0.02	36.44	499 03
30	0.018	37.82	456 01
31	0.014	38.69	335 01
32	0.104	43.72	2565 01

TOTAL 100. 2465926



DATA SAVED TO BIN #

Chromatogramme n° 13 : Fraction résidu n°2 obtenu par couche mince

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3 BIN 3

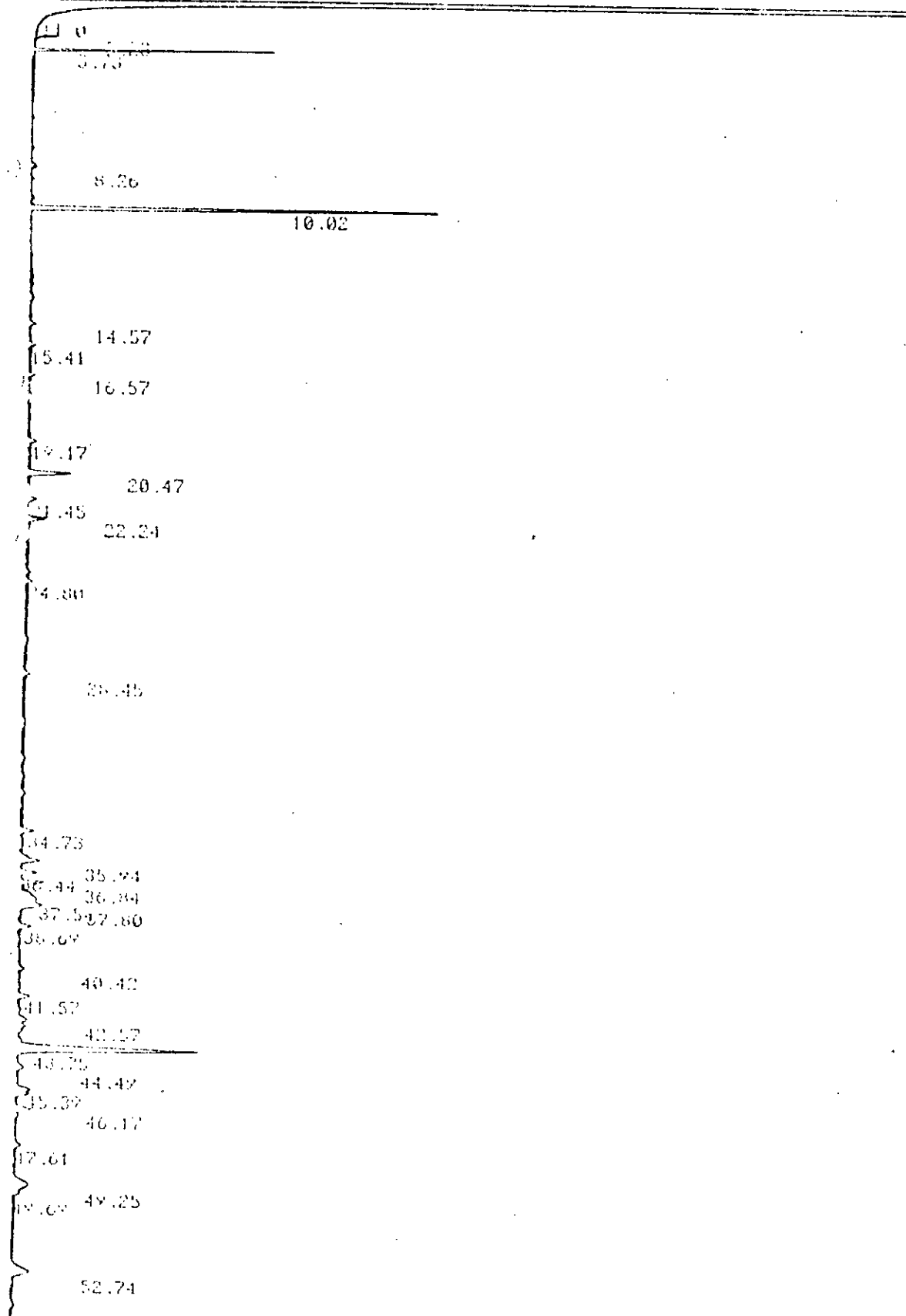
PEAK#	AREA	RT	AREA BC
1	0.036	3.19	325 01
2	0.364	3.69	3317 01
3	0.01	4.97	92 01
4	0.038	7.61	349 01
5	0.856	8.35	7796 01
6	0.041	8.91	377 01
7	82.416	10.63	750781 01
8	0.045	11.11	409 01
9	0.05	12.81	458 01
10	0.083	13.14	757 01
11	0.149	13.55	1357 02
12	1.18	13.76	10746 03
13	0.102	14.63	931 01
14	0.016	15.01	145 01
15	0.159	15.43	1448 02
16	0.133	15.68	1215 03
17	0.392	16.65	3574 01
18	0.042	17.86	380 02
19	0.042	18.25	383 03
20	0.04	18.97	363 02
21	0.455	19.29	4149 02
22	0.04	19.48	367 02
23	0.031	19.64	284 02
24	0.07	19.84	635 02
25	0.047	20.05	432 02
26	2.225	20.69	20265 03
27	0.042	21.07	380 01
28	0.365	21.5	2780 01
29	0.034	21.97	215 02
30	0.466	22.34	4446 02
31	0.212	22.6	1930 02
32	0.061	23.24	554 03
33	0.03	24.03	274 01
34	0.189	24.46	1725 01
35	0.367	24.91	3362 01
36	0.02	26.13	100 01
37	0.145	27.09	1317 01
38	0.167	28.51	1522 01
39	0.018	29.75	161 01
40	0.054	30.36	495 01
41	0.138	31.89	1258 01
42	0.088	32.64	805 01
43	0.124	33.29	1134 01
44	0.392	34.81	3575 01
45	0.057	35.33	516 01

46	0.531	36.03	4833 02
47	0.351	36.53	3124 02
48	0.445	36.95	4054 03
49	0.064	37.62	579 02
50	0.425	37.9	3871 03
51	0.296	38.76	2700 01
52	0.019	39.29	176 01
53	0.119	40.47	1081 01
54	0.05	41.25	452 02
55	0.23	41.67	2099 02
56	0.064	42.18	581 02
57	0.265	42.63	2416 02
58	0.241	42.89	2198 02
59	3.003	43.96	35376 02
60	0.123	44.55	1121 03
61	0.243	45.49	2215 02
62	0.175	45.62	1598 03
63	0.265	46.24	2412 02
64	0.041	46.44	378 03
65	0.047	47.67	424 01
66	0.136	49.61	1243 01

TOTAL

100.

