

وزارة الجامعات والبحوث العلمي  
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

CONTRIBUTION A LA RECUPERATION DU CINEOL  
DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS  
PAR ADSORPTION SUR GEL DE SILICE

Proposé par :

Mme T.DJELLAS

Etudié par :

Melle N.MAMMAR

Dirigé par :

Mme T. DJELLAS

PROMOTION

Juillet 1992

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A LA RECUPERATION DU CINEOL  
DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS  
PAR ADSORPTION SUR GEL DE SILICE

Proposé par :

Mme T.DJELLAS

Etudié par :

Melle N.MAMMAR

Dirigé par :

Mme T. DJELLAS

PROMOTION

Juillet 1992

*Dédicaces*

*A ma mère et à mon père*

*A mes sœurs et à mes frères*

*A mes copines Ouardia, Salima, Saïda*

*A tous mes amis (ies)*

Soutenu le 12 juillet 1992 devant le jury  
composé de :

- \* Mme S. CHARHARI chargée de cours présidente
  - \* Mme R. DERRICHE chargée de cours
  - \* M<sup>elle</sup> C. BOUTEKEDJIRET Maître assistante
  - \* Mr H. BENYOUSSEF Maître assistant
  - \* Mme T. DJELLAS chargée de cours promotrice
- } Examineurs

## Remerciements



- j'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Madame T. DJELLAS pour son aide, ses précieux conseils et ses encouragements tout au long de mon travail.

- Que Madame la chargée de cours S. CHARCHARI que je n'ai cessé de respecter et d'admirer depuis le début de mon cycle universitaire, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et ma sincère reconnaissance pour l'honneur qu'elle me fait de présider mon jury.

Que :

- Madame la chargée de cours R. DERRICHE,

- Mademoiselle la maître assistante C. BOUTEKE-

DJIRET,

- Monsieur le maître assistant H. BENYOUSSEF, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

- Mes sincères reconnaissances, vont à M<sup>lle</sup> C. Boutekedjiret et Mr H. Benyoussef pour leurs aides et leurs précieux conseils pour mener à bien ce travail.

- Que mon père et ma mère, trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus sincères pour leur soutien et leurs encouragements.

ucalyptus  
 of oil  
 e cineol  
 ise when  
 t. We go  
 uch more  
 l'huile  
 gel de  
 ent d'un  
 us afin  
 nces ont  
 eptane et  
 une autre  
 الموهوبين:  
 يا مهابه  
 الملغنيين  
 الكروي  
 رر لاسل  
 شياي ايرت  
 تجزئت

Rectification

pour la :  
 dans le cas de l'essence de lavande  
 la rectification est effectuée sur une colonne à plateaux.  
 Pour la :  
 dans le cas de l'essence de lavande  
 la rectification est effectuée sur une colonne à plateaux.  
 Pour la :  
 dans le cas de l'essence de lavande  
 la rectification est effectuée sur une colonne à plateaux.



SOMMAIRE

I. INTRODUCTION : ..... 1

PREMIERE PARTIE :

II. PARTIE THEORIQUE

II 1. CARACTERISTIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS  
 GLOBULUS.....3  
 II 1.1. Généralités.....3  
 II 1.2. Composition chimique.....7  
 II 1.3. Propriétés physico-chimiques.....8

II 2. RECUPERATION DU CINEOL.....11  
 II 2.1. Introduction.....11  
 II 2.2. Intérêts et utilisations.....13  
 II 2.3. Méthodes diverses de récupération du cinéol...14

II 3. LA CHROMATOGRAPHIE SUR GEL DE SILICE.....17  
 II 3.1. Introduction à la chromatographie  
 solide-liquide.....17  
 II 3.2. Mécanisme de la chromatographie  
 solide-liquide.....19

II 3.3. Etude du système de chromatographie solide-liquide.21  
 II 3.3.1. Introduction à la notion de vitesse de  
 percolation.....21  
 II 3.3.2. Optimisation des conditions opératoires.....24

## DEUXIEME PARTIE

### III. PARTIE EXPERIMENTALE :

III 1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS .....	29
III 2. ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS..	31
III 3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE RECUPERATION DU CINEOL.	34
III 4. FRACTIONNEMENT DE L'ECHANTILLON ETUDIE.....	37
III 4.1. Première série d'expériences.....	37
III 4.2. Deuxième série d'expériences.....	48
III 4.3. Troisième série d'expériences.....	57
IV. CONCLUSION : .....	67
ANNEXE	
BIBLIOGRAPHIE	

## I. INTRODUCTION :

La production et l'utilisation des huiles essentielles remontent au début du 18<sup>eme</sup> siècle. Parmi les huiles essentielles, l'huile essentielle d'eucalyptus globulus occupe une place de choix. Elle est utilisée dans l'industrie des parfums et des savons et surtout en pharmacie pour ses propriétés astringentes, fébrifuges et antiseptiques.

C'est l'eucalyptol ou encore cinéol, composé majoritaire de l'huile d'eucalyptus globulus qui fait que la plupart des pharmacopées s'intéressent de près à cette huile. Ces dernières exigent une teneur en cinéol d'au moins 70 %.

Le cinéol pur, est non seulement employé dans les préparations pharmaceutiques, en raison de ses propriétés anesthésiques, traitements des bronchites chroniques ou aiguës, cas d'inflammation du nez ou de la gorge, mais aussi pour la fabrication des lotions désodorisantes et des aérosols. C'est la raison pour laquelle notre étude a porté sur la récupération du cinéol de l'huile essentielle d'eucalyptus algérienne.

Il existe différentes méthodes de récupération, notre travail consistera en la récupération du cinéol par percolation sur le gel de silice de l'huile d'eucalyptus globulus, qui n'est autre que la chromatographie d'adsorption liquide-solide, où la phase solide est le gel de silice poreux.

Des études ont été faites dans ce contexte, avec comme solvant du pentane ou de l'hexane. Nous essayerons de reproduire

ces expériences avec l'heptane pour des raisons de disponibilité.

Après un aperçu sur les travaux antérieurs effectués pour la récupération du cinéol, les propriétés physico-chimiques de l'eucalyptus globulus ainsi que sa composition chimique; notre étude portera sur le degré de pureté en cinéol des fractions récupérées en fonction de la composition du mélange binaire de solvants (heptane - éther diéthylique).

PREMIERE PARTIE

PARTIE THEORIQUE

## II 1/ CARACTERISTIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS.

### II 1.1/ GENERALITES :

Le nom d'eucalyptus est un nom grec, eu = bien, Kalypto = couvrir; par référence à l'operculum qui recouvre les étamines jusqu'à ce qu'elles soient totalement développées (2).

L'arbre d'eucalyptus perd rarement ses feuilles, il est toujours vert. La croissance des eucalyptus est extrêmement rapide et peut atteindre des dimensions colossales, jusqu'à 150m de hauteur avec 2.5m de diamètre; la plupart se trouvent dans des zones tropicales.

L'une des caractéristiques d'une feuille adulte normale est sa longueur qui varie entre 23 cm et 46 cm, (3). Il a été introduit dans la zone méditerranéenne en 1896.

Le bois est dur, résineux et excellent pour la construction et le reboisement. Les plus importants pays producteurs sont : L'Australie, l'Espagne, le Brésil, l'Inde, l'Algérie et l'Amérique du Nord (4).

L'huile essentielle d'eucalyptus globulus est un liquide très mobile de couleur jaune vif, son odeur est caractéristique, rappelant celle du Cinéol.

L'eucalyptus, ou encore Cinéol est retiré des feuilles; il possède des propriétés désinfectantes et il est assez couramment utilisé en pharmacie.

c'est en 1792 que l'eucalyptus fut observé pour la première fois sur la terre de VON-DIEMER par Labillardière.

L'eucalyptus est un arbre originaire d'Australie méridionale et de la Tasmanie. (5)

Il existe une grande variété d'eucalyptus comme le montre le tableau suivant :

VARIETES	CONSTITUANT PRINCIPAL
L'eucalyptus australiana	70 à 75% en Cinéol
L'eucalyptus globulus	70 à 80% en Cinéol
L'eucalyptus polybratée	80 à 88% en Cinéol
L'eucalyptus dives, variétés "C"	70 à 75% en Cinéol
L'eucalyptus dumosa	70 à 75% en Cinéol
L'eucalyptus Smithu	75 à 80% en Cinéol

tableau N°1 : LES DIFFERENTES VARIETES D'EUCALYPTUS GLOBULUS.

L'eucalyptus globulus est l'espèce qui est la plus utilisée pour l'extraction des huiles essentielles, elle a été décrite par Labillardière en 1799.

Les espèces d'eucalyptus sont réparties en trois groupes :

1- Eucalyptus riche en phellandrène :

Son huile essentielle est utilisée comme solvant dans la flottation des minéraux et comme base à la synthèse du thymol et du menthol et aussi comme agent désinfectant.

## 2- Eucalyptus riche en Citronellal et en acétate de géranyle :

Son huile essentielle est généralement utilisée en parfumerie exemple : eucalyptus citrodorata. Il s'agit d'une variété très importante et intéressante à connaître à plusieurs points de vue; grâce aux travaux et aux efforts d'un certain nombre de botanistes et de médecins, les propriétés remarquables de ce singulier végétal sont appréciées à leur juste valeur et on se préoccupe d'en tirer partie, non seulement dans la thérapeutique, mais encore dans plusieurs domaines.

## 3- Eucalyptus riche en Cinéol :

Celui-ci possède des propriétés pharmacologiques qui sont dues à la grande activité du cinéol (eucalyptol). Le plus utilisé est l'eucalyptus globulus.

### \*Présentation botanique de l'eucalyptus globulus :

L'eucalyptus globulus forme d'immenses forêts toujours vertes. Il possède une odeur balsamique plus agréable que celle de la térébenthine.

Le soir, lorsqu'une brise légère agite le feuillage, l'eucalyptus globulus répand au loin des effluves parfumés et salutaires.

### \*Aspect physiologique de l'eucalyptus globulus :

La particularité évidente de l'eucalyptus globulus réside dans ses feuilles adultes dont la longueur varie entre 23 cm à 46 cm. Par ailleurs, aucune autre espèce n'a reçu autant d'attention de la part des botanistes et des chimistes.

### \*Ecologie de l'eucalyptus globulus :

L'eucalyptus globulus doit être planté de préférence dans des sols humides et pauvres à des profondeurs de 35 à 40 cm.

A l'âge de 4 ans, le tronc atteint une hauteur d'environ 8 m avec un diamètre de 20 cm environ. Apartir de 7 ans l'arbre s'élève à une hauteur d'environ 15 m, et peut être considéré comme adulte bien que sa taille maximale soit atteinte dans sa dixième année avec des hauteurs de 20 à 25 m.

### \*Influence des saisons :

La période favorable pour la distillation va du mois d'Avril au mois de Septembre, car le rendement en huile essentielle est en moyenne de 0.8 % et celui en Cinéol de 63 à 70 %. Par contre, durant l'hiver le rendement en huile baisse à 0.7 % et celui en Cinéol varie de 60 à 65 %.

### \*Influence de la partie de la plante :

Le rendement le plus élevé en huile provient des feuilles supérieures des arbres; celles ci ont une meilleure solubilité et un plus grand rendement en Cinéol que celui des feuilles inférieures.

Un arbre de 6 à 8 ans donne environ 20 à 60 kg de feuilles par an.

L'opération de distillation dure 4 à 6 heures et on obtient 200 à 240 litres de condensat (huile + eau), qui sera distillé à son tour. (3)

## II 1.2/ COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS :

C'est en 1870 que la première analyse de l'huile d'eucalyptus a été entreprise par CLOEZ, en effectuant une distillation fractionnée, il obtint un corps bouillant à 175°C qu'il nomma eucalyptol. (3)

L'activité optique de cette fraction obtenue par distillation ainsi que la faible valeur de sa densité (0.905); montrent qu'il ne s'agit pas de fraction pure et que la formule avancée par CLOEZ est inexacte.

M.E JAHNS, par sa méthode qui consiste à diriger dans l'essence un courant de gaz chlorhydrique a pu isoler le Cinéol (eucalyptol) et déduire ainsi sa composition exacte :  $C_{10}H_{18}O$ .

Mis à part le Cinéol, il existe d'autres hydrocarbures appelés jadis eucalyptène et qui aujourd'hui portent le nom de  $\alpha$ -pinènes; ce dernier furent isolé par O.WALLACH et S.E GILDMEISTER.

MM. BOUCHARDAT et TARDY concrétisèrent le terpinéol, l'isobornéol et l'alcool fénélique.

Par contre dans les fractions bouillant vers 158°C, il y'a présence de camphère. (6)

On trouve aussi des aldéhydes qui sont responsables d'un dégagement d'odeur désagréable et piquante qui provoque la toux et des alcools éthyliques et anyliques bouillant à 131°C.

## II 1.3/ PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES :

.Rappel des définitions de grandeurs physico -chimiques.

### 1- Densité $D_4^t$ :

C'est le poids d'un certain volume d'échantillon pris à une température T, rapporté au poids du même volume d'eau pris à une température standard. (7)

### 2-Pouvoir rotatoire $\alpha_D^t$ :

Le pouvoir rotatoire d'une huile essentielle est l'angle exprimé en milliradians ou en degrés dont tourne le plan de polarisation d'une lumière de longueur  $589.3 \pm 0.3$  nm (raie D du sodium) lorsque celle-ci traverse une épaisseur de 10 nm d'échantillon pris à une température T. (8)

$$\alpha^{20} = \frac{A}{D \quad L}$$

où A : Angle de rotation exprimé en degré.

L : Epaisseur d'huile essentielle exprimée en décimètre.

### 3-Indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde  $589.3 \pm 0.3$  nm (radiation  $D_1$  et  $D_2$  du spectre de sodium) passant de l'air dans l'échantillon, maintenu à température constante. La température de référence est de 20°C, sauf pour les extraits

qui ne sont pas liquides à cette température. (9)

#### 4- Indice d'acide :

C'est le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaires pour la neutralisation de l'acidité libre contenu dans un gramme (1 gr) de substance. (10).

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

$$I_A = 5.6 \cdot \frac{V}{M}$$

où V : Est le volume de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée pour le titrage.

M : Est la masse d'huile essentielle.

#### 5- Solubilité dans l'alcool :

Une huile essentielle, est dite miscible à V volumes et plus d'éthanol de titre alcoométrique déterminé à la température de 20°C lorsque le mélange de 1 volume de l'huile essentielle considérée avec V volumes de cet éthanol est limpide et le reste après addition graduelle de même titre, jusqu'à un total de 20 volumes. (11)

Le tableau N°2 donne les normes AFNOR des propriétés physico - chimiques de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus.

Propriétés physico-chimiques	Normes AFNOR
Densité $d_{20}^{20}$	Min 0.906 Max 0.925
Indice de réfraction à 20°C	Min 1.4590 Max 1.4670
Pouvoir rotatoire à 20°C	0° à 10°
Mixibilité à l'éthanol	2 à 3
Pourcentage en Cinéol	Min 70%

tableau N°2 : NORMES AFNOR DES PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ENCALYPTUS GLOBULUS (12)

Les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus de différents pays sont données dans le tableau N°3.

