

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—ooOoo—

Ministère aux universités

—ooOoo—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par : **Mr. El-Hadi BENYOUSSEF**

Ingénieur d'Etat E N P

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

**Etude du Procédé d'Extraction du Bois
de Cèdre de l'Atlas Algérien par l'Hexane
Contribution à l'Etude Analytique des Extraits
Obtenus.**

Soutenue le 11 Juin 1990 devant le jury Composé de :

M ^r S. E. CHITOUR	Professeur	Président
" J. M. BESSIERE	Professeur	} Examineurs
" Y. B. MEKLATI	Professeur	
" R. BELABBES	Professeur	
" S. A. TALEB BENDIAB	Professeur	} Invité
" BOUATTOU		
M ^{me} R. DERRICHE	Chargée de cours	Rapporteur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—ooOoo—

Ministère aux universités

—ooOoo—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية للتكنولوجيا
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée par : **Mr. El-Hadi BENYOUSSEF**

Ingénieur d'Etat ENP

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

**Etude du Procédé d'Extraction du Bois
de Cèdre de l'Atlas Algérien par l'Hexane
Contribution à l'Etude Analytique des Extraits
Obtenus.**

Soutenue le 11 Juin 1990 devant le jury Composé de :

M ^r S. E. CHITOUR	Professeur	Président
" J. M. BESSIERE	Professeur	} Examineurs
" Y. B. MEKLATI	Professeur	
" R. BELABBES	Professeur	
" S. A. TALEB BENDIAB	Professeur	} Invité
" BOUATTOU		
M ^{me} R. DERRICHE	Chargée de cours	Rapporteur

DEDICACES

A ma mère et à mon père
A mes frères et soeurs
A ma belle soeur et mes beau frères
A mes nièces
A ma grand mère
A mes cousines et cousins
A mes oncles et tantes
A mes amis(es) et tous ceux qui me sont chers

En signe de reconnaissance
et de profonde affection

El-hadi

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive 'E' followed by a horizontal line extending to the right.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Madame R.DERRICHE Chargée de Cours au Département de Génie Chimique.

Je tiens à rendre à Madame R.DERRICHE un hommage respectueux. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses encouragements et ses précieux conseils.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur le professeur S.E.CHITOUR pour l'honneur qu'il me fait de présider les travaux de mon jury.

Que Monsieur le Professeur R.BELABBES
Monsieur le Professeur J.M.BESSIERE
Monsieur le Professeur Y.B.MEKLATI
Monsieur le Professeur S.A.TALEB BENDIAB
Monsieur BOUATTOU

trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur R.BELABBES pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens à remercier Monsieur J.M.BESSIERE, Professeur à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour son accueil, son aide et sa collaboration lors du stage que j'ai effectué à l'ENSCM.

Que mes professeurs et collègues du Département de Génie Chimique, en particulier Madame S.CHARCHARI, et mes collègues du Département des Sciences Fondamentales trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leurs conseils et leurs encouragements.

Mes plus vifs remerciements vont à mes amis Toufik, Chahrazed et Lynda pour leur aide, leurs conseils et leurs encouragements.

Ma sympathie va à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail.

Je n'oublierai pas de remercier mes parents, mes frères et soeurs, qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude pour leur soutien et leurs encouragements.

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION-----	1
CHAPITRE I : GENERALITES-----	2
I.1 LA CEDRAIE ALGERIENNE-----	2
I.2 LOCALISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE DANS LES VEGETAUX-----	3
CHAPITRE II : TRAVAUX ANTERIEURS ET DEFINITIONS-----	4
II.1 TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AU CEDRE-----	4
II.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE-----	4
II.1.1.1 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS-----	4
II.1.1.1.1 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN-----	4
II.1.1.1.2 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS MAROCAIN-----	5
II.1.1.2 BOIS DE CEDRE DES ETATS UNIS-----	7
II.1.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE-----	8
II.1.2.1 DENSITE-----	8
II.1.2.2 POUVOIR ROTATOIRE-----	8
II.1.2.3 INDICE DE REFRACTION-----	8
II.1.2.4 INDICE D'ACIDE-----	8
II.1.2.5 INDICE D'ESTER-----	8
II.1.2.6 SOLUBILITE DANS L'ALCOOL-----	9
II.2 LES PROCEDES D'EXTRACTION-----	10
II.2.1 ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION-----	10
II.2.2 ENFLEURAGE-----	11
II.2.3 MACERATION-----	11
II.2.4 EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS-----	11
II.2.5 EXTRACTION PAR DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE OU LIQUIDE-----	12
II.2.6 EXTRACTION AU FORANE 113-----	13
II.3 EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS-----	14
II.3.1 UNITES D'EXTRACTION UTILISANT LES SOLVANTS VOLATILS-----	14
II.3.1.1 PRODUCTION DES CONCRETES-----	14
II.3.1.2 PRODUCTION DES RESINOIDES-----	14
II.3.1.3 TRANSFORMATION DES CONCRETES ET DES RESINOIDES EN ABSOLUES-----	18
II.3.2 FACTEURS A CONSIDERER POUR LA MISE EN OEUVRE DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT-----	18
II.3.2.1 LA NATURE DE LA MATIERE VEGETALE-----	18

II.3.2.2	LA DUREE D'EXTRACTION-----	19
II.3.2.3	LA NATURE DU SOLVANT-----	19
II.3.2.4	LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES-----	19
II.3.2.5	L'HYDROMODULE-----	19
II.3.2.6	LA TEMPERATURE-----	20
II.3.2.7	LE DEGRE DE DIVISION DE LA MATIERE VEGETALE-----	20
II.3.3	MECANISME D'EXTRACTION PAR SOLVANT DES PLANTES----	20
II.4	MODELISATION-----	22
II.4.1	FORMULATION DES MODELES MATHEMATIQUES-----	22
II.4.1.1	LES PLANS D'EXPERIENCES-----	22
II.4.1.2	INTERACTION DES PARAMETRES-----	23
CHAPITRE III	: EXTRACTION-----	24
III.1	INFLUENCE DE LA VARIATION INDIVIDUELLE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT-----	25
III.1.1	APPAREILLAGE-----	25
III.1.1.1	L'ALAMBIC-----	25
III.1.1.2	LE CONDENSEUR-----	25
III.1.2	MODE OPERATOIRE-----	25
III.1.2.1	PURIFICATION DU SOLVANT-----	31
III.1.2.2	EXTRACTION-----	31
III.1.2.3	RECUPERATION DU SOLVANT-----	31
III.1.3	RESULTATS ET INTERPRETATION-----	31
III.1.3.1	LA DUREE D'EXTRACTION-----	32
III.1.3.2	LA REPARTITION-----	33
III.1.3.3	L'HYDROMODULE-----	35
III.1.3.4	LA GRANULOMETRIE-----	36
III.1.3.5	LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES-----	37
III.2	PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES-----	39
III.2.1	RESULTATS EXPERIMENTAUX-----	39
III.2.2	CALCUL DES EFFETS DES PARAMETRES SUR LE RENDEMENT-----	40
III.2.3	OPTIMISATION-----	43
III.3	EXTRACTION AVEC CIRCULATION CONTINUE DU SOLVANT---	44
III.3.1	MODE OPERATOIRE-----	44
III.3.2	RESULTATS-----	44
III.4	CONCLUSION-----	51
CHAPITRE IV	: ANALYSES-----	52
IV.1	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES EXTRAITS-----	53
IV.1.1	INDICE DE REFRACTION-----	53
IV.1.2	DENSITE-----	53
IV.1.3	INDICE D'ACIDE-----	53
IV.1.4	RESULTATS-----	54

IV.2	DETERMINATION DU Taux DE COMPOSES ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU DANS LES EXTRAITS-----	55
IV.2.1	APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE-----	56
IV.2.2	RESULTATS ET INTERPRETATIONS-----	56
IV.3	ANALYSE QUALITATIVE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE-----	60
IV.3.1	RAPPELS THEORIQUES-----	60
IV.3.2	MODE OPERATOIRE-----	60
IV.3.3	RESULTATS ET DISCUSSION-----	60
IV.3.3.1	SPECTRE DU TYPE I-----	61
IV.3.3.2	SPECTRE DU TYPE II-----	61
IV.3.3.3	SPECTRE DU TYPE III-----	61
IV.3.4	CONCLUSION-----	61
IV.4	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-----	66
IV.4.1	PRINCIPE-----	66
IV.4.1.1	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)-----	66
IV.4.1.2	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (CG\SM)-----	67
IV.4.2	CONDITIONS OPERATOIRES-----	67
IV.4.2.1	ANALYSE PAR CPG-----	67
IV.4.2.1.1	PHASE POLAIRE PEG 20.M-----	68
IV.4.2.1.2	PHASE APOLAIRE DB.1-----	68
IV.4.2.2	ANALYSE PAR CG\SM-----	69
IV.4.3	IDENTIFICATION-----	69
IV.4.4	ETUDE STATISTIQUE DE LA REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS CHROMATOGRAPHIQUES-----	80
IV.4.1	RESULTATS-----	80
IV.4.2	CONCLUSION-----	81
IV.5	INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES D'EXTRACTION SUR LA COMPOSITION DES EXTRAITS-----	83
IV.5.1	LA DUREE D'EXTRACTION-----	83
IV.5.2	LA REPARTITION-----	85
IV.5.3	L'HYDROMODULE-----	85
IV.5.4	LA GRANULOMETRIE-----	86
IV.5.5	LA REPETITION DES EXTRACTIONS-----	87
IV.5.6	L'EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE-----	89
IV.5.7	LES EXPERIENCES PLANIFIEES-----	90
IV.5.8	LE STOCKAGE DE LA MATIERE VEGETALE COUPEE-----	91
IV.5.9	CONCLUSION-----	93
	CONCLUSION GENERALE-----	95

ANNEXES

LISTE DES ABREVIATIONS

- a : volume de KOH
CG/SM : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
CPG : chromatographie en phase gazeuse
CV_j : coefficient de variation du constituant j
d_t' : densité prise à la température t
DB : polydiméthylsiloxane
E : effet d'interaction des paramètres expérimentaux
f : normalité de KOH
H : taux d'humidité dans la matière végétale
h : hydromodule
I_A : indice d'acide
I_E : indice d'ester
IE(Ac) : indice d'ester après acétylation
L : hauteur du lit de bois dans l'alambic
m : masse d'extrait
m_e : masse d'extrait, soumise à l'analyse
m_{e.v} : masse de la fraction entraînable à la vapeur d'eau
m_s : masse de matière végétale sèche
n_D²⁰ : indice de réfraction à 20°C
PEG : polyéthylène glycol
r : nombre de plateaux dans l'alambic
RCE : rendement en composés entraîlables à la vapeur d'eau
R_e : rendement global en extrait
S 90 : solubilité dans l'alcool à 90%
T : tassement de la matière végétale
t : durée d'extraction
TCE : taux de composés entraîlables à la vapeur d'eau
T_e : température d'ébullition à pression atmosphérique
x_m : teneur moyenne du constituant j
α_D' : pouvoir rotatoire à la température t
σ_j : écart type relatif au constituant j

LISTE DES TABLEAUX

- TABLEAU I : TENEUR DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE DE DJURDJURA (ALGERIE)
- TABLEAU II : COMPOSITION DES HUILES ESSENTIELLES DES ETATS UNIS
- TABLEAU III : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE BOIS DE CEDRE
- TABLEAU IV : INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT
- TABLEAU V : EFFET DE LA REPARTITION SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT
- TABLEAU VI : INFLUENCE DE L'HYDROMODULE SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT
- TABLEAU VII : CLASSES GRANULOMETRIQUES
- TABLEAU VIII : INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT
- TABLEAU IX : INFLUENCE DE LA REPETITION DES EXTRACTION SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT
- TABLEAU X : DOMAINE D'ETUDE
- TABLEAU XI : PLANIFICATION DES EXPERIENCES
- TABLEAU XII : EXTRACTION AVEC CIRCULATION CONTINUE DU SOLVANT
- TABLEAU XIII : VITESSE INSTANTANEE
- TABLEAU XIV : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES EXTRAITS
- TABLEAU XV : TAUX DE COMPOSES ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU DANS LES EXTRAITS OBTENUS POUR DIFFERENTES DUREES D'EXTRACTION
- TABLEAU XVI : TAUX DE COMPOSES ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU DANS LES EXTRAITS OBTENUS PAR PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES
- TABLEAU XVII : ESTIMATION DE L'ERREUR EN ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE QUANTITATIVE
- TABLEAU XVIII : VARIATION DE LA COMPOSITION AVEC LA DUREE D'EXTRACTION
- TABLEAU XIX : INFLUENCE DE LA REPARTITION SUR LA COMPOSITION DES EXTRAITS
- TABLEAU XX : INFLUENCE DE L'HYDROMODULE SUR LA COMPOSITION DES EXTRAITS
- TABLEAU XXI : VARIATION DE LA COMPOSITION AVEC LA GRANULOMETRIE
- TABLEAU XXII : COMPOSITION DES ESSENCES OBTENUES PAR EXTRACTIONS SUCCESSIVES
- TABLEAU XXIII : COMPOSITION DE L'EXTRAIT OBTENU PAR EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE
- TABLEAU XXIV : COMPOSITION DES EXTRAITS ISSUS DE LA PLANIFICATION DES EXPERIENCES
- TABLEAU XXV : EFFET DU STOCKAGE DE LA MATIERE VEGETALE COUPEE SUR LA COMPOSITION

LISTE DES FIGURES

- FIGURE 1 : PRINCIPAUX CONSTITUANTS IDENTIFIES DANS L'HUILE
ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS
- FIGURE 2 : UNITE D'EXTRACTION PAR SOLVANT
- FIGURE 3 : UNITE DE TRANSFORMATION DES CONCRETES EN ABSOLUES
- FIGURE 4 : UNITE D'EXTRACTION DES RESINOIDES
- FIGURE 5 : APPAREILLAGE D'EXTRACTION DISCONTINUE
- FIGURE 5a: LA CUCURBITE
- FIGURE 5b: LE COL DE CYGNE
- FIGURE 5c: LE CONDENSEUR
- FIGURE 6 : REGENERATION ET PURIFICATION DU SOLVANT
- FIGURE 7 : VARIATION DU RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT AVEC
LA DUREE D'EXTRACTION EN DISCONTINU
- FIGURE 8 : APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR CIRCULATION
CONTINUE DU SOLVANT
- FIGURE 9 : RENDEMENT EN FONCTION DE LA DUREE D'EXTRACTION
PAR CIRCULATION CONTINUE DU SOLVANT
- FIGURE 10: VITESSE MOYENNE D'EXTRACTION
- FIGURE 11: VITESSE INSTANTANEE D'EXTRACTION
- FIGURE 12: APPAREILLAGE POUR LA DETERMINATION DU
TAUX DE COMPOSES ENTRAINABLES A LA VAPEUR
D'EAU DANS LES EXTRAITS
- FIGURE 13a: SPECTRE INFRA-ROUGE DU TYPE I
- FIGURE 13b: SPECTRE INFRA-ROUGE DU TYPE II
- FIGURE 13c: SPECTRE INFRA-ROUGE DU TYPE III
- FIGURE 14: CHROMATOGRAMME OBTENU PAR CG\SM (EXPERIENCE 0)
- FIGURE 15a: CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 1 (HYDROCARBURES)
- FIGURE 15b: CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 2 (CETONES ET EPOXYDES)
- FIGURE 15c: CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 3 (ALCOOLS)
- FIGURE 16: CHROMATOGRAMME SUR PEG.20.M (EXPERIENCE 0)
- FIGURE 17: CHROMATOGRAMME SUR DB.1 (EXPERIENCE 0)
- FIGURE 18a: CHROMATOGRAMME DE L'EXTRAIT OBTENU PAR EPUISEMENT
TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE SUR PEG.20.M
- FIGURE 18b: CHROMATOGRAMME DE L'EXTRAIT OBTENU PAR EPUISEMENT
TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE SUR RSL.150
- FIGURE 18c: CHROMATOGRAMME PAR CG\SM DE L'EXTRAIT OBTENU PAR
EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE
- FIGURE 19: COMPOSITION EN FONCTION DE LA DUREE
D'EXTRACTION EN DISCONTINU
- FIGURE 20: COMPOSITION EN FONCTION DE LA GRANULOMETRIE
- FIGURE 21: COMPOSITION DES EXTRAITS OBTENUS PAR
PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES

INTRODUCTION

L'une des valorisations possibles des espèces forestières que nous avons envisagé est l'extraction de leurs essences dont l'importance économique est considérable, tant il est vrai qu'elles trouvent des applications dans les domaines les plus variés allant des industries alimentaires aux industries pharmaceutiques en passant par les cosmétiques et les parfums.

Notre intérêt s'est porté sur le bois de cèdre, vue sa relative abondance en Algérie; et la haute valeur ajoutée de ses extraits, utilisés dans certains pays pour le traitement de l'asthme et d'autres allergies [1,2].

Les essences contenues dans les tissus végétaux peuvent être extraites aussi bien par entraînement à la vapeur d'eau ou par hydrodistillation, que par épuisement de certaines parties spécifiques de la plante dans les solvants organiques [3,4,5].

Parmi ces procédés, l'extraction par solvant est de nos jours l'une des méthodes les plus utilisées. A cet effet, l'étude du procédé d'extraction de l'essence du bois de cèdre de l'Atlas par le n-héxane a été menée.

L'optimisation du procédé a nécessité l'étude de l'influence individuelle de certains paramètres tels que la durée d'extraction, l'hydromodule, la répétition des extractions, la granulométrie des particules de bois, la répartition de la charge végétale sur des plateaux, et la détermination des influences conjuguées et individuelles de certains des paramètres cités, par planification factorielle des expériences. Pour atteindre la cinétique d'extraction et la quantité maximale d'essence pouvant être extraite par le solvant utilisé, un procédé fonctionnant avec régénération et circulation continues du solvant, a été conçu et réalisé à l'échelle laboratoire.

Quant à la qualité de l'essence extraite, celle-ci a été évaluée en mesurant ses propriétés physico-chimiques et la détermination du taux de composés entraînés à la vapeur d'eau dans les extraits.

Enfin l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a permis d'identifier les constituants majeurs, dont la teneur relative dans les différents extraits a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse.

CHAPITRE I

GENERALITES

Le cèdre de l'Atlas (*Cedrus Atlantica Manetti*) est un arbre résineux de première grandeur, à port droit élancé et à système radiculaire développé. Il est monoïque, les fleurs mâles sont des châtons, les fleurs femelles sont des cônes. Ces dernières achèvent leur formation à la fin de la troisième année de leur apparition.[6]

La fructification commence après 35 à 40 ans, elle est abondante à 60 ans.[7]

Le cèdre de l'Atlas trouve son aire naturelle au Maroc et en Algérie, et couvre environ 14500 hectares.[6]

I.1 LA CEDRAIE ALGERIENNE

La cédraie algérienne occupe environ 2% de la superficie forestière, soit 28500 hectares, répartis en 20058 hectares dans les Aurès, 4000 hectares dans la chaîne de Hodna, 400 hectares au mont Babor, 200 hectares au Djurdjura, 1000 hectares à Chréa et 1000 hectares à Thniet El-Had[6].

Le cèdre de l'Atlas est une essence montagnarde, ses limites altitudinales supérieures et inférieures sont déterminées par le climat. En Algérie, ces limites diffèrent d'une cédraie à une autre.

Le cèdre de Djurdjura et de Thniet El-Had, apparait vers 1300-1400 mètres et s'étend jusqu'à 1900 mètres d'altitude; il se localise entre 1500 et 2000 mètres d'altitude sur le versant sud du mont Babor, parcontre sur le versant nord il descend jusqu'à 1300 mètres[8]. A Chréa on le trouve à l'état naturel entre 1200 et 1600 mètres d'altitude, mais il peut trouver les conditions du milieu les plus favorables à une croissance à partir de 1100 mètres d'altitude.[9]

En termes de croissance et de productivité du cèdre en Algérie; la cédraie de Chréa, relativement jeune (age moyen 80 ans), avec une surface terrière moyenne de 26.25 mètres carrés par hectare, et un volume sur pied moyen de 318.34 mètres cubes par hectares; est classée parmi les plus productives avec la cédraie sapinère du mont Babor, alors que les cédraies des Aurès, plus méridionales, sont soumises à des conditions climatiques très sévères. Leur peuplement constitue de vieilles futaies irrégulières, présentant parfois une allure jardinée ayant subi une dégradation accentuée par le paturage excessif, les incendies répétés et l'absence de sylviculture[9].

I.2 LOCALISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE DANS LES VEGETAUX

Selon la situation des huiles essentielles dans les végétaux, on distingue des dépôts exogènes et endogènes.

Les dépôts exogènes se trouvent à la surface des organes du végétal qui durant la végétation produisent l'huile essentielle, laquelle donne l'arôme caractéristique du végétal.

Les dépôts endogènes se trouvent à l'intérieur des organes du végétal. Certains sont constitués de cellules vivantes; d'autres sont formés de cellules mortes.

Les espèces végétales de la famille du cèdre possèdent des canaux contenant l'huile essentielle. Ces canaux sont de type chisogène (formés par la dilatation des espaces intercellulaires). Leurs parois sont formées de cellules à sécrétion. Les canaux chisogènes des espèces de cette famille sont entourés d'une couche de cellules mortes, lesquelles évitent l'applatissage des canaux. Dans les racines et le tronc cette couche est mince mais dure. Les canaux forment un réseau infini dans le tronc et dans les racines, tandis que dans les feuilles (aiguilles) ils ne sont pas nombreux, et sont disposés sur la longueur de la feuille.

Les espèces ayant des dépôts endogènes (cas du cèdre) sont plus riches en huile essentielle, et peuvent être séchées et stockées longtemps avant l'extraction de leur huile essentielle[10]

CHAPITRE II

TRAVAUX ANTERIEURS & DEFINITIONS

II.1 TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AU CEDRE

Parmi les travaux effectués sur les divers types de cèdre existant de par le monde, (Atlas maghrébin, Himalaya, Virginie, Liban, Texas et Afrique de l'est), certains traitent des propriétés physico-chimiques, d'autres de la composition chimique des huiles extraites de son bois. Enfin d'autres études s'intéressent à la structure chimique des constituants de l'huile et à leur synthèse. Notons, que pour cette espèce végétale, nous n'avons rencontré aucune étude traitant de l'extraction par solvants organiques.

II.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE

Plusieurs travaux ont été menés à ce jour, dans le but de connaître la composition des huiles essentielles des différents types de cèdre, nous récapitulons dans ce chapitre les principaux résultats aux quels ces travaux ont abouti.

II.1.1.1 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS

La majorité des travaux effectués, s'intéresse au bois de cèdre de l'Atlas marocain. Néanmoins des recherches récentes, [11], ont permis d'identifier les principaux constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre algérien.

II.1.1.1.1 Bois de cèdre de l'Atlas algérien [11]

Des travaux récents se sont intéressés à l'extraction et à l'analyse de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), équipée d'un système de données, a permis d'identifier les constituants majeurs de l'huile et d'en évaluer leur teneur.

TABLEAU I: Teneur des principaux constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de Djurdjura (ALGERIE)			
<u>Analyse sur colonne non polaire</u>		<u>Analyse sur colonne polaire</u>	
<u>CONSTITUANTS</u>	<u>TENEUR(%)</u>	<u>CONSTITUANTS</u>	<u>TENEUR(%)</u>
α Himachalène	1.17-7.98	α Himachalène	1.87-10.75
α Caryophyllène	2.24-6.96	α Caryophyllène	1.83-7.82
β Himachalène	1.84-20.89	β Himachalène	3.81-26.87
Epoxyde du β Himachalène	3.58-9.30	Epoxyde du β Himachalène	6.86-17.46
Sésquitérpène (M=222)	5.21-14.55	Alcool sésquitérpénique 1	6.91-9.40
Déodarone	2.04-2.86	Déodarone	1.34-2.04
Alcool sésquitérpénique	—	Alcool sésquitérpénique 2	4.08-4.87
Cis α Atlantone	2.66-3.64	Cis α Atlantone	2.94-4.20
Trans α Atlantone	14.99-17.00	Trans α Atlantone	20.24-22.46

II.1.1.1.2 Bois de cèdre de l'Atlas marocain

Plusieurs travaux ont été menés dans le but de connaître la composition de l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas marocain, que nous présentons dans un ordre chronologique.

En 1902, GRIMAL [12] signala pour la première fois un constituant de l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas; il s'agissait du méthyl-1 acétyl-4 cyclohexane (1). Au cours des années 1932 - 1934, A.PFAU et P.PLATTNER [13,14] signalèrent la présence de α atlantone (2) et du γ atlantone (3) comme cétones caractéristiques, à la fois dans le cèdre de l'Atlas, et dans celui de l'Himalaya (cèdus déodora).

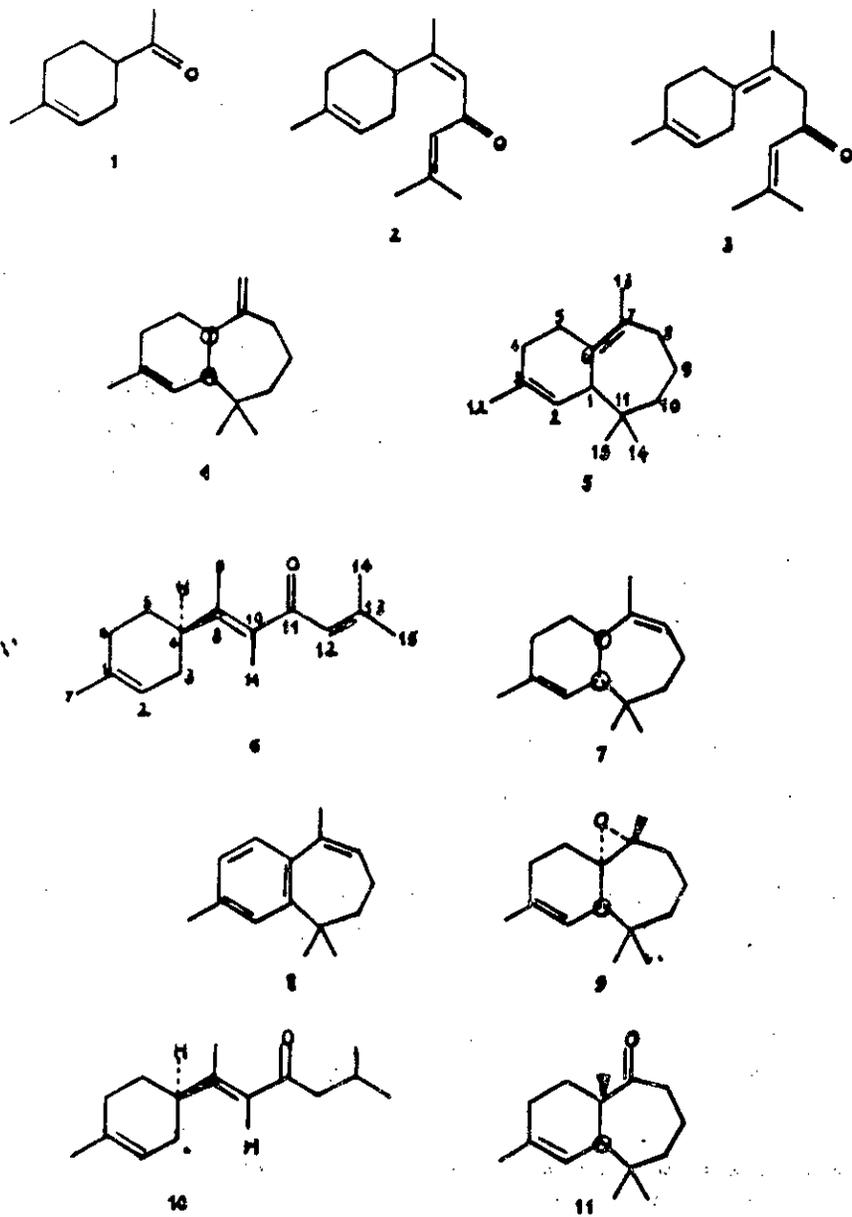


Figure N°1

**PRINCIPAUX COMPOSÉS IDENTIFIÉS DANS L'HUILE
DU BOIS DE CEDRE DE LATLAS MAROCAIN.**

En 1961, JB.BREDENBERG et H.ERDETMANN ont isolé l' α et le β himachalène (4) et (5) de l'huile de l'Atlas [15]. Ces sésquitérènes ont été isolés également de l'huile de l'Himalaya par SUKH.DEV & Coll [16,17].