910965



DATA SAVED TO BIN # 4

Chromatogramme n°14 : Fraction résidu n°3 obtenu par couche mince

DATA SHEET TO BIN #

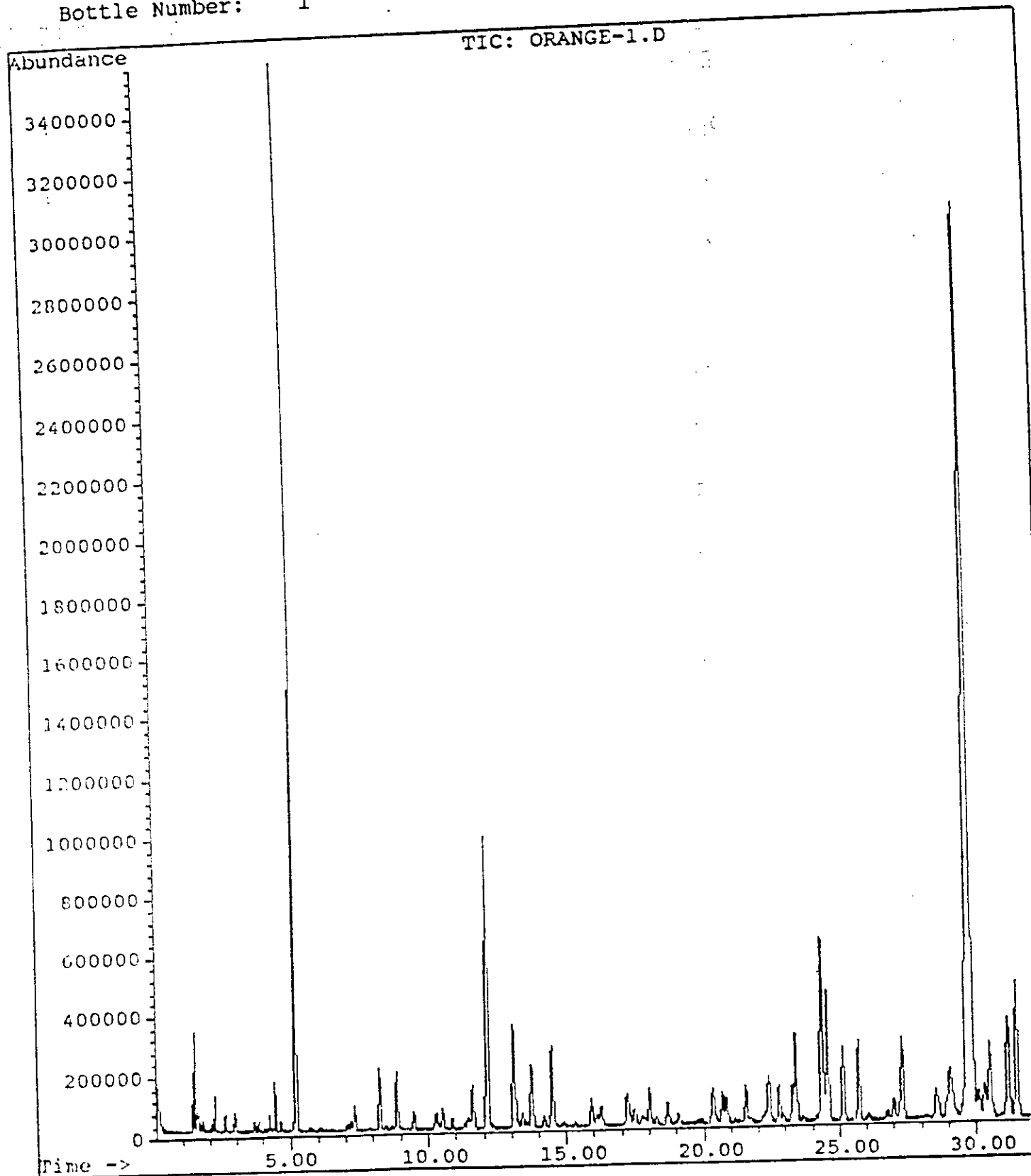
14/05/95 15:03:53

CH= TAT DS= 1.1
BIN

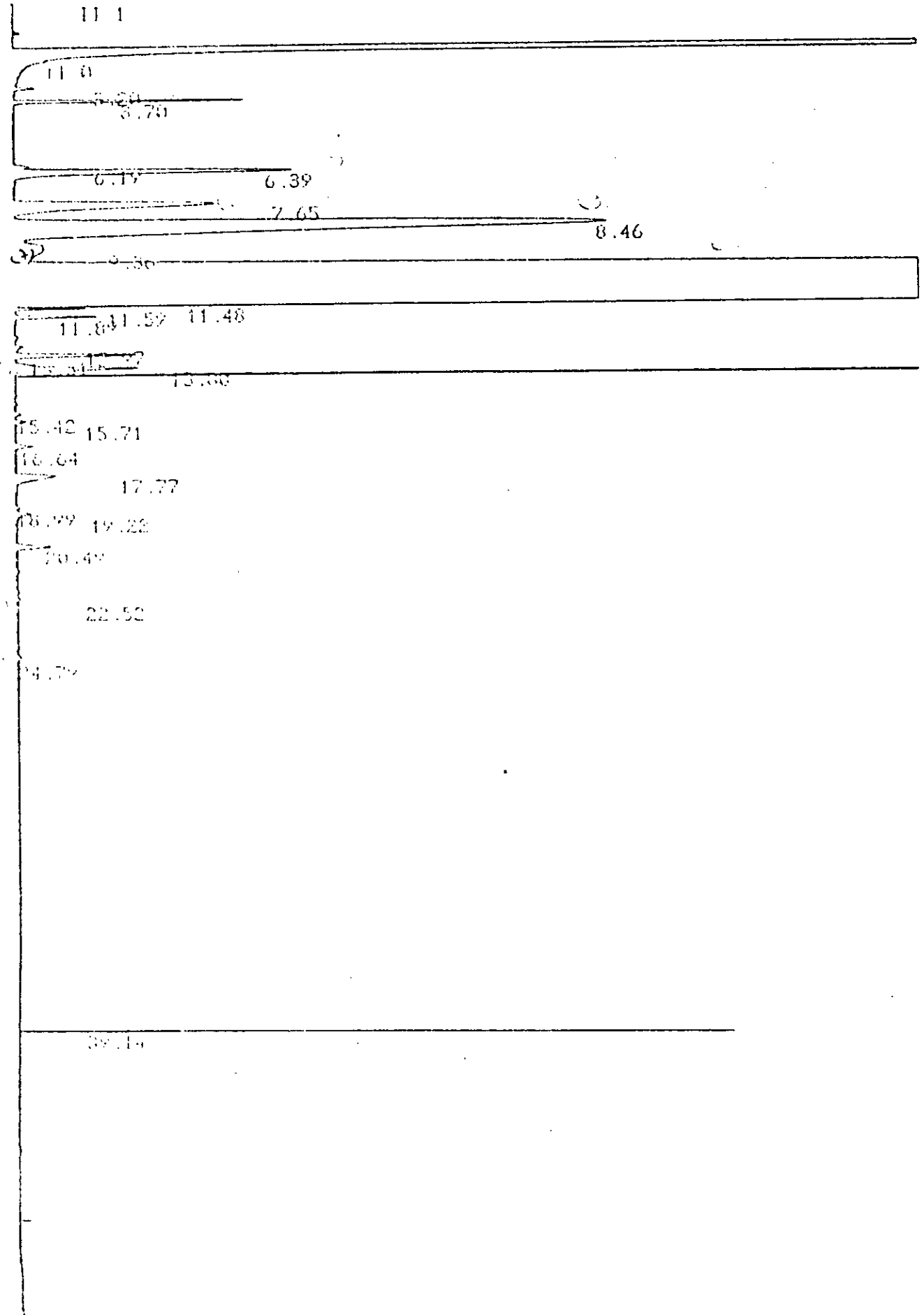
FILE	METHOD	RT	RUN	INDEX	AREA BC
1.	0.		4	4	
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	0.739	3.23	284	01	
2	7.462	3.73	2867	01	
3	0.513	8.26	197	01	
4	25.193	10.02	9679	01	
5	0.372	14.57	143	01	
6	0.307	15.41	118	01	
7	0.359	16.57	138	01	
8	0.526	19.17	202	01	
9	3.652	20.47	1403	01	
10	0.659	21.45	253	01	
11	1.442	22.24	554	01	
12	0.388	24.8	149	01	
13	0.515	28.45	198	01	
14	0.916	34.73	352	01	
15	2.668	35.94	1025	02	
16	1.624	36.44	624	02	
17	2.592	36.84	996	02	
18	4.615	37.54	1773	02	
19	2.775	37.8	1066	03	
20	1.101	38.69	423	01	
21	0.497	40.42	191	01	
22	1.091	41.57	419	01	
23	2.834	42.57	1089	02	
24	23.748	43.75	9124	03	
25	0.817	44.49	314	01	
26	2.754	45.39	1058	01	
27	1.346	46.17	517	01	
28	0.552	47.61	212	01	
29	3.722	49.25	1430	02	
30	0.661	49.69	254	03	
31	3.561	52.74	1368	01	