Origine	Densité D	Indice de réfraction	Pourcentage en Cinéol
Australie	0.9130	1.4663	—
Australie	0.9116-0.9166	1.4980	—
Australie	0.9100-0.9300	1.4600-1.4700	70 à 75%
Espagne	0.9050-0.9220	—	71 à 84.5%
Espagne	0.9150-0.9250	1.4663-1.4665	—
Portugal	0.9200-0.9270	1.4610-1.4660	min 70%
Sicile	0.9301-0.9284	1.4150-1.4230	—
Corsica	0.9185	1.4633	66%
Brésil	0.9070-0.9105	1.4612-1.4653	68.2-69.9%
Inde	0.9065-0.9155	1.4630-1.4660	60%
Equateur	0.9261	1.4593	86%

Tableau N°3 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS DE DIFFERENTS PAYS.

## II 2/ RECUPERATION DE CINEOL :

### II 2.1/ INTRODUCTION :

Le Cinéol est un liquide mobile, incolore, d'odeur rappelant à la fois la menthe et le camphre; de densité comprise entre 0.923 et 0.926. Bouillant à 176°C; insoluble dans l'eau; il se dissout en toute proportion dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, le carbone, l'acide acétique fortement refroidi; il se solidifie en une masse cristalline fusible à +1° et il inactif à la lumière polarisée  $\pm 0^\circ$ . (13)

Le Cinéol est très répandu dans la nature; les premiers travaux entrepris remontent à 1870. CLOEZ détermina par distillation fractionnée un liquide bouillant à 175°C qu'il nomma eucalyptus; cependant la faible densité ainsi que l'activité optique le conduisirent à la formule inexacte d'eucalyptus  $C_{10}H_{18}O$ .

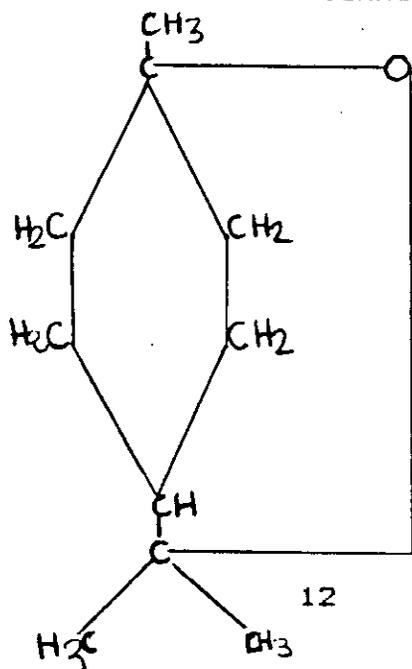
C'est en 1874 que M.E JAHNS effectua la rectification de ce corps par distillation en dirigeant dans l'essence. Un courant de gaz chlorhydrique pour en isoler le Cinéol et il déduisit sa formule  $C_{10}H_{18}O$ .

Le Cinéol 1.4 a pu être préparé artificiellement. C'est un liquide bouillant entre 172°C et 173°C qui au contraire du Cinéol, ne se solidifie pas sous l'action du froid, de densité égale à 0.987 et d'indice de réfraction 1.4485.

Le cinéol est le seul éther oxyde terpénique que l'on trouve dans les huiles essentielles.

Structure:

la structure du Cinéol est donnée par :



## II 2.2/ INTERETS ET UTILISATIONS :

L'huile essentielle d'eucalyptus globulus occupe une place de choix du fait de son contenu en Cinéol 1.8 à des taux souvent supérieurs à 80 % (15). Par ailleurs les préparations pharmaceutiques utilisent souvent du Cinéol pur, en raison de ses propriétés anesthésiques et antiseptiques.

Le Cinéol est utilisé dans les traitements des bronchites chroniques ou aiguës (16), en stomatologie pour les soins dentaires (17); il est aussi employé comme additif à la fabrication de savon de toilette, des lotions désodorisantes, des aérosols (18) et dans le domaine pétrochimique comme additif au fuel pour augmenter son l'indice d'octane (19). Il sert également dans le reboisement.

Les forêts d'eucalyptus donneraient en 15 ou 20 ans ce que l'on obtiendraient en 100 ou 150 ans dans les forêts ordinaires. Il est aussi utilisé comme agent d'assainissement. En effet, les propriétés absorbantes dont jouit l'eucalyptus, les émanations aromatiques, qu'il répand autour de lui prévoit qu'il ne peut que jouer un rôle salubre dans les pays marécageux (20). En absorbant l'humidité du sol, et en émettant des vapeurs antiseptiques, il réalise un assainissement véritable.

### II.2.3/METHODES DIVERSES DE RECUPERATION

Parmi les différentes méthodes de récupération du cinéol, constituant majoritaire de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus, on distingue.

#### 1- Méthode à l'acide phosphorique (21)

Cette méthode consiste à dissoudre dix (10) ml d'essence dans cinquante (50) ml d'éther de pétrole et à ajouter peu à peu à froid, de l'acide phosphorique concentré; la combinaison blanche ( $C_{10}H_{18}OHPO_4$ ) qui se dépose prend une teinte jaunâtre ou rougeâtre. La masse cristalline est alors essorée, lavée avec de l'éther de pétrole puis décomposée en utilisant de l'eau; le cinéol est récupéré par décantation.

#### 2- Méthode de l'acide bromhydrique (21)

Cette méthode consiste à faire passer un courant d'acide bromhydrique gazeux rigoureusement sec, dans un mélange réfrigéré composé de dix (10) ml d'essence et quarante (40) ml d'éther de pétrole léger. Une fois que le bromhydrate de Cinéol se forme ( $C_{10}H_{18}OHBr$ ), il est essoré à la trompe et lavé à l'éther de pétrole froid. Après avoir éliminé l'éther de pétrole, le produit est traité enfin par un certain volume d'eau; ce qui a pour effet de libérer le Cinéol qui se dépose au dessus de la phase aqueuse, qui est récupérée par décantation.

Les deux méthodes décrites ci dessus, présentent le même inconvénient : Les produits d'addition avec le Cinéol se séparent difficilement de ce dernier et du point de vue quantitatif, ces deux méthodes ne sont pas bonnes.

### 3- Méthode à l'orthocrésol :

Le principe de cette méthode est basé sur la détermination de la température de cristallisation d'un mélange formé d'huile essentielle et d'orthocrésol. Elle détermine la teneur en Cinéol 1-8 des huiles essentielles qui ne renferment comme constituants principaux que du Cinéol 1-8 et des hydrocarbures terpéniques.  
(22)

### 4- Extraction du Cinéol par solvant :

Ils'agit de la mise en contact intime de l'échantillon d'huile essentielle à séparer avec un autre liquide appelé solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés de l'échantillon. On obtient ainsi un extrait et un raffinat. En réalité cette extraction se résume en deux étapes.

-La mise en contact de deux liquides durant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.

- Le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et dans le raffinat, appelé coefficient de distribution qui donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases. (23)

Le solvant joue un rôle important; il doit posséder une grande capacité de dissolution, une faible viscosité, un point d'ébullition peu élevé, être ininflammable, non explosif, sélectif et volatil.

Le choix d'un solvant de faible viscosité et de faible densité est à recommander en vue de faciliter la diffusion du

solvant, l'agitation et la séparation mécanique.

Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools, l'acétone, les hydrocarbures (essence, benzène) et les solvants halogènes ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , etc...).

#### 5- Récupération du Cinéol par cristallisation :

En 1985, Hasegawa (24) propose une méthode rapide de récupération de l'eucalyptol. Cette méthode consiste à mettre une quantité d'huile essentielle d'eucalyptus globulus dans une enceinte à très basse température (minimum  $-50^\circ\text{C}$ ) jusqu'à formation de deux phases.

La phase solide est récupérée par filtration et liquéfiée à la température ambiante. Le rendement massique trouvé est de 76 %. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a permis de connaître la pureté en eucalyptol qui est de 90 % .

#### 6- Récupération par distillation fractionnée :

Cette méthode proposée par IVANOVA et COLL (25) consiste à distiller une quantité bien déterminée d'huile essentielle.

Une charge d'huile essentielle est introduite dans un ballon qui est chauffé par l'intermédiaire d'une plaque chauffante pour éviter toute altération thermique des produits.

Il est préférable de travailler sous un vide de l'ordre de 40 mm de mercure; entre la pompe à vide et la sortie de la colonne, doit être disposé un piège à azote liquide, permettant la condensation de tous les composés aussi légers qu'ils soient et évitant ainsi leur passage dans la pompe à vide.

Le réfrigérant se termine par un dispositif qui permet la récupération des différentes fractions au cours de la distillation.

Lorsque la température atteint 45°C, elle est maintenue pendant toute l'opération grâce au régulateur de chauffe.

#### 7- La chromatographie d'adsorption :

C'est l'une des méthodes de fractionnement, qui s'applique à la séparation des composés présentant des groupements fonctionnels différents et de certains isomères.

Elle met en oeuvre des phases stationnaires adsorbantes, telles que les gels de silice poreuse et les gels d'alumine.

La chromatographie d'adsorption liquide - solide permet la séparation des solutés qui sont des bases amine aliphatiques et aromatiques.

L'expérience montre que la silice convient le mieux; par contre l'alumine conviendrait pour la séparation des solutés acides comme les phénols et les acides carboxyliques. Notre étude s'est basée sur la récupération du Cinéol par adsorption sur le gel de silice qui n'est autre que la chromatographie d'adsorption solide - liquide.

### II 3/ LA CHROMATOGRAPHIE SUR LE GEL DE SILICE

#### II 3.1/ INTRODUCTION A LA CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION SOLIDE - LIQUIDE :

Depuis 1970 la chromatographie en phase liquide (CPL) sur

colonne a connu un développement rapide, qui, en a fait une des méthodes essentielles de séparation, principalement en analyse organique.

Ce développement est dû d'une part, à l'utilisation de phases stationnaires de fine granulométrie ( $5 \mu\text{m}$ ) qui permettent de réaliser des colonnes très efficaces (jusqu'à 1000 plateaux théoriques par centimètre), d'autre part à la mise au point de méthodes sensibles de détection.

Selon le but recherché, on distingue :

\* La chromatographie analytique, où les quantités d'échantillon mise en jeu sont très faibles (quelques dizaines de microgrammes) et la chromatographie semi - préparative (1 g) ou préparative (1 à 100 g).

La chromatographie en phase liquide représente une bonne méthode de séparation ceci revient à :

- la variété des interactions mises en jeu :

En chromatographie en phase gazeuse, il n'y a que des interactions soluté - phase stationnaire tandis qu'en chromatographie en phase liquide, il existe des interactions avec la phase mobile et avec la phase stationnaire.

- La variété des phases stationnaires :

En chromatographie en phase gazeuse on opère principalement par chromatographie de partage alors qu'en chromatographie en phase liquide on peut opérer par adsorption et échange d'ions.

- La température :

Qui est moins élevée en chromatographie en phase liquide qu'en chromatographie en phase gazeuse, ce qui accroît la force des interactions moléculaires.

Cependant la chromatographie en phase liquide est une méthode plus délicate que la chromatographie en phase gazeuse.

Les moyens de détection ne sont pas simples et universels contrairement aux détecteurs de types catharomètre et à ionisation de flamme, utilisés en chromatographie en phase gazeuse.

Ce que l'on peut dire, c'est que ces deux méthodes ne sont pas concurrentes, mais complémentaires. Donc, en résumé, le processus chromatographique est le résultat d'adsorption et de désorption répété lors de la traversée de la phase stationnaire, et la séparation obtenue est due aux différences entre les coefficients de partage des composants de l'échantillon. (26)

II 3.2/ MECANISME DE LA CHROMATOGRAPHIE SOLIDE - LIQUIDE :

Si l'on admet que la surface de la phase stationnaire est recouverte d'une couche monomoléculaire constituée par des molécules de phase mobile M et de soluté S. Le volume de rétention d'un soluté est directement lié à la compétition entre les molécules de solvant M et de soluté S à la surface de l'adsorbant.

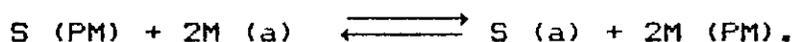
L'équilibre d'adsorption et de désorption peut s'écrire :



Où

PM	→	Phase mobile.
n	→	Nombre de molécules.
a	→	Adsorbant.

La valeur de n sera imposée par la taille relative des molécules de soluté et de solvant à la surface de l'adsorbant exemple de la fig 1 : Une molécule de soluté déplace en s'adsorbant deux molécules de phase mobile de la surface du support.



Le processus de l'adsorption est complexe; un grand nombre de forces est mis en jeu, à savoir les forces de dispersion, forces inductives, forces électrostatiques, forces de liaisons hydrogène de transfert de charge. En réalité ce que l'on observe c'est la résultante de toutes ces forces.

On ne peut pas aussi négliger la présence d'eau dans les phases stationnaire et mobile même si ce n'est qu'à l'état de traces, ce qui revient à dire que l'on ne peut pas négliger la chromatographie de partage.

La chromatographie d'adsorption liquide - solide est normalement utilisée pour la séparation de composés de polarités différentes. La chromatographie d'adsorption sépare donc souvent les mélanges suivant la classe des composés; la classe d'un composé étant déterminée par sa ou ses groupements fonctionnels les plus polaires.

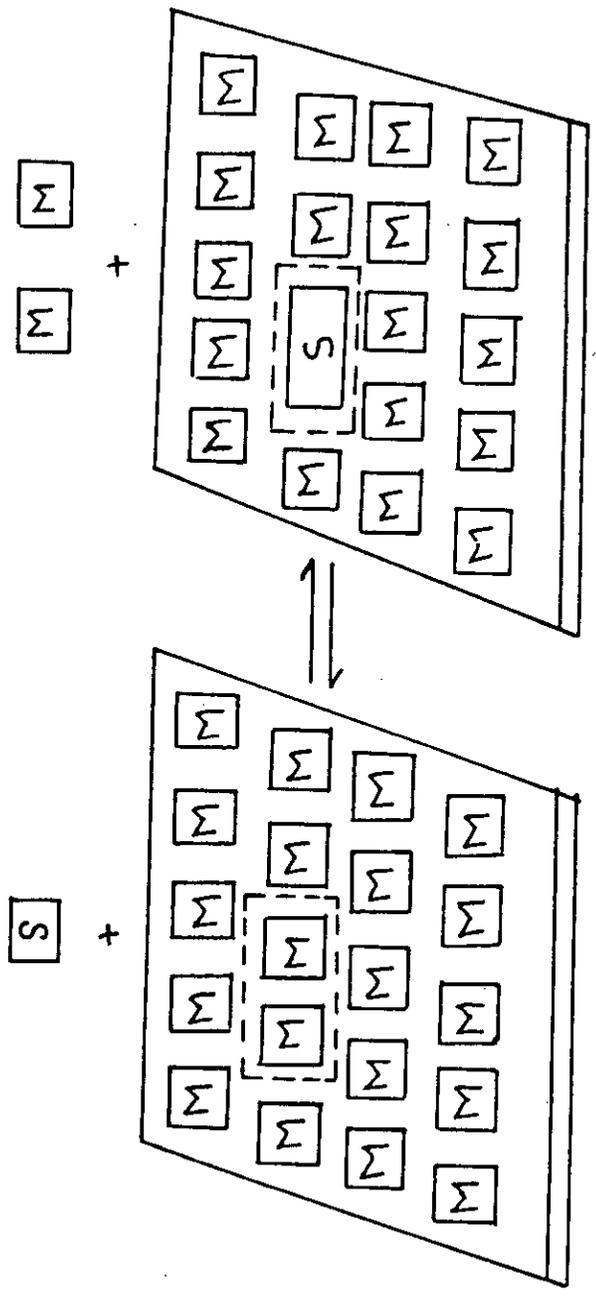


Figure N°1

En réalité, on peut considérer que le processus d'adsorption n'est autre que l'établissement d'un équilibre à l'intérieur de la colonne.