En 1974 M.PLATTIER et P.TEISSEIRE [18] ont réussi à isoler cinq nouveaux terpènes en l'occurrence le γ himachalène (6), le γ dihydro 7,8 aryl-himachalène (7), l' α époxy 6,7 himachalène 2,3 (8), la dihydro 12,13 trans α atlantone (9) et une cétone sésquitérénique bicyclique (10) dont la structure exacte n'a pu être déterminée, mais qui a fait l'objet d'un autre travail [19] dans lequel ils signalèrent que la structure du composé (10) serait le résultat d'un réarrangement de l' α époxy 6,7 himachalène 2,3 (8). Ils ont aussi déterminé la structure exacte et la configuration absolue.

II.1.1.2 BOIS DE CEDRE DES ETATS UNIS

Nous rencontrons deux catégories de bois de cèdre aux états unis, le bois de cèdre de Virginie (*Juniperus Virginiana*) et celui du Texas (*Juniperus Mexicana*), donnant des huiles de composition similaires.

Plusieurs travaux ont été menés [20à24] depuis 1960 et ont contribué à la la connaissance de la composition de ces deux huiles.

En 1980 M.LAWRANCE [25]; a déterminé les compositions de chacune des deux huiles en utilisant comme moyen d'identification la spectroscopie infra-rouge.

TABLEAU II: Composition des huiles des états unis

CONSTITUANTS	<i>Juniperus Virginiana</i> TENEUR (%)	<i>Juniperus Mexicana</i> TENEUR (%)
α pinène	0.3-0.5	0.2-0.3
α cédrène	18.2-30.9	23.7-24.5
Caryophyllène	2.5-2.8	0.5-0.6
β cédrène	4.6-8.9	5.5-5.8
Thujospène	14.6-15.6	30.3-34.7
Cédrol	21.6-30.6	14.5-17.6
γ eudesmol	4.1-6.3	2.3-2.6

II.1.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE

Toute essence végétale est caractérisée par un certain nombre de grandeurs physico-chimiques, dont nous rappelons brièvement les définitions.

II.1.2.1 DENSITE : 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 température standard [26].

II.1.2.2 POUVOIR ROTATOIRE : α_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 d'onde 589.3 ± 0.3 nm (raies D du sodium), lorsque celle-ci traverse une épaisseur de 100 mm d'échantillon pris à une température t [27].

II.1.2.3 INDICE DE REFRACTION : n_D^{20}

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 ± 0.3 nm (radiations D_1 et D_2 du spectre du 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 [28].

II.1.2.4 INDICE D'ACIDE : I_A

C'est le nombre de milligrammes de potasse, nécessaires pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme de substance [29].

II.1.2.5 INDICE D'ESTER : I_E

C'est le nombre de milligrammes de potasse, nécessaires pour réaliser la saponification totale des esters-sels, contenus dans un gramme de substance[10].

II.1.2.6 SOLUBILITE DANS L'ALCOOL A 90% : S 90

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 d'un volume d'huile avec V volumes d'éthanol est limpide et le reste, après additon graduelle d'éthanol de même titre; jusqu'à un total de 20 volumes [29].

TABLEAU III: Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles des différents types de bois de cèdre

TYPE (REGIONS)	d_4^{16}	α_D^{20}	n_D^{20}	I_A	I_E	$I_E (Ac)$	S 90
ALGERIE [11]	0.9487 0.9604	+42°2' +43°7'	1.5095 1.5155	2.24 2.94	3.24 3.70	—	4.8à 5.2V
MAROC [30]	0.945 0.968	+43°0' +62°0'	1.512 1.517	Sup à 2	3 à 11	16 à 30	1à10V
MAROC [31]	0.9384 0.9587	+35°2' +49°1'	1.5061 1.5132	0.50 2.16	3.75 8.86	28.26 40.01	1à6V
MAROC [32]	0.939 0.945	+45°0' +55°0'	—	Sup à 1	Sup à 20	28 à 40	Inf à 10V
HYMALAYA [33à35]	0.9530 0.9756	+34°0' +53°8'	1.515 1.523	1.6 5.6	4.9 20.5	30.8 39.2	—
LIBAN [36]	0.940 0.947	+68°0' +86°0'	1.5125 1.5134	0.5 1.5	2.0 3.0	19.8	5à6V
LIBAN [37]	0.9570	+43°3'	—	0.7	4.84	33.77	1V
VIRGINIE [30]	0.943 0.964	-18°0' -4°1'	1.50 1.51	Sup à 1.5	Sup à 12	26 28	—
TEXAS [38]	0.945 0.978	+33°5' +62°3'	1.5029 1.5084	—	—	—	8à10V
Afrique Est [30]	0.968 0.988	+16°0' 38°30'	1.4805 1.5090	1à15	1.0 9.0	70.0	0.5à5V

* $I_E (Ac)$: Indice d'ester après acétylation.

II.2 LES PROCÉDES D'EXTRACTION

Depuis la plus haute antiquité, les parfums et les arômes furent parmi les premiers signes de reconnaissance qui marquèrent la vie des hommes. Ils furent étroitement associés à la vie spirituelle de l'homme (Egypte, Inde), ainsi qu'à l'histoire de la médecine (Grèce, Empire Romain, Empire Arabe).

Au début du XVI^e siècle, PARACELSE médecin suisse, considéré comme le père de la pharmacochimie étudia l'extraction de "l'âme" des végétaux sous forme de "quintessence" (cinquième essence), à laquelle on donnera le nom d'esprit puis d'essence et finalement d'huile essentielle [39].

Divers procédés sont actuellement utilisés pour l'extraction des produits aromatiques des végétaux, et selon la technique utilisée, l'extraction permet d'obtenir des huiles essentielles, des pommades, des concrètes, des absolues, des résinoïdes ou des infusions. [40,41]

Plusieurs procédés d'extraction sont utilisés de longue date [42], toutefois les normes liées à l'utilisation industrielle des extraits limitent en général le choix du procédé. La localisation histologique des composés aromatiques dans le végétal peut aussi orienter le choix technologique. Ces dernières années deux nouveaux procédés ont vu le jour, il s'agit de l'extraction au dioxyde de carbone et de l'extraction au Forane 113 [43].

II.2.1 ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

Depuis toujours l'extraction des huiles essentielles contenant la majeure partie des arômes d'une plante est pratiquée selon une technologie inchangée à ce jour dans son principe. Le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau [44] est basé sur le fait que la plus part des composés odorants contenus dans les végétaux sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe, ils ne sont donc, ni retenus dans les biopolymères de la plante, ni solubilisés dans l'eau. Pour ce faire la plante ou organe de la plante est placé dans un alambic, traversé par un courant de vapeur d'eau. Les principes volatils, peu solubles dans l'eau sont entraînés et après condensation, séparés du distillat par décantation.

L'hydrodistillation, variante de cette méthode, consiste à placer la matière végétale directement dans l'eau, portée ensuite à ébullition. Cette technique [45] est réservée habituellement au dosage des huiles essentielles au laboratoire. Le terme hydrodistillation, par abus de langage, est généralement employé pour qualifier ce qui est en fait un entraînement à la vapeur d'eau [43].

11.2.2 ENFLEURAGE

Cette technique est réservée aux organes végétaux particulièrement fragiles que sont les fleurs. En raison du prix prohibitif de cette matière première, et de l'importante main d'oeuvre que cette technique requiert, celle-ci n'est quasiment plus pratiquée. Elle consiste à mettre les pétales en contact avec un corps gras sur des chassiss superposés à température ambiante. Au bout de quelques jours, le saindoux ou l'axonge, généralement utilisés, sont saturés en essence végétale. On renouvelle ensuite les fleurs jusqu'à l'obtention d'une pommade de plus en plus parfumée. La pommade ainsi obtenue est épuisée par l'éthanol absolu dans lequel les corps gras sont peu solubles. Les composés volatils extraits par la fraction éthanolique sont isolés par simple évaporation de l'alcool. [42]

11.2.3 MACERATION

A l'inverse de l'enfleurage où l'extraction s'effectuait à température ambiante, la macération utilise les mêmes graisses mais à chaud, ce qui a pour effet d'augmenter leur pouvoir absorbant. Cette opération présente donc l'avantage d'être rapide, de sorte qu'elle s'applique préférentiellement aux fleurs qui cessent leur activité physiologique de développement au moment de leur cueillette. Ce procédé fut longtemps utilisé pour l'obtention du parfum de rose, de violette, de mimosa, ..., avant l'avènement du procédé d'extraction au moyen de solvants volatils [42].

11.2.4 EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

Les huiles essentielles ont la propriété d'être solubles dans la plus part des solvants organiques, particulièrement dans les hydrocarbures aliphatiques (pentane, hexane) ou aromatiques (benzène, toluène, xylène). On opère le plus souvent à température

ambiante, ce qui ne provoque aucune modification ou altération dans les structures moléculaires composant la part aromatique extraite. Ceci explique son utilisation très courante et son développement dans l'industrie actuelle des parfums [46].

11.2.5 EXTRACTION PAR DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE OU LIQUIDE

Il s'agit d'un procédé qui utilise le dioxyde de carbone sous deux états, liquide ou supercritique. Cette technique, décrite récemment [47A51] dans ses applications partielles pour l'industrie des arômes et des parfums, est basée sur le fait que certains gaz, notamment le dioxyde de carbone, dans des conditions de pression dites critiques ou supercritiques, présentent un pouvoir de dissolution accru vis à vis de divers composés tels que les huiles essentielles, les arômes, les colorants naturels etc ...

Le diagramme de phases pression/température du dioxyde de carbone traduit l'état d'équilibre des trois phases (ou point triple). Au delà du point critique (31.4°C, 73 bars), le dioxyde de carbone ne peut plus être liquifié; il est dit en état supercritique. Sa densité est alors voisine des liquides et ses qualités dissolvantes sont plus ou moins sélectives selon la température, la pression et la nature des solutés. Les industries l'utilisent actuellement sous ses deux états liquide ou supercritique, selon un même schéma de fonctionnement, où seules les pressions diffèrent.

Il est possible également de jouer sur la pression et le taux d'hydratation de la matière extraite pour séparer certes une huile essentielle d'un extrait végétal, mais aussi un composé odorant particulier d'une huile essentielle. Il s'agit donc d'un procédé très sélectif et certainement promu à un bel avenir, mais qui présente cependant l'inconvénient d'exiger des pressions élevées, donc une technologie sophistiquée. Son coût tant au niveau de l'investissement que du fonctionnement limite l'intérêt de cette technique aux productions à très gros chiffre d'affaire. Elle donne en outre des compositions de nature différente des productions traditionnelles qui perturbent donc les habitudes des industries consommatrices. En conséquence; les produits ne sont pas toujours bien acceptés.

L'extraction par gaz à l'état supercritique ou liquide conduit à une composition à laquelle la normalisation n'a pas encore attribué d'appellation précise .

11.2.6 EXTRACTION AU FORANE 113

L'application du concept de raffinage végétal, que définissent BERNARD & Coll [43]; à l'instar du raffinage pétrolier comme une séparation séquencée sans dégradation des différents constituants d'une plante, à l'extraction d'huiles essentielles, leur a permis de mettre au point une technologie originale d'extraction dont les coproduits sont:

- les huiles végétales et les cires
- le support solide constitué de polysaccharides

Le protocole opératoire de ce procédé d'extraction au forane 113 est simple dans son principe. Il se compose de trois étapes :

1-Extraction proprement dite qui permet donc une double valorisation du végétal en une seule étape. A l'issue de cette étape, on récupère un résidu végétal sec, donc stable et valorisable par ailleurs, car le forane 113 entraîne également l'eau.

2-Recyclage du solvant : le solvant est recyclé vers le réacteur d'extraction par distillation. Cette seconde étape produit une concrète, c'est à dire un mélange d'huile lipidique et d'huile essentielle.

3-Séparation de l'huile essentielle : elle peut être pratiquée par simple entraînement à la vapeur des composés aromatiques.

D'après ces auteurs, ce procédé présente un triple avantage sur l'entraînement à la vapeur d'eau et à l'hydrodistillation.

- Exploitation optimale de la matière première.
- Diminution des rejets lipidiques et solides.
- Réduction de la consommation énergétique

11.3 EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

L'extraction par solvants volatils est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées. L'épuisement de la matière végétale s'effectue tant à froid qu'à chaud au moyen de solvants organiques ou des mélanges binaires de solvants, dans des extracteurs hermétiquement clos.

11.3.1 UNITES D'EXTRACTION UTILISANT LES SOLVANTS VOLATILS

Ces unités d'extraction produisent des concrètes, des absolues, ou des résinoïdes.

11.3.1.1 PRODUCTION DES CONCRETES

La figure 2 représente une unité d'extraction par solvants volatils. Le réacteur d'extraction contient la matière végétale recouverte d'un solvant organique désodorisé. L'opération s'effectue à une température variant selon la nature du solvant utilisé et notamment son point d'ébullition. La durée de l'opération et le nombre d'extractions successives varient d'une matière végétale à une autre.

Après macération le solvant chargé d'huile est pompé dans un premier concentrateur où il est porté à ébullition. Après refroidissement, le solvant est recyclé et le volume de la solution est réduit au dixième. Cette solution est enfin aspirée dans un second concentrateur travaillant sous vide [52].

11.3.1.2 PRODUCTION DES RESINOIDES

La figure 4 schématise une unité d'extraction de résinoïdes à partir des matières végétales desséchées. La matière végétale additionnée d'un solvant approprié est fortement agitée dans un extracteur puis filtrée. Le filtrat est aspiré dans un concentrateur permettant l'évaporation du solvant. le produit ainsi obtenu est dit résinoïde [52].

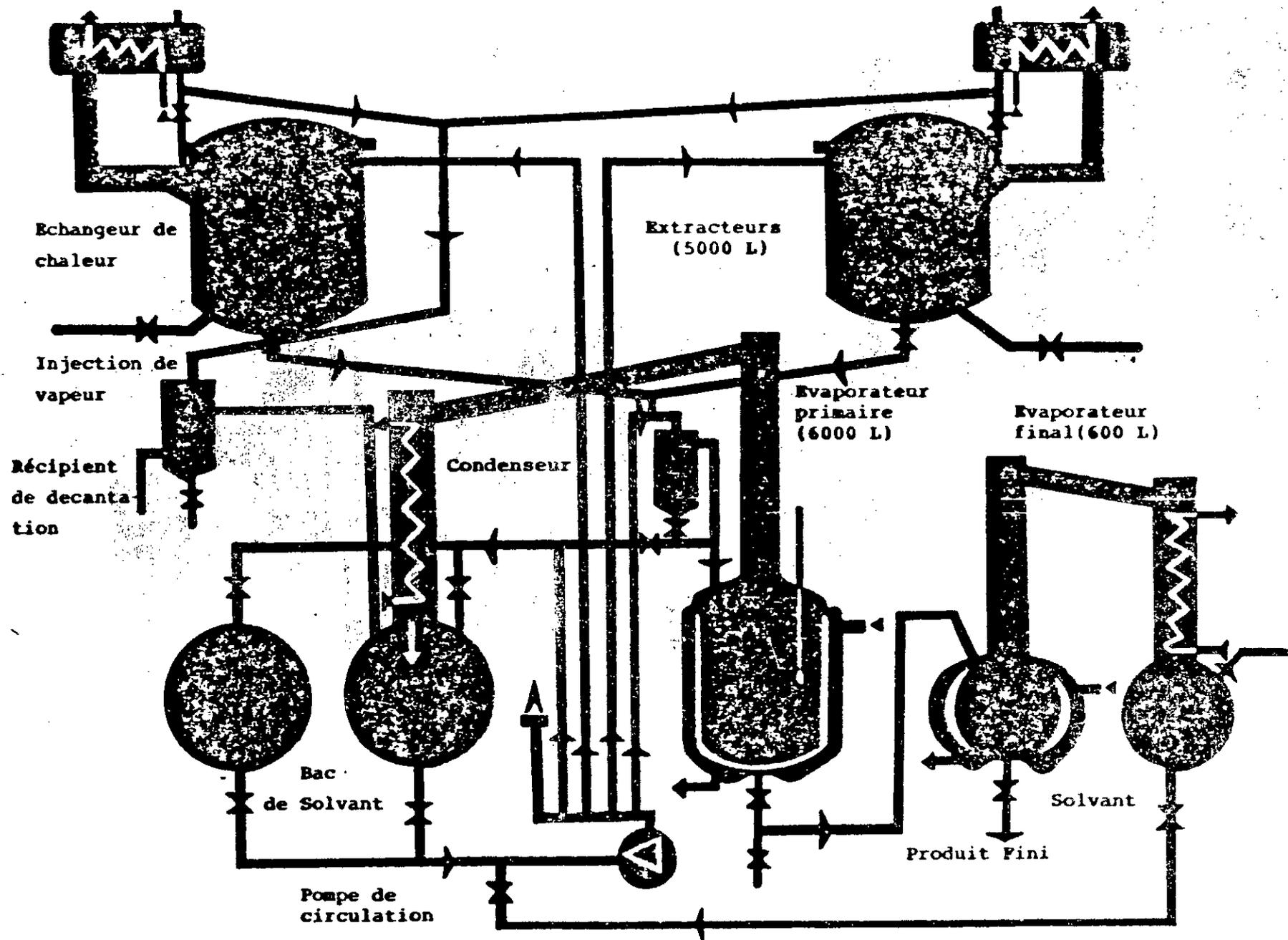


Figure 2 : Unité d'extraction au solvant

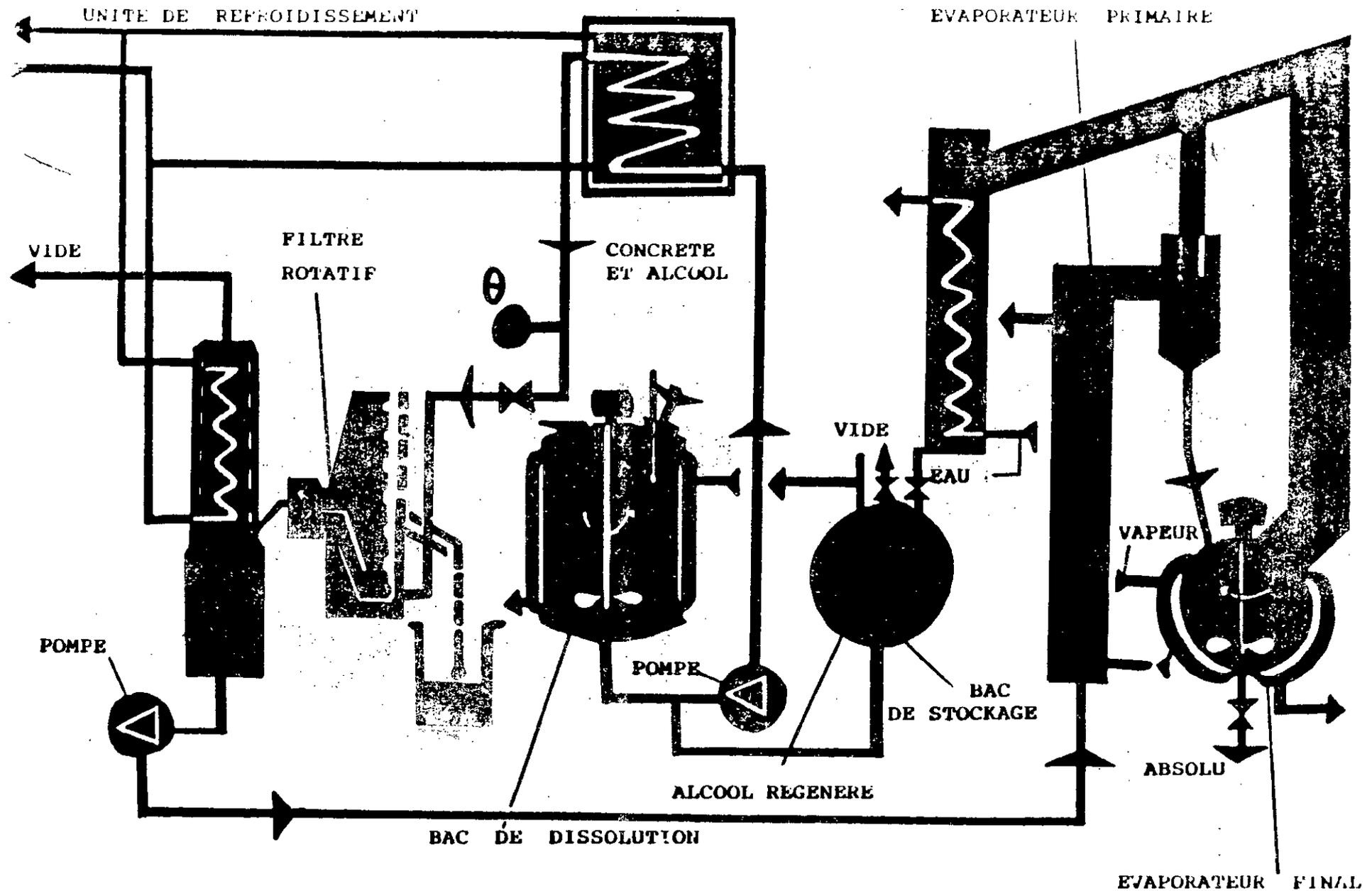


Figure 3. UNITE DE TRANSFORMATION DE CONCRETE EN ABSOLUS

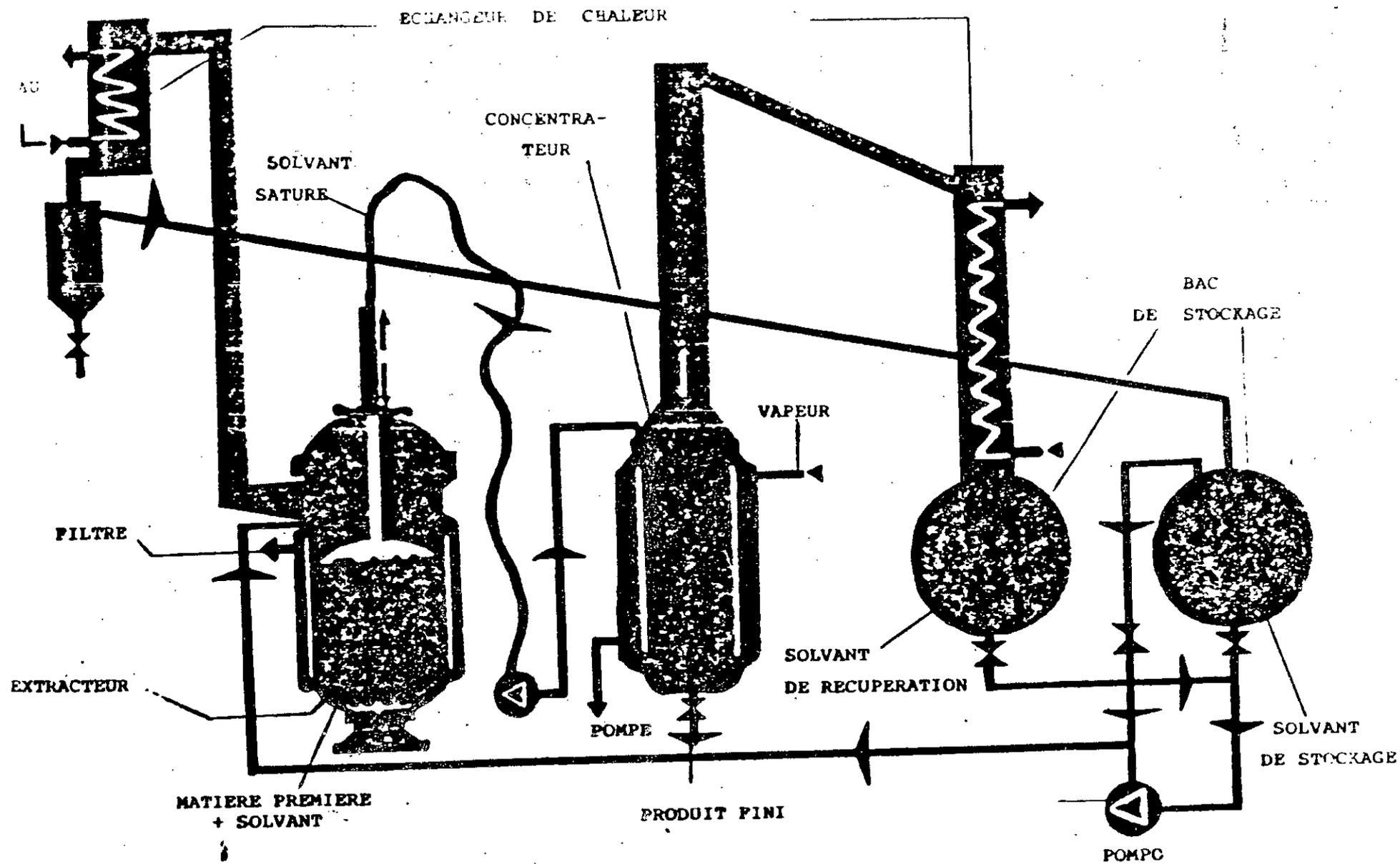


Figure 4 UNITE D'EXTRACTION DE RESINOIDE

11.3.1.3 TRANSFORMATION DES CONCRETES ET DES RESINOIDES EN ABSOLUES

Notons que les concrètes et les résinoïdes ainsi obtenus, outre les substances aromatiques, contiennent également des cires et des colorants naturels. Ainsi, il y a lieu de les transformer.

La figure 3 représente une unité de transformation de ces extraits en absolues. L'extrait additionné d'alcool à 30 - 40°C est vigoureusement agité. Quand cette solution est réfrigérée à -5, -10°C, seules les cires précipitent, vu que ces dernières ne sont pas solubles dans l'alcool à basse température (-1°C). L'ensemble passe alors dans un filtre rotatif qui permet de retenir les cires. Le filtrat recueilli, est concentré sous vide pour éliminer l'alcool et obtenir ainsi l'absolue, qui en fait n'est autre que le produit d'extraction par solvant exempt de cires [52].

11.3.2 FACTEURS A CONSIDERER POUR LA MISE EN OEUVRE DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT

La mise en oeuvre de l'extraction par solvant des produits naturels à partir des végétaux doit tenir compte des points suivants :

- La teneur relativement faible du produit naturel désiré dans la matière végétale impose l'utilisation d'un schéma technologique permettant l'épuisement et la récupération aussi complète que possible du produit à extraire.