TOTAL 100. 38420

File: D:\CHEMPC\DATA\ORANGE-1.D
Operator:
Date Acquired: 4 Jun 95 8:46 am
Method File Name: DEFAULT.M
Sample Name: HUILE ESSENTIELLES
Misc Info:
Bottle Number: 1



Chromatogramme n° 15 : Fraction résidu n°3 obtenu par couche mince. Analyse par GC/ MS



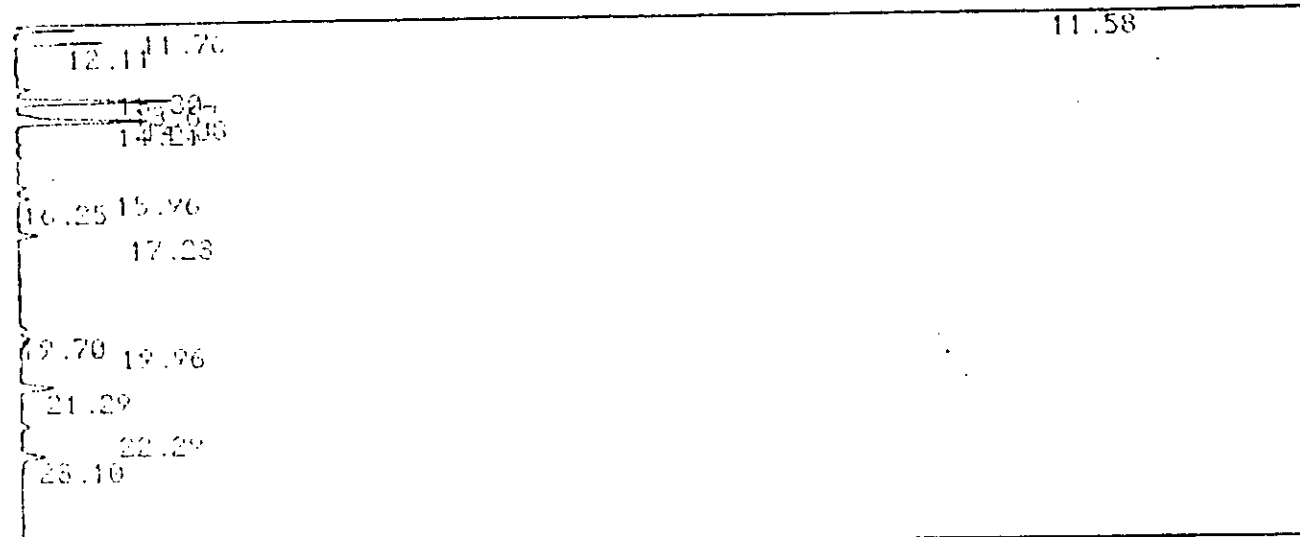
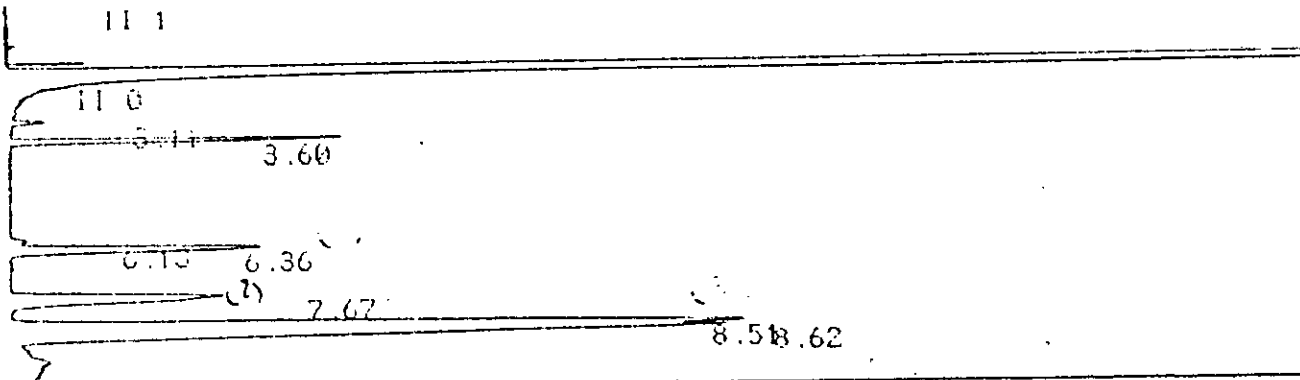
08/05/95 10:34:34

CH= "A" PS= 1.

C10

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 2	INDEX 2	BIN 2
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.011	3.2	350	01
2	0.127	3.7	3888	01
3	0.015	6.19	458	02
4	0.366	6.39	11206	03
5	0.428	7.65	13119	02
6	2.044	8.46	62591	02
7	0.139	9.36	4265	02
8	96.381	11.48	2951700	02
9	0.03	11.59	927	03
10	0.048	11.89	1484	01
11	0.011	12.97	339	02
12	0.098	13.31	3008	03
13	0.118	13.8	3599	01
14	0.035	15.42	148	02
15	0.008	15.71	245	03
16	0.016	16.64	480	01
17	0.071	17.77	2179	01
18	0.003	18.99	91	02
19	0.013	19.22	407	03
20	0.037	20.49	1140	01
21	0.002	22.52	63	01
22	0.003	24.79	89	01
23	0.025	39.14	756	01
TOTAL	100.		3062532	

CHANNEL A INJECT 07/05/95 14:07:47 STORED TO BIN # 3



DATA SAVED TO BIN

Chromatogramme n° 17 : Fraction distillat n°2 obtenu par distillation fractionnée-
expérience 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3 BIN 3