Une molécule d'échantillon adsorbée à la surface de la phase stationnaire se trouve heurtée de manière continue par les molécules du courant de phase mobile qui, en général, est un mélange de plusieurs liquides dont la polarité est voisine de celle de l'échantillon, ou légèrement plus faible.

Donc l'énergie de ce courant de phase mobile est suffisante pour affaiblir progressivement la liaison échantillon - phase stationnaire. Le flux continu de molécules de la phase mobile dont la polarité est presque identique à celle du composé adsorbé réussit à le déloger et à prendre la place de molécules de phase mobile arrêtées sur le site d'adsorption.

Plus la charge des composants de l'échantillon dans la colonne est plus élevée, plus le nombre d'étapes de désorption - adsorption augmente et le temps de séjour dans la colonne de ces derniers se voit allongé.

## II 3.3/ ETUDE DE SYSTEME DE CHROMATOGRAPHIE SOLIDE - LIQUIDE

### II 3.3.1/ INTRODUCTION A LA NOTION DE VITESSE DE PERCOLATION:

C'est incontestablement grâce aux travaux du botaniste Russe TSWETT, à qui revient le mérite d'avoir le premier su connaître le parti que l'on pouvait tirer des phénomènes d'adsorption dans l'analyse immédiate des mélanges complexes, que la chimie analytique se trouve dotée d'une nouvelle méthode

d'investigation dont la puissance n'a d'égale que la souplesse.

La vitesse de percolation, ou vitesse de passage du solvant au travers d'une colonne donnée, dépend de la nature de l'adsorbant, du coefficient de remplissage de l'adsorbant dans le tube et de la différence des pressions qui régnent au sommet et au pied de la colonne.

La vitesse de percolation, ne doit pas être rapide, sinon l'équilibre d'adsorption entre la phase liquide et la phase solide n'a pas le temps de s'établir; il en résulte un brouillage. Inversement la vitesse de filtration ne doit pas être trop faible, sinon une certaine diffusion des solutés des portions de zone où la concentration est faible se manifeste. Il résulte de ceci, que la vitesse de percolation doit surtout être maintenue aussi constante que possible, bien que ce ne soit pas le seul facteur qui soit susceptible d'influencer la vitesse de passage pendant le cours d'une expérience :

Il arrive que l'adsorption d'un soluté sur le support se traduise par une diminution du passage laissé libre au liquide, c'est à dire par une augmentation de la perte de charge donc par un ralentissement de la vitesse de passage.

Il existe une vitesse optimum au dessous de laquelle on n'a aucun intérêt à descendre, et qui correspond à une séparation déjà complète des constituants.

La loi de Darcy peut s'exprimer par l'équation:

$$V = K_a (P_1 - P_2) / \eta L.$$

où  $V$  : débit de liquide au travers de la colonne en ml/mn.  
 $K$  : Perméabilité en darcy.  
 $\eta$  : La viscosité en centipoise.  
 $A$  : L'aire de section droite en  $\text{cm}^2$ .  
 $(P_1 - P_2)$  : La différence de pression en atmosphère aux deux extrémités de la colonne.  
 $L$  : La longueur de la colonne en cm.

Lerosen introduit la grandeur  $V_c$  de filtration ou de percolation au travers de la colonne mesurée en mm/mn lorsqu'un état de régime s'est établi dans la colonne.

Le débit en ml/mn de liquide au travers du sommet de la colonne s'écrit

$$V = P' V_c$$

Avec :  $P'$  : Volume intersticiel de la colonne

D'où :

$$V_c = V/P' = \frac{KA (P_1 - P_2)}{P' \eta L}$$

dans le cas où  $P = P_1 - P_2$  est exprimé en mm de mercure on aura :

$$V_c = KAP / 760 P' \eta L = KSP / 760 \eta l.$$

où  $S = A / P'$  : degré de remplissage.

les facteurs qui influent la vitesse de percolation sont nombreux : on peut citer la nature de l'adsorbant et du solvant, le degré de tassement de l'adsorbant, la température et la différence de pression entre le haut et le bas de la colonne.

Les variations de température et le tassement progressif de l'adsorbant réduisent progressivement la vitesse d'écoulement; pour cela il est bon de laisser la colonne se tasser quelques heures, soit d'elle même, soit par l'écoulement continu d'un solvant avant de faire débiter les opérations de séparation.  
(27)

### II 3.3.2/ OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES :

L'idéal en chromatographie est d'obtenir une résolution élevée en un temps très court et sans perte de charge prohibitive. Cependant, il est impossible d'obtenir ou de satisfaire ces trois paramètres quand la résolution est trop faible.

l'accroissement de l'efficacité de la colonne peut se faire en :

- Augmentant la longueur  $L$  de la colonne; cependant la durée d'analyse ainsi que la perte de charge augmentent aussi, ces deux grandeurs étant proportionnelles à  $L$ .

- Diminuant le diamètre des particules : si l'efficacité augmente, la perte de charge augmente elle aussi étant donné qu'elle est inversement proportionnelle à  $d_p$

(diamètre moyen des particules).

- Diminuant la durée d'une séparation : en augmentant la vitesse de la phase mobile; ceci implique malheureusement et inéluctablement une perte en efficacité et un accroissement de la pression en tête de colonne.

Donc l'optimisation des conditions d'une analyse ne peut résulter que d'un compromis entre plusieurs exigences contradictoires, faisant intervenir en même temps : le temps d'analyse, la résolution, la capacité de la colonne ainsi que la perte de charge de celle ci.

Donc tout dépend des impératifs expérimentaux, à savoir que dans le cas de séparation très difficile, on peut sacrifier la durée d'une analyse à l'obtention d'une résolution suffisamment élevée; par contre pour des analyses plus faciles avec un caractère répétitif, on cherchera surtout à réduire le temps d'analyse aux dépens de la résolution en accroissant la vitesse de l'éluant. (28)

\* choix de la phase stationnaire (Adsorbant) :

Pour la séparation des solutés qui sont des bases (amines aliphatiques et aromatiques), l'expérience montre que la silice convient le mieux. Par contre l'alumine conviendrait pour la séparation des solutés acides, comme les phénols et les carboxyliques.

En ce qui concerne le remplissage de la colonne, la chromatographie d'adsorption solide - liquide utilise le plus souvent de l'alumine ou un gel de silice; cependant il existe d'autres adsorbants tel que le charbon actif, le carbonate de

calcium ....

Plus les grains d'adsorbant sont fins plus les séparations sont meilleures; en effet, la grosseur des grains a d'abord une influence sur la vitesse de percolation; plus les grains sont fins plus la vitesse est réduite jusqu'au colmatage complet de la colonne.

D'autre part, l'effet de la taille des grains se fait sentir sur l'homogénéité du remplissage. L'emploi de grains très fins donne des colonnes dont le remplissage n'est pas régulier, si au contraire les grains d'adsorbants sont trop gros, la vitesse de filtration sera plus grande.

La méthode qui consiste à utiliser un mélange de grains fins et de grains plus gros, qui semblerait être logique, se révèle à l'usage la plus défavorable; il vaut mieux au contraire utiliser un adsorbant à granulométrie très homogène. (29)

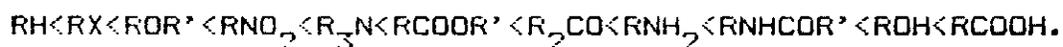
\* Choix de la phase mobile :

La phase mobile d'un système de chromatographie en phase liquide joue un rôle actif dans le mécanisme de séparation. Cette activité représente une des différences les plus importantes entre la chromatographie en phase liquide et la chromatographie en phase gazeuse, où le rôle de la phase mobile est limité à celui du gaz vecteur. Le choix d'une phase mobile convenable représente l'une des étapes les plus importantes dans la détermination des paramètres analytiques d'une séparation en chromatographie en phase liquide. Les phases mobiles utilisées peuvent être constituées par une seule substance ou par un mélange de deux composés ou plus, suivant les caractéristiques recherchées. D'autre part, la composition de la phase mobile

peut rester fixe ou être modifiée au cours de l'analyse : on parle de fonctionnement avec gradient d'élution. Le gradient d'élution est utilisé en présence de composants de polarités très différentes. Le gradient d'élution part généralement d'une substance pure à laquelle vient s'ajouter un pourcentage croissant de l'autre ou des autres composants.

La durée d'une séparation ainsi que la sélectivité dépendent de la nature de la phase mobile. Le choix d'un solvant dépend des contraintes pratiques (miscibilité des solvants, solubilité des solutés c'est à dire l'énergie d'adsorption des molécules de solvant sur la surface de l'adsorbant).

Les différentes classes des composés organiques forment la série éliotrope suivante :



Lorsqu'on utilise un adsorbant polaire, le choix d'un solvant se fait en fonction de la série éliotrope dans laquelle les solvants sont placés par ordre croissant de leur polarité (voir le tableau ci-après).

1- Hexane	12- Ether diéthylique
2- Heptane	13- Tetrahydrofuranne (THF)
3- Ether de pétrole	14- Acétate d'éthyle
4- cyclohexane	15- Acétone
5- Carbure de soufre (CS )	16- Méthyle éthyle cétone
6- Tetra chlorométhane (CCl <sub>4</sub> )	17- Butanol 1
7- Trichloro éthylène	18- Propanol 1
8- Dichloroéthane	19- Ethanol
9- Benzène	20- Eau
10- Dichlorométhane	21- Acide acétique glacial
11- Chloroforme	22- Péridine

Tableau N°4 : SERIE ELIOTROPE DES SOLVANTS PAR ORDRE CROISSANT DE POLARITE

La composition de l'huile essentielle étant tellement complexe que l'utilisation d'un mélange de solvants (polaire et apolaire ou peu polaire) en composition déterminée est le meilleur moyen d'arriver à éluer.

La polarité joue un rôle important dans le choix des liquides utilisés pour la phase mobile. Le processus d'adsorption fait intervenir une compétition entre les molécules pour l'occupation des sites actifs du support.

L'addition d'une quantité même très faible d'un liquide de polarité plus élevée remplit donc une grande partie des sites, provoquant une augmentation rapide de la polarité réelle de la phase mobile. Même des changements faibles de polarité peuvent modifier considérablement le degré de séparation. (30)

DEUXIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous disposons d'une huile essentielle d'eucalyptus globulus de la société E N A F L A, qui a été extraite des arbres d'eucalyptus globulus de la Chiffa (wilaya de Blida), par entraînement à la vapeur d'eau; cette huile date de l'année 1990; il convient de vérifier ses propriétés physico-chimiques (densité, indice de réfraction, pouvoir rotatoire et la teneur en cinéol).

Le nombre élevé et la diversité des constituants de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus, font que l'on utilise des techniques d'analyse très avancées et très performantes.

### III 1/ PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE D'EUCALYPTUS GLOBULUS :

#### 1- Densité :

La densité à 20°C d'une huile essentielle est donnée par la formule suivante :

$$d_{4}^{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Où  $m_0$  est la masse en gramme du pycnomètre vide.

$m_1$  est la masse en gramme du pycnomètre rempli d'eau distillée.

$m_2$  est la masse en gramme de pycnomètre rempli d'échantillon.

Les résultats obtenus sont :

$m_0$ (gm)	$m_1$ (gm)	$m_2$ (gm)	d
10.5707	16.7934	16.2751	0.9167

2- Indice de réfraction  $n_D^{20}$  :

La détermination de l'indice de réfraction est effectuée à l'aide d'un réfractomètre muni d'un bain thermostaté dans le but de maintenir la température constante et égale à 20°C.

La valeur de l'indice de réfraction est :

$$n_D^{20} = 1.4646.$$

3- Pouvoir rotatoire :

On allume la source lumineuse, et dès que la luminosité est satisfaisante, le tube est rempli d'huile; en s'assurant qu'il ne reste aucune bulle d'air. Ensuite le tube est placé dans le polarimètre pour la lecture de l'angle de rotation.

La valeur de  $\alpha_D^{20}$  trouvée est la suivante :

$$\alpha_D^{20} = 2.4^\circ.$$

Les différentes valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau N°05 ci dessous, et comparées avec celles des différentes valeurs données par les normes AFNOR.

	Valeurs expérimentales	Valeurs AFNOR
Densité à 20°C	0.9167	Min = 0.9060 Max = 0.9250
Indice de réfraction à 20°C	1.4646	Min = 1.4590 Max = 1.4670
Pouvoir rotatoire à 20°C	2.4°	Min = -0° Max = +15°

Tableau N°05 : Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques.

Les résultats obtenus, nous permettent de conclure que les valeurs expérimentales obtenues sont compatibles avec les valeurs données par les normes AFNOR pour l'huile essentielle d'eucalyptus globulus.

### III 2/ ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ENCALYPTUS GLOBULUS :

L'échantillon d'huile essentielle d'eucalyptus globulus a été analysé dans le but de vérifier sa teneur en cinéol. Il s'agit d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse; la colonne utilisée est une colonne capillaire avec comme phase stationnaire du P E G 20 M (Poly - Ethylène - Glycol).

Les conditions opératoires permettant la meilleure séparation des constituants de l'huile ont été recherchées. Les analyses ont été effectuées avec un chromatographe équipé de détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'enregistreur - Intégrateur : il s'agit de l'appareil PYE - UNICAM série 304 philips.

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau N°06.

Le chromatogramme de l'huile essentielle (Figure N°2) nous a permis d'identifier son constituant majoritaire : il s'agit de cinéol 1-8 dont le temps de rétention est de 4.55 mn. Un autre constituant majoritaire a aussi pu être identifié : c'est le  $\alpha$ -pinène dont le temps de rétention est de 2.24 mn.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N°07.