- La diversité des parties du végétal à extraire (racines, tronc, feuilles, fleurs,...) demande l'utilisation d'un appareillage d'extraction adapté aux caractéristiques rhéologiques de la matière végétale et à la cinétique d'extraction.

- La récupération du produit naturel à l'état pur passe par plusieurs étapes, et l'optimisation de chacune d'elles est nécessaire afin d'assurer le meilleur rendement du produit aux qualités requises.

Plusieurs facteurs influençant l'extraction par solvant; doivent être pris en considération pour la mise en oeuvre du procédé [53].

11.3.2.1 LA NATURE DE LA MATIERE VEGETALE

La composition de la matière végétale peut varier en fonction du lieu et de la période de végétation, des récoltes et du stockage, et de ce fait un certain nombre de mesures doit être envisagé pour assurer la qualité constante de l'extrait [54].

II.3.2.2 LA DUREE D'EXTRACTION

Etant donné que le solvant est en mesure d'extraire non seulement le produit désiré mais d'autres matières, il convient d'arrêter l'extraction à un moment tel que, le rendement en produit de meilleure qualité possible soit maximal [55].

II.3.2.3 LA NATURE DU SOLVANT

Si l'extraction par solvants volatils est le procédé le plus utilisé de nos jours, il n'en demeure pas moins que le choix du solvant approprié est souvent délicat; vu les critères aux quels il doit répondre.

En effet le solvant doit être chimiquement inerte à l'égard des extraits et de l'appareillage. Le choix du solvant doit tenir compte aussi de son inflammabilité, sa toxicité, son coût, son point d'ébullition, et sa stabilité[42].

II.3.2.4 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES

Après un premier contact entre la matière végétale et le solvant; ce dernier n'arrive pas à extraire la totalité des produits aromatiques d'une part, et d'autre part, une partie du solvant chargé est retenue par la matière végétale. Pour remédier à ceci, la charge est traitée à nouveau par du solvant frais. Le nombre et la durée des extractions successives doivent être optimisés en fonction des qualités olfactives de l'extrait.

II.3.2.5 L'HYDROMODULE

Ce terme est utilisé pour définir le rapport entre la masse de la matière végétale et le volume de solvant.

En général lorsque le volume de solvant augmente, pour une masse de matière végétale constante, on accélère le processus d'extraction. Cependant cette augmentation, dans un dispositif discontinu, conduit à une mauvaise utilisation de l'extracteur [55].

11.3.2.6 LA TEMPERATURE

L'élévation de température favorise généralement la solubilité de certains constituants de la matière végétale; mais dans plusieurs cas elle provoque la formation, au cours de l'extraction, de produits secondaires artéfacts souvent indésirables [42].

11.3.2.7 LE DEGRE DE DIVISION DE LA MATIERE VEGETALE

Il est généralement admis que le transfert de la matière à extraire est favorisée lorsque la surface d'échange entre le solvant et le végétal est grande; et dans le cas de l'extraction solide - liquide, la division, voire le broyage du solide est d'usage.

Cependant, pour l'extraction des concrètes, il est indispensable de savoir où se situent les dépôts d'huile essentielle, avant d'envisager une division de la matière végétale. Cette dernière est recommandée pour l'extraction des végétaux dont les dépôts sont endogènes, car elle permet au solvant de les atteindre rapidement. Par contre, pour les végétaux à dépôts exogènes, un découpage très fin ou un broyage sont à éviter, car ils provoquent la destruction du cuticule et la perte de l'huile essentielle [10].

11.3.3 MECANISME DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT DES PLANTES

L'extraction des matières végétales par solvant pour obtenir des produits aromatiques est un processus assez complexe, basé sur le phénomène de transfert de matière.

La forme simplifiée d'un tel processus peut être résumée en quatre étapes:

- pénétration du solvant dans le tissu végétal
- dissolution des substances s'y trouvant
- transfert de la matière extraite à travers les membranes cellulaires .
- diffusion de la matière extraite de la surface du végétal vers le solvant non saturé [53].

En étudiant l'extraction par solvant des matières oléagineuses, ANGELIDIS & Coll [56] décrivent le mécanisme d'extraction comme suit:

- La première phase comprend la dissolution de l'huile située à la surface et son voisinage immédiat par le solvant.

- La seconde phase est contrôlée par la diffusion de l'huile à l'intérieur des pores, lesquels entre temps ont été remplis de solvant. Pendant cette phase la vitesse d'entrée du solvant dans les pores est plus importante que la vitesse de diffusion et la quantité extraite dépend de cette dernière.

- La troisième phase consiste en un écoulement du solvant contenu dans les espaces vides restants des pores capillaires. Leurs dimensions étant très petites, l'écoulement est lent et par conséquent, c'est lui qui contrôle la vitesse du processus durant cette phase et non la diffusion.

Ce mécanisme est valable à notre avis, à condition de tenir compte de la localisation de l'huile dans le végétal.

II.4 MODELISATION

La mise en modèle des processus est une opération fondamentale en génie des procédés, et répond à plusieurs objectifs dont l'importance relative dépend du phénomène étudié.

Un modèle est la représentation plus ou moins approchée d'un processus. Il est dit mathématique, lorsque l'ensemble du processus soumis à l'examen est décrit de manière simplifiée au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques.

Une fois établi, le modèle peut rendre compte du comportement du système. Il permet alors de faire des prévisions, de formuler des recommandations; il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation [57].

II.4.1 FORMULATION DES MODELES MATHEMATIQUES

L'établissement d'un modèle, aussi simple soit-il, requiert des résultats expérimentaux, et le problème est d'en connaître le nombre, la précision, et la localisation des résultats nécessaires à l'établissement du modèle.

II.4.1.1 LES PLANS D'EXPERIENCES [57,58]

Lorsqu'on ne dispose pas de résultats expérimentaux en quantité suffisante ou lorsque leur qualité ne permet pas l'élaboration d'un modèle; il serait important de définir un programme d'expérimentation, dont l'objectif est de permettre l'établissement d'un modèle mathématique moyennant le minimum d'essais.

Le plan factoriel d'expériences à deux niveaux dit aussi plan factoriel 2^n trouve une application très générale pour l'établissement des modèles formels. Un tel plan nécessite 2^n essais correspondant au total des combinaisons des n variables. Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, on définit généralement un nouveau système de coordonnées qui a pour origine l'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable. Le domaine expérimental est alors transformé en hypercube centré à l'origine $(0,0,\dots,0)$ et dont les sommets ont pour coordonnées $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$.

Autour de l'origine on admet que la grandeur étudiée, est développable en une fonction polynômiale $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$.

Les 2ⁿ essais fournissent 2ⁿ valeurs de la grandeur étudiée Y et permettent la détermination des 2ⁿ coefficients de la fonction polynômiale, qui est en fait le modèle recherché.

Il existe d'autres plans où les n variables occupent 3, 4 ou même m niveaux, on parlera alors des plans 3ⁿ, 4ⁿ ou m^n respectivement. Ce qui aura pour effet de diviser le domaine expérimental en blocs, comptant chacun le même nombre d'essais.

II.4.2 INTERACTION DES PARAMETRES

L'un des avantages de la planification factorielle des expériences est de rendre compte non seulement des effets indépendants de chaque paramètre, mais aussi des interactions entre ces paramètres.

On parle d'interaction des paramètres dans le cas où l'effet de variation d'un paramètre n'est pas le même vis à vis des autres paramètres

Dans notre étude nous utiliserons une planification factorielle 2³ (2niveaux, 3variables), par conséquent nous aboutirons à un modèle de la forme

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad \langle I \rangle$$

Où Y représente la grandeur étudiée ou réponse; X_1 , X_2 et X_3 sont les variables expérimentales réduites. Parmi les coefficients a , certains représentent les effets individuels des paramètres (a_i), d'autres sont relatifs aux interactions de ces derniers ($a_{i,j}$ et $a_{i,j,k}$)

CHAPITRE III

EXTRACTION

Dans ce chapitre nous étudierons l'extraction de l'essence du bois de cèdre de l'Atlas par solvant organique (n - hexane). Cette étude comporte trois parties: La première traite de l'influence de la variation indépendante des paramètres opératoires sur le rendement global en extrait, dans un processus discontinu. La seconde partie s'intéresse à l'étude de l'influence individuelle et conjuguée des paramètres accessibles et contrôlables, sur le rendement global en extrait, par planification factorielle des expériences. La dernière partie a pour objet l'étude cinétique de l'extraction.

Pour réaliser les expériences, nous avons utilisé une portion de tronc d'arbre mort provenant de la cédraie de Chréa (Wilaya de Blida); la situation géographique du lieu est définie par:

Altitude : 1500 mètres

Pente : 50 degrés

Exposition : Sud

L'âge de l'arbre est de 82 ans, ce qui représente approximativement l'âge moyen de cette cédraie.

Le choix d'un tronc d'arbre mort, a été fait pour des raisons écologiques et économiques.

III.1 INFLUENCE DE LA VARIATION INDIVIDUELLE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT

Après une rétrospective bibliographique des différents paramètres pouvant influencer le rendement et la qualité des essences végétales, nous nous sommes limités aux paramètres qui influent d'une manière significative et qui sont accessibles à la mesure.

III.1.1 APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé comprend deux éléments essentiels.

III.1.1.1 L'ALAMBIC

C'est un cylindre en cuivre (diamètre 24cm, hauteur 27cm) surmonté d'un chapiteau, muni d'un joint d'hermétisation, l'assemblage se fait à l'aide de système de goujons à ressorts. Le chapiteau se prolonge à sa partie supérieure par un col de cygne; celui-ci est relié au système de condensation du mélange vapeur d'eau-solvant.

La cucurbite, dans la quelle nous pouvons installer trois plateaux perforés équidistants, est munie de deux robinets ayant pour fonctions respectives, la récupération du solvant chargé d'essence en fin d'opération, et l'introduction de la vapeur d'eau.

III.1.1.2 LE CONDENSEUR

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

III.1.2 MODE OPERATOIRE

Le protocole opératoire suivi pour la réalisation des expériences est le suivant.

- 1- JONCTION
- 2- SORTIE DU REFRIGERANT
- 3- RECUPERATION DU CONDENSAT
- 4- ENTREE DU REFRIGERANT
- 5- CONDENSEUR
- 6- COL DE CYGNE
- 7- PLATEAU
- 8- CUCURBITE
- 9- CHAPITEAU
- 10-ROBINET POUR LA RECUPERATION
- 11-ARRIVEE DE LA VAPEUR D'EAU

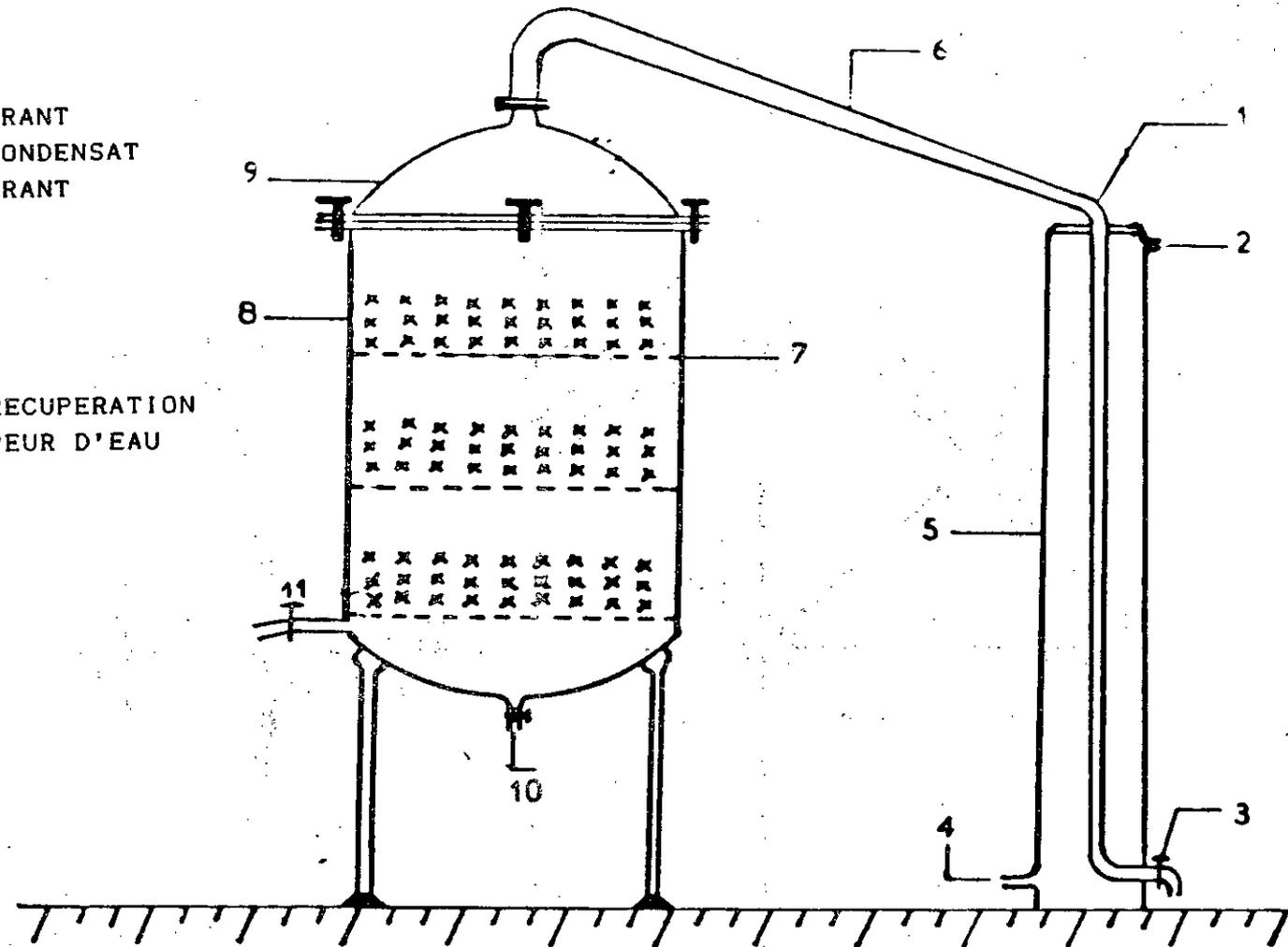


FIGURE 5 : APPAREILLAGE DE EXTRACTION DISCONTINUE

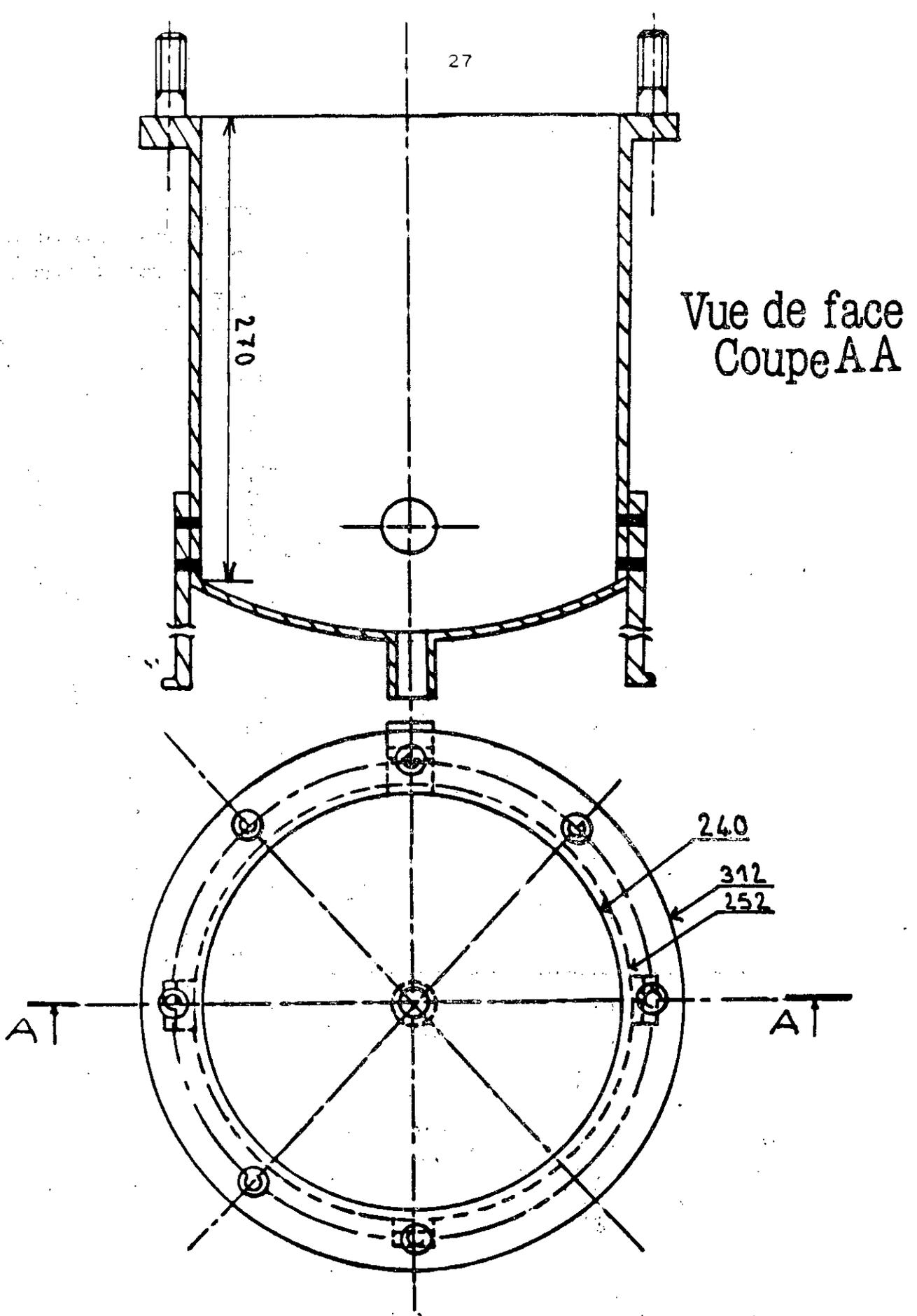
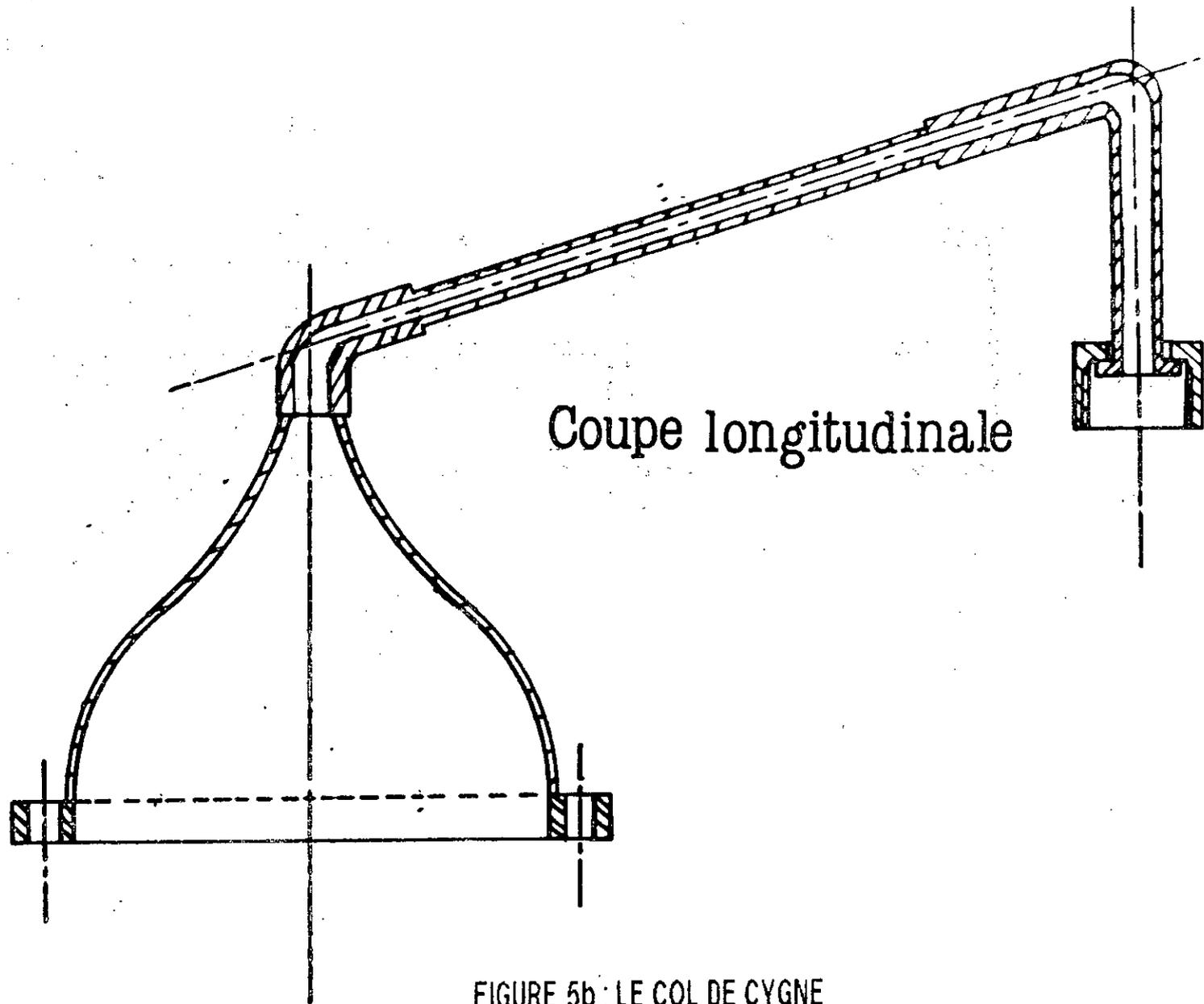


FIGURE 5a : LA CUCURBITE



Coupe longitudinale

FIGURE 5b : LE COL DE CYGNE

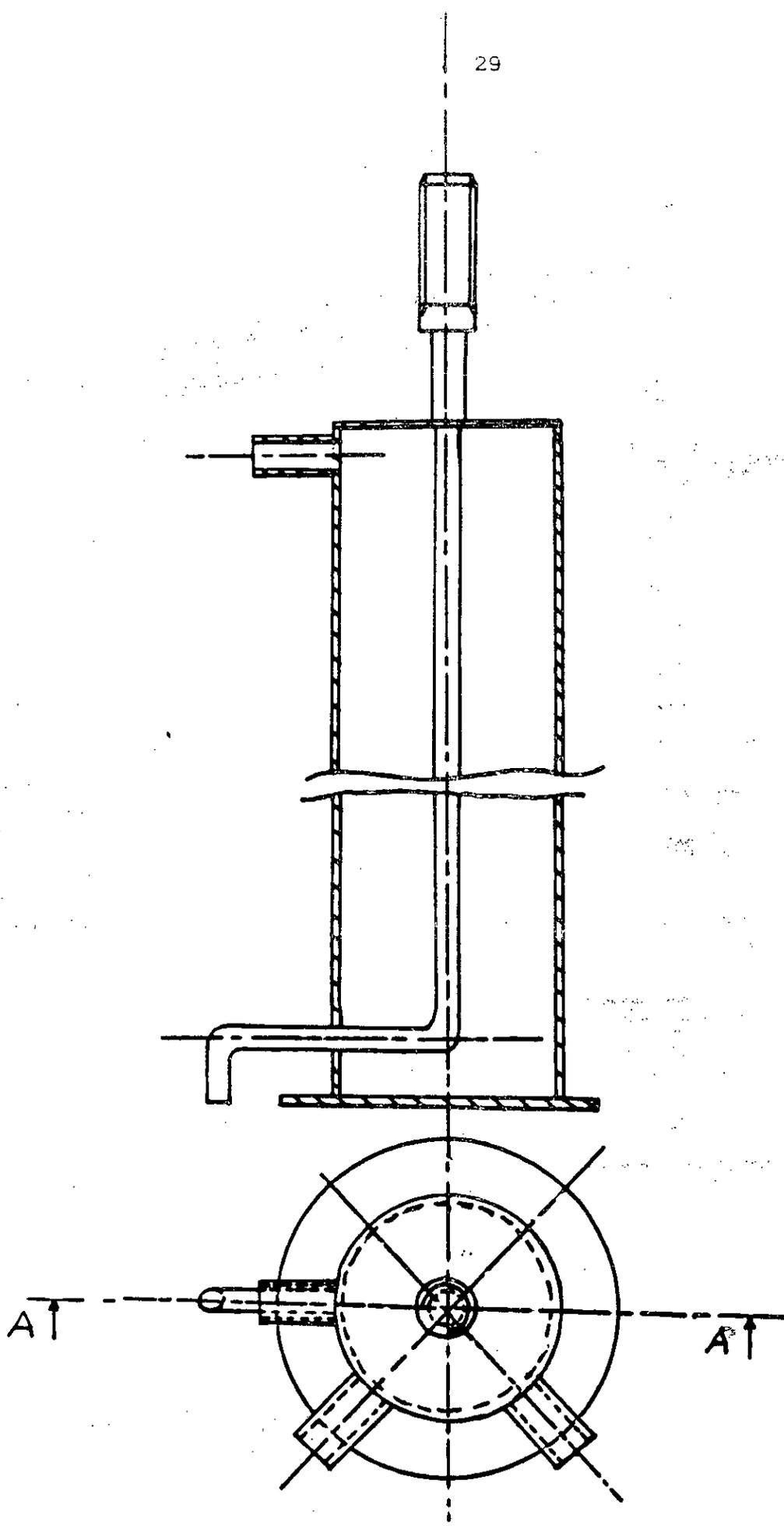


FIGURE 5c : LE CONDENSEUR

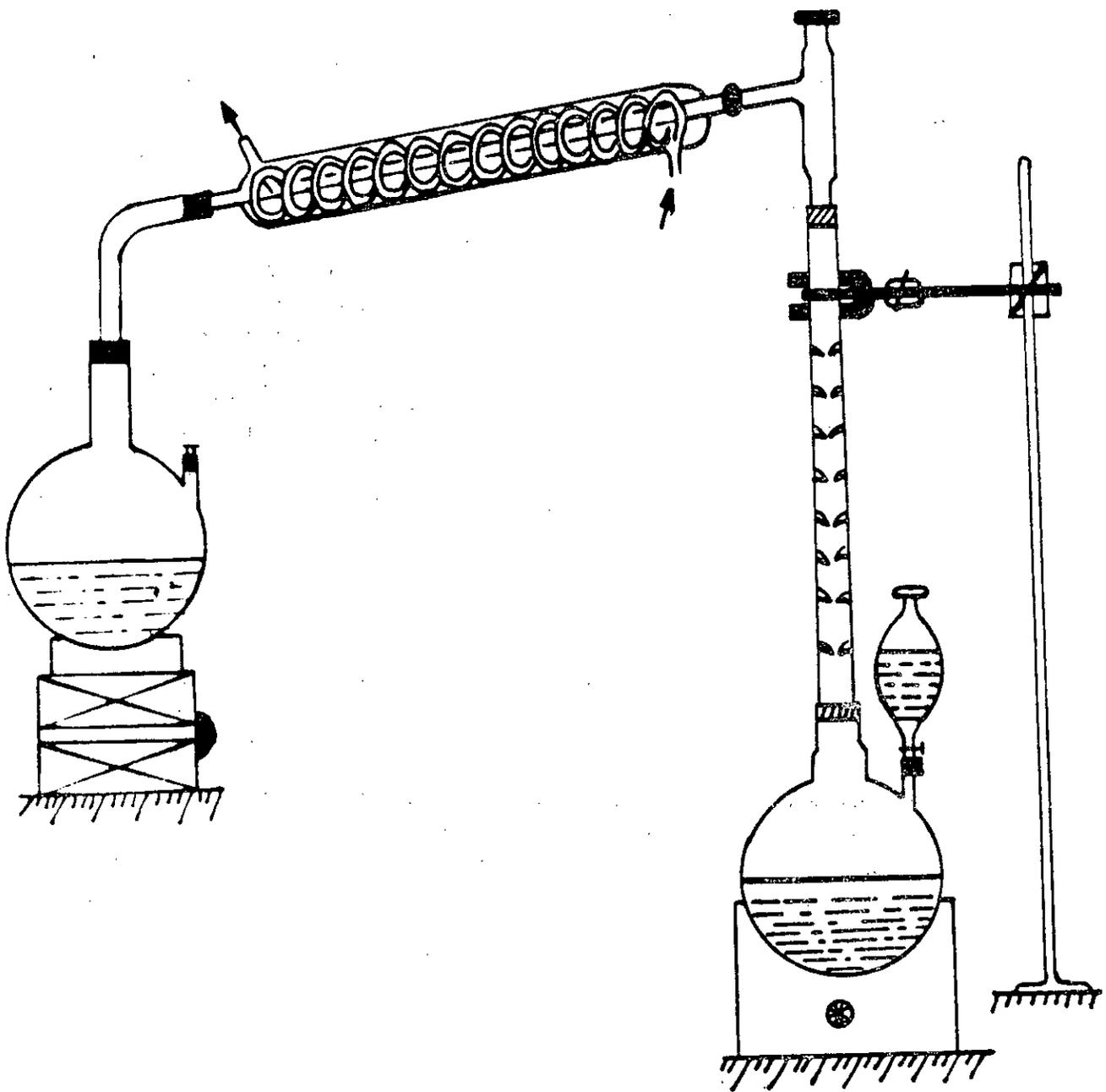


FIGURE 6: Montage de purification du solvant

III.1.2.1 PURIFICATION DU SOLVANT

Avant de procéder à l'extraction proprement dite, il y a lieu de purifier le solvant, car la qualité de l'essence dépend dans une large mesure du degré de pureté des produits.