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.021	3.11	502 01
2	0.209	3.6	4931 01
3	0.015	6.13	354 02
4	0.305	6.36	7192 03
5	0.378	7.67	8905 01
6	0.965	8.51	22731 02
7	0.944	8.62	22236 03
8	96.736	11.58	2278849 01
9	0.028	11.76	668 01
10	0.051	12.11	1197 01
11	0.009	13.3	222 01
12	0.12	13.67	2825 01
13	0.009	14.08	212 02
14	0.11	14.21	2580 03
15	0.007	15.96	154 01
16	0.006	16.25	152 01
17	0.014	17.23	341 01
18	0.006	19.7	134 02
19	0.007	19.96	169 03
20	0.031	21.29	722 01
21	0.008	22.29	186 01
22	0.021	23.1	488 01

TOTAL 100. 2355750

11 1

11 0

3.22

3.73

5.02

6.20

6.41

7.66

8.46

9.23

11.10

11.29

11.77

13.37

13.78

16.66

20.51

DATA SAVED TO BIN # 4

Chromatogramme n° 18 : Fraction distillat n°3 obtenu par distillation fractionnée
expérience 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4 BIN 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.032	3.22	626	01
2	0.303	3.73	5875	01
3	0.051	5.02	984	01
4	0.016	6.2	310	02
5	0.237	6.41	4593	03
6	0.322	7.66	6242	01
7	1.904	8.46	36878	02
8	0.228	9.23	4411	02
9	96.491	11.2	1868863	03
10	0.034	11.4	658	01
11	0.050	11.77	1124	01
12	0.156	13.28	3015	01
13	0.008	13.65	164	02
14	0.072	13.77	1394	02
15	0.048	13.78	925	03
16	0.01	16.66	194	01

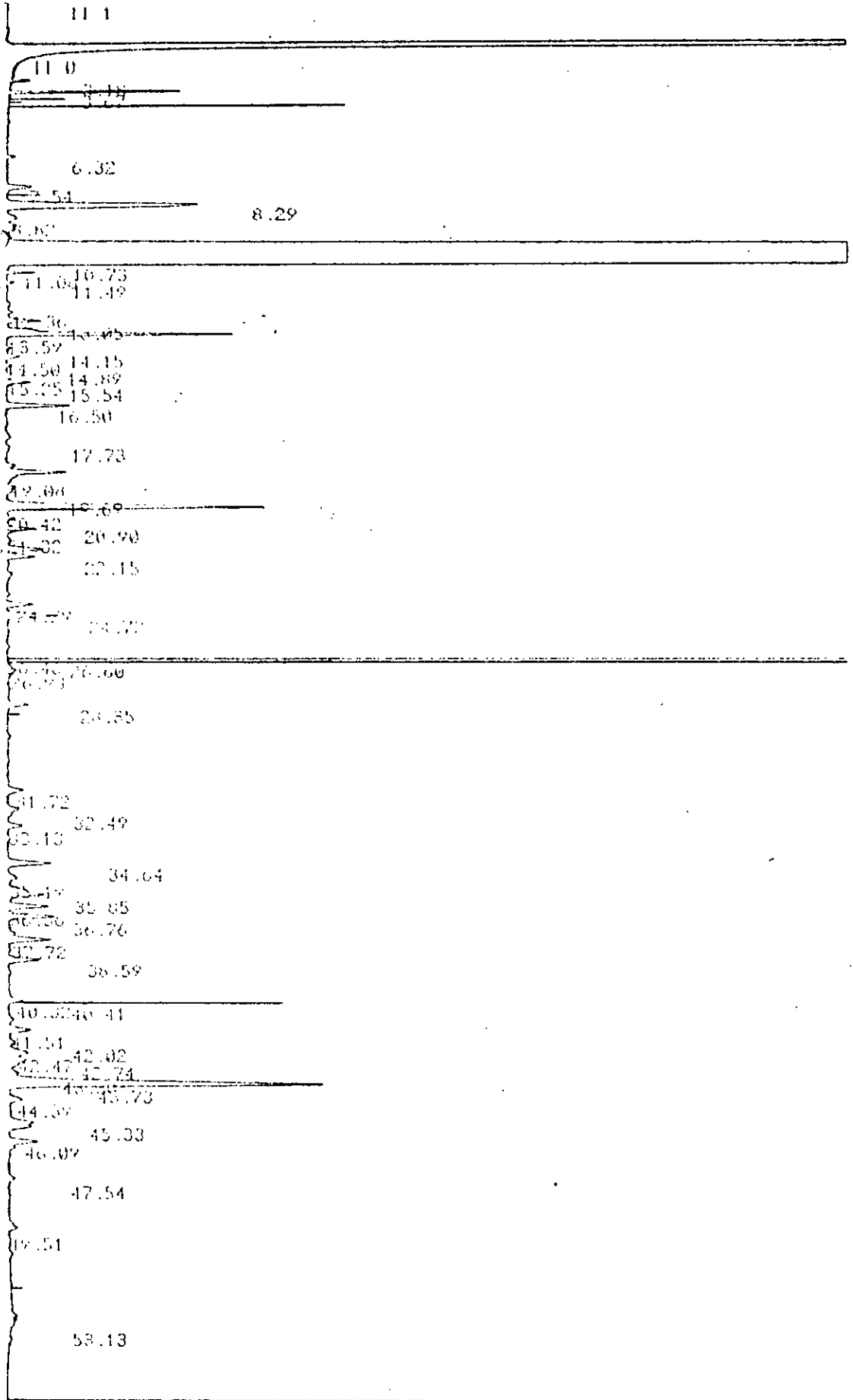
17 0.03 20.51 573 01

TOTAL 100. 1936829

U14

LIGNI BUTLE ESSAI 1 G.F : Residu.