Colonne	Colonne capillaire PEG 20 M
Paramètres	
Longueur	25 m
Diamètre	0.32 mm
Gaz vecteur	Azote
Température colonne	Programmation 4°C/mn allant de 50°C - 200°C
Température injecteur	200°C
Température détecteur	300°C
Débit hydrogène	30 ml / mn
Débit gaz vecteur	50 ml / mn
Débit Air	330 ml / mn
atténuation	64 ou 32
Vitesse du papier	0.5 cm / mn
Volume injecté	0.1 $\mu$ l

Tableau N°07 : Conditions opératoires de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

CANNEL R. INJECT 28/04/92 93:51:40

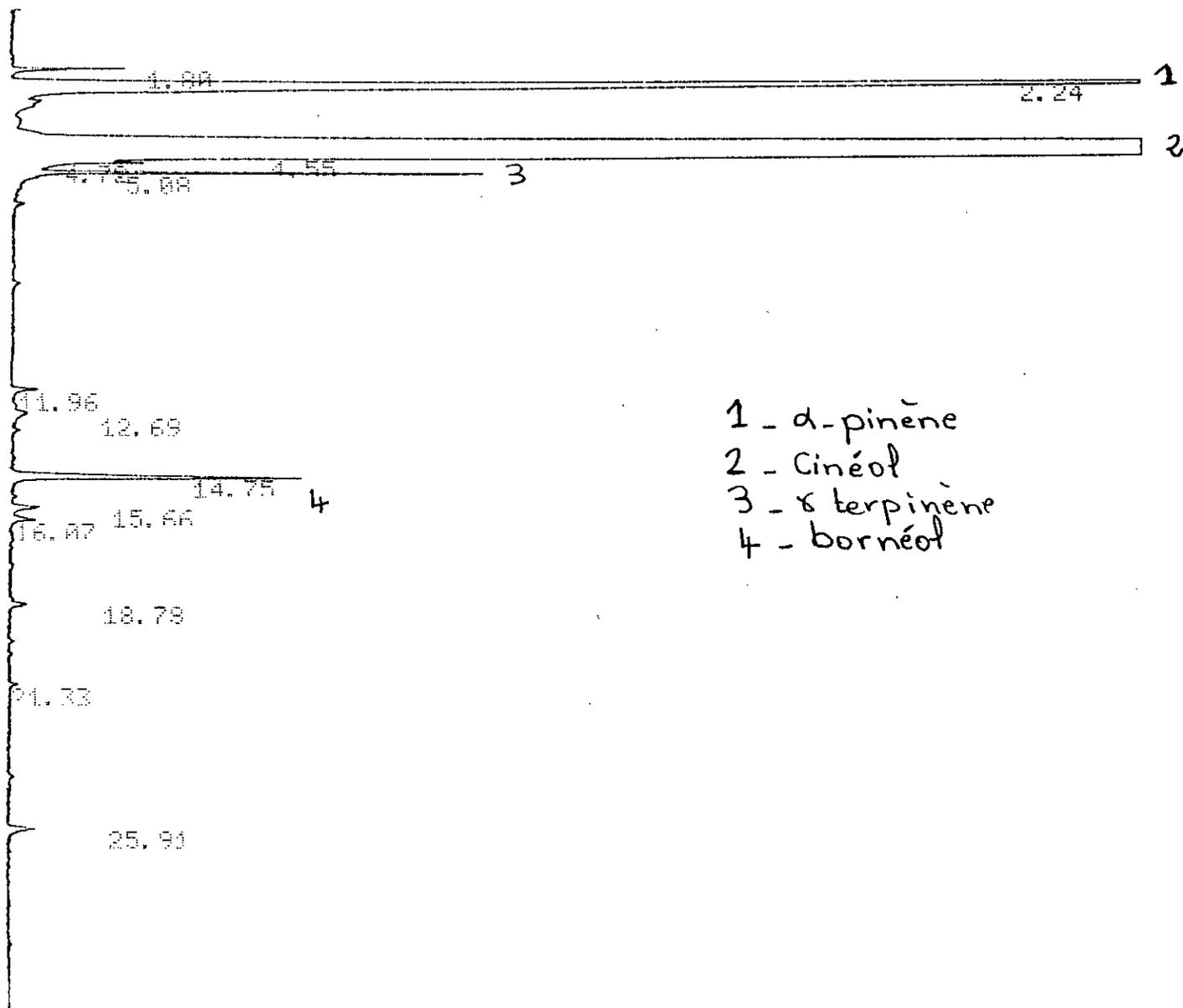


Figure N°2

Constituants Majoritaires	Pourcentage Massique	temps de rétention (mn)
Cinéol 1-8	78.1	4.55
$\alpha$ - pinène	16.2	2.24

Tableau N°07 : Tableau récapitulatif de l'analyse chromatographique de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus.

### III 3/ TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE RECUPERATION DU CINEOL:

Le but de cette étude est de fractionner l'huile essentielle d'eucalyptus globulus afin d'en isoler le cinéol. Pour cela, on se propose d'utiliser la chromatographie d'adsorption, qui est une chromatographie liquide-solide où la phase stationnaire est la silice.

La chromatographie d'adsorption, permet de séparer les constituants d'un mélange le long d'une phase stationnaire, par élution au moyen d'une phase mobile.

Elle est basée sur le partage des solutés entre l'adsorbant fixe et la phase liquide mobile. L'équilibre qui en résulte aboutit à une migration différentielle des solutés de l'échantillon à fractionner, ce qui permet leur séparation.

#### \* Adsorbant :

Les adsorbants sont des solides très divisés dont la qualité dépend de leur surface, de leur pureté, de leur homogénéité et de leur teneur en eau. On utilise de la silice chromagel 60, la granulométrie est de 0.063 - 0.200 mm (70 - 230 mesh) SiO<sub>2</sub>. La qualité utilisée lors de l'expérience est de 25 g

\* Solvant :

Pour un système chromatographique donné, le pouvoir éluant dépend de la polarité du solvant. Dans notre essai de fractionnement, nous avons utilisé successivement deux solvants de polarité différentes : l'heptane et l'éther diéthylique.

L'adsorption est un phénomène de surface. La chromatographie d'adsorption sur colonne se fait à pression atmosphérique.

\* Colonne :

On utilise une colonne en verre de 64 cm de longueur et de 12 mm de diamètre. Munie d'un robinet, son remplissage avec l'adsorbant doit être disposé régulièrement de manière à réaliser un lit homogène, sans fissures, ni bulles. Pour se faire on utilise une suspension de l'adsorbant dans le solvant; après dégazage, on l'introduit dans la colonne en le tassant au fur et à mesure par vibration.

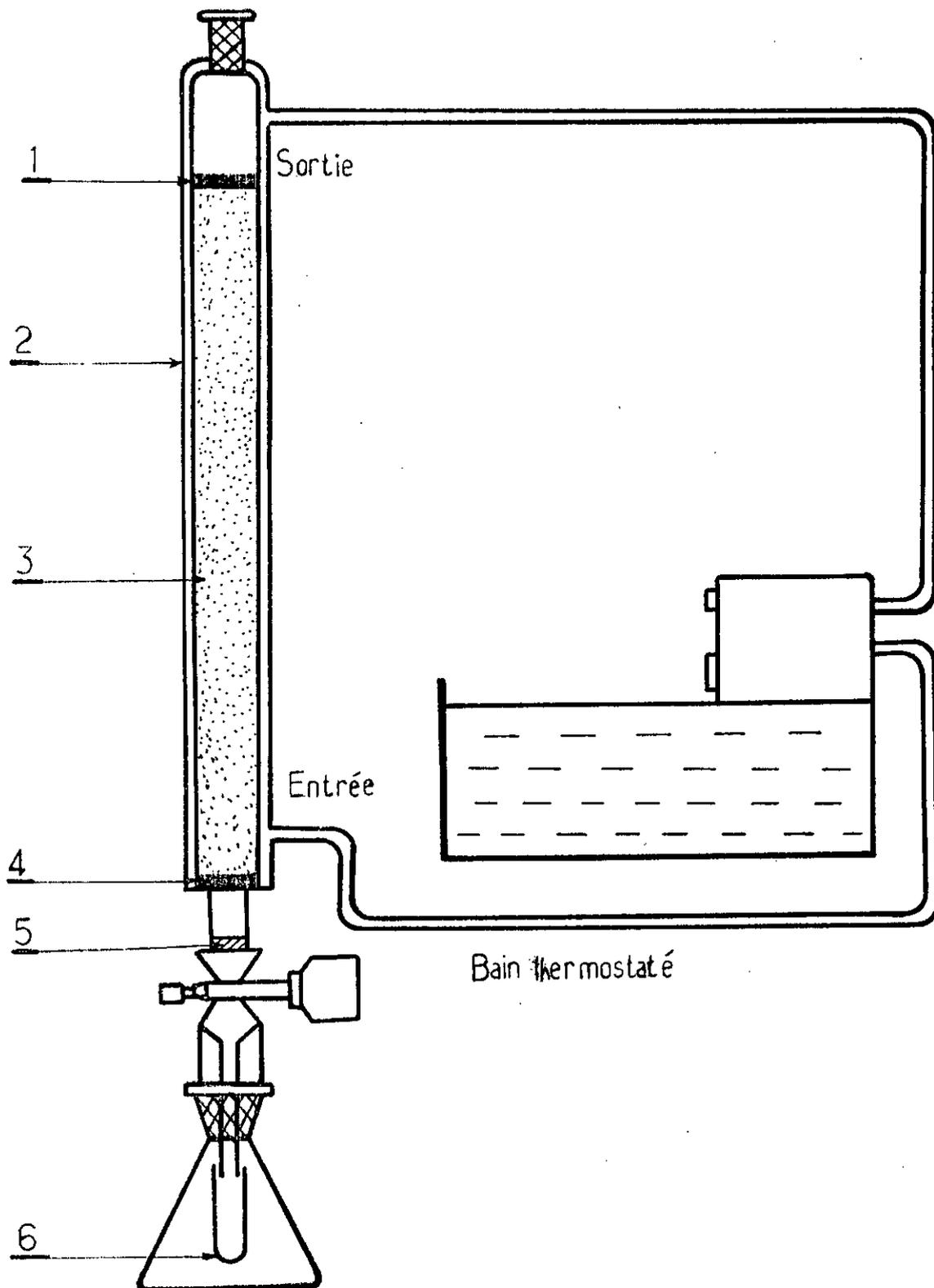
Bien que le remplissage de la colonne soit une opération assez délicate du fait qu'il faut réaliser une bonne homogénéisation du lit d'adsorbant, le montage paraît cependant très simple et très peu encombrant.

Le schéma du montage est donné par la figure (N°3).

L'utilisation du bain thermostaté permet la réalisation de toutes les expériences à température constante soit 20°C.

Fig:3 SCHEMA DE COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE D'ADSORPTION

- 1\_ Echantillon à fractionner
- 2\_ Colonne
- 3\_ Adsorbant ou la phase stationnaire (100% de gel de silice)
- 4\_ Coton
- 5\_ Verre frité
- 6\_ Tube à essai



\* Introduction de l'échantillon :

Avant d'introduire l'échantillon, on amène le solvant à l'affleurement de l'adsorbant. L'échantillon est alors déposé sous forme d'un disque étroit en une seule fois à la surface du solide adsorbant; pour s'assurer de son introduction au sein même de l'adsorbant, on le mélange à quelques millilitres de solvant. Il convient de ne jamais laisser une colonne à sec, ce qui provoquerait l'apparition de fissures et de bulles.

\* Développement ou élution :

La phase mobile est introduite en haut de la colonne en prenant soin de fixer un niveau qui ne doit jamais être dépassé pour éviter le séchage de la colonne.

Lorsque l'élution de nos extraits végétaux s'effectue, des zones visibles colorées sous forme de disques s'échelonnent dans la hauteur de la colonne; en continuant à verser successivement nos mélanges de solvants, la progression des zones se poursuit et l'on recueille ainsi dans l'effluent les différentes fractions séparées de l'échantillon.

III 4/ FRACTIONNEMENT DE L'ECHANTILLON ETUDIE :

III 4.1/ PREMIERE SERIE D'EXPERIENCES :

L'échantillon à fractionner (5 g) est déposé à la surface de la silice et on procède à l'élution par des mélanges de deux solvants de polarités croissantes; les composés présents cheminent à des vitesses différentes et se séparent en fonction de leur polarité. Les produits les moins polaires migrent rapidement et sont entraînés par un solvant peu polaire; ils sont récupérés dans les premières fractions, les produits les

plus polaires migrent moins vite et sont entraînés par des solvants polaires.

Le solvant utilisé dans la première expérience est une solution à 100 % en heptane de volume : 100 millilitres; un même volume d'effluent est récupéré, soit 10 ml jusqu'à épuisement de cette solution; ensuite en évitant le séchage de la colonne, on continue l'opération avec une solution à 98 % en heptane et 2 % en éther diéthylique et ainsi de suite...

Les différentes solutions de phase mobile utilisées sont successivement :

- 100 % en heptane avec 0 % en éther diéthylique.
- 98 % en heptane avec 2 % en éther diéthylique.
- 96 % en heptane avec 4 % en éther diéthylique.
- 93 % en heptane avec 7 % en éther diéthylique.
- 90 % en heptane avec 10 % en éther diéthylique.
- 85 % en heptane avec 15 % en éther diéthylique.

Les différentes récupérations en fonction du pourcentage en heptane de la phase mobile sont données dans le tableau N°08.

Composition phase mobile	Numéro de la fraction
100 % en heptane	1-2-3-4-5-6-7-8
98 % en heptane	9-10-11-12-13-14-15
96 % en heptane	16-17-18-19-20-21-22-23-24-25
93 % en heptane	26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36
90 % en heptane	37-38-39-40-41-42-43-44
85 % en heptane	45-46-47-48-49-50-51-52

Tableau N°08 : Tableau donnant la correspondance du  
numéro de la fraction avec la composition  
de la phase mobile.

L'élimination du solvant des fractions ainsi recueillies se fait par une évaporation sous vide à chaud, et les fractions sont ainsi prêtes à être pesées et analysées.

Les différentes masses prélevées en fonction du numéro de la fraction sont données dans le tableau N°09.

On procède également au tracé de la courbe donnant, la variation des masses prélevées en fonction du numéro de la fraction (figure N°4).