La purification du solvant s'effectue à l'aide d'un simple montage de distillation (fig 6). Le solvant est mis dans un ballon tricol, muni d'une ampoule à décanter ayant pour fonction l'alimentation continue du bouilleur, dont le chauffage est assuré par un chauffe ballon régulé. Le ballon est surmonté d'une colonne vigreux de 75 centimètres de longueur, favorisant le contact entre la phase vapeur ascendante et la phase liquide descendante, et qui se termine à son extrémité supérieure par un thermomètre permettant de lire la température des vapeurs en tête de colonne. Le solvant ainsi purifié est condensé et recueilli dans un ballon de recette.

III.1.2.2 EXTRACTION

La matière végétale réduite en copeaux de 0.1 millimètre d'épaisseur est pesée, puis placée dans l'extracteur sur du papier filtre, pour baigner dans le solvant.

Une fois le temps d'extraction écoulé, le solvant chargé est récupéré, puis un courant de vapeur est envoyé sur la matière végétale, qui après condensation donne un mélange hétérogène, eau-hexane, dont la séparation est faite par simple décantation. La phase organique ainsi obtenue est ajoutée au solvant chargé.

III.1.2.3 RECUPERATION DU SOLVANT

Le solvant chargé subit une distillation dans le même montage que celui utilisé pour la purification (fig 6). Après cette opération nous récupérons du solvant pur, et la solution est réduite au vingtième de son volume. La solution ainsi obtenue est distillée sous vide de l'ordre de 100 millimètres de mercure. L'extrait obtenu est pesé, puis destiné à l'analyse qui constitue la seconde étape de notre travail.

III.1.3 RESULTATS ET INTERPRETATION

Comme il a déjà été mentionné, parmi tous les paramètres pouvant influencer l'extraction des essences végétales par solvants volatils, nous nous sommes limités aux paramètres contrôlables qui nous sont accessibles, et qui sont:

- La durée d'extraction
- La répartition
- La granulométrie
- L'hydromodule
- La répétition des extractions

Tous les essais ont été menés à température ambiante, en utilisant comme solvant le n-hexane, dont les caractéristiques sont:

- Densité: $d_4^{20} = 0.659$
- Indice de réfraction: $n_D^{20} = 1.3750$
- Température d'ébullition: $T_b = 68^\circ\text{C}$

Le rendement global en extrait sera calculé par:

$$R_s = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad \langle 2 \rangle$$

m : masse d'extrait

m_0 : masse de matière végétale sèche

III.1.3.1 LA DUREE D'EXTRACTION

Pour étudier l'influence individuelle de la durée d'extraction sur le rendement global en extrait, tous les autres paramètres ont été fixés. Une masse de 450 grammes de bois réduite en lamelles de 0.1 millimètres d'épaisseur, avec un taux d'humidité de 9.6 ± 0.2 %, dans 9 litres de solvant, est déposée sur un seul plateau.

Les résultats présentés dans le tableau IV et sur le graphe de la figure 7, montrent qu'un équilibre de concentration des substances extraites est atteint aux environs de trois heures de contact solvant - matière végétale. En ce qui concerne la branche croissante du graphe présenté sur la figure 7, nous constatons trois évolutions différentes du rendement global en extrait en fonction du temps. Durant la première demi-heure une augmentation rapide du rendement est constatée, ce qui correspond à la dissolution de l'huile située à la surface des particules de bois. La seconde étape est traduite par une linéarité du rendement avec la durée d'extraction, entre trente minutes et deux heures, ce qui correspond à la diffusion de l'huile à l'intérieur des pores, lesquels ont été remplis de solvant. Après deux heures

d'extraction, l'accroissement du rendement se fait de moins en moins prononcé jusqu'à atteinte d'un point d'équilibre vers trois heures; au cours de cette étape l'écoulement du solvant contenu dans les pores capillaires est très lent, du fait de leurs dimensions très petites, et par conséquent c'est cet écoulement qui impose sa loi de vitesse au processus durant cette étape et non la diffusion. Au delà de trois heures nous observons une inversion de la force motrice du processus, ceci peut être dû à des transformations importantes au sein du milieu végétal.

TABLEAU IV : Influence de la durée d'extraction sur le rendement global en extrait

<u>ECHANTILLON DE BOIS</u>	<u>TAUX D'HUMIDITE</u>	<u>HYDROMODULE</u>	<u>DUREE (heures)</u>	<u>RENDEMENT R_e (%)</u>
Copeaux de bois de 0.1 mm d'épaisseur	<u>9.6 + 0.2 %</u>	1 : 20 masse de bois : 0.450 Kg volume de solvant : 9 litres	0.5	1.44
			1.0	1.83
			1.5	2.22
			2.0	2.60
			2.5	2.73
			3.0	2.82
			3.5	2.70
		4.0	2.48	

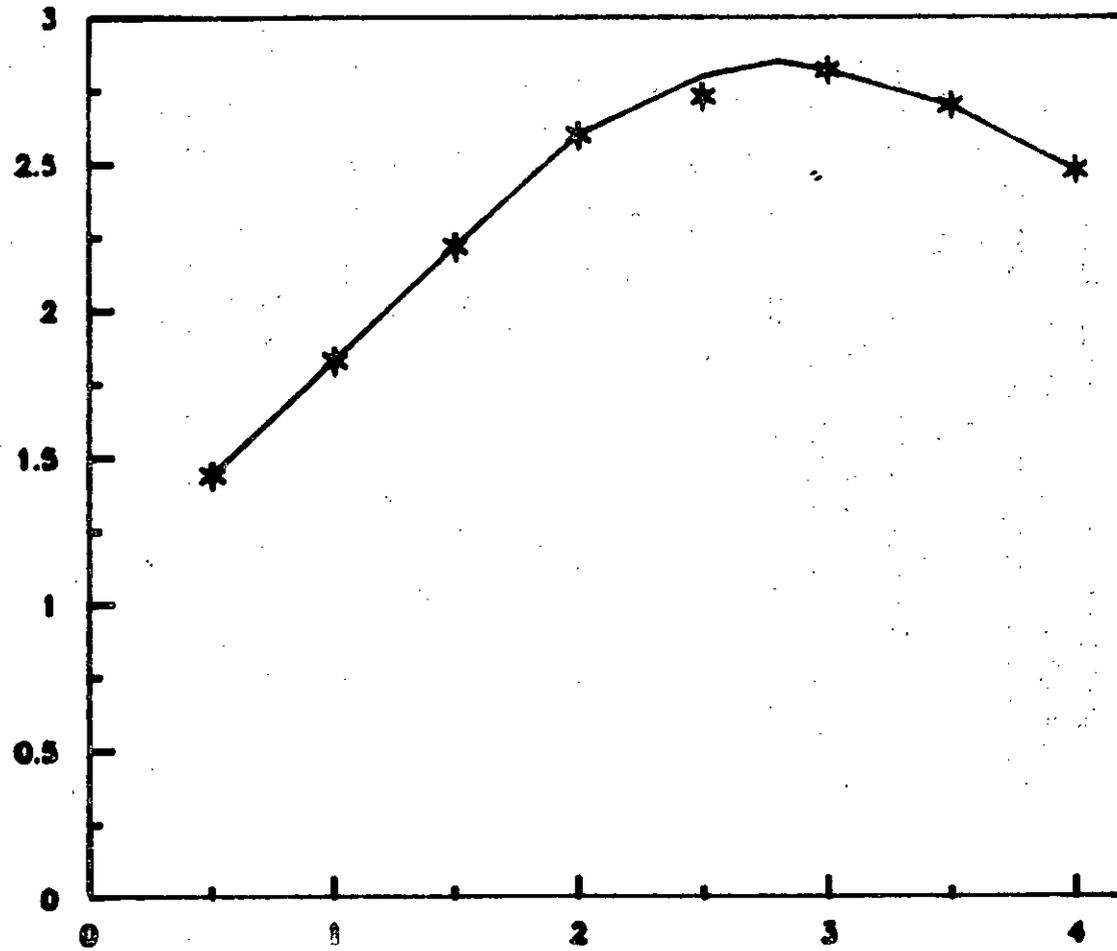
Ce comportement est en parfait accord avec le mécanisme proposé par ANGELIDIS [56].

III.1.3.2 LA REPARTITION

Pour constater l'effet de la répartition nous nous sommes proposés, de reprendre les conditions de l'expérience qui a donné le meilleur rendement lors de l'étude de l'influence de la durée d'extraction, mais en répartissant la masse de bois sur trois plateaux contenant chacun 150 grammes. Nous rappelons les conditions de l'expérience:

- 450 grammes de bois répartis en trois plateaux, contenant 150 grammes chacun.
- Volume de solvant : 9 litres
- Taux d'humidité : $9.6 \pm 0.2 \%$
- Durée d'extraction: 3 heures

RENDEMENT (%)



DUREE D'EXTRACTION (heures)

FIGURE 7: VARIATION DU RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAIT AVEC LA DUREE D'EXTRACTION EN DISCONTINU

Dans les deux expériences la hauteur du lit de particules de bois a été mesurée, avant et après l'opération.

L_0 : hauteur du lit avant addition du solvant

L_1 : hauteur du lit après trois heures de contact avec le solvant et récupération de ce dernier..

Le tassement, T peut être exprimé comme:

$$T = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100$$

< 3 >

TABLEAU V : Effet de la répartition sur le rendement global en extrait.

<u>1 PLATEAU</u>				<u>3 PLATEAUX</u>			
R_e (%)	L_0 (cm)	L_1 (cm)	T (%)	R_e (%)	L_0 (cm)	L_1 (cm)	T (%)
2.82	12.4	11.8	4.8	3.05	3x4.1	3x4.0	2.4

Les résultats regroupés dans le tableau V montrent une amélioration du rendement par le biais de la répartition. Ce qui, à notre avis, est dû au fait que la répartition diminue le tassement de la matière végétale, et permet un meilleur écoulement du solvant dans le réseau de canaux des particules de bois.

III.1.3.3 L'HYDROMODULE

Pour étudier l'influence de l'hydromodule sur le rendement global en extrait, une série d'expériences a été réalisée en gardant un volume de solvant constant tout en variant la masse de la matière végétale.

En variant la masse de bois non répartis (1 plateau), d'un taux d'humidité de 9.6 %, et baignant à chaque expérience dans 9 litres de solvant, pour une durée d'extraction de trois heures; nous avons obtenu les résultats présentés dans le tableau VI.

TABLEAU VI : Influence de l'hydromodule sur le rendement global en extrait

MASSE DE BOIS	VOLUME DE SOLVANT	HYDROMODULE	RENDEMENT R _g (%)
0.450 Kg	9 Litres	1 : 20	2.83
0.350 Kg	9 Litres	1 : 25.7	2.72
0.300 Kg	9 Litres	1 : 30	2.62
0.225 Kg	9 Litres	1 : 40	2.65
0.180 Kg	9 Litres	1 : 50	2.60
0.150 Kg	9 Litres	1 : 60	2.63

Les résultats montrent que le rendement diminue très légèrement avec l'hydromodule, comportement non prévisible à partir de l'étude bibliographique [55]. A notre avis ceci est dû au fait que la gamme d'hydromodules que nous utilisons est élevée, or que l'étude en question [55], en utilisant un autre type de plante, a utilisé des hydromodules allant de 1:3 à 1:10, valeurs que nous n'avons pu obtenir dans notre cas.

III.1.3.4 LA GRANULOMETRIE

Pour étudier l'effet de la granulométrie des particules de bois sur le rendement global en extrait, un tamisage a été effectué à la masse de bois réduite en lamelles de 0.1 millimètres d'épaisseur. Cette opération a donné les classes granulométriques présentées dans le tableau VII.

Les classes granulométriques ainsi obtenues, ont subi des extractions dans des conditions opératoires telles que, 450 grammes de matière végétale avec un taux d'humidité de l'ordre de 9.7%, sont mis en contact avec 9 litres de solvant dans l'extracteur utilisant un plateau (bois non réparti). Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau VIII.

TABLEAU VII : Classes granulométriques

CLASSES	OUVERTURES DES TAMIS (mm)	TENEURS (*)
1	Supérieure à 7.925	2 %
2	7.925 - 6.680	3 %
3	6.680 - 4.699	5 %
4	4.699 - 2.794	10 %
5	2.794 - 1.600	30 %
6	Inrérieure à 1.600	50 %
7	Mélange des 6 classes précédentes	100 %

* : teneur approximative

TABLEAU VIII : Influence de la granulométrie sur le rendement global en extrait

CLASSE	1	2	3	4	5	6	7
RENDEMENT R _g (%)	---	0.99	1.26	1.62	2.11	2.92	2.82

L'examen de ces résultats montre que les particules de bois de faibles dimensions donnent de meilleurs rendements que les particules de dimensions plus grandes, ce qui peut être attribué au fait que la surface d'échange offerte par les premières est plus grande.

Notons que le mélange (classe 7) donne un rendement voisin de celui donné par la classe 6, ce qui peut être dû à la forte teneur de cette dernière classe dans le mélange. Vu ce résultat, et l'objectif de notre étude, qui est la valorisation d'une espèce forestière et l'optimisation de son extraction; nous avons jugé qu'il est plus rentable d'utiliser pour la suite de cette étude des masses de bois non tamisées.

III.1.3.5 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES

Dans l'espoir d'améliorer le rendement, des extractions successives sur la même charge de matière végétale ont été réalisées, dans les conditions opératoires suivantes: Une masse de 450 grammes de matière végétale non tamisée et non répartie (1

plateau) est mise en contact avec 9 litres de solvant durant chaque extraction, la durée totale des extractions est de trois heures. Le taux d'humidité dans la matière végétale est de 9.9 %. Ainsi deux charges de matière végétale ont été traitées en subissant, la première une série de trois extractions d'une heure chacune, la seconde six extractions d'une demi-heure chacune. Les résultats de ces deux séries d'expériences sont présentés dans le tableau IX.

TABLEAU IX : Influence de la répétition des extractions sur le rendement global en extrait

NUMERO D'ORDRE (DUREE:1HEURE)	R _s (%)	R _s TOTAL (%)	NUMERO D'ORDRE (DUREE:1/2HEURE)	R _s (%)	R _s TOTAL (%)
1	1.82	1.82	1	1.44	1.44
			2	0.84	2.28
2	0.89	2.72	3	0.25	2.53
			4	0.24	2.77
3	0.47	3.19	5	0.22	2.99
			6	0.22	3.21

Ces résultats montrent que les extractions successives sur la même charge n'ont pas une grande influence sur le rendement total en extrait pour la durée globale d'extraction considérée. Donc le fait de multiplier le volume de solvant utilisé, en gardant la masse de matière végétale constante, par trois ou par six, n'a pas un très grand impact sur le rendement global en extrait; ce qui nous conduit aussi à dire que l'hydromodule dans notre cas n'a pas une influence significative sur le rendement global en extrait.

III.2 PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES

L'étude précédente a montré que les paramètres étudiés ont des influences différentes sur le rendement global en extrait; cette partie s'intéresse à la détermination des effets individuels et conjugués de certains paramètres. Pour cette étude, nous avons choisi comme paramètres la durée d'extraction, la répartition et l'hydromodule; le choix de ce dernier comme paramètre de modélisation, malgré son influence individuelle modérée, a été fait dans le but d'estimer l'effet conjugué de ce paramètre avec les deux premiers.

Cette série d'essais a été réalisée en utilisant l'appareillage et le protocole opératoire, décrits précédemment.

III.2.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Soit le plan factoriel 2^3 , illustré par un cube où chacun des trois paramètres, durée d'extraction, hydromodule, et répartition; possède deux niveaux et apparaît quatre fois sous la même valeur. En règle générale, nous choisissons comme domaine d'étude pour chaque variable, un segment de droite centré à la valeur optimale déterminée par variation indépendante du paramètre considéré, exception faite pour la répartition qui d'après cette règle exige cinq plateaux comme niveau supérieur, chose qui n'est pas offerte par notre extracteur.

Pour chaque point opératoire, nous avons utilisé du bois humide à 9.5% dans 9 litres de solvant.

TABLEAU X : Domaine d'étude

<u>PARAMETRES</u>	<u>NIVEAUX INFERIEURS</u> <u>1</u>	<u>NIVEAUX SUPERIEURS</u> <u>2</u>
Durée d'extraction:t	2 heures	3 heures
Hydromodule:h	1:20 (20 l/Kg)	1:30 (30 l/Kg)
Répartition:r	1 plateau	3 plateaux

Pour simplifier les calculs, nous utilisons les variables réduites X_1 , X_2 et X_3 , définies par:

$$X_1 = \frac{t - (3 + 2)/2}{(3 - 2)/2} = 2t - 5 \quad < 4 >$$

$$X_2 = \frac{h - (30 + 20)/2}{(30 - 20)/2} = \frac{1}{5}h - 5 \quad < 5 >$$

$$X_3 = \frac{r - (3 + 1)/2}{(3 - 1)/2} = r - 2 \quad < 6 >$$

où X_1 , X_2 et X_3 sont les variables réduites relatives respectivement à la durée d'extraction, l'hydromodule et le nombre de plateaux.

Les résultats issus de la planification factorielle des expériences, sont présentés dans le tableau XI

TABLEAU XI : Planification des expériences							
Ordre	Paramètres opératoires			Variables réduites			Rendement R _s (%)
	t (h)	h	r	X ₁	X ₂	X ₃	
0	2.5	1:24	2	0	-0.2	0	2.79
1	3	1:30	3	+ 1	+ 1	+ 1	3.15
2	3	1:30	1	+ 1	+ 1	- 1	2.62
3	3	1:20	1	+ 1	- 1	- 1	2.83
4	3	1:20	3	+ 1	- 1	+ 1	3.05
5	2	1:30	3	- 1	+ 1	+ 1	2.89
6	2	1:30	1	- 1	+ 1	- 1	2.39
7	2	1:20	1	- 1	- 1	- 1	2.74
8	2	1:20	3	- 1	- 1	+ 1	2.89

111.2.2 CALCUL DES EFFETS DES PARAMETRES SUR LE RENDEMENT

Comme il a déjà été mentionné, le plan factoriel 2^3 conduit à un modèle de forme polynomiale.

$$R_S = R_{S_0} + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_{12} + a_{13} X_{13} + a_{23} X_{23} + a_{123} X_{123} \quad \langle 7 \rangle$$

Les huit valeurs du rendement obtenues au cours des essais numérotés de 1 à 8 dans le tableau XI, permettent la détermination des coefficients du polynôme $\langle 7 \rangle$, après résolution du système de huit équations suivant :

$$3.15 = R_{S_0} + a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{123} \quad \langle 8 \rangle$$

$$2.62 = R_{S_0} + a_1 + a_2 - a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} \quad \langle 9 \rangle$$

$$2.83 = R_{S_0} + a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} \quad \langle 10 \rangle$$

$$3.05 = R_{S_0} + a_1 - a_2 + a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} - a_{123} \quad \langle 11 \rangle$$

$$2.89 = R_{S_0} - a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} \quad \langle 12 \rangle$$

$$2.39 = R_{S_0} - a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} \quad \langle 13 \rangle$$

$$2.74 = R_{S_0} - a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} \quad \langle 14 \rangle$$

$$2.89 = R_{S_0} - a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} \quad \langle 15 \rangle$$

La résolution du système ci-dessus donne

$$R_{S_0} = \sum_{i=1}^8 \frac{R_i}{8} = 2.82\% \quad \langle 16 \rangle$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i} R_i}{8} = +0.0925\% \quad \langle 17 \rangle$$

$$a_2 = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{2i} R_i}{8} = -0.0575\% \quad \langle 18 \rangle$$

$$a_3 = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{3i} R_i}{8} = +0.175\% \quad \langle 19 \rangle$$

$$a_{12} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i} X_{2i} R_i}{8} = +0.03\% \quad \langle 20 \rangle$$

$$a_{13} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i} X_{3i} R_i}{8} = +0.0125\% \quad \langle 21 \rangle$$

$$a_{23} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{2i} X_{3i} R_i}{8} = +0.0825\% \quad \langle 22 \rangle$$

$$a_{123} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i} X_{2i} X_{3i} R_i}{8} = -0.005\% \quad \langle 23 \rangle$$

Ayant déterminé les coefficients du polynôme, à présent il faut calculer les effets individuels et conjugués des trois paramètres et comparer les influences relatives de ces paramètres sur le rendement global en extrait.

L'effet individuel ou d'interaction est égal au double du coefficient lui correspondant dans le polynôme <7>

$$E(t) = 2a_1 = + 0.185 \% \quad \langle 24 \rangle$$

$$E(h) = 2a_2 = - 0.115 \% \quad \langle 25 \rangle$$

$$E(r) = 2a_3 = + 0.350 \% \quad \langle 26 \rangle$$

$$E(t, h) = 2a_{1,2} = + 0.060 \% \quad \langle 27 \rangle$$

$$E(t, r) = 2a_{1,3} = + 0.025 \% \quad \langle 28 \rangle$$

$$E(r, h) = 2a_{2,3} = + 0.165 \% \quad \langle 29 \rangle$$

$$E(t, h, r) = 2a_{1,2,3} = - 0.010 \% \quad \langle 30 \rangle$$

E(t) : Effet de la durée d'extraction sur le rendement
 E(h) : Effet de l'hydromodule sur le rendement
 E(r) : Effet de la répartition sur le rendement
 E(t, h) : Effet d'interaction durée d'extraction-hydromodule
 E(t, r) : Effet d'interaction durée d'extraction-répartition
 E(r, h) : Effet d'interaction hydromodule-répartition
 E(t, h, r) : Effet d'interaction durée d'extraction, hydromodule et répartition

D'après les valeurs des effets, nous pouvons classer dans l'ordre décroissant les influences individuelles et conjuguées des différents paramètres.

$$E(r) > E(t) > E(r, h) > E(h) > E(t, h) > E(t, r) > E(t, h, r)$$

Etant donné que les valeurs des effets sont relativement voisines, la loi de randomisation [59] suggère que tous les coefficients sont significatifs, et doivent figurer dans le modèle mathématique recherché.

Donc, dans le domaine considéré, le modèle s'écrit:

$$R_s = 2.82 + 0.0925X_1 - 0.0575X_2 + 0.175X_3 + 0.030X_1X_2 + 0.0125X_1X_3 + 0.0825X_2X_3 - 0.005X_1X_2X_3$$

<31>

III.2.3 OPTIMISATION

Soit la fonction polynomiale $R=f(X_1, X_2, X_3)$ à optimiser, l'extrémum de cette fonction, s'il existe, serait défini par ses coordonnées (X_{1o}, X_{2o}, X_{3o}) solution du système d'équations:

$$\frac{dR_s}{dX_1} = 0 \quad <32>$$

$$\frac{dR_s}{dX_2} = 0 \quad <33>$$

$$\frac{dR_s}{dX_3} = 0 \quad <34>$$

Après combinaison des équations <32, 33 et 34> nous aboutissons à une équation du second degré:

$$-1.2688 \cdot 10^{-5} X^2 - 13.8188 \cdot 10^{-5} X + 30.6062 \cdot 10^{-5} = 0 \quad <35>$$

qui n'admet pas de racines dans notre domaine d'étude, résultat prévisible vu que le rendement maximal a été obtenu pour l'un des sommets du cube (+1, +1, +1 ou $t=3h, h=1:30, r=3$), et non au voisinage de son centre (0, 0, 0).

III.3 EXTRACTION AVEC CIRCULATION CONTINUE DU SOLVANT

Dans le but d'étudier la cinétique d'extraction, et de déterminer la quantité maximale d'essence pouvant être extraite, nous avons conçu et réalisé un montage à l'échelle laboratoire, qui a permis l'épuisement total de la matière végétale.