CHANNEL A INJECT 07/05/95 10:05:44 STORED TO BIN # 2



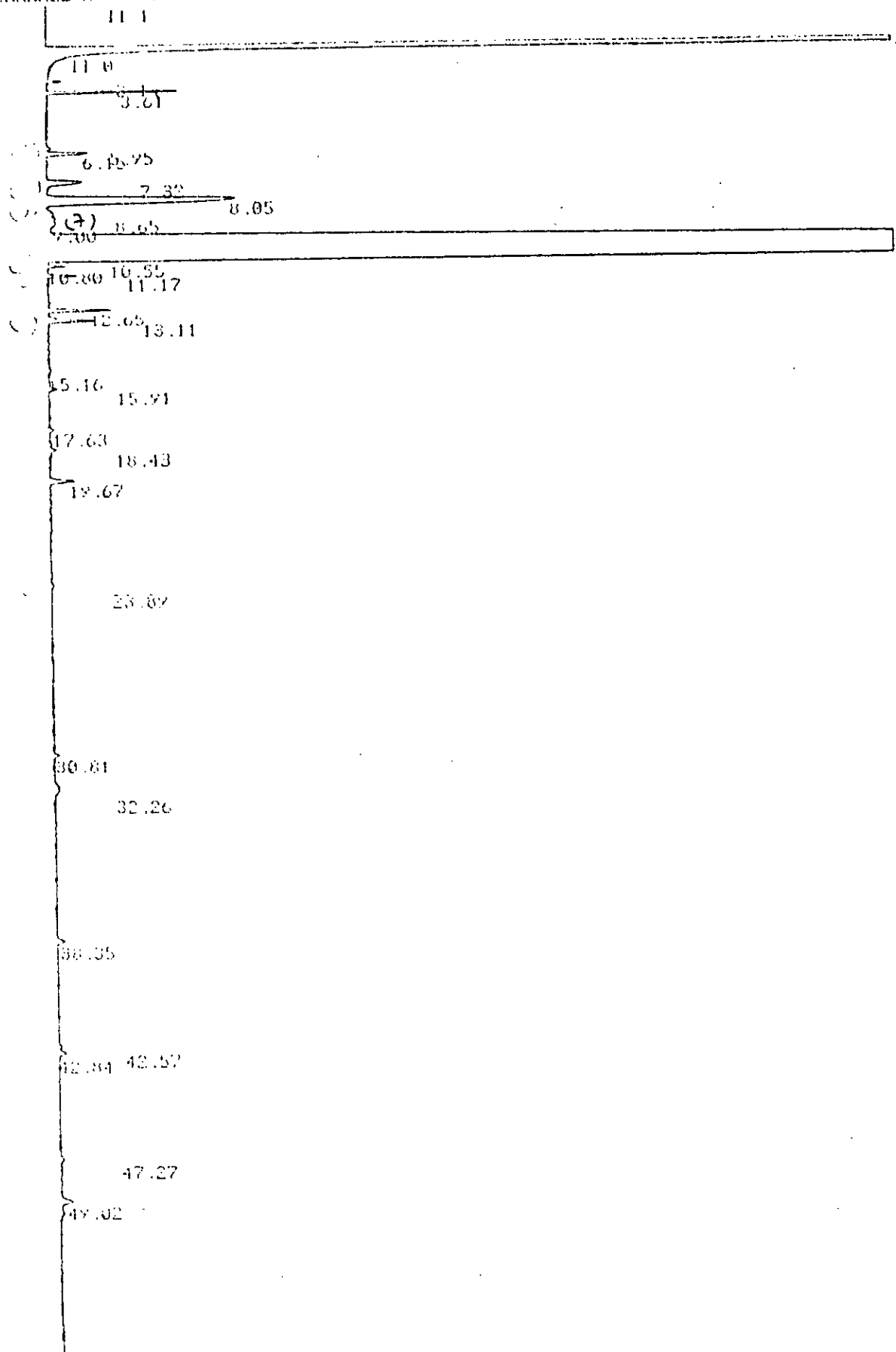
FILE 1.	METHOD 0.	RUN 2	INDEX 2	DTM 2
PEAK#	AREA%	RT	AREA	DC
1	0.029	3.18	329	01
2	0.239	3.67	2674	01
3	0.014	6.32	158	01
4	0.079	7.54	881	01
5	0.893	8.29	2986	01
6	0.108	8.82	1212	02
7	91.05	10.73	1018509	03
8	0.051	11.08	572	01
9	0.011	11.49	124	01
10	0.04	12.36	442	02
11	0.099	13.05	1107	02
12	0.724	13.59	8099	03
13	0.013	14.15	151	02
14	0.045	14.5	507	02
15	0.019	14.89	215	02
16	0.07	15.25	781	02
17	0.07	15.54	782	03
18	0.18	16.5	2010	01
19	0.039	17.73	436	02
20	0.288	19.08	3227	02
21	0.056	19.69	626	02
22	0.986	20.42	11034	02
23	0.03	20.9	334	02
24	0.111	21.32	1242	02
25	0.296	22.15	3313	03
26	0.09	24.29	1011	02
27	0.177	24.72	1982	03
28	0.143	26.46	1604	01

29	0.146	26.6	1638	01
30	0.03	26.93	335	01
31	0.074	28.35	833	01
32	0.062	31.72	691	01
33	0.066	32.49	734	02
34	0.057	33.13	636	03
35	0.169	34.64	1890	01
36	0.046	35.19	520	02
37	0.219	35.85	2455	02
38	0.16	36.36	1791	02
39	0.18	36.76	2019	03
40	0.193	37.72	2159	01
41	0.126	38.59	1413	01
42	0.035	40.32	396	02
43	0.045	40.41	502	03
44	0.087	41.51	968	01
45	0.023	42.02	259	02
46	0.107	42.47	1196	02
47	0.109	42.74	1219	02
48	0.035	43.3	393	02
49	1.653	43.73	18487	03
50	0.05	44.39	555	01
51	0.179	45.33	2001	01
52	0.097	46.09	1083	01
53	0.023	47.54	259	01
54	0.041	49.51	454	01
55	0.035	53.13	389	01

DTAL 100.

1118623

C13



DATA SAVED TO BIN # 1

Chromatogramme n° 20 : Fraction distillat n°1 obtenu par distillation fractionnée-
expérience 2.

03/05/95 14:14:03

CH= "A" PS= 1.

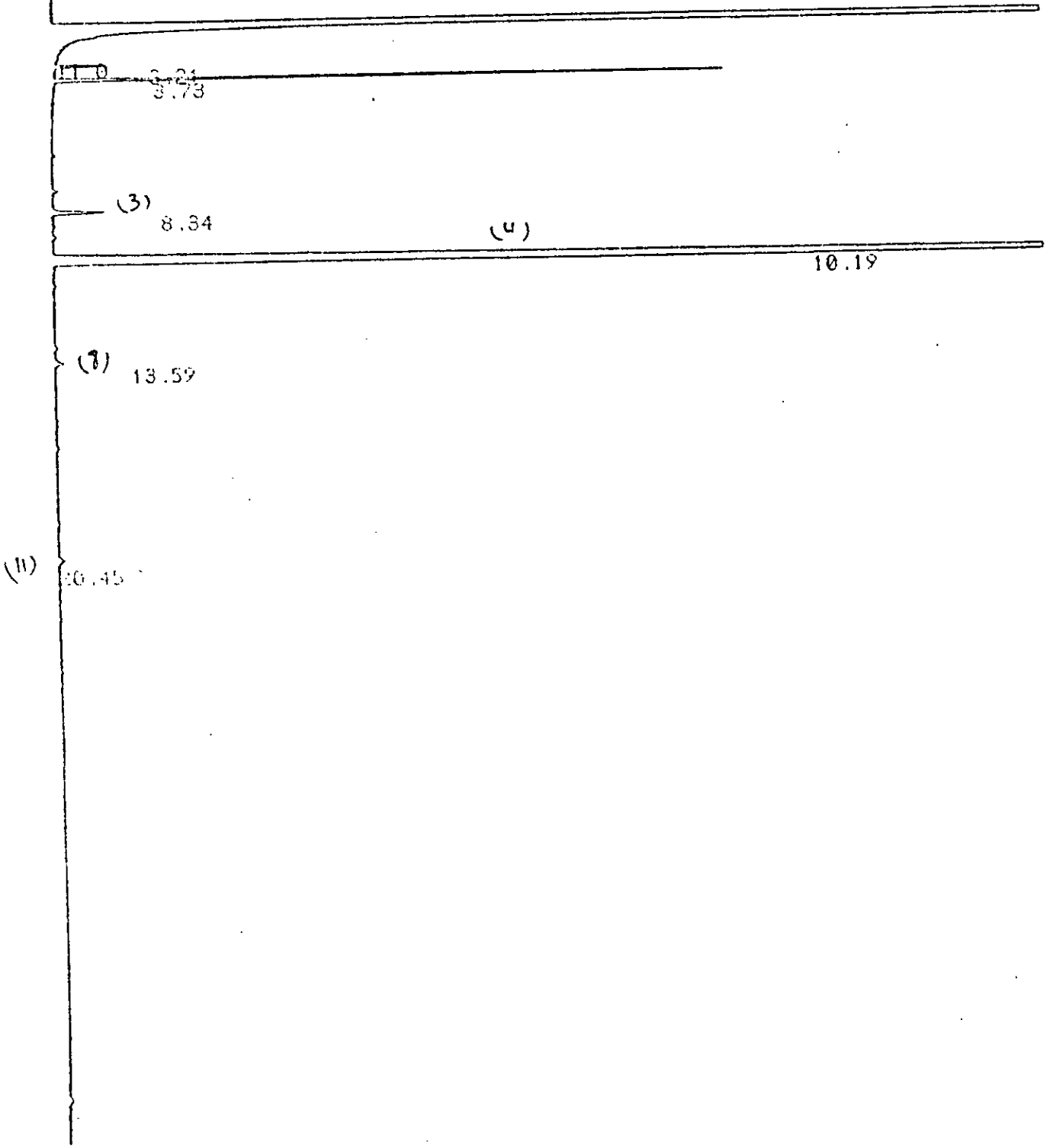
FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1 BIN 1