Numéro de la fraction	Masse (g)	Numéro de la fraction	Masse (g)
1	0.0034	27	0.0340
2	0.1200	28	0.1349
3	0.0080	29	0.0190
4	0.0630	30	0.0049
5	0.0741	31	0.0140
6	0.3670	32	0.0250
7	0.2375	33	0.1132
8	0.0792	34	0.0234
9	0.0644	35	0.0127
10	0.0184	36	0.0116
11	0.0302	37	0.0104
12	0.0226	38	0.0054
13	0.0243	39	0.0054
14	0.1535	40	0.0025
15	0.1303	41	0.0068
16	0.0043	42	0.0026
17	0.0126	43	0.0880
18	0.0040	44	0.0029
19	0.0046	45	0.0001
20	0.0067	46	0.0241
21	0.6611	47	0.0770
22	0.0098	48	0.0845
23	0.0055	49	0.1360
24	0.0045	50	0.2138
25	0.0012	51	0.1240
26	0.0026	52	0.0078

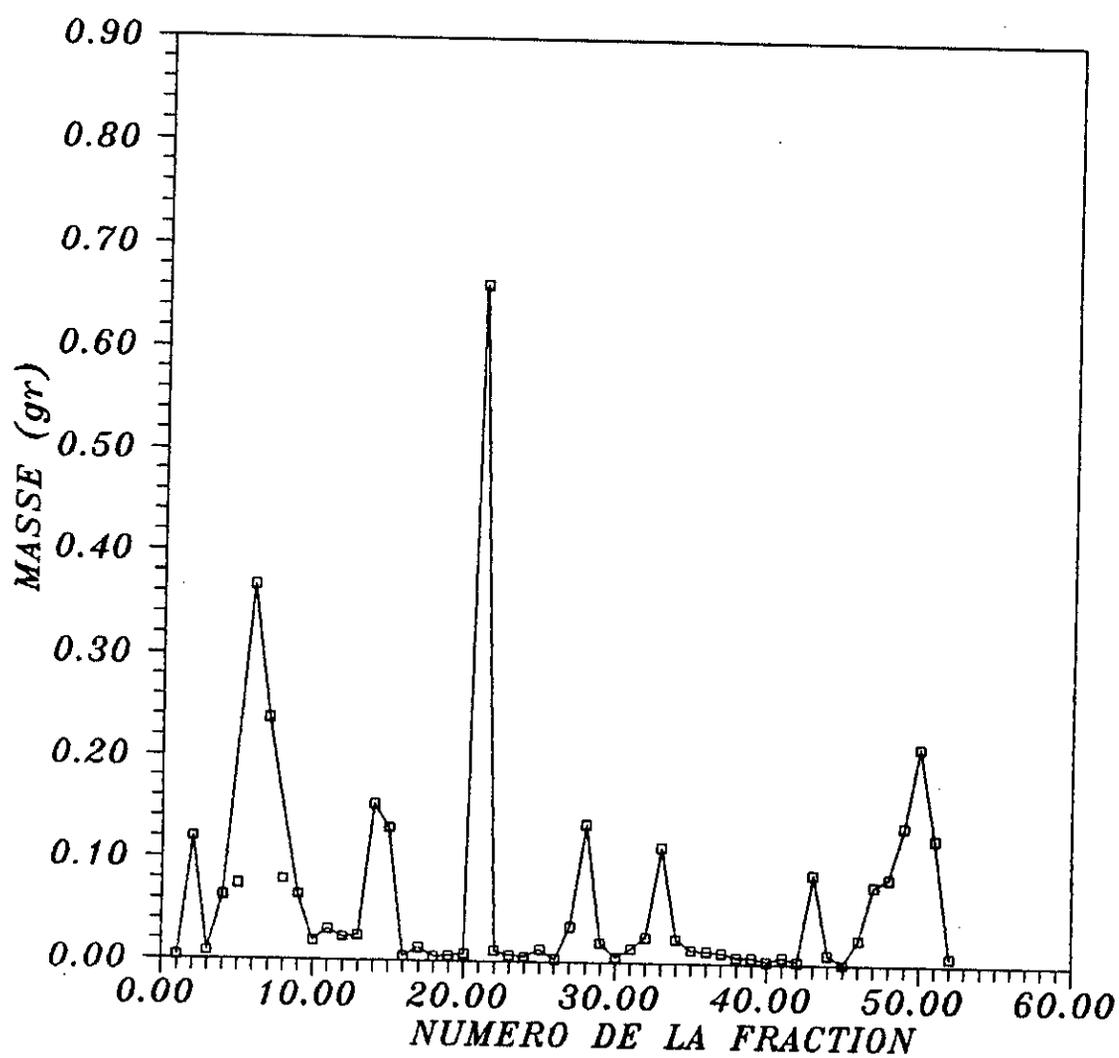
Tableau N°09: Tableau donnant les masses prélevées en fonction du numéro de la fraction.

Cette courbe nous permet de rassembler les fractions récupérées au cours du fractionnement, en classant ces dernières dans huit groupes différents qui correspondent au pics obtenus.

- 1<sup>er</sup> groupe ———> Regroupant les fractions de 1 à 3 avec 100 % en heptane.
- 2<sup>eme</sup> groupe ———> regroupant les fractions de 4 à 12 avec 100 % en heptane et début de 98 % en heptane.
- 3<sup>eme</sup> groupe ———> Regroupant les fractions de 13 à 17 avec 98 % en heptane et début 96 % en heptane.
  
- 4<sup>eme</sup> groupe ———> Regroupant les fractions de 18 à 25 avec 96 % en éthane.
- 5<sup>eme</sup> groupe ———> Regroupant les fractions de 26 à 30 avec fin 96 % en heptane et début 93 % en heptane.
- 6<sup>eme</sup> groupe ———> Regroupant les fractions de 31 à 36 avec 93 % en heptane.
- 7<sup>eme</sup> groupe ———> Regroupant les fractions de 37 à 44 avec 90 % en heptane.
- 8<sup>eme</sup> groupe ———> Regroupant les fractions de 45 à 52 avec fin 90 % en heptane et 85 % en heptane.

Ces huit groupes sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les chromatogrammes obtenus sont numérotés de  $G_{1-1}$  à  $G_{8-1}$  dont certains sont données en annexe.

Les résultats de l'analyse chromatographique sont représentés dans le tableau N°10 ci-dessous.



**FIGURE 4** : VARIATION DES MASSES PRELEVEES EN FONCTION DU NUMERO DE LA FRACTION. ( Experience 1 )

numéro du groupe	Pourcentage massique en cinéol
1	4.6
2	24.9
3	71.4
4	97.4
5	10.4
6	1.7
7	1.2
8	1.1

Tableau N°10 : Tableau récapitulatif des résultats de l'analyse chromatographique en phase gazeuse.

Après avoir analysé les différents groupes formés, nous remarquons que le chromatogramme représentant le groupe N°3 (chrom  $G_{9-1}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 71.4 avec un temps de rétention de 4.07 mn, le chromatogramme représentant le groupe N°5 (chrom  $G_{5-1}$ ) donne un pourcentage massique de 10.4 avec un temps de rétention de 4.01 mn; par contre le chromatogramme représentant le groupe N°4 (chrom  $G_{4-1}$ ) donne un pourcentage en cinéol de 97.4 avec un temps de rétention de 4.07 mn.

Les pourcentages massiques en cinéol donnés par les chromatogrammes des groupes N°1, 2, 6, 7, 8 (chrom  $G_{1-1}$ , chrom  $G_{2-1}$ , chrom  $G_{6-1}$ , chrom  $G_{7-1}$ , chrom  $G_{8-1}$ ) en annexe sont relativement faibles par rapport à ceux donnés par les groupes N°3, 4 et 5 (chrom  $G_{9-1}$ , chrom  $G_{4-1}$ , chrom  $G_{5-1}$ ).

Nous pouvons à priori conclure que le groupe N°4 est le plus intéressant du point de vue qualitatif ou du point de vue pureté en cinéol.

Soit  $m_{1-1}$  la somme des masses des fractions du groupe N°4.

$$m_{1-1} = \Sigma \text{ masse des fractions du } G_4 = 0.697 \text{ g.}$$

Sachant que la masse d'huile initialement prise est de 5 g, avec un pourcentage massique en cinéol de 78.1, la masse de cinéol existant donc dans les 5 g est :

$$m_{2-1} = \frac{78.1 * 5}{100} = 3.905 \text{ g.}$$

Le chromatogramme correspondant au groupe N°4 (chrom  $G_{4-1}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 97.4; donc la masse de cinéol récupérée est :

$$m_{1-1} * 97.4 \% = \frac{97.4 * 0.697}{100} = 0.679 \text{ g}$$

L'efficacité de la méthode est :

$$E = \frac{m_{1-1} * 97.4 \%}{m_{2-1}} = \frac{0.679}{3.905} = 17.7 \%$$

Les pourcentages massiques en cinéol correspondant aux chromatogrammes des groupes N°6, 7 et 8 (chrom  $G_{6-1}$ ,  $G_{7-1}$  et  $G_{8-1}$ ) donnés en annexe page 1 Sont relativement faibles. Etant donné que le groupe N°4 a été obtenu pour un mélange de solvant à 96 % en heptane et 4 % en étherdiéthylique, dans le but d'améliorer nos résultats, la même expérience a été réalisée mais avec différentes compositions de la phase mobile comprises entre 100 % et 95 % en heptane.

CHANNEL A

INJECT 16/08/92 14:18:33

11 1

NO.	TIME	AREA	CONC
1	4.51	1000	1.00
2	5.51	1000	1.00
3	6.51	1000	1.00
4	7.51	1000	1.00
5	8.51	1000	1.00
6	9.51	1000	1.00
7	10.51	1000	1.00
8	11.51	1000	1.00
9	12.51	1000	1.00
10	13.51	1000	1.00
11	14.51	1000	1.00
12	15.51	1000	1.00
13	16.51	1000	1.00
14	17.51	1000	1.00
15	18.51	1000	1.00
16	19.51	1000	1.00
17	20.51	1000	1.00
18	21.51	1000	1.00
19	22.51	1000	1.00
20	23.51	1000	1.00
21	24.51	1000	1.00
22	25.51	1000	1.00
23	26.51	1000	1.00
24	27.51	1000	1.00
25	28.51	1000	1.00
26	29.51	1000	1.00
27	30.51	1000	1.00
28	31.51	1000	1.00
29	32.51	1000	1.00
30	33.51	1000	1.00

Chrom G3-1

TT 1

TT 1

2.21 2.18  
3.87 3.50

4.49 4.46 4.87  
5.51 5.15

6.45 6.82

7.87 7.87

10.06 10.57

11.37 11.52 11.96

12.66 12.19

13.58 13.82

14.27 14.52

15.08 15.54

16.67 16.48

17.85 17.85

18.58 19.01

21.07 21.55

22.66 22.86

23.52 23.68

24.01 24.31

25.01 25.49

25.92 26.47

28.49 29.09

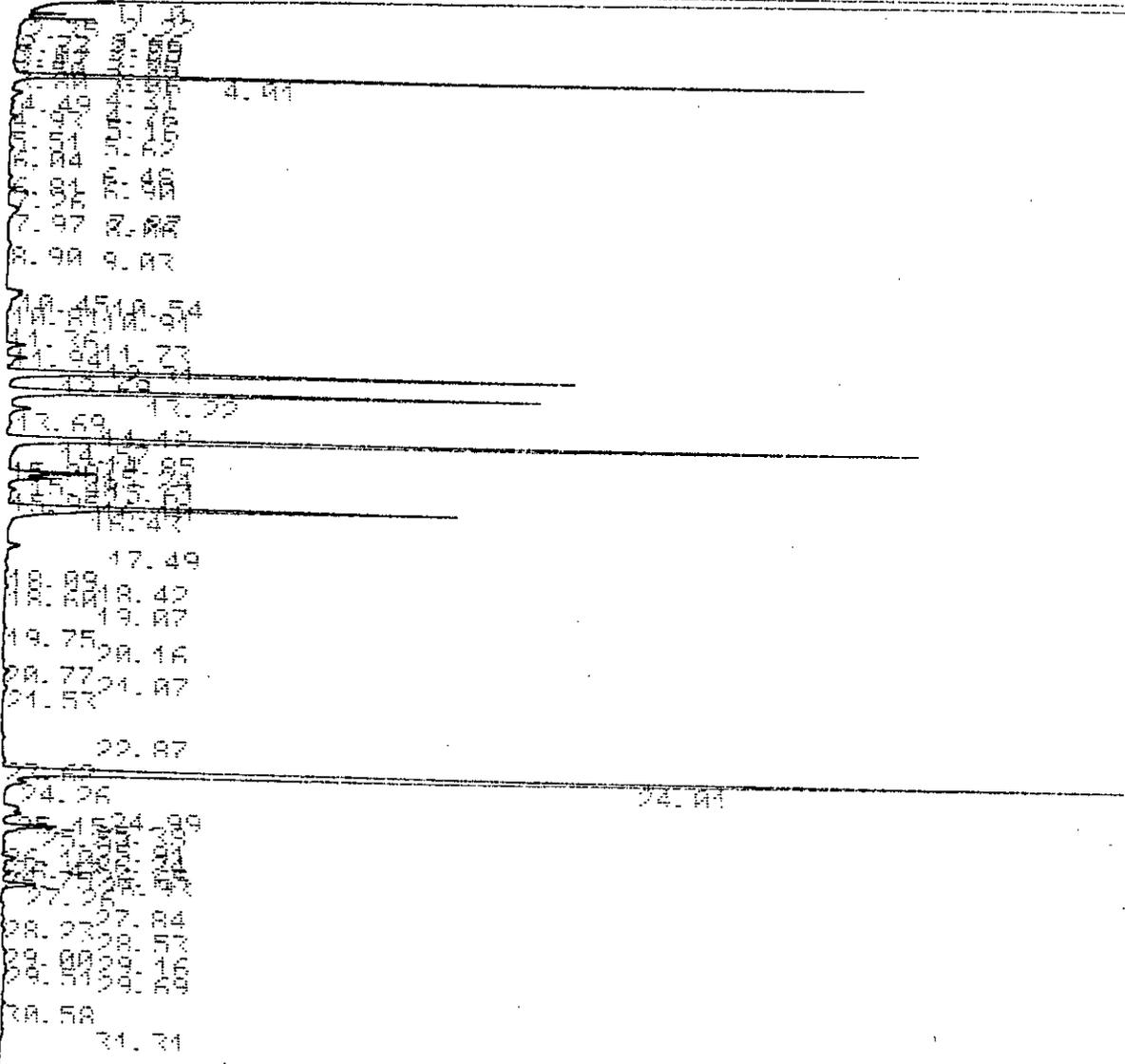
31.29

TT 1 34.18

Chrom G4-1

CHANNEL A INJECT 11/05/92 12:02:11

11.1



Chrom G5-1

### III 4.2/ DEUXIEME SERIE D'EXPERIENCE :

Le mode opératoire reste inchangé. Le volume de la solution de la phase mobile à utiliser reste le même (100 millilitres). Mais, le volume d'effluent récupéré et les compositions des différentes solutions de la phase mobile sont différents.

Dans cette deuxième partie de nos expériences, le volume d'effluent récupéré est de 20 ml.

Les différentes solutions de la phase mobile utilisées sont successivement :

- \* 100 % en heptane avec 0 % en éther diéthylique.
- \* 98 % en heptane avec 2 % en éther diéthylique.
- \* 97.5 % en heptane avec 2.5 % en éther diéthylique.
- \* 97 % en heptane avec 3 % en éther diéthylique.
- \* 96.5 % en heptane avec 3.5 % en éther diéthylique.
- \* 96 % en heptane avec 4 % en éther diéthylique.
- \* 95.5 % en heptane avec 4.4 % en éther diéthylique.
- \* 95 % en heptane avec 5 % en éther diéthylique.

Les différentes récupérations en fonction du pourcentage en heptane de la phase mobile sont données dans le tableau N°11.

Composition phase mobile	Numéro de la fraction
100 % en heptane	1-2-3-4
98 % en heptane	5-6-7-8-9
97.5 % en heptane	10-11-12-13-14
97 % en heptane	15-16-17-18
96.5 % en heptane	19-20-21-22-23
96 % en heptane	24-25-26-27-28
95.5 % en heptane	29-30-31-32
95 % en heptane	33-34-35-36

Tableau N°11: Tableau donnant la correspondance du numéro de la fraction avec la composition de la phase mobile.

Comme dans la première série d'expériences les fractions recueillies, sont distillées sous vide pour éliminer le solvant, puis pesées et analysées.

Les différentes masses prélevées en fonction du numéro de la fraction sont données dans le tableau N°12.

Après avoir tracé la courbe donnant, la variation des masses prélevées en fonction du numéro de la fraction (figure N°5), les groupes formés sont :

- 1<sup>ère</sup> groupe → Regroupant les fractions de 1 à 7 avec 100 % en heptane et début 98 % en heptane.