III.3.1 MODE OPERATOIRE

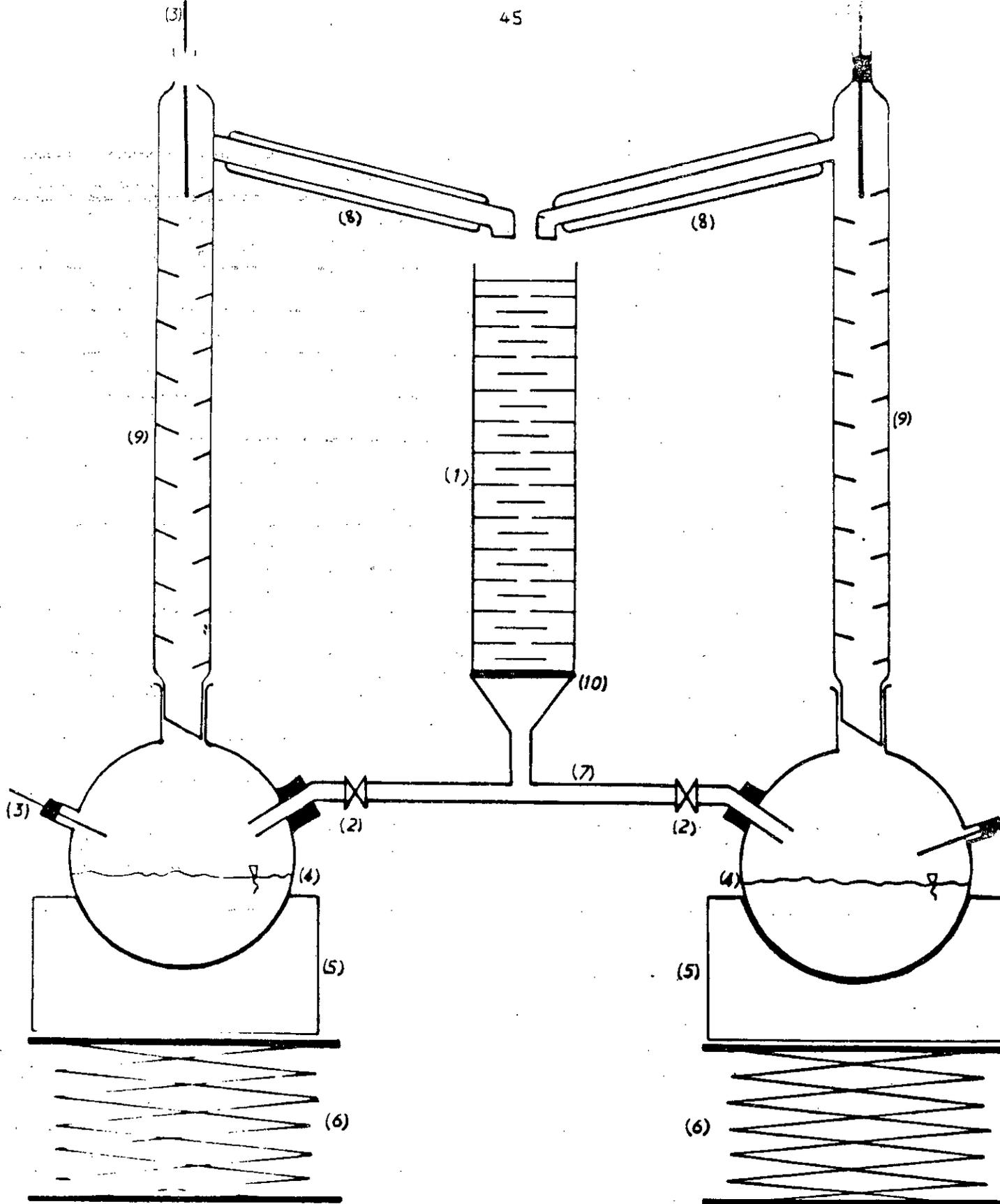
La matière végétale est placée dans une colonne en verre avec support, (diamètre:6cm, longueur:50cm), et baigne dans le solvant, le bas de la colonne se termine par un tube relié au ballon par un flexible muni d'un système de réglage du débit de la miscella sortant de la colonne. Le ballon (4) contenant la miscella, et relié à l'extracteur (1) par l'ensemble colonne vigreux(10)-réfrigérant(9), est porté à la température d'ébullition du solvant. La vapeur de ce dernier, après avoir traversé la colonne vigreux est condensée dans le réfrigérant, donne du solvant purifié qui s'écoulera sur la charge végétale dans l'extracteur.

Sur la figure (8), nous remarquons une symétrie de part et d'autre de la colonne (1), mais le fonctionnement des deux parties du montage n'est pas simultané, ce dédoublement a été fait dans le but d'obtenir des fractions de miscella en fonction de la durée d'extraction. L'origine des temps est fixée comme étant l'instant où la première goutte de solvant chargé est récupérée.

III.3.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Sur une masse de 80 grammes de bois avec un taux d'humidité H=9.5%, nous avons fait circuler du solvant avec un débit de l'ordre de 20 millilitres par minute. Les résultats de cette expérience sont présentés dans le tableau XII.

Les résultats montrent que la circulation continue du solvant améliore considérablement le rendement global en extrait. Le graphe présentant la variation du rendement en fonction de la durée d'extraction (fig9), montre que la quantité d'extrait croît très rapidement en début d'extraction, ensuite nous rencontrons une branche curviligne, suivie d'une partie à tendance linéaire de faible pente, enfin nous rencontrons un palier vers 24 heures.



(1) Colonne avec support
 (2) Robinet
 (3) Thermomètre
 (4) Ballon
 (5) Chauffe ballon

(6) Élevateur
 (7) Flexible
 (8) Réfrigérant
 (9) Colonne à vigreux
 (10) Support en verre fritté

FIGURE 8 : APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR
 CIRCULATION CONTINUE DU SOLVANT

TABLEAU XII : Extraction avec circulation continue du solvant

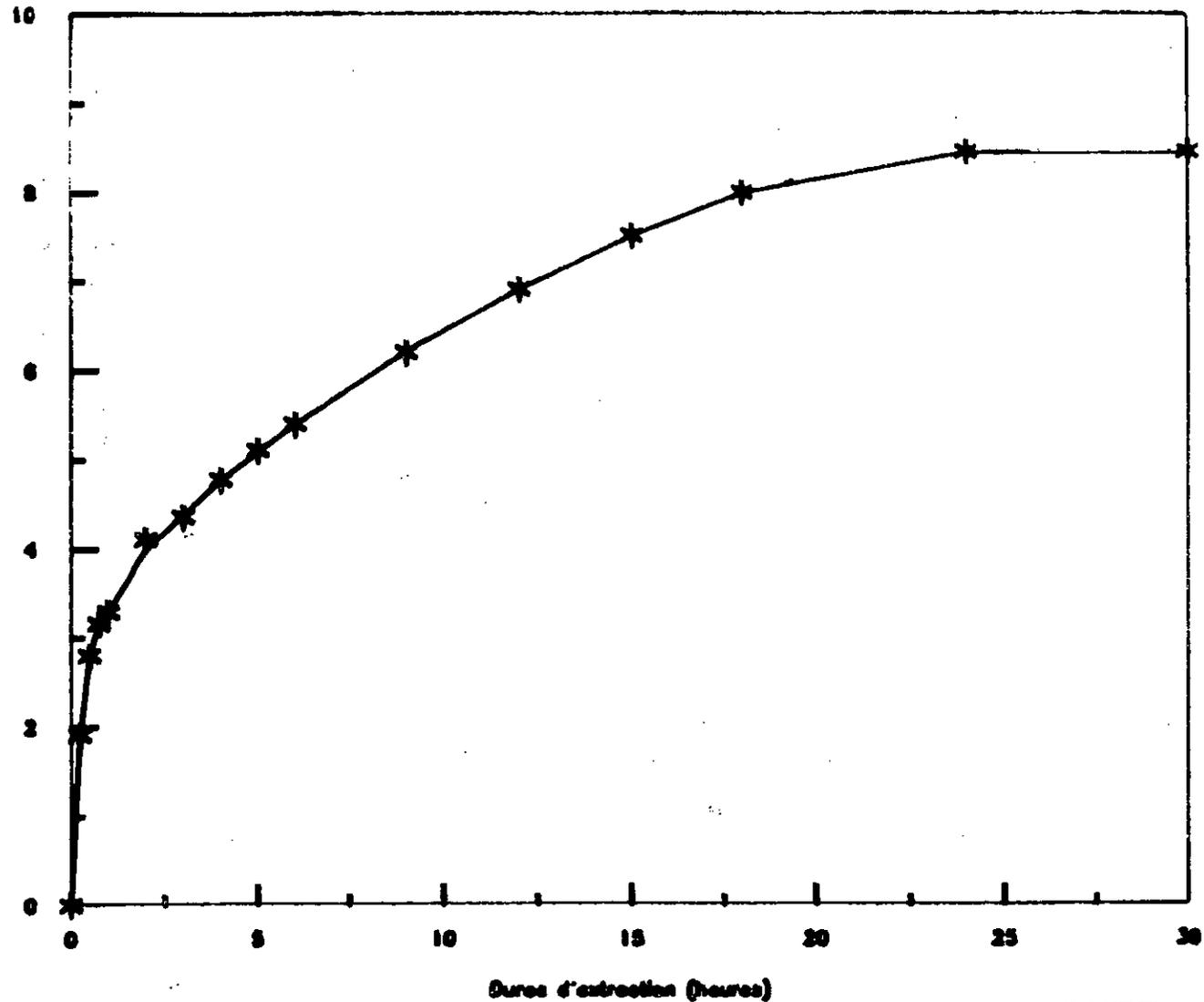
DUREE (heures)	MASSE ₁ (grammes)	MASSE ₂ (grammes)	VITESSE ₁ (10 ⁻³ g/min)	R _s TOTAL (%)
0.00 - 0.25	1.3854	1.3854	92.36	1.91
0.25 - 0.50	0.6435	2.0289	42.90	2.80
0.50 - 0.75	0.2582	2.2871	17.21	3.16
0.75 - 1	0.0944	2.3815	6.29	3.29
1 - 2	0.5954	2.9769	9.92	4.11
2 - 3	0.1793	3.1562	2.98	4.36
3 - 4	0.3065	3.4627	5.11	4.78
4 - 5	0.2388	3.7015	3.98	5.11
5 - 6	0.2069	3.9084	3.45	5.40
6 - 9	0.5814	4.4898	3.23	6.20
9 - 12	0.5131	5.0029	2.85	6.91
12 - 15	0.4345	5.4374	2.41	7.51
15 - 18	0.3510	5.7884	1.95	7.99
18 - 24	0.3296	6.1180	0.91	8.45
24 - 30	0.0057	6.1237	0.01	8.456

Ce comportement montre encore que le mécanisme proposé par ANGELIDIS [56] représente très bien notre processus.

La figure 10 représente la variation de la vitesse moyenne avec la durée d'extraction, celle-ci montre une diminution très prononcée en début d'extraction, la seconde branche du graphe où les variations sont de l'ordre de l'erreur expérimentale, ensuite la vitesse diminue linéairement jusqu'à s'annuler après 24 heures d'extraction environs.

Pour discuter ce comportement nous avons tracé les tangentes à la courbe moyenne rendement en fonction de la durée d'extraction, ce qui a permis la détermination des pentes et le tracé de la courbe vitesse instantanée en fonction de la durée d'extraction (fig11). Cette courbe est constituée de deux branches à tendance linéaire raccordées par une partie curviligne entre deux et trois heures.

Rendement (%)



**FIGURE 9:RENDEMENT EN FONCTION DE LA DUREE D'EXTRACTION
AVEC CIRCULATION CONTINUE DU SOLVANT**

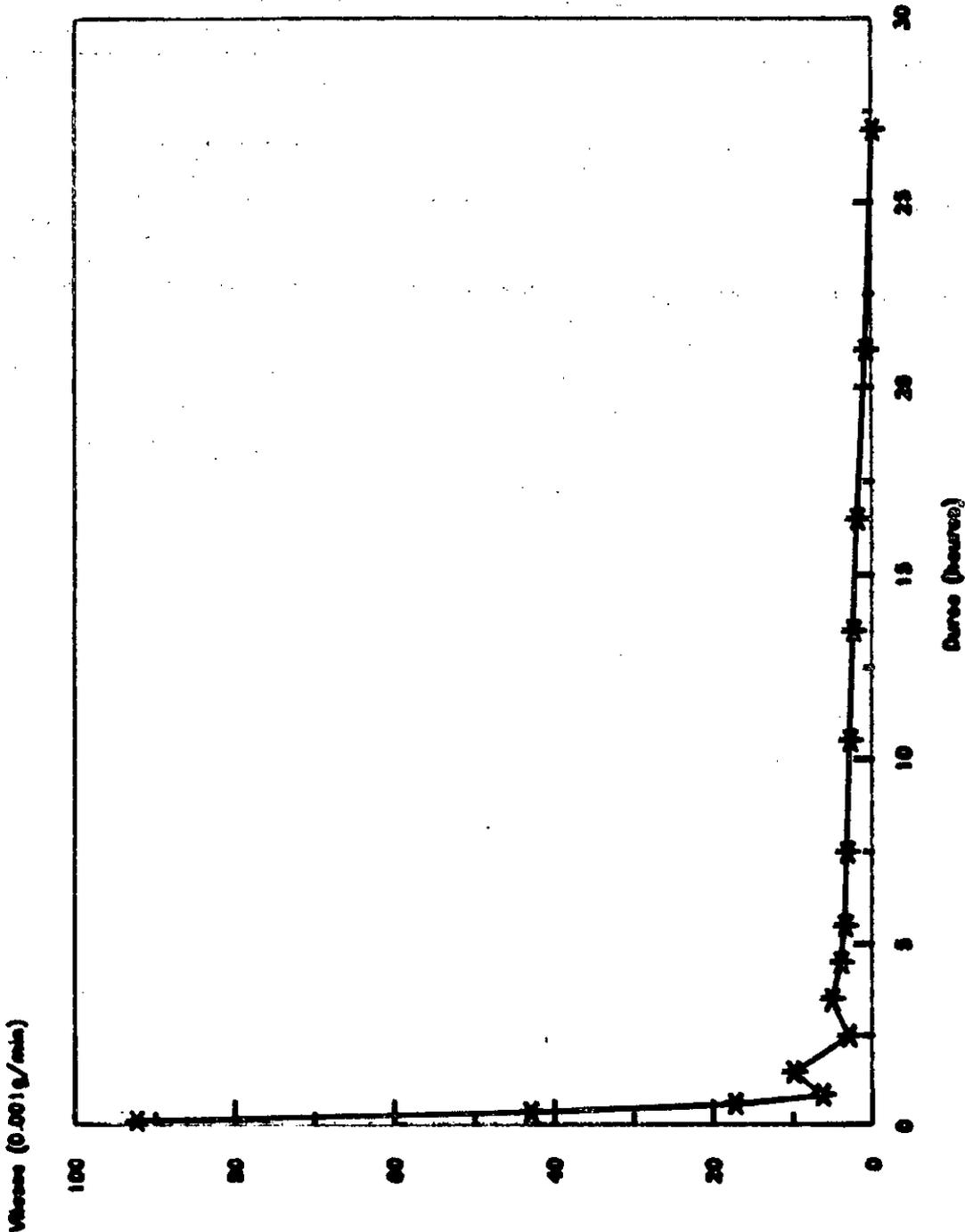


FIGURE 10: VITESSE MOYENNE D'EXTRACTION

TABLEAU XIII : Vitesse instantanée

Durée(h)	0.00	0.25	0.50	0.75	1	2	3
Vitesse (10^{-3} g/min)	603.1	49.5	22.9	13.3	11.5	6.5	5.2
Durée(h)	4	5	6	8	10	12	14
Vitesse (10^{-3} g/min)	4.3	3.7	3.6	3.3	2.9	2.7	2.3
Durée(h)	16	18	20	22	24	26	30
Vitesse (10^{-3} g/min)	2.1	1.7	1.2	0.8	0.2	0.05	0.0

Ce comportement répond bien au mécanisme proposé par ANGELIDIS, si nous attribuons la première branche à la dissolution de l'huile de surface, la courbure entre deux et trois heures à la diffusion de l'huile à l'intérieur des canaux, et enfin la seconde partie linéaire à l'écoulement dans les canaux.

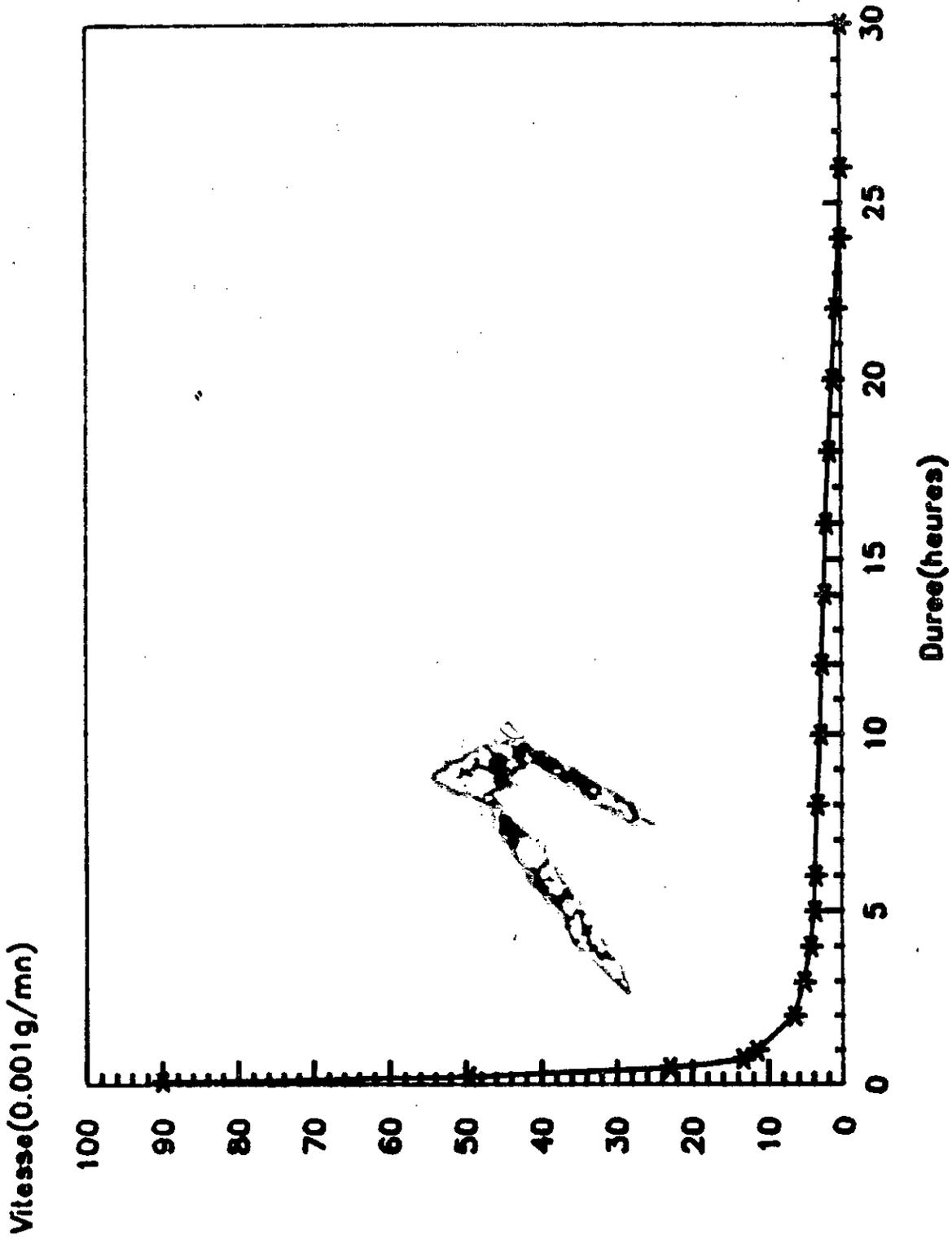


FIGURE 11: VITESSE INSTANTANEE D'EXTRACTION

III.4 CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent en premier lieu que les valeurs de l'hydromodule, imposées par la densité apparente du bois, sont relativement élevées, du moment que ni l'augmentation de l'hydromodule, ni la répétition des extraction n'ont une influence considérable sur le rendement global en extrait. En second lieu l'épuisement total de la matière végétale par circulation continue du solvant améliore le rendement d'une manière considérable. En effet, après trois heures d'extraction par circulation continue du solvant le rendement est de 4.36%, alors que pour une même durée d'extraction en discontinu le meilleur rendement obtenu est de 3.15%, d'une part. D'autre part il faut noter que le procédé discontinu est limitatif (inversion de la force motrice après une certaine durée d'extraction), alors que la circulation continue du solvant ne connaît pas cette contrainte de limitation de la durée d'extraction et la possibilité d'épuiser totalement la matière végétale est certaine.

CHAPITRE IV

ANALYSES

Ayant obtenu des essences de bois de cèdre de l'Atlas algérien dans différentes conditions opératoires, il convient à présent de voir l'impact de la variation des paramètres opératoires d'extraction sur les propriétés physico-chimiques des extraits et sur leur composition.

Au cours de cette étude analytique nous aborderons successivement:

- La détermination de certaines propriétés physico-chimiques (indice d'acide, indice de réfraction et densité)
- La détermination du taux de composés volatilisables dans les extraits
- L'analyse des extraits en spectroscopie infra-rouge qualitative
- L'analyse des extraits en chromatographie en phase gazeuse
- l'analyse en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

IV.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES EXTRAITS

La première partie de l'étude analytique consiste en la caractérisation des extraits par la détermination de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, pour cela nous avons mesuré l'indice d'acide, l'indice de réfraction et la densité des extraits issus de la planification des expériences, selon les protocoles opératoires suivants.

IV.1.1 INDICE DE REFRACTION n_D^{20}

Les indices de réfractations sont mesurés à 20°C à l'aide d'un réfractomètre de précision de type ABBE 3T (ATAGO), relié à un bain thermostaté.

IV.1.2 DENSITE d_4^{20}

Pour déterminer cette propriété, nous avons utilisé un picnomètre d'une capacité d'1 millilitre et une balance analytique digitale de type SARTORIUS 1602MP8-1, donnant une précision de 0.0001 gramme.

IV.1.3 INDICE D'ACIDE $I_A [10]$

La mesure des indices d'acide a été faite selon le mode opératoire suivant:

0.1 gramme d'échantillon est introduit dans un erlen-Meyer, au quel nous ajoutons 1à2 millilitres d'éthanol et 1à2 gouttes de phénol-phtaleine. La solution ainsi obtenue est titrée par une solution de KOH alcoolique de normalité f égale à 0.13 N dans notre cas.

L'indice d'acide de l'extrait est calculé selon l'expression

$$I_A = \frac{56.1 \times a \times f}{m_e} \quad < 36 >$$

où
 a : représente le volume de KOH utilisé en millilitres
 f : représente la normalité de la solution de KOH
 m_e : représente la masse de l'échantillon en grammes

Rappelons que l'indice d'acide de l'extrait peut être anormalement élevé dans les cas où :

- La matière végétale est de mauvaise qualité
- Le processus technologique n'est pas maîtrisé
- L'extrait a été stocké longtemps

Dans ce cas certains constituants de l'extrait subissent des modifications, conduisant à la formation d'acides libres.

IV.1.4 RESULTATS

Le tableau XIV regroupe les valeurs obtenues pour les indices d'acides, les indices de réfraction et les densités des échantillons obtenus selon le schéma adopté pour modéliser le processus d'extraction (III.2)

NUMERO D'ORDRE	n_D^{20}	d_4^{20}	I_A
0	1.5136	1.0124	19.1
1	1.5096	1.0091	16.0
2	1.5098	1.0098	14.3
3	1.5156	1.0170	13.7
4	1.5168	1.0172	15.7
5	1.5178	1.0331	15.9
6	1.5102	1.0132	17.8
7	1.5104	1.0066	17.4
8	1.5150	1.0266	16.4

Les résultats ci-dessus montrent que les grandeurs physico-chimiques des extraits issus du bois de cèdre de l'Atlas blidéen (Chrèa) ne sont point affectés d'une extraction à l'autre; cependant celles-ci varient dans un domaine très restreint; ce qui traduit de légères variations dans la composition. Nous remarquons aussi que toutes les densités sont supérieures à l'unité, ce qui n'est pas le cas de l'huile essentielle issue du même type de bois[11], et que les indices d'acide sont relativement élevés, ce qui serait dû probablement au métal dont est fait l'extracteur, du moment que l'épuisement total du bois par circulation continue du solvant, dans un dispositif en verre donne un indice d'acide de 2.4, valeur très inférieure à celles données par les autres extraits, qui eux sont obtenus dans un extracteur en cuivre. Quant à l'indice de réfraction varie dans un domaine identique à celui trouvé pour les huiles essentielles du même type de bois[11].

IV.2 DETERMINATION DU TAUX DE COMPOSES ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU DANS LES EXTRAITS

Après la caractérisation des extraits par la mesure de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, nous nous intéresserons dans cette partie à la détermination du taux de composés entraînés à la vapeur d'eau dans certains des extraits.

IV.2.1 APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Pour la réalisation de cette série de mesures nous avons utilisé le montage [60] représenté sur la figure 12.

La mesure du taux de composés entraînés à la vapeur d'eau dans un extrait, consiste à peser une quantité d'extrait, la verser dans le tube (6) du ballon (3), qui est rempli au tiers de son volume d'eau; à l'aide du chauffe ballon (2) l'eau est portée à ébullition, les vapeurs produites entrent par le tube (7) et entraînent les composés volatilisables vers le réfrigérant par le tube de jonction (8) pour être condensés. A la fin de l'opération, nous récupérons dans l'erlen de recette un mélange hétérogène, lequel subira une extraction liquide-liquide utilisant l'éther diéthylique comme solvant. Après décantation et évaporation du solvant de la phase organique nous pesons l'extrait ainsi obtenu.

En général nous arrêtons l'opération après deux heures et demi à trois heures de distillation.

IV.2.2 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les extraits issus de la planification des expériences, de l'étude de l'influence de la durée d'extraction, et de l'épuisement total de la matière végétale par circulation continue du solvant, ont été traités selon le mode opératoire décrit ci-dessus. Les tableaux suivants résument les résultats obtenus, où TCE représente le taux de composés entraînés à la vapeur d'eau et RCE représente le rendement en composés entraînés à la vapeur d'eau par rapport à la masse de matière végétale sèche.

$$TCE = \frac{m_{E.V}}{m_e} \times 100$$

< 37 >

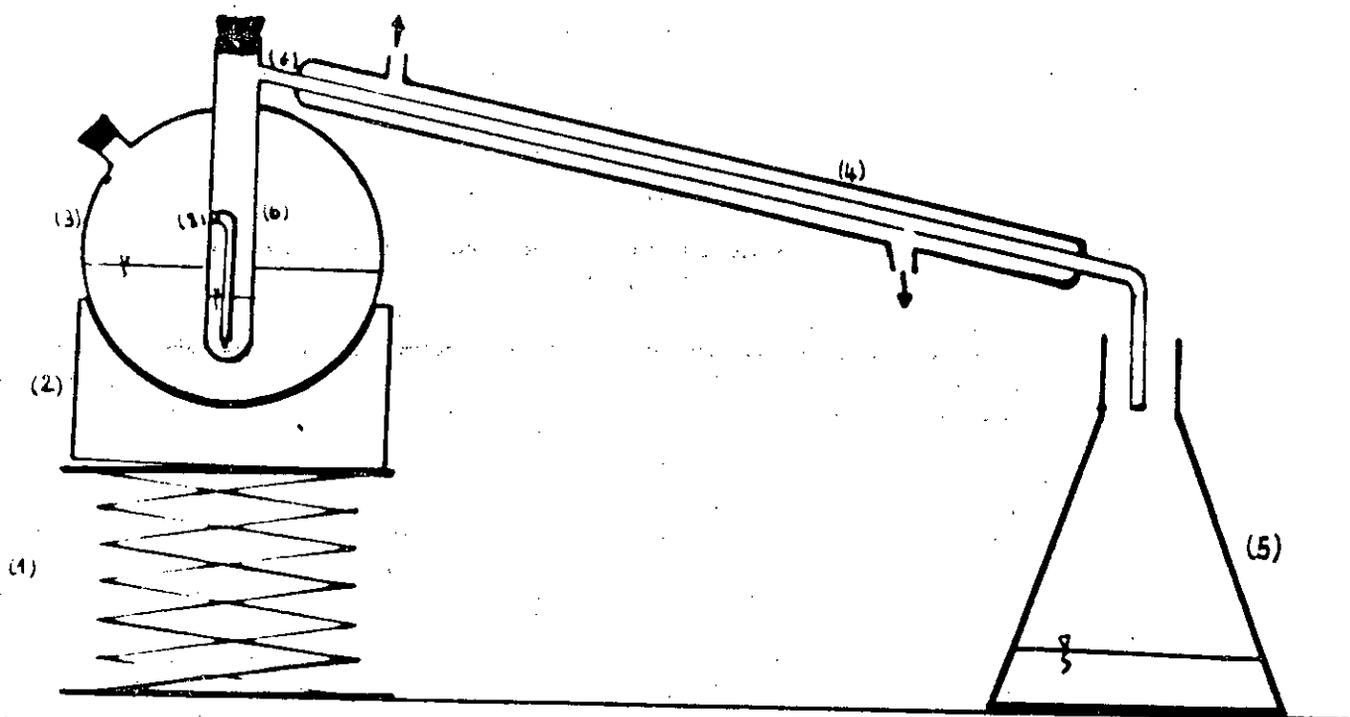


FIGURE 12 : APPAREILLAGE POUR LA DETERMINATION DU
TAUX DE COMPOSES ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU.