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.038	3.14	573	01
2	0.314	3.61	4795	01
3	0.011	5.95	170	02
4	0.169	6.15	2583	03
5	0.204	7.32	3117	01
6	1.641	8.05	25041	01
7	0.044	8.65	675	02
8	0.07	9.	1068	03
9	96.559	10.55	1473425	02
10	0.039	10.8	598	03
11	0.078	11.17	1188	01
12	0.211	12.65	3219	01
13	0.176	13.11	2681	01
14	0.008	15.16	125	01
15	0.025	15.91	385	01
16	0.012	17.63	178	01
17	0.019	18.43	284	01
18	0.106	19.67	1613	01
19	0.011	23.89	163	01
20	0.022	30.01	329	01
21	0.002	32.26	953	01
22	0.039	38.35	600	01
23	0.017	42.57	256	02
24	0.043	42.84	654	03
25	0.018	47.27	270	01
26	0.005	49.02	997	01

100% 100. 1525940

LD 82
CHANNEL 6 INJECT 06/05/95 15:38:24 STORED TO BIN # 5

11 1



DATA SAVED TO BIN :

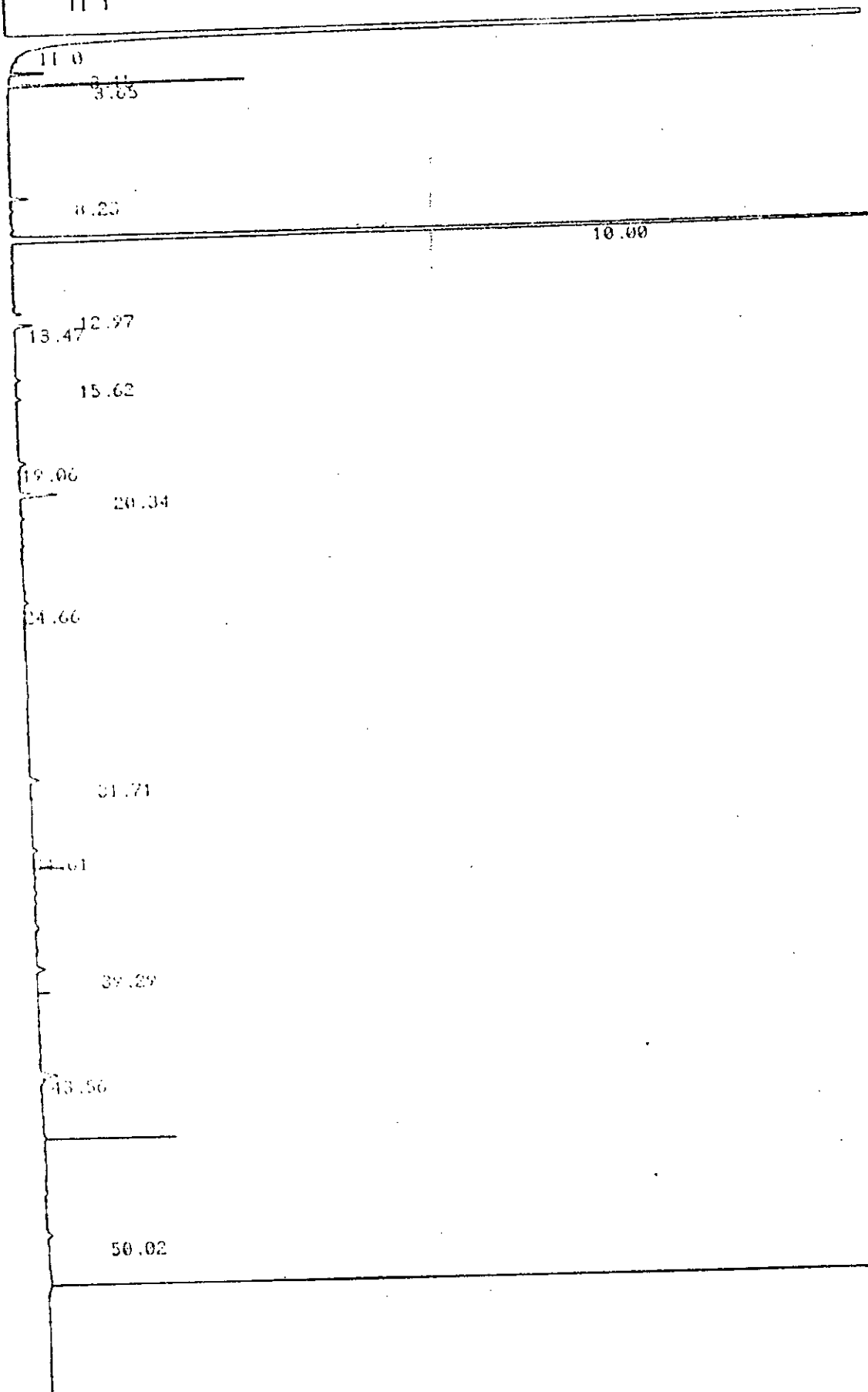
Chromatogramme n° 21 : Fraction distillat n°2 obtenu par distillation fractionnée-
expérience 2.