Numéro de la fraction	Masse (g)	Numéro de la fraction	Masse (g)
1	0.0562	19	0.0038
2	1.0640	20	0.0052
3	0.4233	21	0.0106
4	0.0659	22	0.1036
5	0.0248	23	0.5079
6	0.0071	24	0.4135
7	0.0008	25	0.3115
8	0.0163	26	0.0128
9	0.0767	27	0.0072
10	0.0939	28	0.0201
11	0.0416	29	0.0096
12	0.0271	30	0.0066
13	0.0050	31	0.0370
14	0.0036	32	0.0041
15	0.0046	33	0.0055
16	0.0047	34	0.0796
17	0.0172	35	0.0043
18	0.0050	36	0.0057

Tableau N°12: tableau donnant les masses prélevées en fonction du numéro de la fraction .

- 2<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 8 à 13 avec 98 % en heptane et début 97.5 % en heptane.
- 3<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 14 à 20 avec 97.5 % en heptane.et début 97 % en heptane.

- 4<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 21 à 26 avec 96.5 % en heptane et début 96 % en heptane.
- 5<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 27 à 29 avec 96 % en heptane.
- 6<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 30 à 32 avec 95.5 % en heptane.
- 7<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 33 à 36 avec 95 % en heptane.

Ces groupes sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et les chromatogrammes obtenus (chrom G<sub>1-2</sub>, chrom G<sub>2-2</sub>.....chrom G<sub>7-2</sub>) donnent les résultats suivants :

Numéro du groupe	pourcentage massique en cinéol
1	83.2
2	91.3
3	—
4	35.6
5	2.6
6	3.5
7	—

tableau N°13 : tableau récapitulatif des résultats de l'analyse chromatographique en phase gazeuse.

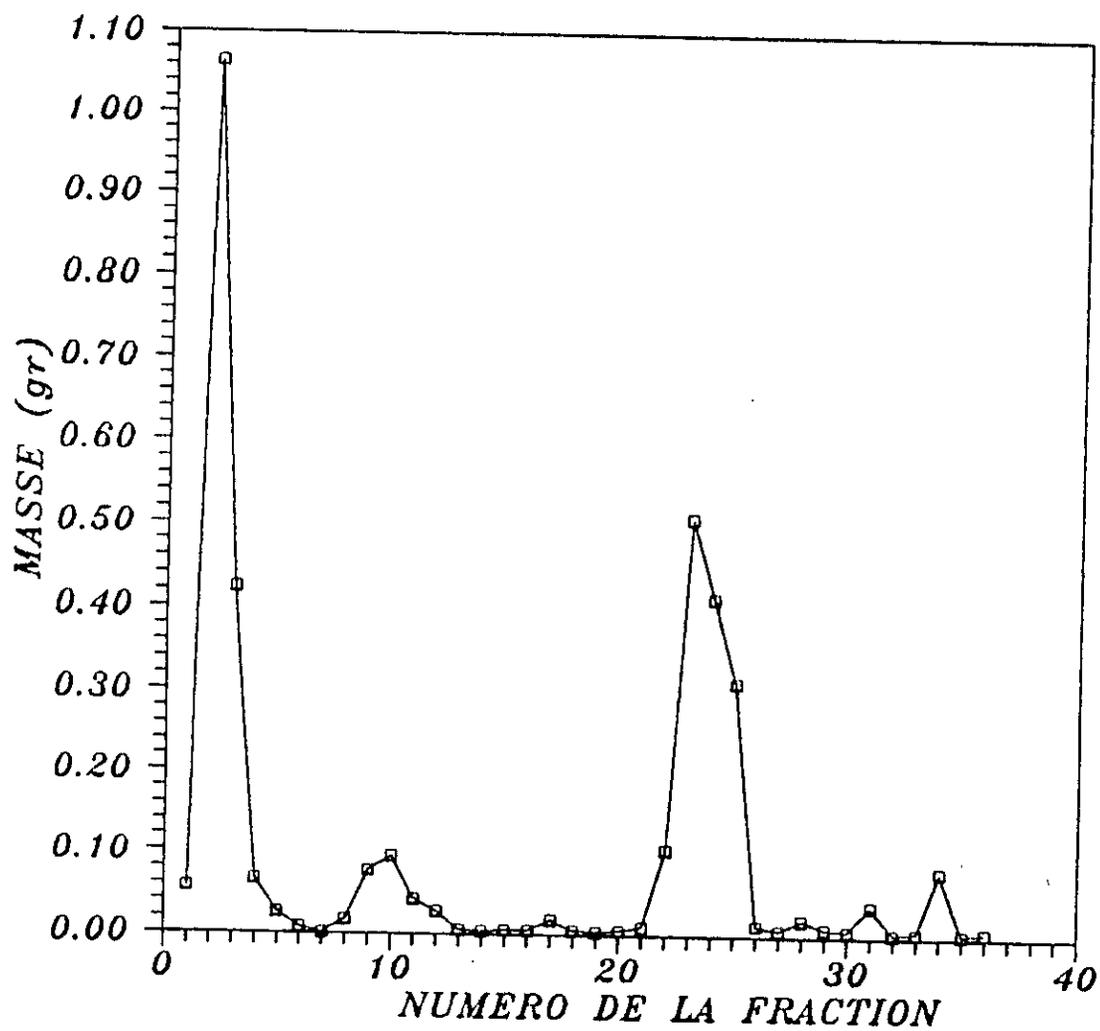


FIGURE 5 : VARIATION DES MASSES PRELEVEES EN FONCTION DU NUMERO DE LA FRACTION. ( Experience 2 )

Après avoir analysé les différents groupes formés, nous remarquons que le chromatogramme représentant le groupe N°1 (chrom  $G_{1-2}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 83.2 avec un temps de rétention de 4.08 mn, le chromatogramme représentant le groupe N°2 (chrom  $G_{2-2}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 91.3 avec un temps de rétention de 4.21 mn; par contre le chromatogramme représentant le groupe N°4 (chrom  $G_{4-2}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 35.6 avec un temps de rétention de 4.05 mn.

Les chromatogrammes des groupes N°3, 5, 6 et 7 sont donnés en annexe page 2 (chrom  $G_{3-2}$ , chrom  $G_{5-2}$ ,  $G_{6-2}$  et  $G_{7-2}$ ).

Le groupe N°2, donne le pourcentage massique en cinéol le plus élevé.

La somme des masses des fractions du groupe N°2  $m_{1-2}$  vaut :

$$m_{1-2} = 0.261 \text{ g.}$$

Une même quantité d'huile a été utilisée, soit 5 g donc la masse de cinéol existant dans l'échantillon à fractionner reste constante et vaut :

$$m_{2-2} = 3.905 \text{ g.}$$

Le chromatogramme correspondant au groupe N°2 (chrom  $G_{2-2}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 91.3; donc la masse de cinéol récupérée est :

$$m_{1-2} * 91.3 \% = \frac{91.3 * 0.261}{100} = 0.238 \text{ g}$$

CHANNEL A

INJECT 31/05/92 09:15:52

11 1

11.21	08
12.81	22.44
13.41	33.78
14.01	38
15.01	43.79

16.01	4.78
-------	------

17.01	5.45
-------	------

18.01	6.12
-------	------

19.01	6.79
-------	------

20.01	7.46
-------	------

21.01	8.13
-------	------

22.01	8.80
-------	------

23.01	9.47
-------	------

24.01	10.14
-------	-------

25.01	10.81
-------	-------

26.01	11.48
-------	-------

27.01	12.15
-------	-------

28.01	12.82
-------	-------

29.01	13.49
-------	-------

30.01	14.16
-------	-------

31.01	14.83
-------	-------

32.01	15.50
-------	-------

33.01	16.17
-------	-------

34.01	16.84
-------	-------

35.01	17.51
-------	-------

36.01	18.18
-------	-------

37.01	18.85
-------	-------

38.01	19.52
-------	-------

39.01	20.19
-------	-------

40.01	20.86
-------	-------

41.01	21.53
-------	-------

42.01	22.20
-------	-------

43.01	22.87
-------	-------

Chrom G1+2

CHANNEL A INJECT 21/05/92 10:59:20

IT 1

11.00 11.72  
12.00 12.00  
13.00 13.00  
14.00 14.00  
15.00 15.00  
16.00 16.00  
17.00 17.00  
18.00 18.00  
19.00 19.00  
20.00 20.00  
21.00 21.00  
22.00 22.00  
23.00 23.00  
24.00 24.00  
25.00 25.00  
26.00 26.00  
27.00 27.00  
28.00 28.00  
29.00 29.00  
30.00 30.00  
31.00 31.00  
32.00 32.00  
33.00 33.00  
34.00 34.00  
35.00 35.00  
36.00 36.00  
37.00 37.00  
38.00 38.00  
39.00 39.00  
40.00 40.00  
41.00 41.00  
42.00 42.00  
43.00 43.00  
44.00 44.00  
45.00 45.00  
46.00 46.00  
47.00 47.00  
48.00 48.00  
49.00 49.00  
50.00 50.00  
51.00 51.00  
52.00 52.00  
53.00 53.00  
54.00 54.00  
55.00 55.00  
56.00 56.00  
57.00 57.00  
58.00 58.00  
59.00 59.00  
60.00 60.00  
61.00 61.00  
62.00 62.00  
63.00 63.00  
64.00 64.00  
65.00 65.00  
66.00 66.00  
67.00 67.00  
68.00 68.00  
69.00 69.00  
70.00 70.00  
71.00 71.00  
72.00 72.00  
73.00 73.00  
74.00 74.00  
75.00 75.00  
76.00 76.00  
77.00 77.00  
78.00 78.00  
79.00 79.00  
80.00 80.00  
81.00 81.00  
82.00 82.00  
83.00 83.00  
84.00 84.00  
85.00 85.00  
86.00 86.00  
87.00 87.00  
88.00 88.00  
89.00 89.00  
90.00 90.00  
91.00 91.00  
92.00 92.00  
93.00 93.00  
94.00 94.00  
95.00 95.00  
96.00 96.00  
97.00 97.00  
98.00 98.00  
99.00 99.00  
100.00 100.00

Chrom G2-2

CHANNEL A

INJECT: 31/05/92 12:34:56

II 1

1.00 1.72  
2.00 2.00  
3.25 3.36

4.00 4.49 4.05  
5.17 5.01  
6.04 5.54

7.20 6.90  
7.90 8.00  
8.00 8.91

10.00 10.00  
10.00 10.00

11.00 11.00  
12.00 12.00  
13.00 13.00  
13.71 13.61

14.00 14.00

15.00 15.00  
16.00 16.45  
17.47

18.19 18.60

19.75  
20.57 20.21  
21.11 21.70  
21.61

22.93

23.97 23.50  
24.26

25.00

25.87 25.60  
26.50 26.20  
26.77

27.27 27.53  
27.86 28.05  
28.56 28.96

29.57 29.01

29.96 29.65  
31.35

32.79 32.73  
33.79

35.27

Chrom G4-2

L'efficacité de la méthode vaut :

$$E = \frac{m_{1-2} * 91.3 \%}{m_{2-2}} = \frac{0.238}{3.905} = 6.1 \%$$

Les résultats obtenus n'ont pas été améliorés contrairement à nos espérances, cela pourrait être dû au dessèchement de la colonne qui a provoqué une discontinuité du lit d'adsorbant. Cette série d'expériences n'étant pas concluante et pour des raisons techniques, la manipulation a été refaite en fractionnant davantage le volume d'effluent récupéré.

### III 4.3/ TROISIEME SERIE D'EXPERIENCES :

La seule différence qui existe entre cette troisième série d'expériences et les deux premières est le volume d'effluent récupéré.

Dans cette troisième série de nos expériences, le volume d'effluent récupéré est de 5 ml.

Les différentes solutions de la phase mobile utilisées sont successivement :

- \* 100 % en heptane avec 0 % en éther diéthylique.
- \* 98 % en heptane avec 2 % en éther diéthylique.
- \* 96 % en heptane avec 4 % en éther diéthylique.

Les différentes récupérations en fonction du pourcentage en heptane de la phase mobile sont données dans le tableau N°14.

Les fractions récupérés, sont distillées, puis pesées et analysées.

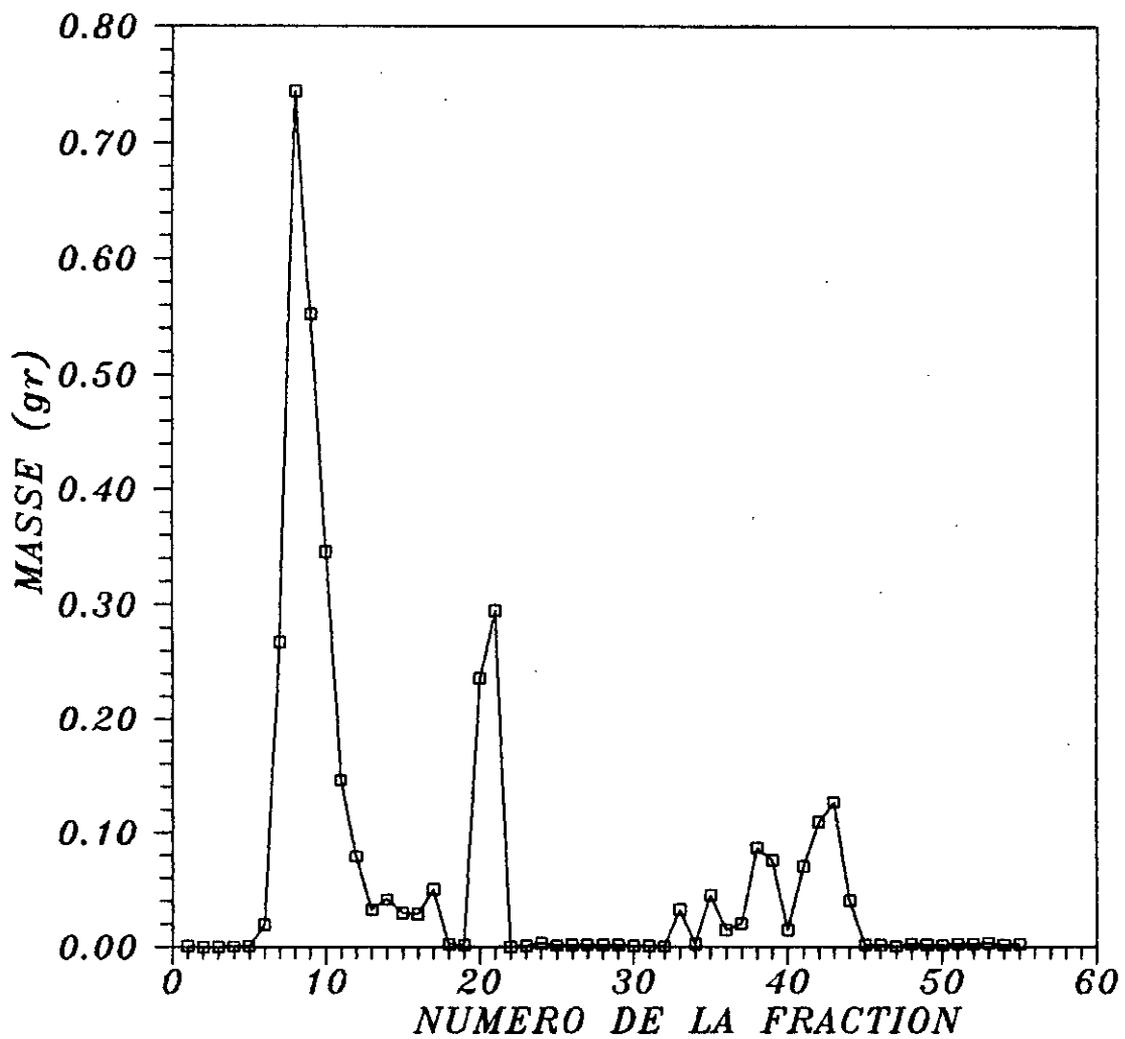
Composition phase mobile	Numéro de la fraction
100 % en heptane	1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13 14-15-16-17-18
98 % en heptane	19-20-21-22-23-24-25-26-27-28 29-30-31-32-33-34-35-36-37
96 % en heptane	38-39-40-41-42-43-44-45-46-47 48-49-50-51-52-53-54-55

Tableau N°14 : Tableau donnant la correspondance du numéro de la fraction avec la composition de la phase mobile.