- (1) Elévateur
- (2) Chauffe ballon
- (3) Ballon d'entraînement
- (4) Réfrigérant
- (5) Erlen de recette
- (6) Tube contenant l'échantillon
- (7) Tube de jonction
- (8) Entrée des vapeurs

m_{ev} : masse de la fraction entraînée à la vapeur d'eau
 m : masse d'échantillon

$$RCE = \frac{R_s \times TCE}{100}$$

< 38 >

Nous avons pensé déterminer le taux de composés entraînés à la vapeur dans les extraits obtenus par extractions successives, et l'évolution de ce taux avec la durée d'extraction par circulation continue du solvant, malheureusement les quantités d'extrait se sont avérées trop faibles pour un tel traitement.

TABLEAU XV : Taux de composés entraînés à la vapeur d'eau dans les extraits obtenus pour les différentes durées d'extraction

DUREE(Heures)	R_s (%)	TCE (%)	RCE (%)
0.5	1.44	27.6	0.40
1	1.83	27.0	0.49
1.5	2.22	27.1	0.60
2	2.60	27.5	0.72
2.5	2.73	26.9	0.73
3	2.82	27.3	0.77
3.5	2.70	27.2	0.73
4	2.48	27.7	0.69
Epuisement total	8.46	16.8	1.42

TABLEAU XVI : Taux de composés entraînable à la vapeur d'eau dans les extraits obtenus par planification factorielle des expériences

Numéro d'ordre	R _g (%)	TCE (%)	RCE (%)
0	2.56	26.8	0.69
1	2.89	26.5	0.77
2	3.15	26.6	0.84
3	3.05	26.8	0.82
4	2.89	27.6	0.80
5	2.39	27.8	0.66
6	2.62	26.9	0.70
7	2.74	27.4	0.75
8	2.83	27.3	0.77

Les résultats obtenus montrent que le taux de composés entraînable à la vapeur d'eau reste pratiquement inchangé avec la variation des paramètres opératoires pour le procédé discontinu, seul l'épuisement total de la matière végétale par circulation continue du solvant donne un taux plus faible et par conséquent contient plus de composés lourds. Afin d'avoir une base de comparaison, le rendement en composés entraînable par rapport à la matière végétale sèche (RCE) a été calculé; nous remarquons d'une part que ce rendement varie dans le même sens que le rendement global (R_g), d'autre part nous constatons que malgré la teneur relativement faible en composés entraînable à la vapeur d'eau dans l'extrait obtenu pour l'épuisement total de la matière végétale, celui-ci donne un RCE nettement supérieur (pratiquement double) à ceux donnés par les extraits obtenus par procédé discontinu; ceci est dû au fait que les rendements globaux en extrait représentent en moyenne 30% du rendement obtenu lors de l'épuisement total de la matière végétale.

IV.3 ANALYSE QUALITATIVE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Les spectres infra-rouges sont très souvent utilisés pour l'identification des groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes spécifiques, peut être utilisée pour prouver la présence ou l'absence de groupes fonctionnels. Notons que la coutume est de représenter en spectroscopie infra-rouge, non pas l'intensité absorbée, mais l'intensité transmise comptée de 0 à 100 %.

IV.3.1 RAPPELS THEORIQUES [61]

Chaque catégorie d'atomes présente une masse différente, et chaque type de liaison possède une constante de force caractéristique et spécifique, qui est pratiquement indépendante des autres atomes liés à ceux qui forment la liaison (sauf pour les systèmes conjugués et quelques autres cas). Il en résulte qu'une combinaison particulière de masses atomiques et de constantes de force constitue un résonateur qui vibrera à une fréquence donnée lorsque la molécule absorbera l'énergie électromagnétique incidente.

L'interprétation d'un spectre infra-rouge consiste à attribuer chaque absorption d'énergie à la présence de caractéristiques structurales particulières.

IV.3.2 MODE OPERATOIRE

Afin d'observer l'influence éventuelle des paramètres étudiés sur la composition qualitative des extraits, les échantillons obtenus par variation indépendante des paramètres ont été analysés sur un spectromètre infra-rouge de type Perkin-Elmer 983 G. Les extraits étant liquides très visqueux, ne se prêtant pas au pastillage, une goutte d'extrait a été déposée sur une pastille de KBr. Ainsi le spectre du film très fin d'extrait sur la pastille a été enregistré.

IV.3.3 RESULTATS ET DISCUSSION

En examinant les spectres obtenus, nous avons distingué trois types d'essences.

IV.3.3.1 SPECTRES DU TYPE I

Dans ce type de spectres nous observons une bande large vers 3450 cm^{-1} qui traduit la présence d'alcools; la bande observée vers 1273 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C-O des alcools confirme la présence d'un groupement O-H. Les bandes observées à 1729 et 1674 cm^{-1} correspondent à la présence du groupement carbonyle C=O. Les bandes apparaissant à 1623 et 1602 cm^{-1} indiquent la présence des doubles liaisons C=C; confirmation apportée par la faible bande vers 3100 cm^{-1} . A partir de 1000 cm^{-1} , nous avons l'empreinte digitale du mélange, c'est une partie du spectre toujours délicate à exploiter.

IV.3.3.2 SPECTRES DU TYPE II

Dans ce type de spectres nous retrouvons la bande large à 3450 cm^{-1} et la bande intense vers 1725 cm^{-1} , attribuées au groupement O-H des alcools. La bande d'absorption observé à 1727 cm^{-1} correspond à la présence d'un groupement C=O (cétone ou/et ester); la présence des bandes d'absorptions à 1673 et 1521 cm^{-1} semble impliquer la présence d'un système carbonyle conjugué. Nous constatons aussi une bande d'absorption de forte intensité à 1122 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-O d'un alcool ou d'un ester.

Ce second type traduit la présence d'une quantité plus importante de composés insaturés que dans le premier type.

IV.3.3.3 SPECTRES DU TYPE III

Ce type de spectre présente les mêmes bandes d'absorption que le type II, la différence entre ces deux types réside dans l'intensité de la bande d'absorption du groupement carbonyle C=O vers 1725 cm^{-1} , laquelle est plus importante dans le type II que dans le type III.

IV.3.4 CONCLUSION

Dans le type I nous rencontrons les spectres des échantillons obtenus à la quatrième, cinquième et sixième extraction successive d'une demi-heure sur la même charge de matière végétale.

Le type II correspond aux extraits obtenus à partir de la troisième extraction d'une demi-heure, de la seconde et de la troisième extraction d'une heure, lors de l'étude de la répétition des extractions sur la même charge de matière végétale. Nous trouvons aussi dans ce type le spectre de l'extrait obtenu par épuisement total de la matière végétale par circulation continue du solvant

Le type III regroupe les spectres des extraits issus des expériences menées en une seule étape en discontinu, les extraits de la première, de la seconde extraction d'une demi-heure et de la première extraction d'une heure, pour la répétition des extractions.

D'après ces constatations et compte tenu de la composition de l'huile essentielle issue du même type de bois [11], nous pouvons penser que les extraits du type II sont plus riches en sesquiterpènes oxygénés que les échantillons du type III.

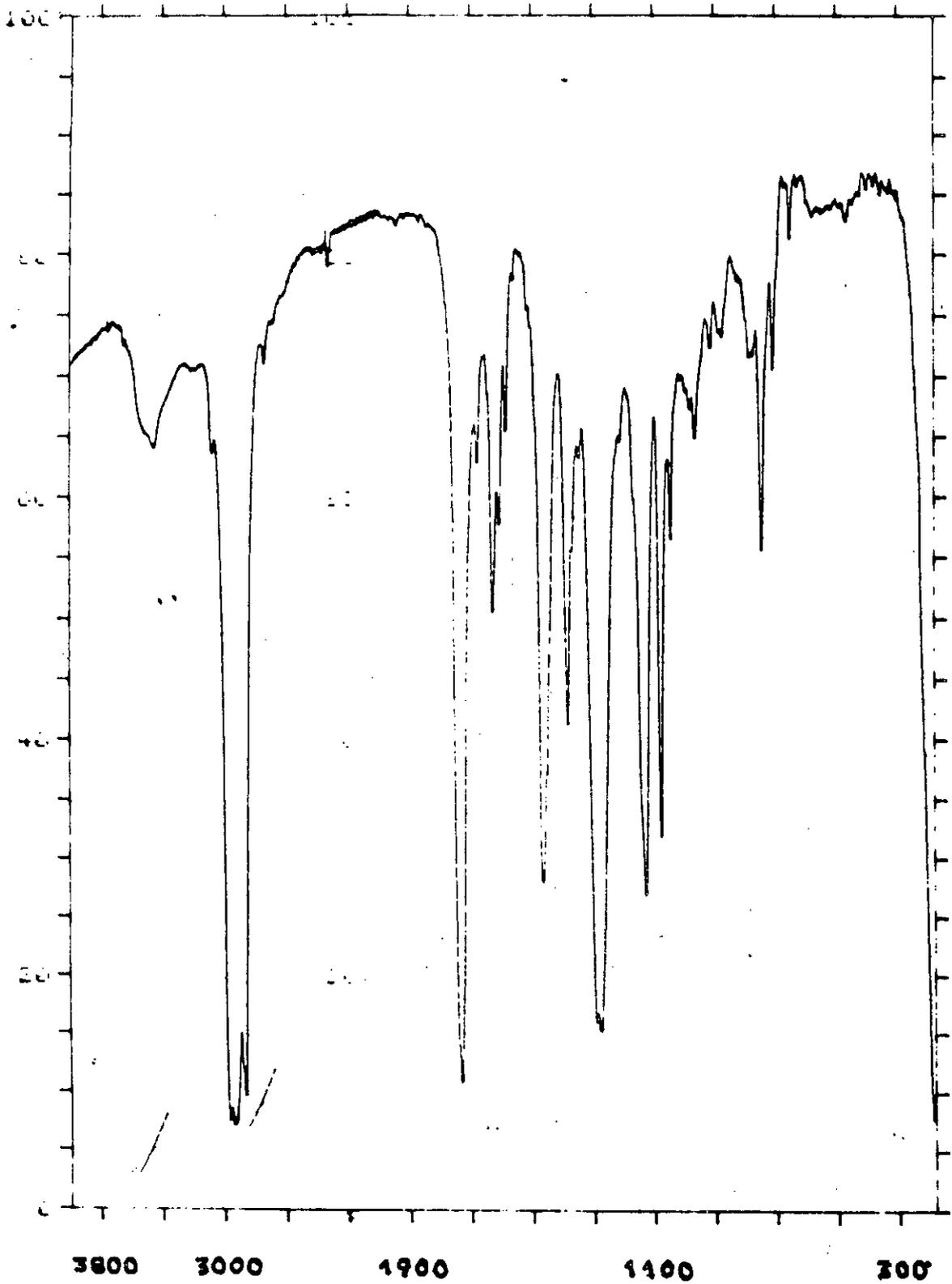


FIGURE 13a : SPECTRE INFRA-ROUGE DU TYPE I

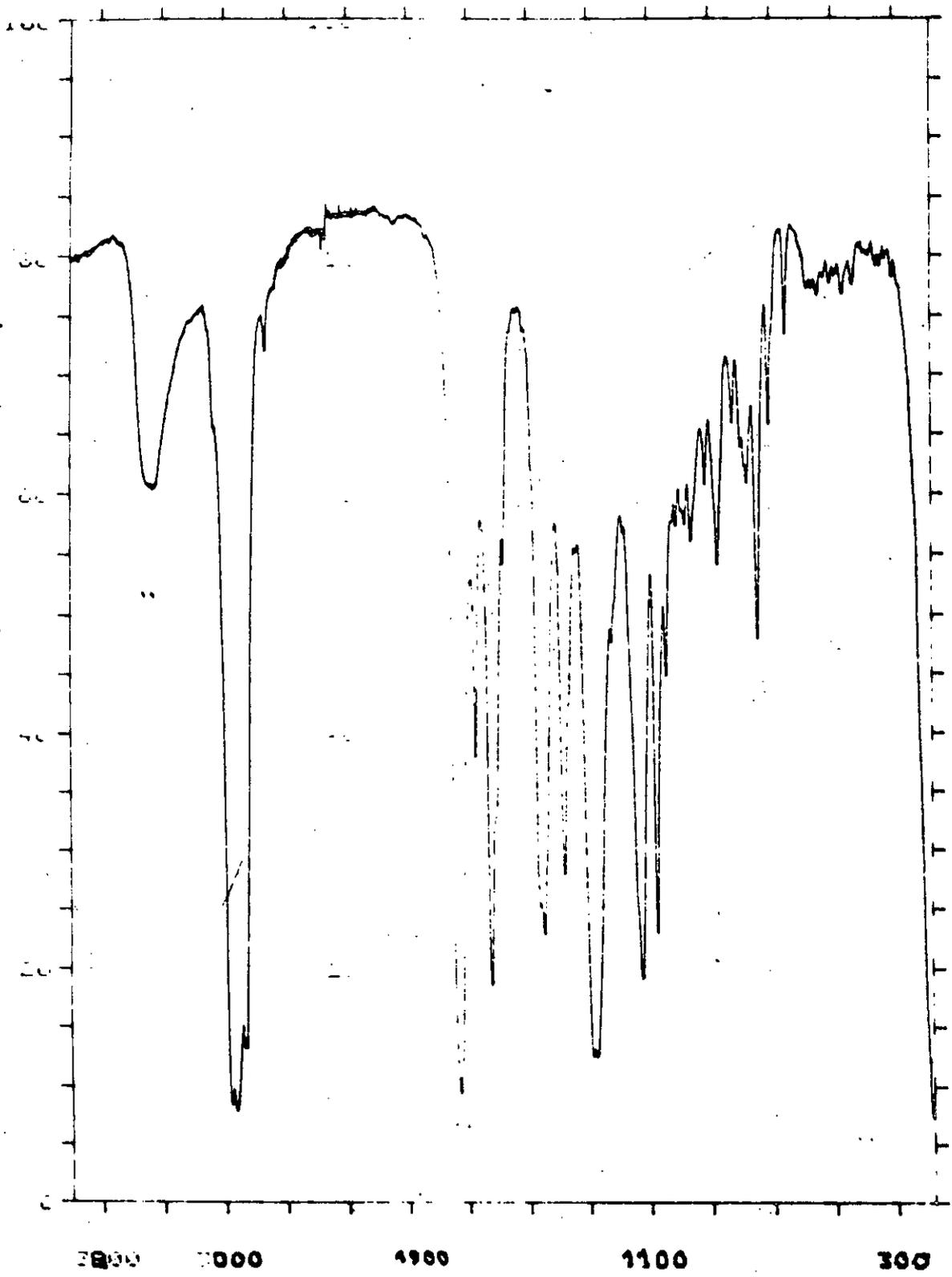


FIGURE 13b : SPECTRE INFRA-ROUGE DU TYPE II

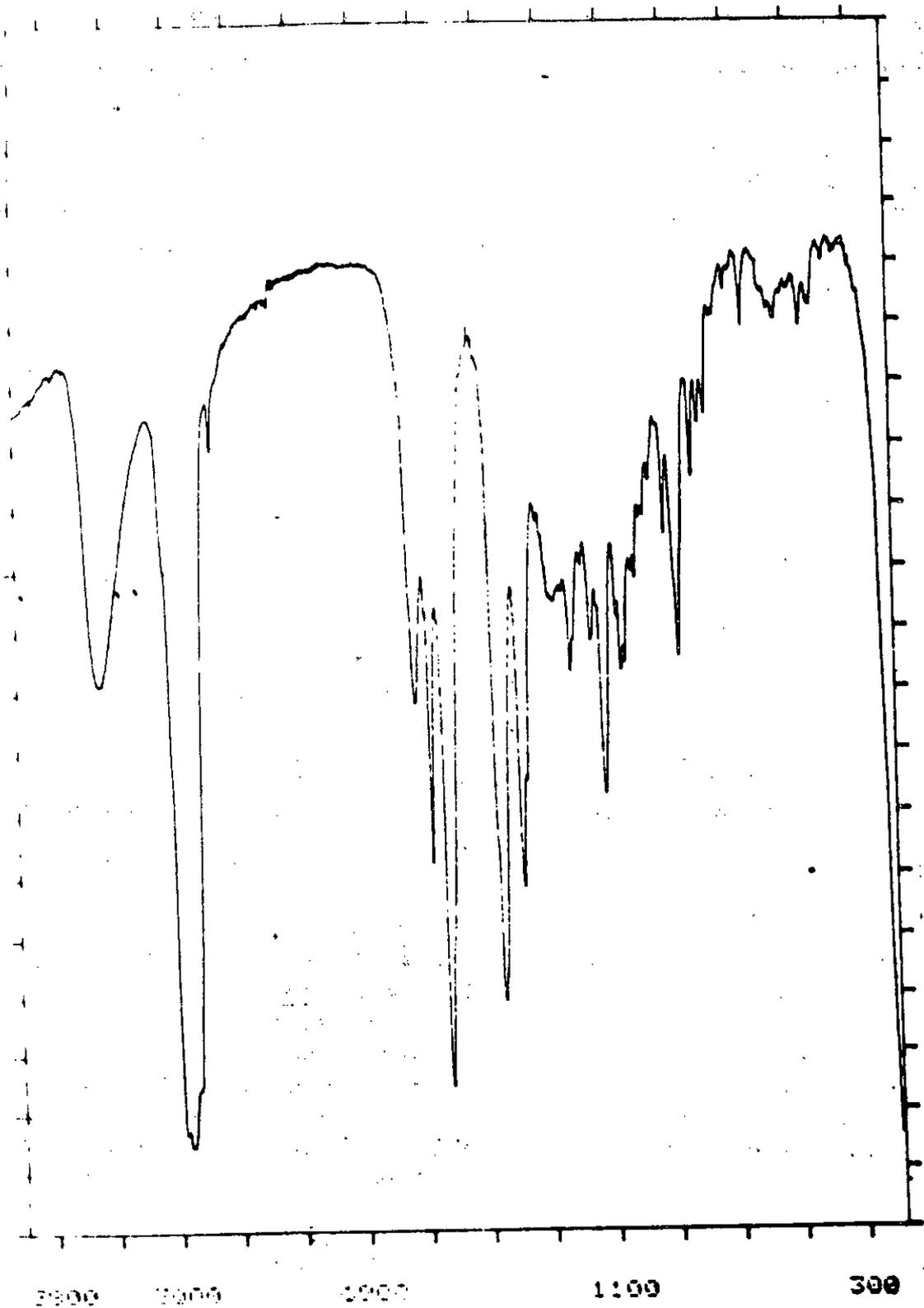


FIGURE 13c : SPECTRE INFRA-ROUGE DU TYPE III

IV.4 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie ou écriture colorée, tient son nom du fait qu'elle a été appliquée pour la première fois en 1903 à des substances colorées (pigments végétaux) par le botaniste M.TSWETT, en utilisant le carbonate de calcium finement divisé comme support et l'éther de pétrole comme phase mobile. Ainsi est née la chromatographie, mais depuis elle a évolué puisqu'elle intéresse maintenant les substances colorées ou pas qu'elles soit gazeuses, liquides ou solides.

IV.4.1 PRINCIPE

La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) implique des échanges réversibles entre une phase fixe liquide et une phase gazeuse mobile.

IV.4.1.1 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette méthode a été prévue théoriquement par MARTIN et SINGE dès 1941 n'a été mise en pratique qu'en 1952 par MARTIN et JAMES.

Les deux pièces maîtresses d'un appareil chromatographique sont:

- La colonne contenant la phase stationnaire, à travers laquelle circule le gaz vecteur tout au long de l'essai.
- Le détecteur, opérant selon un principe physique bien déterminé, permet la détection des composés à la sortie de la colonne. Le détecteur à ionisation de flamme (FID) est ultra-sensible fonctionnant selon le principe suivant. De l'hydrogène qui brûle dans l'air (O_2), produit des ions; la présence d'hydrocarbures produira plus d'ions. Ce courant d'ions, collecté par une électrode négative (portée à 300 volts environ), est ensuite amplifié et enregistré.

Le mélange à analyser est introduit dans l'injecteur et vaporisé, il est entraîné à travers la phase stationnaire par le gaz vecteur. La vitesse de déplacement de chacun des constituants du mélange étant différente, ils quittent la colonne l'un après l'autre et arrivent dans le détecteur, ce dernier envoie vers

l'enregistreur un signal constant correspondant à la ligne de base, et le passage d'un composé modifie ce signal qui se traduit par l'enregistrement d'un pic [62]

L'ensemble des pics ainsi obtenus est dit chromatogramme. Le temps de rétention (temps écoulé depuis l'injection jusqu'à la détection d'un composé), dépend de la nature du composé, de la nature de la phase stationnaire, de la vitesse de déplacement du gaz vecteur et de la température de la colonne [63]. Pour un composé analysé dans strictement les mêmes conditions, le temps de rétention est constant et représente une grandeur propre à ce composé, permettant donc son identification [64].

IV.4.1.2 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTOMETRIE DE MASSE (CG\SM)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est un outil d'analyse très performant apparu en 1966, qui utilise un spectromètre de masse comme système de détection. En effet cette méthode fournit le chromatogramme du mélange analysé et l'ensemble des spectres de masses de ses constituants.

Un spectre de masse est l'enregistrement de la fragmentation des molécules lorsqu'elles sont bombardées en phase gazeuse par un faisceau d'électrons. Ces molécules sont d'abord ionisées, puis elles sont plus ou moins fragmentées, et à partir du spectre, il est théoriquement possible de déterminer la nature des fragments, et d'en déduire la structure de la molécule originale.[65]

Cette identification directe est en général délicate, et on opère le plus souvent par comparaison des spectres de masse obtenus à ceux présentés dans les différents catalogues.[66]

IV.4.2 CONDITIONS OPERATOIRES

L'objet de ce paragraphe est de donner les conditions dans lesquelles ont été effectuées les analyses.

IV.4.2.1 ANALYSES PAR C.P.G

Les analyses chromatographiques ont été menées sur deux types de colonnes (polaire et non polaire).

- colonne capillaire PEG 20M (carbowax 20M)
- colonne mégabore DB1 (équivalente à la OV 101)

Pour chaque type de colonne, un certain nombre d'essais préliminaires a été fait, pour déterminer les conditions optimales d'analyse.

IV.4.2.1.1 Phase polaire PEG 20M

Pour chacun des extraits obtenus, les constituants volatilisables ont été analysés à l'aide d'un appareil chromatographique de type PYE-UNICAM série 304 PHYLIPS, muni d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un intégrateur de type PHYLIPS 3004. La séparation a été faite sur une colonne capillaire carbowax 20M de 25 mètres de longueur et 0.25 millimètres de diamètre, dans les conditions suivantes:

- Températures :
 - * colonne : programmation de température de 90 à 200°C à raison de 4°C\minute, avec un palier de 3 minutes à 200°C.
 - * détecteur : 300°C
 - * injecteur : 200°C
- Gaz vecteur : azote avec un débit de 50 millilitres\minute
- Volume injecté : 0.1 microlitre
- Vitesse du papier: 0.5 centimètres\minute

IV.4.2.1.2 Phase apolaire DB1

Plusieurs échantillons ont été analysés sur une phase apolaire DB1, déposée à l'intérieur d'une colonne mégabore de 15 mètres de longueur et 0.53 millimètres de diamètre, avec une épaisseur de film de 1.5 micromètre. Cette colonne est montée sur un chromatographe de type DELSI INSTRUMENT, muni d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un intégrateur de type SHUMADZU GR6A CHROMATOPAC. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Températures :
 - * colonne : de 130°C à 180°C à raison de 1.5°C\minute puis de 180°C à 220°C à raison de 10°C\minute avec un palier de 3 minutes à 220°C
 - * injecteur : 200°C
 - * détecteur : 250°C

- Gaz vecteur : azote
- Volume injecté : 0.3 microlitre
- Vitesse du papier: 0.5 centimètre\minute

Les résultats fournis par cette analyse n'ont pu être utilisés pour une évaluation quantitative précise de la composition des extraits, compte tenu de la non séparation de certains constituants.

Nous avons également analysé un de nos échantillons sur une colonne capillaire non polaire RSL 150 avec une programmation de température:

50°C (2min) ---3°C\min---> 220°C (3min) ---5°C\min---> 280°C (15min)

IV.4.2.2 ANALYSE PAR CG\SM

Afin d'identifier les différents constituants volatilisables (entraînés à la vapeur d'eau) présents dans les extraits, nous avons analysé un certain nombre d'entre eux (convenablement choisis) par CG\SM. Les échantillon soumis à cette analyse ont été sélectionnés par comparaison des chromatogrammes précédents, de telle sorte qu'ils contiennent le maximum de composants repérés dans nos extraits. Ainsi nous avons rassemblé un maximum d'informations sur un nombre réduit d'analyses (analyses assez longues).

Le système analytique utilisé est de type HEWLETT-PACKARD (HP).

- Chromatographe série 5890 A
- Détecteur de masse série 5970 A

L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur de type HP 300, série 9153 C.

La colonne utilisée est une capillaire DB 1 de 25 mètres de longueur et de 0.16 millimètre de diamètre, dans les conditions suivantes:

- Températures :
 - * colonne : de 50 à 225°C en programmation logarithmique décroissante
 - * injecteur : 200°C
- Gaz vecteur : hélium à 1 millilitre/minute fuite 1/30

IV.4.3 IDENTIFICATION

Les différentes analyses effectuées sur les échantillons et essentiellement la GC\SM, nous ont permis d'identifier les constituants majoritaires présents dans les extraits, ceci a été réalisé en comparant les spectres de masse [67a69] et les indices de rétention[67] avec ceux relevés dans les données bibliographiques.

Pour obtenir des informations complémentaires sur quelques constituants, nous avons été amenés à effectuer une séparation sur gel de silice d'un de nos échantillons en trois familles de composés:

- hydrocarbures : éluant, 100% pentane
 - cétones et époxydes : éluant, 90 % pentane et 10 % d'éther
 - alcools : éluant, 70 % pentane et 30 % d'éther
- (le mélange binaire éluant est exprimé en pourcentage volumique)

Cette opération effectuée sur un seul échantillon, l'analyse par GC\MS de quelques autres échantillons, et le répertoire des pics obtenu par analyse en CPG de tous les échantillons; nous ont permis d'aboutir à la composition de chacun des extraits.