06/05/95 15:38:24

CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RUN	INDEX	BIN
1.	0.	5	5	5

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.635	3.21	672	01
2	7.382	3.73	7809	01
3	0.943	8.34	998	01
4	90.717	10.19	95967	01
5	0.149	13.59	158	01
6	0.173	20.45	183	01
TOTAL	100.		105787	



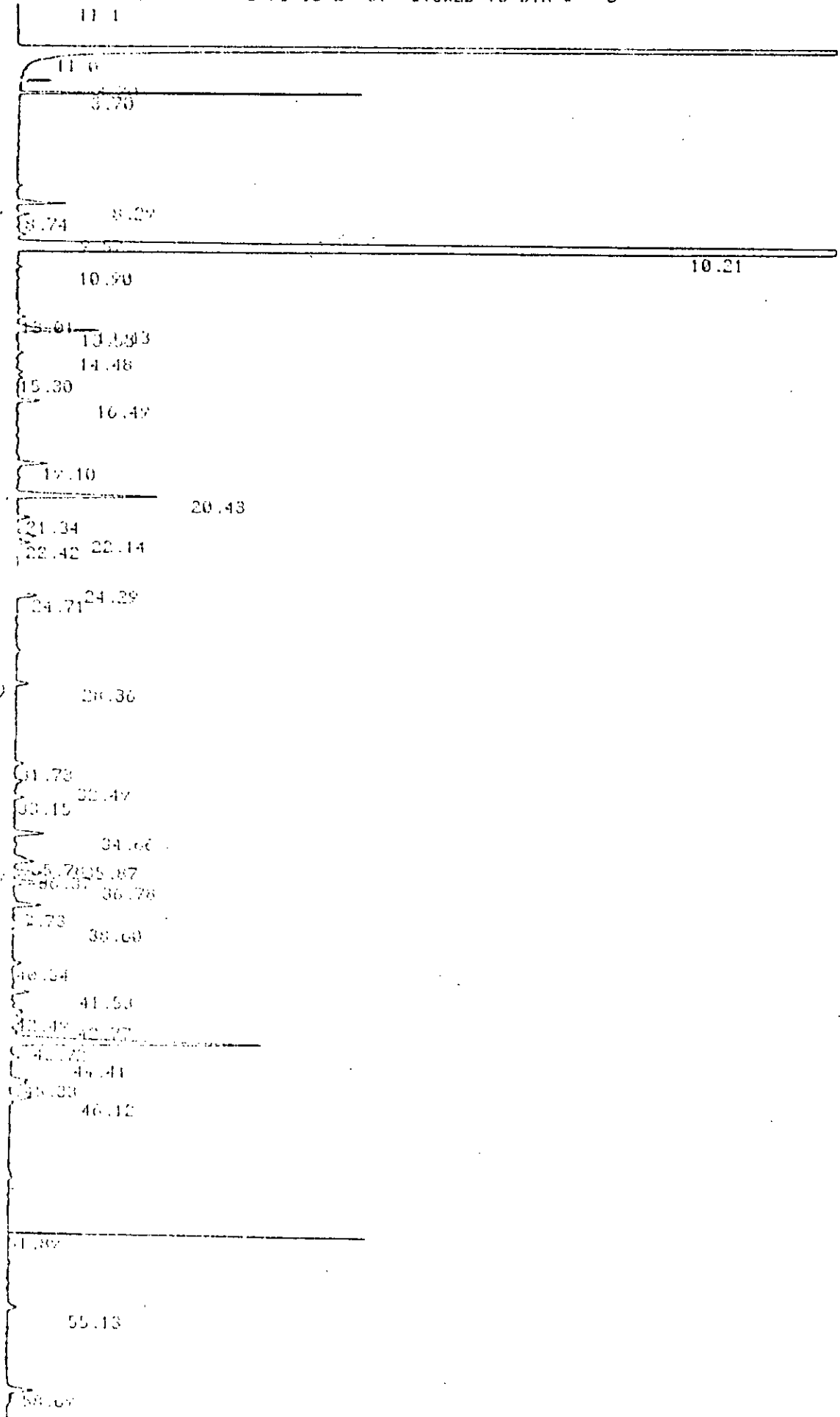
0.00

Chromatogramme n° 22 : Fraction distillat n°3 obtenu par distillation fractionnée- expérience 2.

06/05/95 10:29:48

CH= "A". PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	2	. INDEX	2	BIN	2
PEAK#		AREA%		RT		AREA	BC		
1		1.025		3.15		605	01		
2		6.022		3.65		3556	01		
3		0.691		8.23		408	01		
4		85.267		10.		50353	01		
5		0.33		12.97		195	01		
6		0.699		13.47		413	01		
7		0.237		15.62		140	01		
8		0.384		19.06		227	01		
9		2.147		20.34		1268	01		
10		0.254		24.66		150	01		
11		0.537		31.71		317	01		
12		0.301		34.61		178	01		
13		0.596		39.29		353	01		
14		1.146		43.56		677	01		
15		0.361		50.02		213	01		
TOTAL		100.				59053			



Chromatogramme n° 23 : Fraction résidu obtenu par distillation fractionnée- expérience

06/05/95 13:29:07

CH= "A" PS= 1.

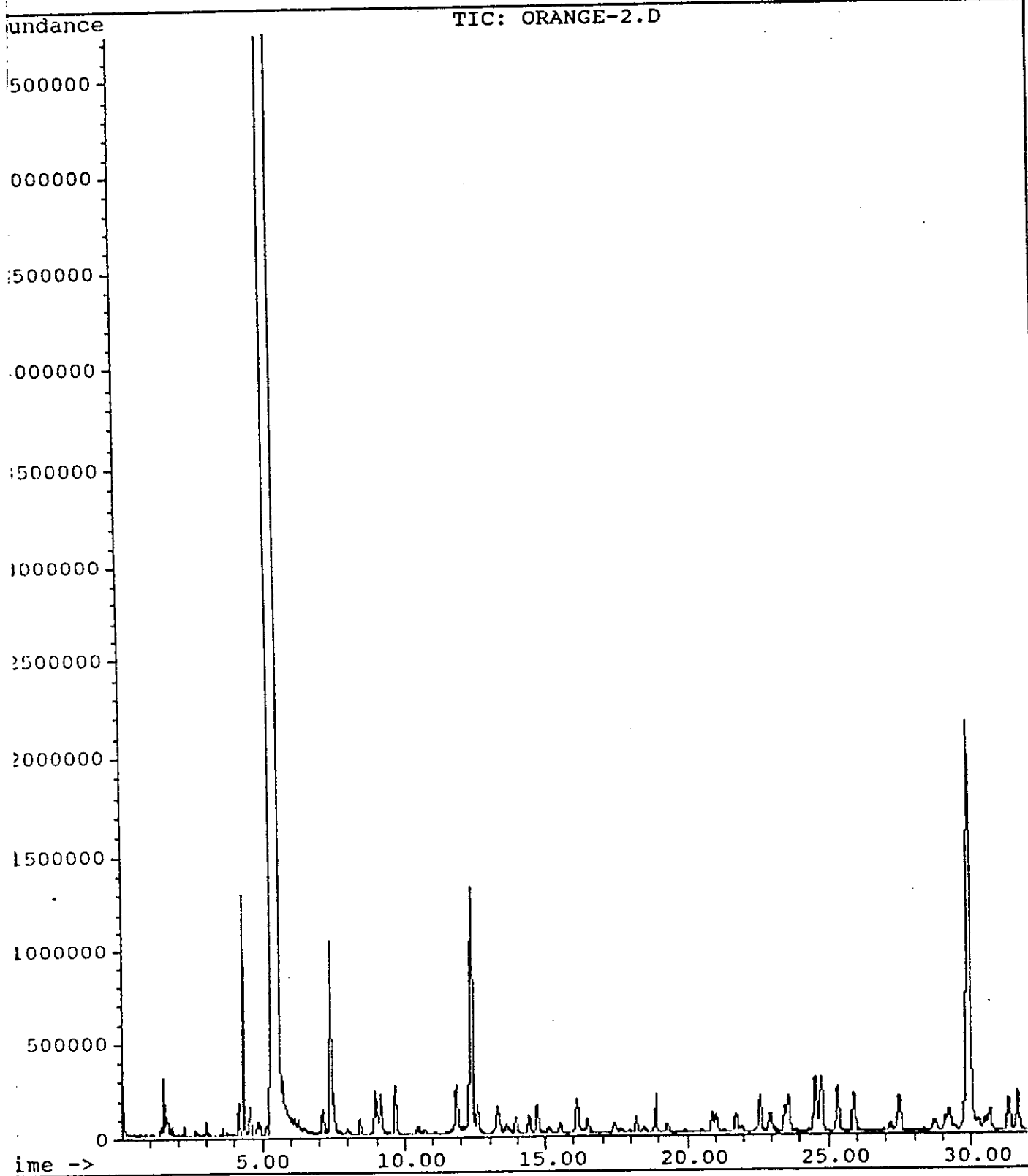
FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3 BIN 3