Les différentes masses prélevées en fonction du numéro de la fraction sont données dans le tableau N°15.

Comme dans les cas précédents, on trace la courbe donnant, la variation des masses prélevées en fonction du numéro de la fraction (figure N°6). Les groupes formés sont :

- 1<sup>er</sup> groupe —→ Regroupant les fractions de 1 à 5 avec 100 % en heptane.
- 2<sup>eme</sup> groupe —→ Regroupant les fractions de 6 à 12 avec 100 % en heptane.
- 3<sup>eme</sup> groupe —→ Regroupant les fractions de 13 à 15 avec 100 % en heptane.
- 4<sup>eme</sup> groupe —→ Regroupant les fractions de 16 à 18 avec 100 % en heptane.



**FIGURE 6 : VARIATION DES MASSES PRELEVEES EN FONCTION DU NUMERO DE LA FRACTION ( Experience 3 )**

Tableau N°15 : Tableau donnant les masses prélevées  
en fonction du numéro de la fraction .

Numéro de la fraction	Masse (g)	Numéro de la fraction	Masse (g)
1	0.0006	24	0.0030
2	0.0000	25	0.0009
3	0.0000	26	0.0012
4	0.0002	27	0.0016
5	0.0005	28	0.0011
6	0.0193	29	0.0014
7	0.2677	30	0.0007
8	0.7447	31	0.0005
9	0.5522	32	0.0001
10	0.3453	33	0.0319
11	0.1460	34	0.0021
12	0.0788	35	0.0446
13	0.0322	36	0.0145
14	0.0410	37	0.0198
15	0.0291	38	0.0865
16	0.0282	39	0.0756
17	0.0496	40	0.0147
18	0.0021	41	0.0700
19	0.0110	42	0.1096
20	0.2359	43	0.1267
21	0.2944	44	0.0402
22	0.0000	45	0.0010
23	0.0003	46	0.0010

47	0.0001	52	0.0023
48	0.0023	53	0.0031
49	0.0012	54	0.0011
50	0.0009	55	0.0019
51	0.0020		

- 5<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 19 à 22 avec 98 % en heptane.
- 6<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 23 à 31 avec 98 % en heptane.
- 7<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 32 à 34 avec 98 % en heptane.
- 8<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 34 à 36 avec 98 % en heptane.
- 9<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 37 à 40 avec 96 % en heptane.
- 10<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 41 à 45 avec 96 % en heptane.
- 11<sup>eme</sup> groupe → Regroupant les fractions de 46 à 55 avec 96 % en heptane.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse donne les résultats suivant : (tableau N°16).

Numéro du groupe	pourcentage massique en cinéol
1	—
2	65.6
3	93.4
4	94
5	98.1
6	—
7	93.8
8	88
9	—
10	—
11	—

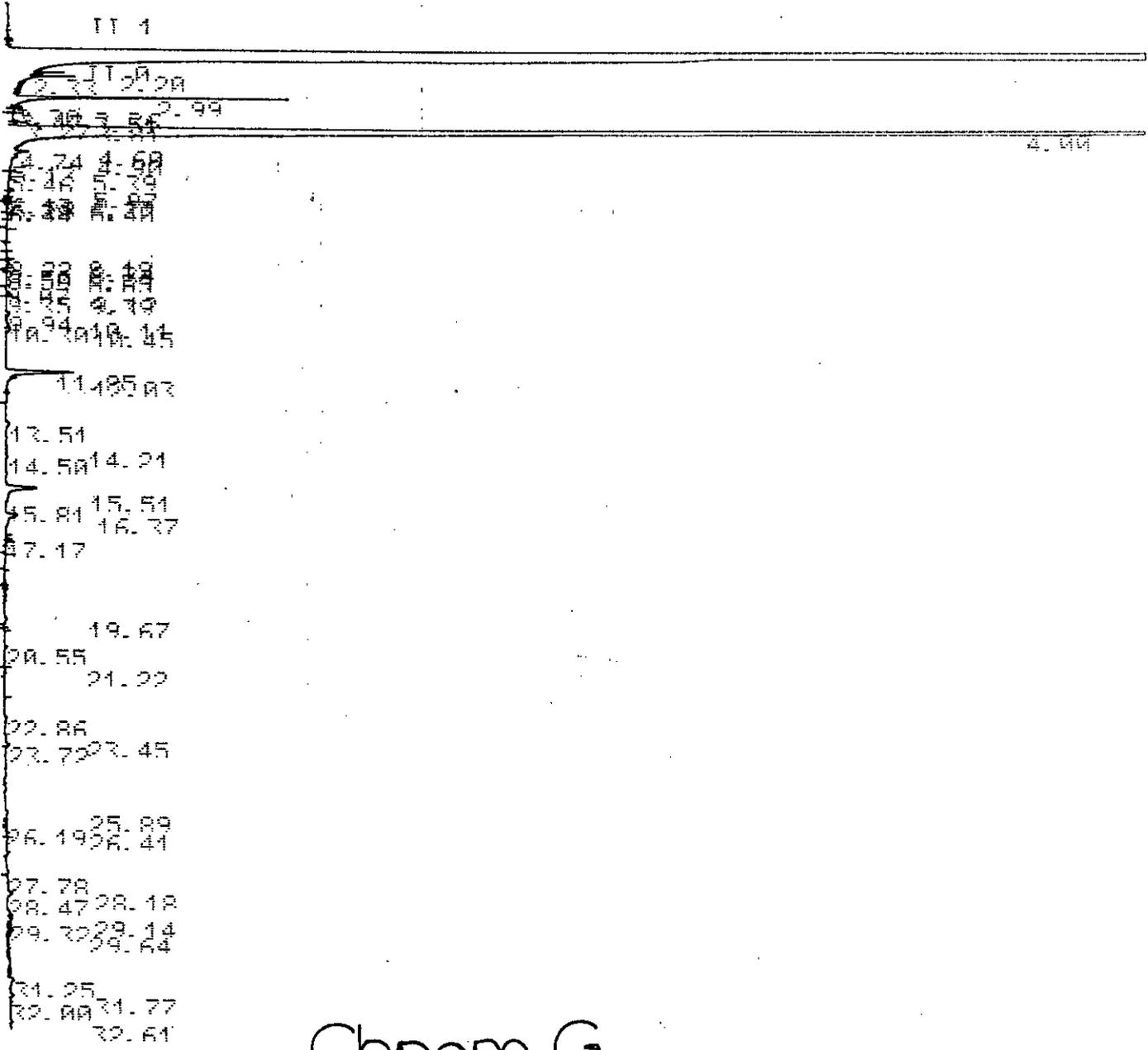
Tableau N°16 : Tableau récapitulatif des résultats de l'analyse chromatographique en phase gazeuse.

Le chromatogramme représentant le groupe N°4 (chrom  $G_{4-9}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 94 % avec un temps de rétention de 4.00 mn, le chromatogramme représentant le groupe N°5 (chrom  $G_{5-9}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 98.1 % avec un temps de rétention 4.03 mn et le chromatogramme représentant le groupe N°7 (chrom  $G_{7-9}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 93.8 % avec un temps de rétention de 3.95 mn.

Les chromatogrammes des groupes N°2, 3, 8, 9 sont donnés en annexe page 3 (chrom  $G_{2-9}$ , chrom  $G_{3-9}$ , chrom  $G_{8-9}$  et chrom  $G_{9-9}$ ).

RFHHV  
DATE " 17/06/92  
TIME " 12.15.00  
CR= 0.5  
AT= 8

CHANNEL A INJECT 17/06/92 12:21:52



Chrom G4-3

CHANNEL A INJECT 14706792 14:28:49

11.1

2.21

4.34 4.40

4.34

6.00

11.00

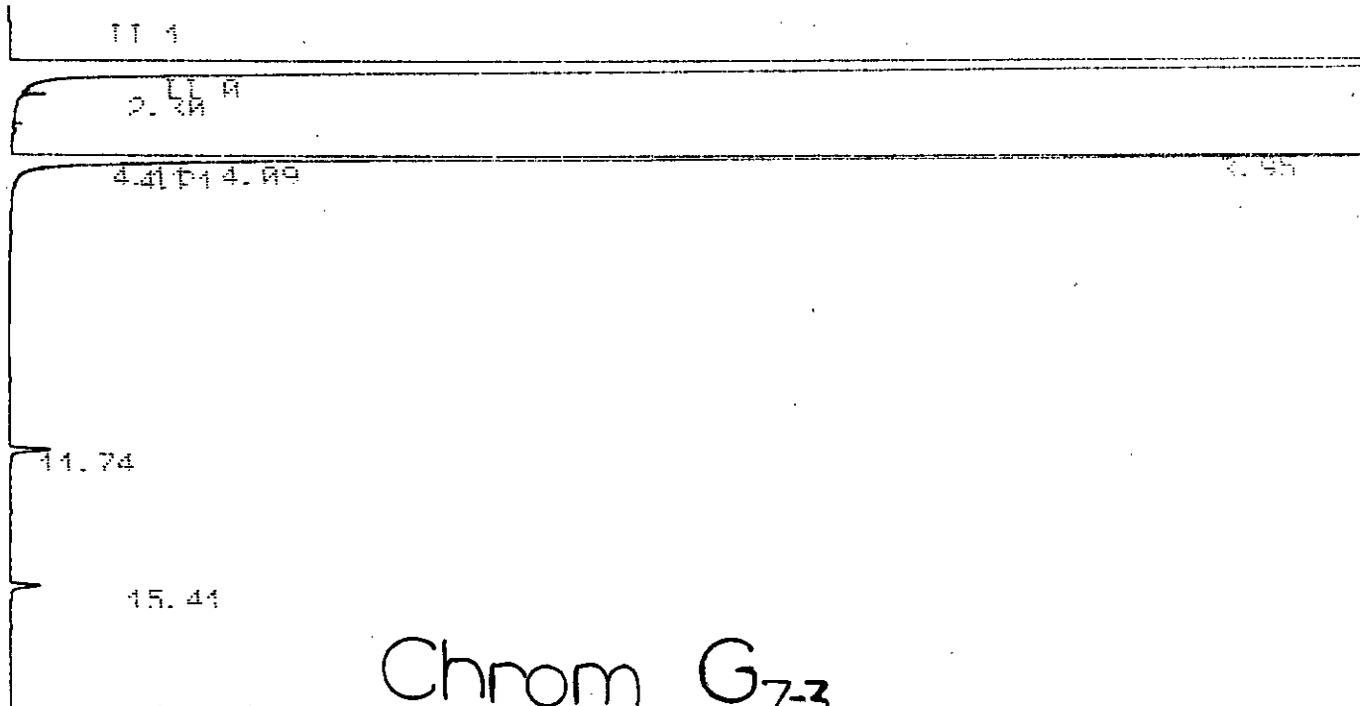
15.54

Chrom G<sub>5-3</sub>

RFADV  
DATE " 15/06/92  
TIME " 08.00  
RT= 70  
CS= 0.5  
PT=100  
PW=2  
RT= 16  
NA=5000

997 997 1000 1000 1001 999 999 1000 1000 1000 1000 1000

CHANNEL A INJECT 15/06/92 08:52:28



La somme des masses des fractions du groupe N°5  $m_{1-9}$  vaut :

$$m_{1-9} = 0.541 \text{ g}$$

La masse de cinéol existant dans l'échantillon à fractionner est la même :

$$m_{2-9} = 3.905 \text{ g}$$

Le chromatogramme correspondant au groupe N°5 (chrom  $G_{5-9}$ ) donne un pourcentage massique en cinéol de 98.1; donc la masse de cinéol récupérée est :

$$m_{1-9} * 98.1 \% = \frac{0.541 * 98.1}{100} = 0.531 \text{ g}$$

L'efficacité de la méthode vaut :

$$E = \frac{m_{1-9} * 98.1}{m_{2-9}} = \frac{0.531}{3.905} = 13.6 \%$$

#### IV. CONCLUSION :

Le but de cette étude est le fractionnement d'un échantillon d'huile essentielle d'eucalyptus globulus afin d'isoler le cinéol. Pour se faire, trois séries d'expériences ont été réalisées avec comme solvant le n-heptane.

Après chaque série d'expériences, nous avons essayé d'affiner les résultats en fractionnant davantage notre échantillon.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

N° de la série d'expériences	Pourcentage massique en cinéol	efficacité
1	$G_{3-1} = 71.4$ $G_{4-1} = 97.4$ $G_{5-1} = 10.4$	17.4
2	$G_{1-2} = 83.2$ $G_{2-2} = 91.3$ $G_{4-2} = 35.6$	6.1
3	$G_{4-3} = 94.0$ $G_{5-3} = 98.1$ $G_{7-3} = 93.8$	13.6

Nous remarquons que les fractions se sont enrichies en cinéol d'une série d'expériences à une autre; alors que l'efficacité de la méthode non seulement est restée faible mais a diminué; ceci peut être dû au solvant utilisé (heptane) et à la durée des expériences. En effet, chaque série d'expériences

dure trois à quatre jours; ce qui a entraîné quelques fois l'apparition de fissures dans la colonne. Par conséquent, le lit d'adsorbant est devenu moins homogène; de plus le rapport quantité d'adsorbant sur quantité d'échantillon est un paramètre dont il faut tenir compte pour une amélioration de l'efficacité.

Toute fois la quantité importante de silice et le grand volume de solvant utilisés, font que cette méthode n'est pas rentable à l'échelle industrielle.