Ainsi les composés suivants ont été identifiés:

- α himachalène
- γ himachalène
- β himachalène
- α calarorène
- 7,8 dihydro aryl himachalène
- époxy-himachalène
- γ atlantone
- cis α atlantone
- trans α atlantone
- diméthyl 2,7 octanone 4
- diméthyl 2,7 octanol 4

Nous avons constaté en outre la présence de sesquiterpènes de formules chimiques $C_{15}H_{24}$ et $C_{15}H_{22}$. L'analyse montre également la présence d'autres composés sesquiterpéniques oxygénés pour les quels nous n'avons donné qu'une formule chimique brute; parmi les plus significatifs nous signalerons

- un composés en $C_{15}H_{22}O$ (M=218)
- trois composés en $C_{15}H_{24}O$ (M=222)
- un composé en $C_{15}H_{24}O$ (M=220)

- 1 - α himachalène
- 2 - γ himachalène
- 3 - β himachalène
- 4 - α calarorène
- 5 - 7,8 dihydro aryl himachalène
- 6 - $C_{15}H_{22}$
- 7 - $C_{15}H_{24}$
- 8 - $C_{15}H_{22}O$
- 9 - epoxy-himachalène
- 10 - $C_{15}H_{26}O$ (a)
- 11 - $C_{15}H_{26}O$ (b)
- 12 - γ atlantone
- 13 - cis α atlantone
- 14 - trans α atlantone

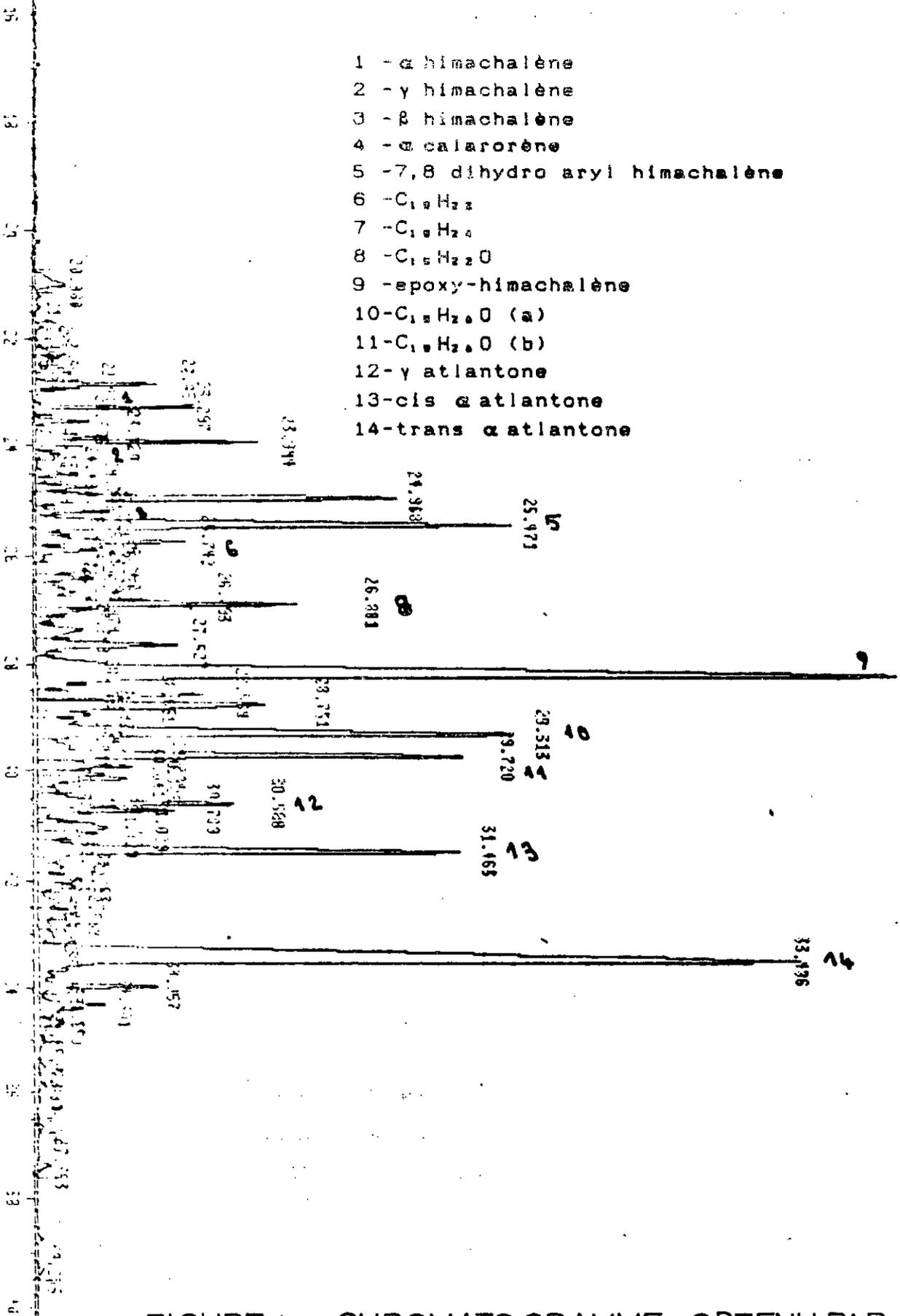


FIGURE 14: CHROMATOGRAMME OBTENU PAR CG/SM (EXPERIENCE 0)

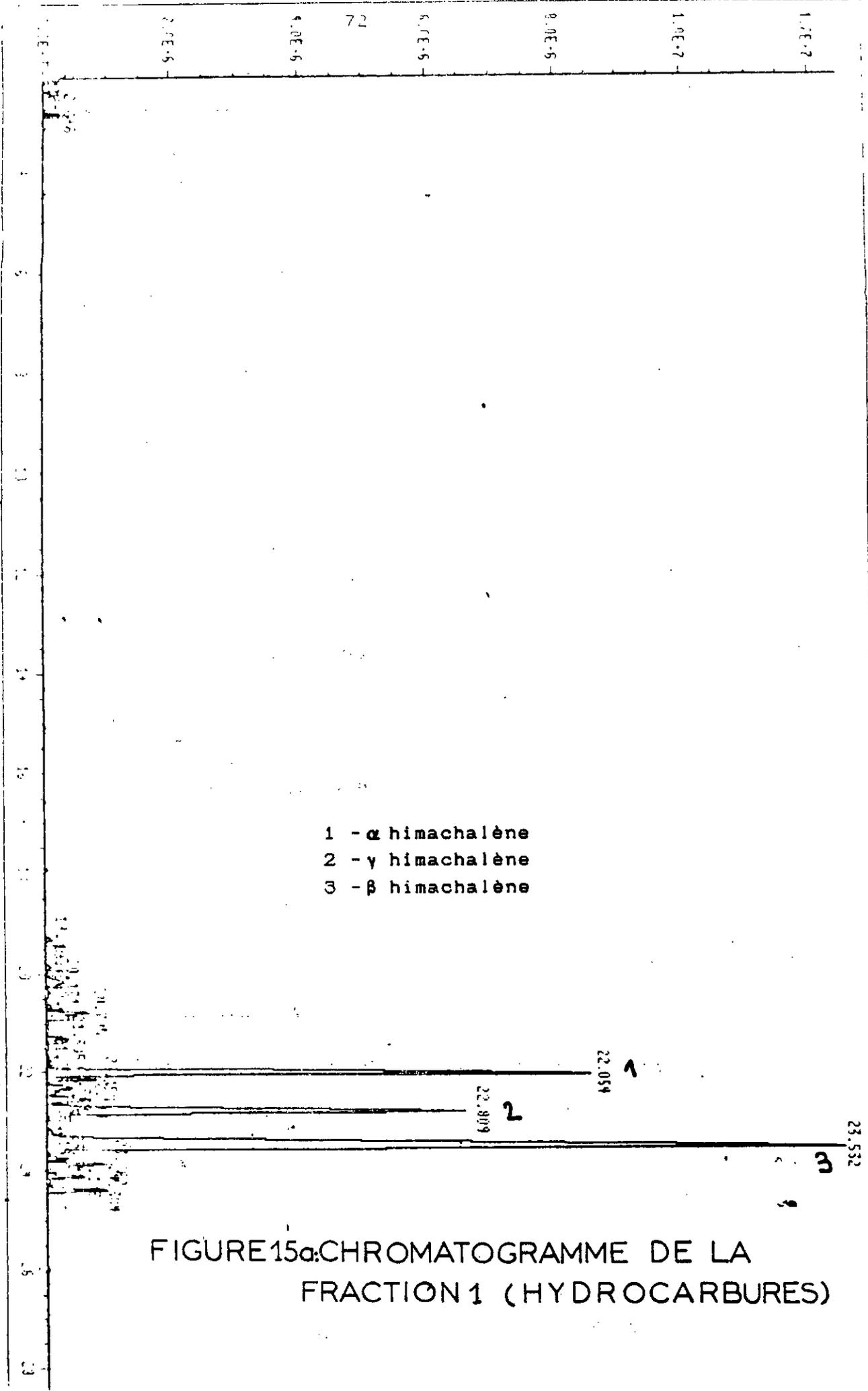


FIGURE 15a: CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 1 (HYDROCARBURES)

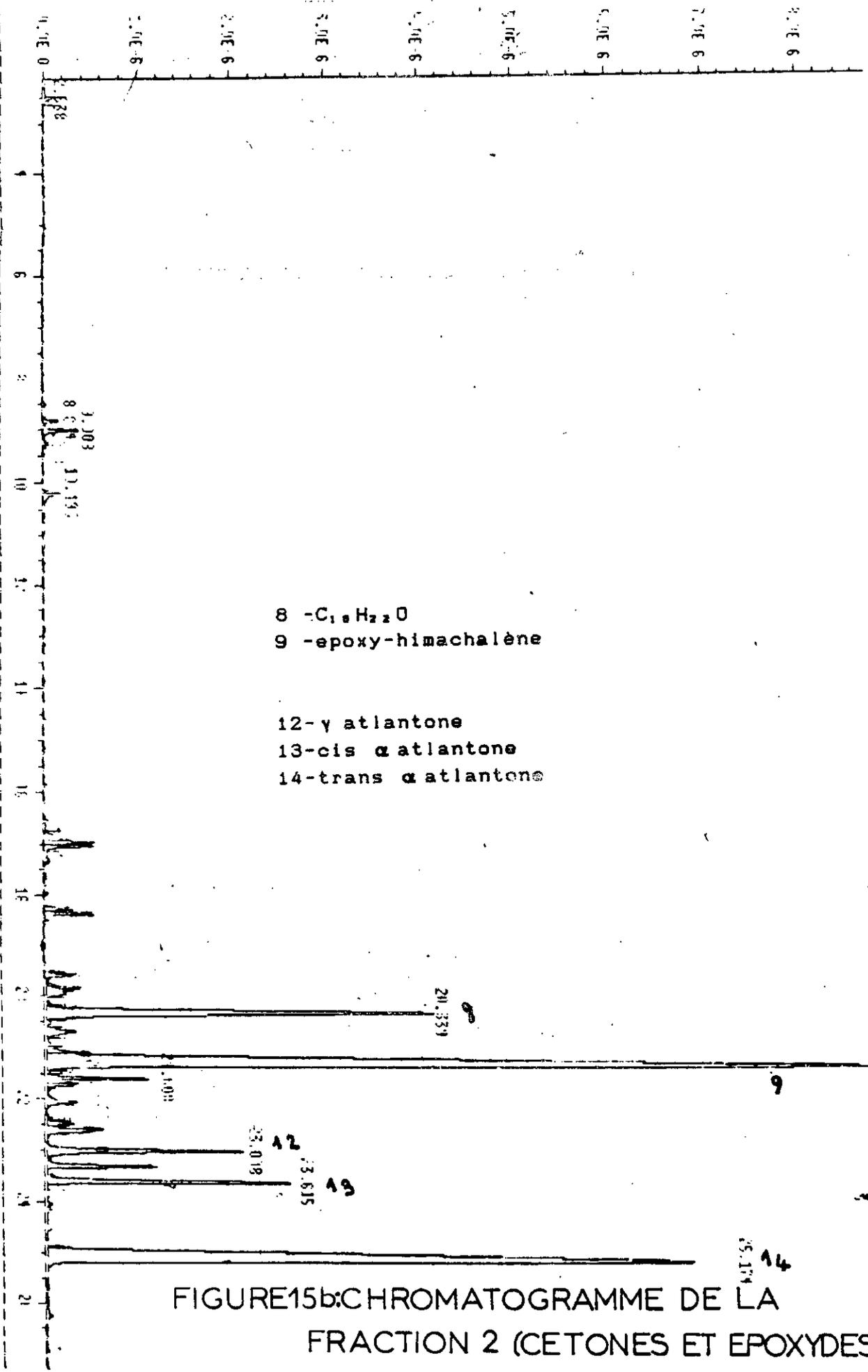
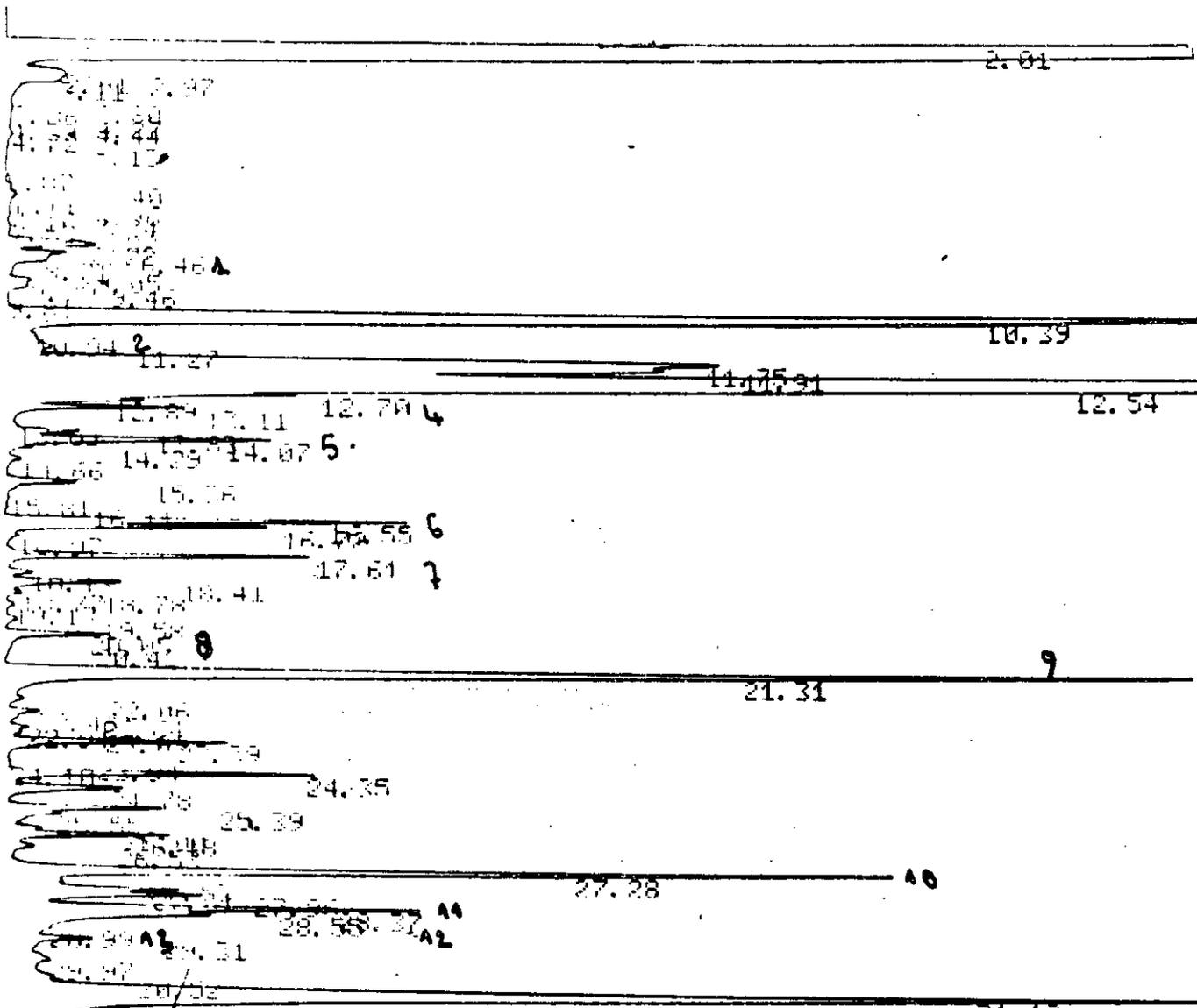


FIGURE 15b: CHROMATOGRAMME DE LA FRACTION 2 (CETONES ET EPOXYDES)



- 1 - α himachalène
- 2 - γ himachalène
- 3 - β himachalène
- 4 - α calarorène
- 5 - 7,8 dihydro aryl himachalène
- 6 - $C_{10}H_{12}$
- 7 - $C_{10}H_{14}$
- 8 - $C_{10}H_{12}O$
- 9 - epoxy-himachalène
- 10 - $C_{10}H_{16}O$ (a)
- 11 - $C_{10}H_{16}O$ (b)
- 12 - γ atlantone
- 13 - cis α atlantone
- 14 - trans α atlantone

FIGURE 16: CHROMATOGRAMME SUR PEG.20.M (EXPERIENCEO)

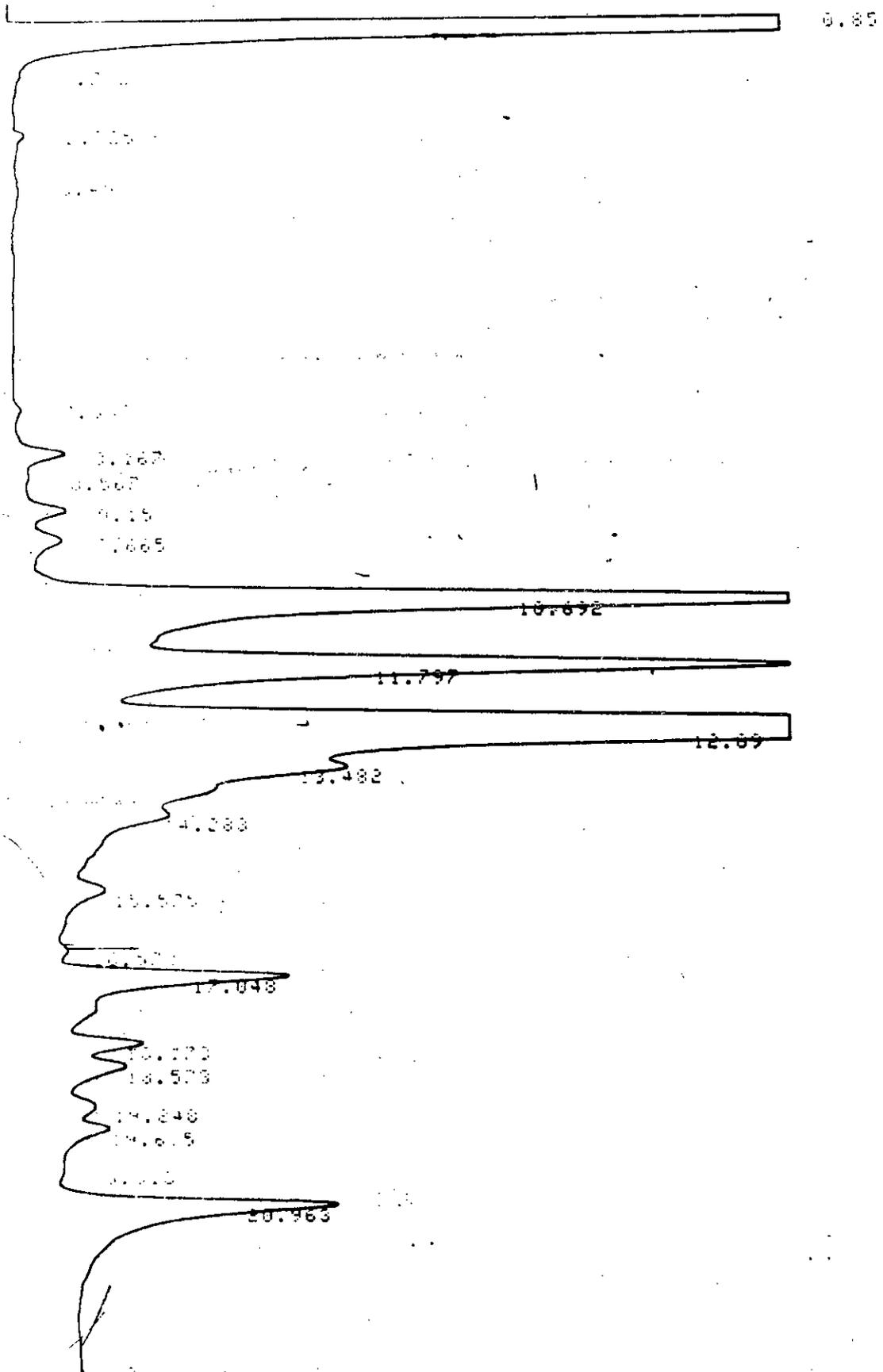


FIGURE 17: CHROMATOGRAMME SUR DB.1 (EXPERIENCE 0)

- 1 - α himachalène
- 2 - γ himachalène
- 3 - β himachalène
- 4 - α calarorène
- 5 - 7,8 dihydro aryl himachalène
- 6 - $C_{15}H_{22}$
- 7 - $C_{15}H_{24}$
- 8 - $C_{15}H_{26}O$
- 9 - epoxy-himachalène
- 10 - $C_{15}H_{26}O$ (a)
- 11 - $C_{15}H_{26}O$ (b)
- 12 - γ atlantone
- 13 - cis α atlantone
- 14 - trans α atlantone

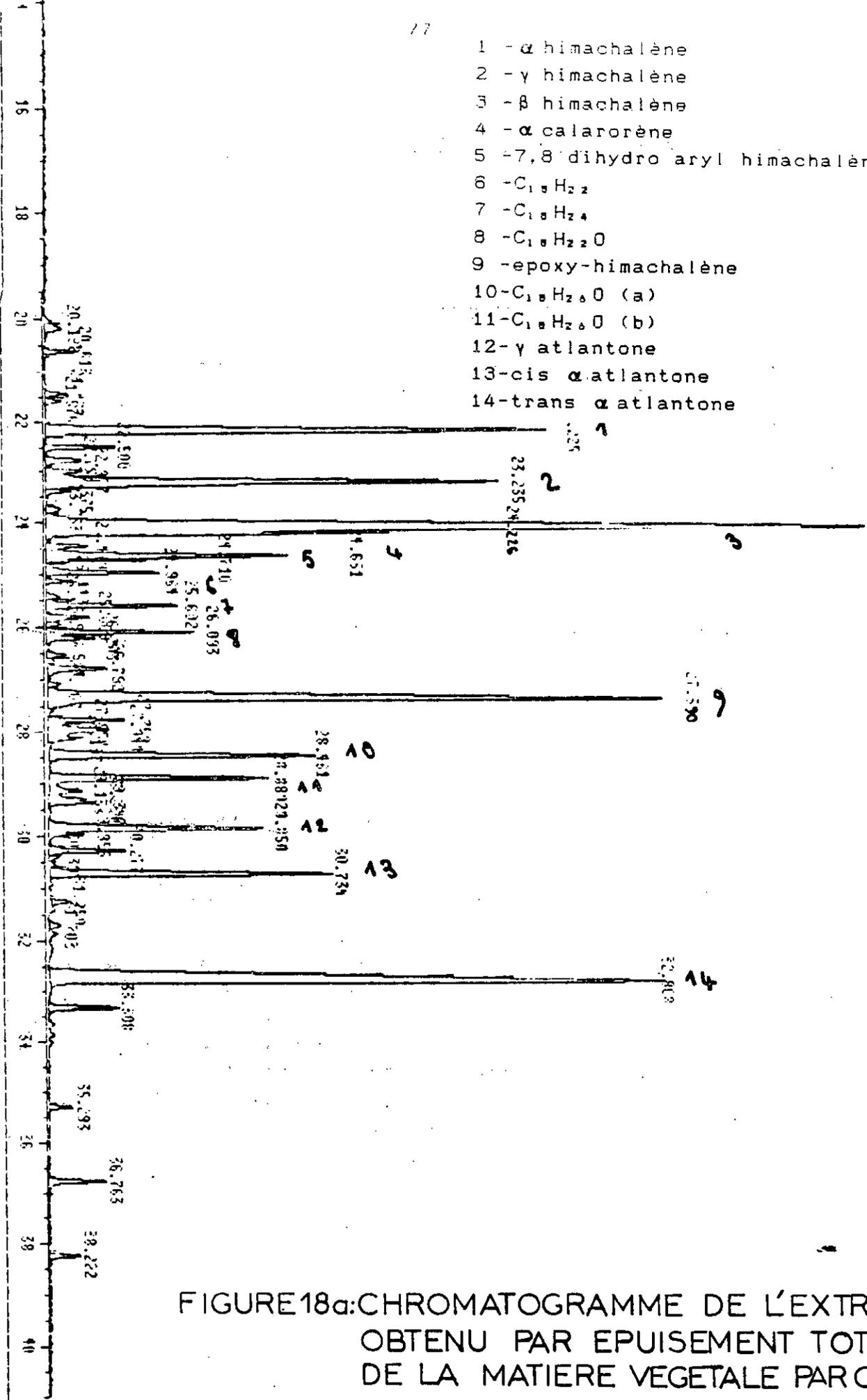


FIGURE 18a: CHROMATOGRAMME DE L'EXTRAIT OBTENU PAR EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE PAR CGS

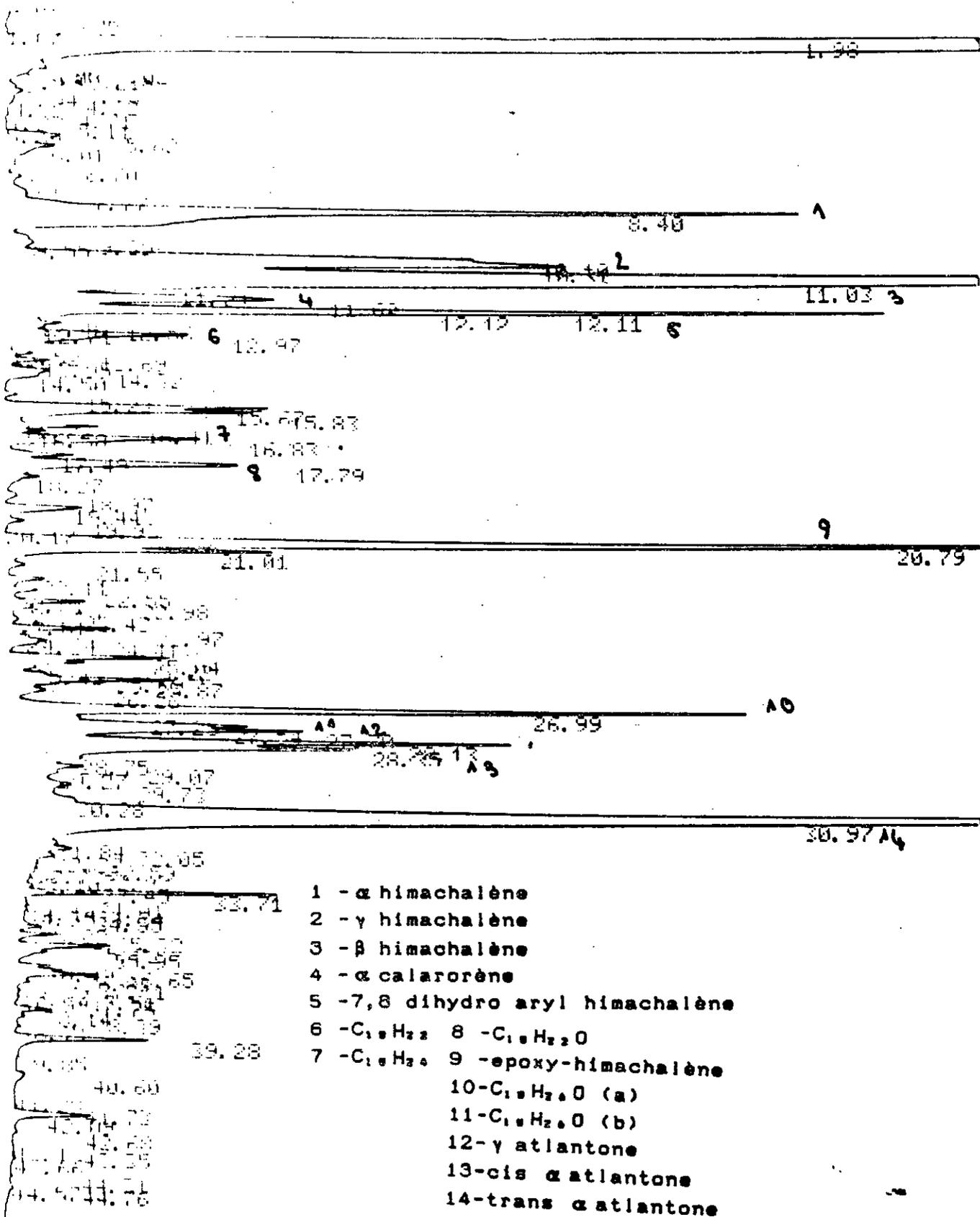


FIGURE 18b: CHROMATOGRAMME DE L'EXTRAIT OBTENU PAR EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE SUR PEG.20.M

- 1 - α himachalène
- 2 - γ himachalène
- 3 - β himachalène
- 4 - α calarorène
- 5 - 7,8 dihydro aryl himachalène
- 6 - $C_{15}H_{22}$
- 7 - $C_{15}H_{24}$
- 8 - $C_{15}H_{22}O$
- 9 - epoxy-himachalène
- 10 - $C_{15}H_{22}O$ (a)
- 11 - $C_{15}H_{22}O$ (b)
- 12 - γ atlantone
- 13 - cis α atlantone
- 14 - trans α atlantone