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.229	3.2	494 01
2	2.155	3.7	4646 01
3	0.663	8.29	1429 01
4	0.115	8.74	248 01
5	0.095	9.57	205 01
6	76.854	10.21	165695 01
7	0.042	10.9	90 01
8	0.072	13.01	155 01
9	0.089	13.43	191 02
10	1.155	13.55	2490 03
11	0.067	14.48	144 01
12	0.162	15.3	349 01
13	0.309	16.49	667 01
14	0.449	19.1	967 01
15	2.488	20.43	5363 01
16	0.199	21.34	428 01
17	0.326	22.14	707 02
18	0.202	22.42	436 03
19	0.167	24.29	360 01
20	0.344	24.71	741 01
21	0.212	28.36	457 01
22	0.146	31.73	314 01
23	0.069	32.49	192 01
24	0.146	33.15	314 01
25	0.586	34.66	1263 01
26	0.17	35.78	367 02
27	0.396	35.87	854 03
28	0.54	36.37	1164 01
29	0.628	36.78	1354 01
30	0.649	37.73	1400 01
31	0.339	38.6	730 01
32	0.153	40.34	329 01
33	0.322	41.53	695 01
34	0.288	42.49	621 02
35	0.38	42.77	820 02
36	6.646	43.72	14328 03
37	0.169	44.41	365 01
38	0.636	45.33	1371 01
39	0.405	46.12	873 01
40	0.193	51.89	417 01
41	0.209	55.13	451 01
42	0.516	58.69	1112 01

TOTAL 100.

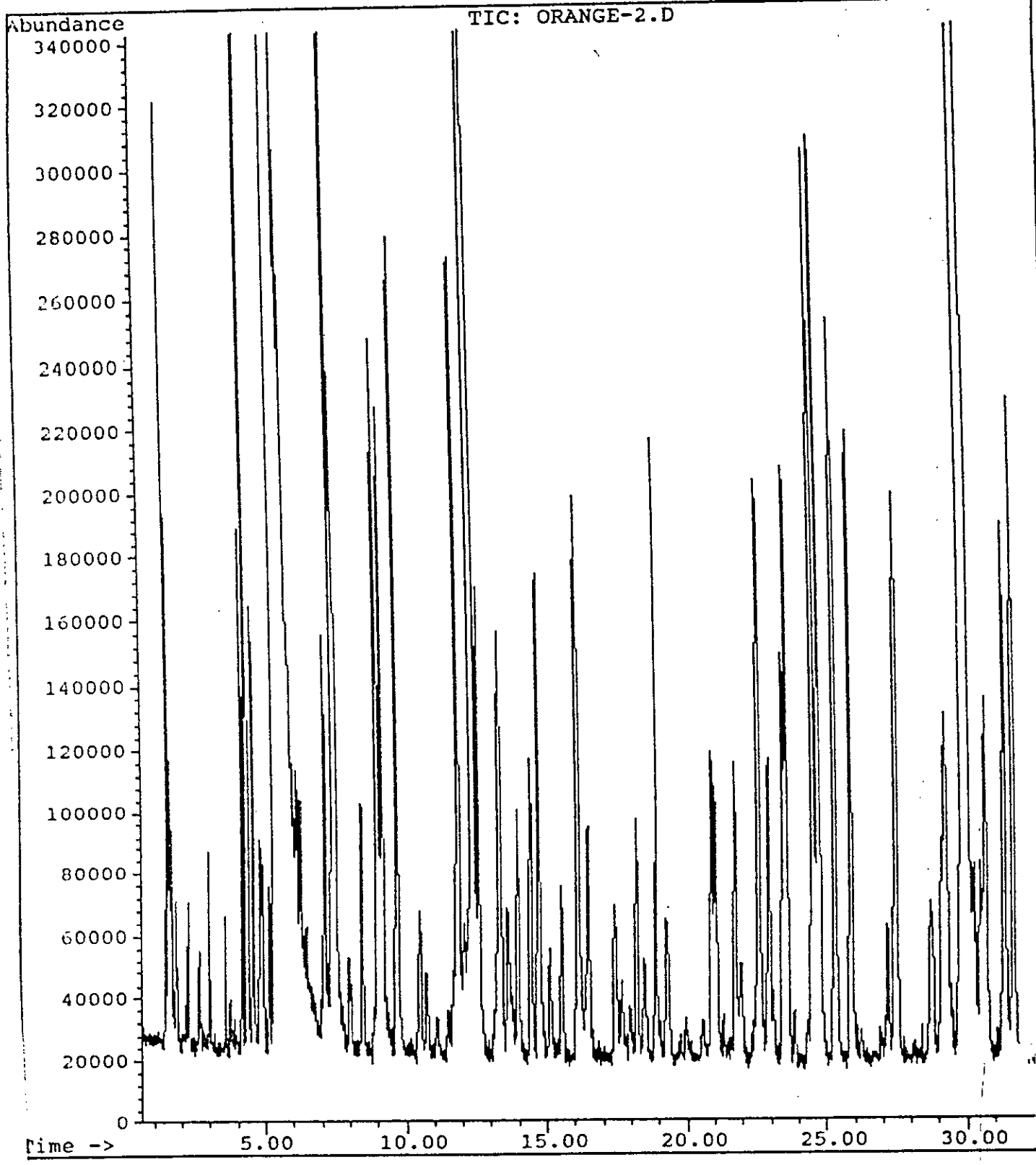
215596

File: D:\CHEMPC\DATA\ORANGE-2.D
Operator:
Date Acquired: 3 Jun 95 12:59 pm
Method File Name: DEFAULT.M
Sample Name: HUILE ESSENTIELLES
Misc Info:
Bottle Number: 1



Chromatogramme n° 24 : : Fraction résidu obtenu par distillation fractionnée- expérience 1.
Analyse par GC / MS.

File: D:\CHEMPC\DATA\ORANGE-2.D
Operator:
Date Acquired: 3 Jun 95 12:59 pm
Method File Name: DEFAULT.M
Sample Name: HUILE ESSENTIELLES
Misc Info:
Bottle Number: 1



Chromatogramme n° 25 : Fraction résidu obtenu par distillation fractionnée- expérience 2
Analyse par GC / MS.