ANNEXE

MA=5000  
AT= 8

CHANNEL A INJECT 17/05/92 10:20:57

TT 1

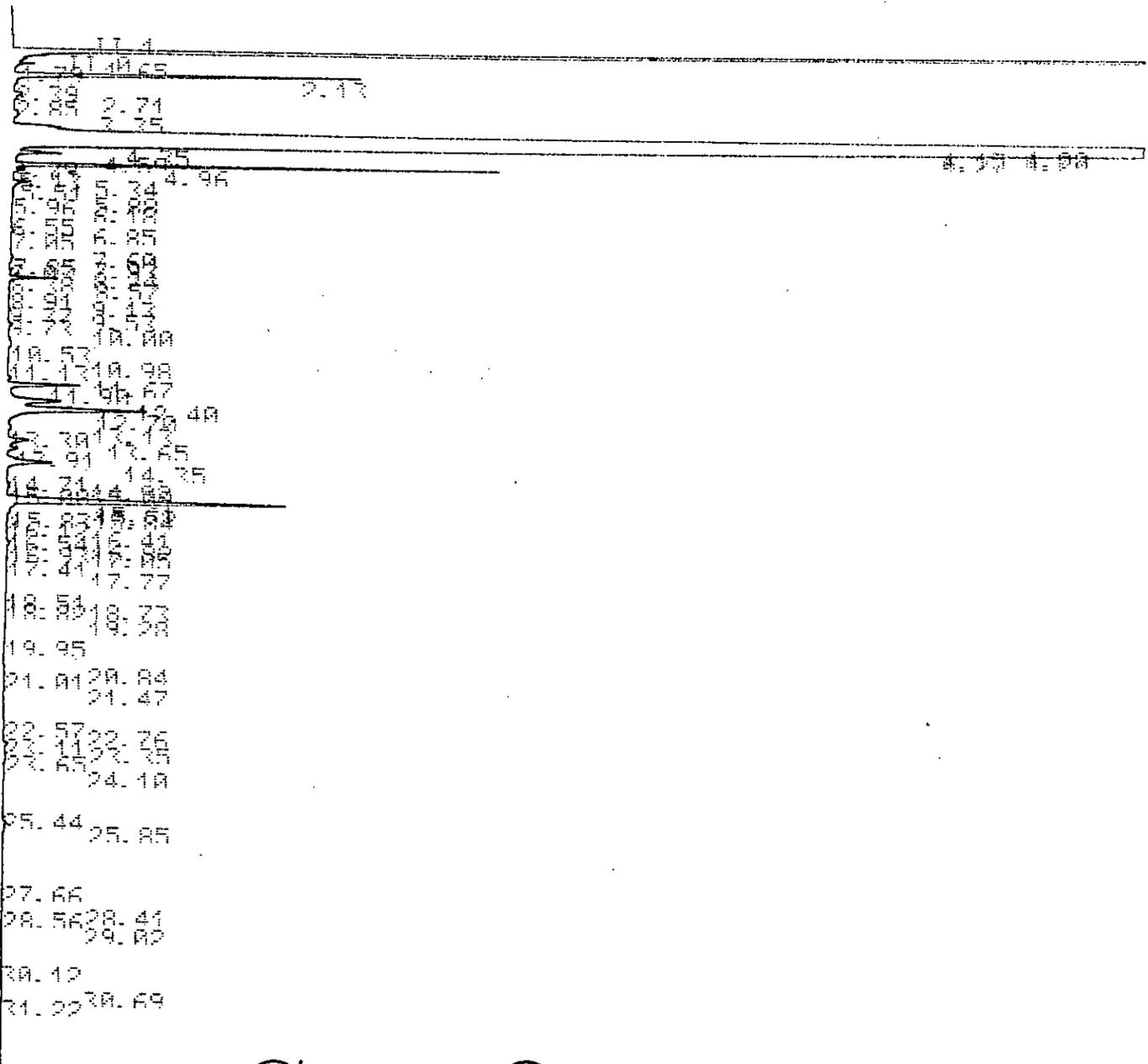
2.20  
2.40  
5.54  
5.55  
6.88  
7.86  
8.46  
10.51  
11.51  
12.51  
13.51  
14.51  
15.51

16.99  
17.99  
18.99  
19.99  
20.99  
21.99  
22.99  
23.99  
24.99  
25.99  
26.99  
27.99  
28.99  
29.99  
30.99  
31.99  
32.99  
33.99  
34.99  
35.99  
36.99  
37.99  
38.99  
39.99  
40.99  
41.99  
42.99  
43.99  
44.99  
45.99  
46.99  
47.99  
48.99  
49.99  
50.99  
51.99  
52.99  
53.99  
54.99  
55.99  
56.99  
57.99  
58.99  
59.99  
60.99  
61.99  
62.99  
63.99  
64.99  
65.99  
66.99  
67.99  
68.99  
69.99  
70.99  
71.99  
72.99  
73.99  
74.99  
75.99  
76.99  
77.99  
78.99  
79.99  
80.99  
81.99  
82.99  
83.99  
84.99  
85.99  
86.99  
87.99  
88.99  
89.99  
90.99  
91.99  
92.99  
93.99  
94.99  
95.99  
96.99  
97.99  
98.99  
99.99  
100.99

Chrom G1-1

READY  
 DATE " 17/05/92  
 TIME " 09.45.00  
 AT= 64  
 CS= 0.5  
 NA=5000

1007 998 1000  
 CHANNEL A INJECT 17/05/92 09:33:42



Chrom G2-1

CHANNEL A INJECT 11/05/92 12:51:13

11 1

1.85 1.85  
2.00 2.00  
3.00 3.00  
4.00 4.00  
5.04 5.04  
5.91 5.91  
7.08 7.08  
8.00 8.00  
8.90 8.90  
10.67 10.67  
11.95 11.95  
12.00 12.00  
13.70 13.70

15.64 15.64  
16.44 16.44  
17.47 17.47  
18.60 18.60  
20.77 20.77  
22.97 22.97  
24.25 24.25  
25.33 25.33  
26.49 26.49  
27.25 27.25  
27.84 27.84  
28.54 28.54  
29.93 29.93  
31.29 31.29

Chrom G<sub>6-1</sub>



CHANNEL A INJECT 11/05/92 13:40:31

TT 1

14.97 15.17  
15.02 15.69  
16.50 16.67  
17.78 17.50  
18.49 18.23  
19.04 18.62  
19.56  
20.13 20.20  
20.81  
21.99 21.67  
22.66  
23.84 23.59  
25.00  
25.20  
26.50  
27.04  
27.85  
28.58 28.26  
28.97  
29.45  
31.30

Chrom G83-1

CHANNEL A INJECT 31/05/92 11:55:01

11 1

11.54 11.58

4.01

12.24  
12.88 13.22

14.27 14.56

16.21 16.43

22.71 22.91

25.51

NO DATA, CHANNEL A

Chrom G<sub>3-2</sub>

CHANNEL A INJECT 21/05/92 17:26:59

II 4

1. 01 2. 01 3. 01 4. 01  
5. 01 6. 01 7. 01 8. 01  
9. 01 10. 01 11. 01 12. 01

13. 01 14. 01 15. 01 16. 01  
17. 01 18. 01 19. 01 20. 01

21. 01 22. 01 23. 01 24. 01

25. 01 26. 01 27. 01 28. 01  
29. 01 30. 01 31. 01 32. 01

33. 01 34. 01 35. 01 36. 01  
37. 01 38. 01 39. 01 40. 01  
41. 01 42. 01 43. 01 44. 01

14. 78

45. 01 46. 01 47. 01 48. 01  
49. 01 50. 01 51. 01 52. 01  
53. 01 54. 01 55. 01 56. 01

57. 01 58. 01 59. 01 60. 01

61. 01 62. 01 63. 01 64. 01

65. 01 66. 01 67. 01 68. 01  
69. 01 70. 01 71. 01 72. 01

73. 01 74. 01 75. 01 76. 01  
77. 01 78. 01 79. 01 80. 01  
81. 01 82. 01 83. 01 84. 01  
85. 01 86. 01 87. 01 88. 01  
89. 01 90. 01 91. 01 92. 01  
93. 01 94. 01 95. 01 96. 01  
97. 01 98. 01 99. 01 100. 01

101. 01 102. 01 103. 01 104. 01  
105. 01 106. 01 107. 01 108. 01  
109. 01 110. 01 111. 01 112. 01

113. 01

114. 01

Chrom G5-2

6.57	6.57
7.00	6.95
7.92	7.69
	8.95
<b>10.00</b>	<b>10.00</b>
10.98	12.15
12.13	13.95
14.47	
14.92	14.67
15.00	15.71
15.05	15.95
17.00	16.60
17.70	17.40
18.10	18.50
18.90	19.00
19.60	19.00
20.00	20.50
21.00	21.17
22.00	22.00
23.00	23.00
24.00	24.00
25.00	25.00
26.00	26.00
27.00	27.00
28.00	28.00
29.00	29.00
30.00	30.00
31.00	31.00
32.00	32.00
33.00	33.00
34.00	34.00
35.00	35.00

Chrom G6-2

11. 11. 1.75  
 12. 25 2.40  
 13. 75 3.39  
 14. 90 4.27  
 15. 21 5.57  
 16. 95  
 17. 82 8.84  
 18. 97  
 19. 81 10.58  
 20. 15 12.00  
 21. 85 12.34  
 22. 25  
 23. 14 14.62  
 24. 31 15.47  
 25. 87 15.85  
 26. 51  
 27. 31 16.28  
 28. 72  
 29. 29 18.54  
 30. 84 19.00  
 31. 59 19.50  
 32. 16  
 33. 85 23.63  
 34. 21  
 35. 83  
 36. 31 25.72  
 37. 82 26.54  
 38. 82 27.22  
 39. 88 28.03  
 40. 88 28.51  
 41. 84 29.22  
 42. 66  
 43. 88 31.49  
 44. 83

Chrom G7-2

CHANNEL B INJECT 14/05/92 11:00:47

II 1	
11.00	
11.44	2.45
12.29	9.4
13.00	
13.50	4.25
14.18	4.18
15.00	
15.45	5.97
17.00	
17.07	2.82
18.50	6.8
19.29	9.48
19.91	10.42
21.00	
21.21	11.82
22.00	
23.50	3.58
24.30	
25.05	15.49
16.92	
17.78	
21.49	
22.57	22.88
23.27	23.66
24.23	
25.85	
27.64	

Chrom G2-3

CHANNEL A INJECT 14/06/92 11:45:33

IT 1

IT A  
2.30 2.45 19  
2.78 2.95  
3.1 3.45

4.49  
5.17  
5.97

4.14

7.89  
8.55 8.77

9.97 9.92  
10.45

11.28

11.85 11.51  
12.59 12.25

13.91 13.48  
14.28

14.88  
15.88 15.58

16.57

20.18

21.53

22.81  
23.41

25.88

Chrom G3-3

CHANNEL A INJECT 14/08/99 15:09:43

IT 1

2.24

IT 2

4.00

NO DATA. CHANNEL A

Chrom G6-3

CHANNEL A INJECT 21/06/92 10:47:23

11.1

11.8 2.36

4.47

4.33

4.20

12.69

Chrom G~~0~~3

CHANNEL A INJECT 15/06/92 12:42:52

11.1

11.1 2.25

4.00

Chrom G<sub>9-3</sub>

## BIBLIOGRAPHIE

- (1)- R.MALHUVET, P.BASTIDE et B.JOLY : "Essai d'utilisation pratique d'huile essentielle en milieu hospitalier"; les actualités pharmaceutiques 215, 41-42, 1984.
- (2)- P.DURA, F.FOURD : "Les huiles essentielles et la santé"; Ed la maison du bien, 1987.
- (3)- E.GUENTHER : "The essential Oils Tome IV"; Ed R.E Krieger, 1972.
- (4)- E.GUENTHER : "The essential Oils" vol 1-6; Van hostrand, 1948-1952.
- (5)- N.LETREVCH, BELARDOCT : "Les reboisements en Algérie et leurs perspectives d'avenir" thèse de doctorat en sciences agronomiques, gemblow, Belgique, 1961.
- (6)- SCHIMMEL : "Liebgs annalen" 225, 291, 1984.
- (7)- P.WHUITIER : "Raffinage et Génie chimique", Tome 1, Ed technip, 1972.
- (8)- NORME AFNOR N.F.T 75 113 : "Détermination du pouvoir rotatoire", Juin 1982.
- (9)- NORME AFNOR N.F.T 75 112 : "L'huile essentielle détermination de l'indice de réfraction", Août 1977.

- (10)- NORME AFNOR N.F.T 75 101 : "Evaluation de la miscibilité à l'éthanol", Juin 1982.
- (11)- AFNOR : "Huiles essentielles", recueil de normes françaises; Ed AFNOR 1986.
- (12)- NORME AFNOR : "Huile essentielle d'eucalyptus globulus N.F.T, 75 404, Juin 1982.
- (13)- E.GILDMEISTER, HOFFMAN : "Les huiles essentielles" Tome 1 et 3, deuxième édition 1919.
- (14)- N.L.ALLINGER, C.R.JOHNSON : "Chimie organique, Tome 3, Ed Mac GRAW HILL, 1983.
- (15)- F.G SANDRET : "Eucalyptus globulus et l'eucalyptus cinéorifolia pour la production d'huiles essentielles au Maroc"; annales de la recherche forestier au Maroc; Tome 9 261, 278, 1965.
- (16)- P.DUQUENOIS : "utilisation des huiles essentielles en pharmacie, leur normalisation et l'europe du médicament", parfums cosmétiques, savon, 11, 414, 418, 1969...
- (17)- M.H BOELENS : "Essentials Oils and Aroma chemicals from eucalyptus globulus labill; perfumer and flavorist 9, 2-14, 1984.
- (18)- A.K.SINGH, A.DIKSHIT et S.N.DIXIT : "Fungitoxic properties of essential Oil of mentha arvensis var piperasiensis"; perfumer and flavorist 8, 55-58, 1983.

- (19)- SUGITO KAZUO, TAKEDA SAKUZO : "Fuel composition for internal combustion engines" Sekisui Kaseihin Kogyo K.K, 30 Janvier 1981, application 79/85 436, 4 JUILLET 1979.
- (20)- J.P DURVELLE : "fabrication des essences et des plantes à parfums. J.FRITSCH, Editeur Paris 1893.
- (21)- J.J.C.SHEFFER, A.KOEDAM, M.SCHUESLER, BAE.RHEIM et A.SUENDSEN : "Phamarceutical anal", chromatography A.10 (11), 669-77, 1977.
- (22)- NORME AFNOR N.F.T 75 118 : "Détermination de la teneur en cinéol 1-8"; Juin 1982.
- (23)- LORRAIN : "Extraction liquide-liquide"; technique de l'ingénieur J.2755, 1967.
- (24)- HASEGAWA : "Selective isolation of cinéol fram eucalyptus Oil by cristallization at low temperature"; KOKAI TOKYO KOHO, 18 Mars 1985, application 83/155.047 26 Aug 1983.
- (25)- L.G IVANOVA, CHIPIGA, AP.BAGATURIVA : "Distillation of essential Oil in airt"; Maslo Zhir Prom ST 1979 (11).
- (26)- J.TRANCHANT : "Manuel pratique de chromatographie en phase gaseuse"; Ed MASSON, 1964, 231 P.
- (27)- ROBERT.ROSSET, MARCEL.CAUDE, ALAIN FOUCAULT, ALAIN JARDY : "Technique de l'ingénieur" P 1455 (1979).
- (28)- ROBERT.ROSSET : "MANUEL pratique de chromatographie en phase liquide", deuxième édition (Ed MASSON), 1982.

(29)- ALAIN.BERTHILLIER : "La chromatographie et ses applications",  
Ed DUNOD Paris 1972.

(30)- R.YOST, L.ETTRE et R.CONLON : "Pratique de la chromatographie  
liquide", traduit de l'americain par J.VAUMORON technique et  
documentation 1981.