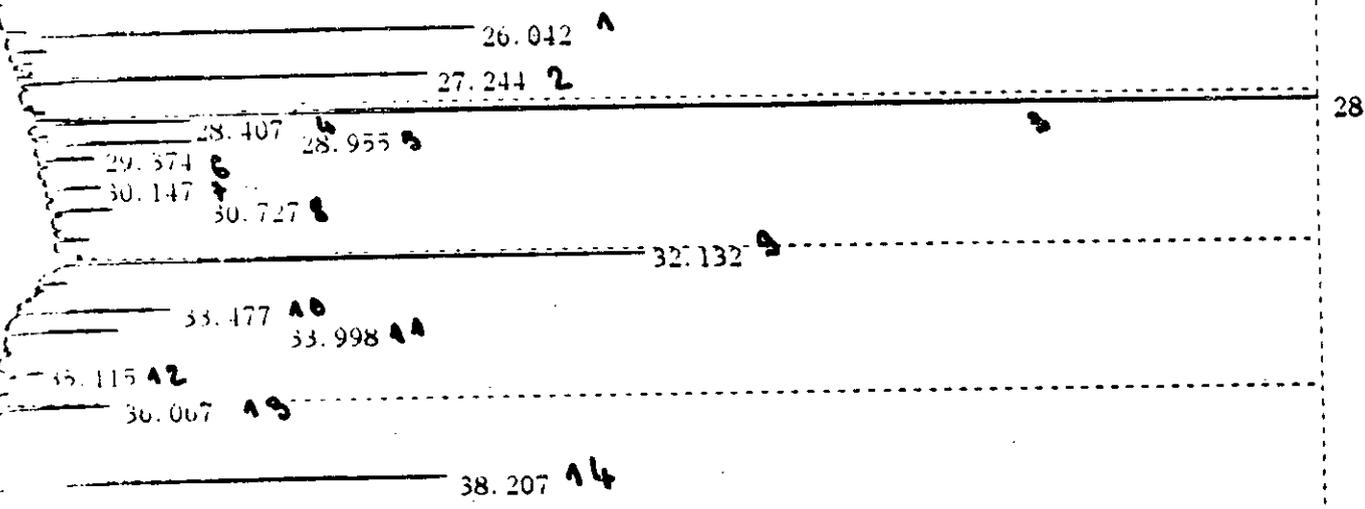


FIGURE 18c: CHROMATOGRAMME DE L'EXTRAIT OBTENU PAR EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE SUR RSL 150

IV.4.4 ETUDE STATISTIQUE DE LA REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS CHROMATOGRAPHIQUES

L'étude analytique a été menée dans le but de rendre compte de l'influence des paramètres opératoires d'extraction sur la composition des extraits; pour cela une étude statistique de la reproductibilité des analyses chromatographiques a été réalisée, afin d'estimer l'erreur due à ces analyses[70].

Nous avons examiné la dispersion statistique des résultats de huit injections du même échantillon. Les résultats ainsi obtenus, nous ont permis d'estimer l'erreur due à l'analyse, par le calcul de la moyenne $x_{.j}$, de l'écart type σ et le coefficient de variation C.V; ces paramètres sont définis par les relations suivantes:

$$x_{m_j} = \frac{\sum_{i=1}^8 x_{ij}}{8} \quad < 39 >$$

$$\sigma_j = \left[\frac{\sum_{i=1}^8 (x_{m_j} - x_{ij})^2}{8} \right]^{1/2} \quad < 40 >$$

$$(C.V)_j = \frac{\sigma_j}{x_{m_j}} \times 100 \quad < 41 >$$

$x_{.j}$: moyenne arithmétique des proportions relatives du j^{ème} constituant au cours des huit analyses

x_{ij} : proportion relative du constituant j, donnée par la i^{ème} analyse

σ_j : écart type relatif au constituant j

$(C.V)_j$: coefficient de variation du constituant j

IV.4.4.1 RESULTATS

L'injection d'un volume précis d'échantillon, huit fois durant la même journée et dans des conditions expérimentales strictes décrites au paragraphe IV.4.2.1.1, a donné les résultats suivants:

TABLEAU XVII : Estimation de l'erreur en analyse chromatographique quantitative (PEG 20M)

CONSTITUANTS	TENEURS RELATIVES (%)								PARAMETRES STAT		
	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{x}_n	σ	CV (%)
α himachalène	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.05	13.4
γ himachalène	0.1	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.04	14.8
β himachhalène	0.5	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.07	11.7
dihydro aryl himachalène	4.7	4.6	4.9	4.0	4.8	4.5	4.2	4.5	4.5	0.28	6.2
$C_{15}H_{22}$	3.0	3.4	3.1	3.5	3.6	3.1	3.2	3.3	3.3	0.20	6.0
$C_{15}H_{24}$	2.5	3.6	2.8	3.0	2.8	2.9	3.2	3.5	3.1	0.37	11.9
$C_{15}H_{22}O$	10.5	9.3	10.0	10.8	9.5	10.6	10.7	10.8	10.3	0.56	5.4
epoxy himachalène	19.6	17.6	18.3	18.2	19.4	19.5	18.9	18.7	18.5	1.01	5.5
$C_{15}H_{26}O$	8.9	7.7	8.3	8.7	8.0	8.2	8.1	8.3	8.3	0.36	4.3
$C_{15}H_{26}O$	5.5	6.7	5.9	6.0	5.6	6.8	6.7	5.6	6.1	0.51	8.4
γ atlantone	1.7	1.3	1.8	1.9	1.5	1.6	1.4	1.8	1.6	0.20	12.4
cis α atlantone	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.07	10.0
trs α atlantone	14.1	13.4	13.1	14.0	12.3	12.9	13.5	13.8	13.4	0.56	4.2
total	72.1	69.7	70.1	72.1	69.5	72.2	71.8	72.3	71.2	1.15	1.6

IV.4.4.2 CONCLUSION

L'étude statistique montre que les analyses chromatographiques sont plus ou moins reproductibles et permettent une évaluation quantitative dans le cas où l'erreur d'analyse est inférieure aux variations imputables aux conditions d'extraction. Nous remarquons que le coefficient de variation est

très élevé lorsqu'il s'agit de composés dont la teneur est faible (inférieure à 1%) et dans le cas des pics voisins qui ne sont pas bien séparés.

IV.5 INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES D'EXTRACTION SUR LA
COMPOSITION DES EXTRAITS

La comparaison de la dispersion des teneurs relatives de certains constituants, dans les extraits obtenus lors de l'étude de l'influence d'un paramètre donné, avec la dispersion due à l'analyse, permet de juger si la variation de la composition avec un tel paramètre est significative ou pas. Dans les tableaux suivants (CV)_A désigne le coefficient de variation dû à l'analyse et (CV)_E désigne le coefficient de variation des résultats d'une série d'expériences.

IV.5.1 LA DUREE D'EXTRACTION

Les extraits obtenus pour différentes durées de traitement du bois, ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

Les résultats obtenus montrent que la composition n'est pas tellement influencée par la durée d'extraction, ce qui est bien visible sur la figure 19.

TABLEAU XVIII : Variation de la composition des extraits avec la durée d'extraction (PEG.20.M)

CONSTITUANTS		Durée d'extraction (heures)						CV(%)	
		0.5	1	1.5	2	3	4	CV _A	CV _E
T E N E U R S	α himachalène	13.0	8.8	8.3	13.4	12.4	11.3	13.8	17.7
	γ himachalène	7.7	5.3	5.5	7.8	5.4	5.6	14.8	17.5
	β himachalène	31.3	22.0	21.6	29.1	27.3	29.9	11.7	14.1
	α calarorène	0.8	1.1	1.1	1.6	1.0	1.2	---	14.7
	dihydro aryl himachalène	1.7	1.7	1.5	2.1	2.5	1.6	6.2	18.6
	epoxy himachalène	6.8	8.1	8.6	7.4	6.7	7.5	5.8	8.9
	γ atlantone	2.4	1.5	1.2	0.9	1.0	1.0	12.4	38.6
	cis α atlantone	2.3	2.4	2.7	1.6	1.8	1.9	10.0	17.9
	trs α atlantone	9.5	14.0	15.6	7.5	8.7	12.4	4.2	25.9

TENEURS RELATIVES(%)

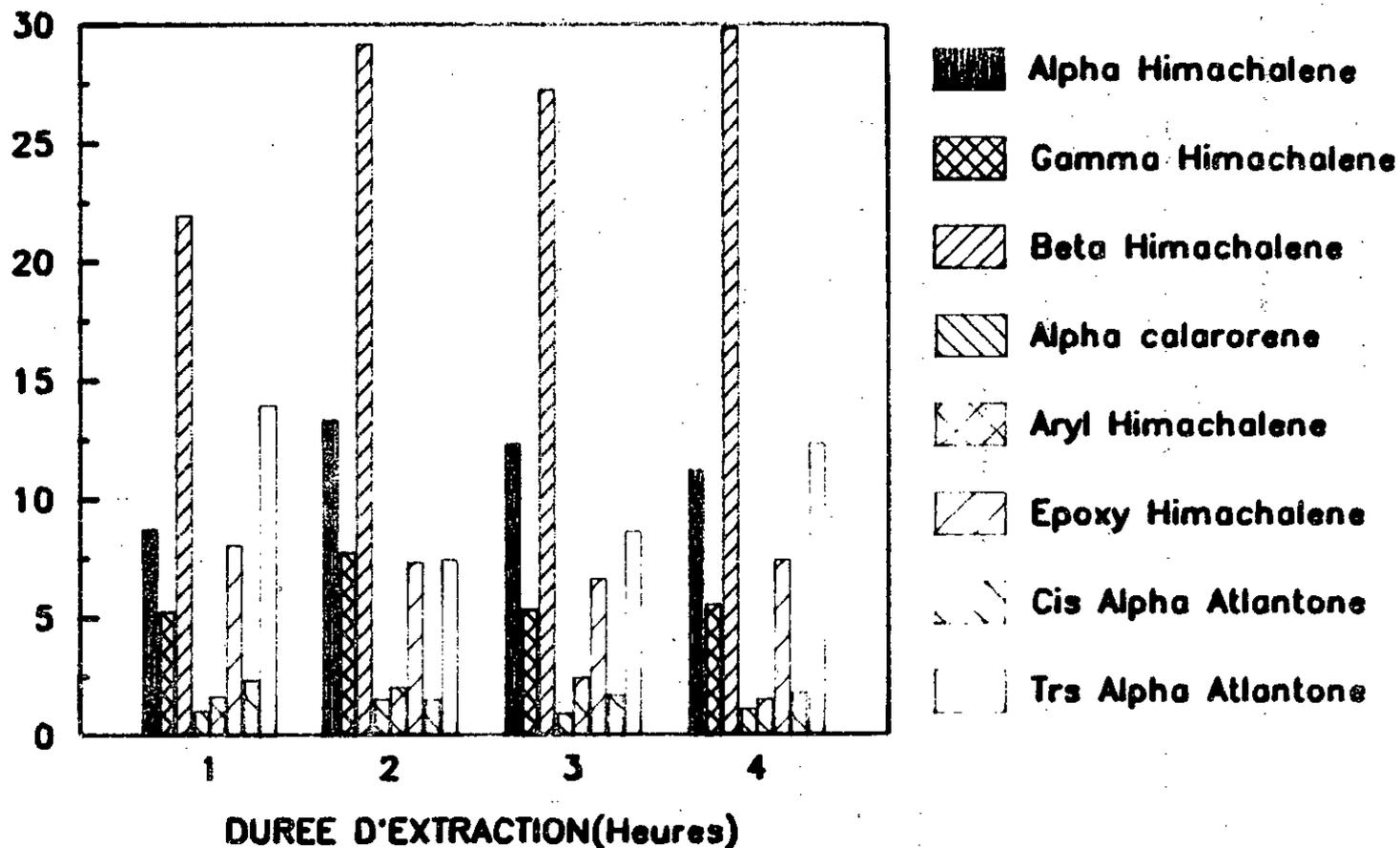


FIGURE 19 : VARIATION DE LA COMPOSITION DES EXTRAITS AVEC LA DUREE D'EXTRACTION EN DISCONTINU

IV.5.2 LA REPARTITION

Le tableau suivant donne l'influence de la répartition de la matière végétale dans l'extracteur.

TABLEAU XIX : Influence de la répartition sur la composition des extraits		
CONSTITUANTS	1 PLATEAU	3 PLATEAUX
α himachalène	12.4	11.7
γ himachalène	5.4	7.0
β himachalène	27.3	26.6
α calarorène	1.0	1.0
dihydro aryl himachalène	2.5	2.9
époxy-himachalène	6.7	8.0
γ atlantone	1.0	1.1
cis α atlantone	1.8	1.9
trans α atlantone	8.7	8.6

Ces résultats montrent que la répartition n'a pratiquement aucune influence sur la composition.

IV.5.3 L'HYDROMODULE

Les extractions menées à différentes valeurs d'hydromodule ont montré que ce dernier n'a pas une influence significative sur le rendement global en extrait, mais il reste à savoir si la variation de ce paramètre affecte ou pas la composition des extraits. Pour répondre à cette question, nous avons analysé les extraits obtenus pour différents hydromodules en CPG sur une phase stationnaire polaire PEG.20.M. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau suivant.

TABLEAU XX : Influence de l'hydromodule sur la composition des extraits

CONSTITUANTS	HYDROMODULE				CV (%)	
	1:20	1:25.7	1:30	1:60	CV _A	CV _E
α himachalène	12.4	10.5	8.5	8.8	13.8	15.5
γ himachalène	5.4	6.4	3.8	3.3	14.8	26.2
β himachalène	27.3	27.4	26.3	22.0	11.7	8.6
α calarorène	1.0	1.4	1.3	1.1	---	13.2
dihydro aryl himachalène	2.5	2.5	1.8	1.7	6.2	17.6
epoxy himchalène	6.7	7.2	8.1	8.1	5.8	8.0
γ atlantone	1.0	1.1	1.4	1.5	12.4	16.5
cis α atlantone	1.8	2.3	4.2	2.4	10.0	34.0
trans α atlantone	8.7	9.2	17.9	14.0	4.2	30.2

Ces résultats montrent que l'augmentation de l'hydromodule (volume de solvant rapporté à un kilogramme de matière végétale) donne des extraits relativement riches en composés oxygénés.

IV.5.4 LA GRANULOMETRIE

Les extraits obtenus pour les différentes granulométries des particules de bois ont été à leur tour analysés en CPG sur une phase polaire PEG.20.M. Le tableau suivant et la figure 20 donnent les résultats obtenus au cours de ces analyses.

TABLEAU XXI : Variation de la composition avec la granulométrie

CONSTITUANTS	CLASSES GRANULOMETRIQUES					CV(%)	
	2	3	4	5	6	CV _A	CV _E
α himachalène	4.5	4.8	11.2	4.4	8.6	13.8	40.9
γ himachalène	3.7	3.1	9.9	6.3	8.6	14.8	42.0
β himachalène	7.9	13.0	23.4	14.1	26.7	11.7	40.9
α calarorène	1.3	2.2	4.2	2.6	2.6	---	36.4
dihydro aryl himachalène	10.2	4.1	4.5	4.5	6.4	6.2	38.3
époxy himachalène	13.3	13.1	10.7	15.6	22.4	5.8	26.6
γ atlantone	0.9	0.5	0.5	0.2	1.0	12.4	47.2
cis α atlantone	4.1	4.2	1.9	6.3	5.8	10.0	40.4
trs α atlantone	14.6	16.1	12.9	10.6	22.8	4.2	26.8

Etant donné la grande dispersion des résultats, nous pouvons conclure que la granulométrie des particules de bois a une grande influence sur la composition des extraits. En effet nous remarquons que les particules de faibles dimensions donnent des extraits relativement riches en composés oxygénés, par contre les particules de dimensions moyennes (classe 4) donnent des extraits où les himachalènes sont prépondérants; alors que les particules de grandes dimensions donnent des extraits où la teneur en himachalènes est comparable à celles des composés oxygénés.

IV.5.5 LA REPETITION DES EXTRACTIONS

L'étude de l'effet des extractions successives sur la même charge de matière végétale a montré que le fait de procéder en une, trois ou six étapes n'a pour but qu'une légère amélioration du rendement global en extrait. Le tableau suivant donne les compositions des extraits issus des différentes extractions successives, déterminées à partir des analyses en CPG utilisant une phase stationnaire polaire PEG.20.M.

TENEURS RELATIVES(%)

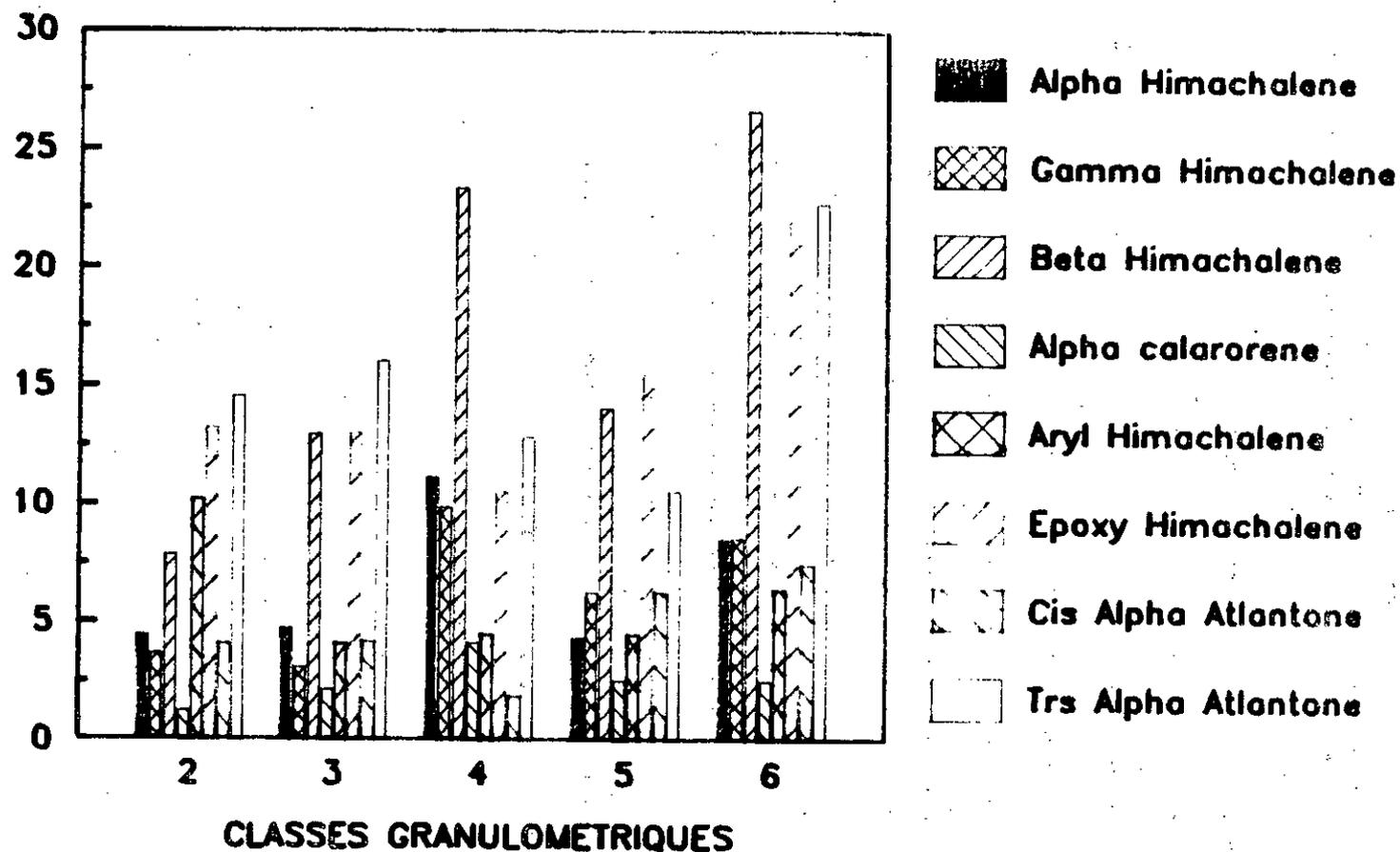


FIGURE 20 : VARIATION DE LA COMPOSITION DES EXTRAITS AVEC LA GRANULOMETRIE DES PARTICULES DE BOIS

TABLEAU XXII : Compositions des essences obtenues par extractions successives effectuées sur la même charge de matière végétale

CONSTITUANTS	Extractions d'1 heure			Extractions d'1/2 heure		
	1	2	3	1	2	3
α himachalène	8.8	8.8	4.2	13.0	13.9	4.2
γ himachalène	5.3	7.8	1.1	7.7	10.0	2.9
β himachalène	22.0	13.1	1.7	31.3	29.7	4.3
α calarorène	1.1	2.0	0.9	0.8	1.2	0.9
dihydroaryl himachalène	1.7	2.1	3.7	1.7	2.2	3.6
époxy himachalène	8.1	10.9	22.4	6.8	7.3	15.3
γ atlantone	1.5	0.6	1.0	2.4	0.7	0.7
cis α atlantone	2.4	2.4	3.6	2.3	2.1	3.3
trs α atlantone	14.0	11.3	13.2	9.5	6.2	10.4

Ces résultats montrent que la première opération de chaque série donne des extraits riches en himachalènes par contre la répétition des extractions a pour effet d'augmenter la teneur relative des composés oxygénés (en particulier l'époxy-himachalène). Notons que les extraits obtenus au delà de la troisième opération ne donnent pas de réponse en CPG, ce qui laisse supposer que ces extraits contiennent essentiellement des composés non volatilisables. D'autre part, ces résultats et les valeurs des rendements globaux montrent que la quantité d'extrait et sa qualité sont régits par le nombre d'extraction plutôt que par la durée de chacune d'elles, et par conséquent il est préférable d'effectuer des extractions successives d'une demi-heure.

IV.5.6 EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE

L'étude de l'extraction par circulation continue du solvant a montré que ce procédé offre un rendement nettement supérieur à celui obtenu en procédant dans un dispositif discontinu, à présent il est intéressant de comparer les compositions des extraits obtenus moyennant les deux procédés. L'épuisement total de la matière végétale donne un extrait de composition suivante.

TABLEAU XXIII : Composition de l'extrait obtenu pour l'épuisement total de la matière végétale

CONSTITUANTS	TENEURS RELATIVES	
	PEG.20M	RSL.150
α himachalène	7.4	10.6
γ himachalène	6.1	10.2
β himachalène	20.8	29.2
α himachalène	2.2	3.4
dihydro aryl himachalène	3.1	4.5
époxy himachalène	6.7	13.4
γ atlantone	1.5	1.4
cis α atlantone	2.3	3.0
trans α atlantone	17.9	13.3

Ces résultats montrent que cet extrait a une composition comparable à celle des extraits obtenus dans un dispositif discontinu, ce qui permet de conclure sur la performance de ce procédé et la nécessité de le développer.

IV.5.7 LES EXPERIENCES PLANIFIEES

Le tableau XXIV et la figure 21 représentent les teneurs relatives en certains constituants, dans les extraits obtenus par planification factorielle des expériences.

TABLEAU XXIV : Composition des extraits issus de la planification des expériences (PEG.20.M)

CONSTITUANTS		NUMERO D'ORDRE								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
T	α himachalène	0.3	1.1	0.6	0.8	0.8	0.6	0.4	0.4	0.5
E	γ himachalène	0.2	0.7	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.6
N	β himachalène	0.6	---	---	---	1.5	1.1	0.9	---	1.5
E	dihydro aryl himachalène	4.7	7.5	4.3	8.2	4.9	3.4	3.4	6.2	5.7
U	epoxy himachalène	19.6	9.5	20.7	19.1	15.7	17.5	21.7	15.1	18.9
R	γ atlantone	1.7	0.7	0.5	0.7	1.4	1.5	1.5	0.9	1.3
S	cis α atlantone	0.7	0.3	0.5	0.7	0.7	0.5	0.4	0.3	0.6
%	trs α atlantone	14.1	3.0	6.8	5.1	7.6	9.4	11.4	4.2	5.4

Les résultats précédents montrent que la composition est légèrement affectée, par la variation des paramètres opératoires, dans le domaine expérimental considéré.

IV.5.8 LE STOCKAGE DE LA MATIERE VEGETALE COUPEE

Sans avoir à étudier ce paramètre, l'analyse chromatographique a montré que son influence sur la composition des extraits est considérable. En effet, deux extractions, faites exactement dans les mêmes conditions opératoires, l'une utilisant du bois fraîchement coupé, l'autre effectué sur une masse de bois identique mais stockée huit mois environs à l'abri du soleil, ont donné des compositions nettement différentes. Les résultats de l'analyse par CPG sur phase polaire PEG.20.M, sont donnés sur le tableau XXV.

TENEURS RELATIVES(%)

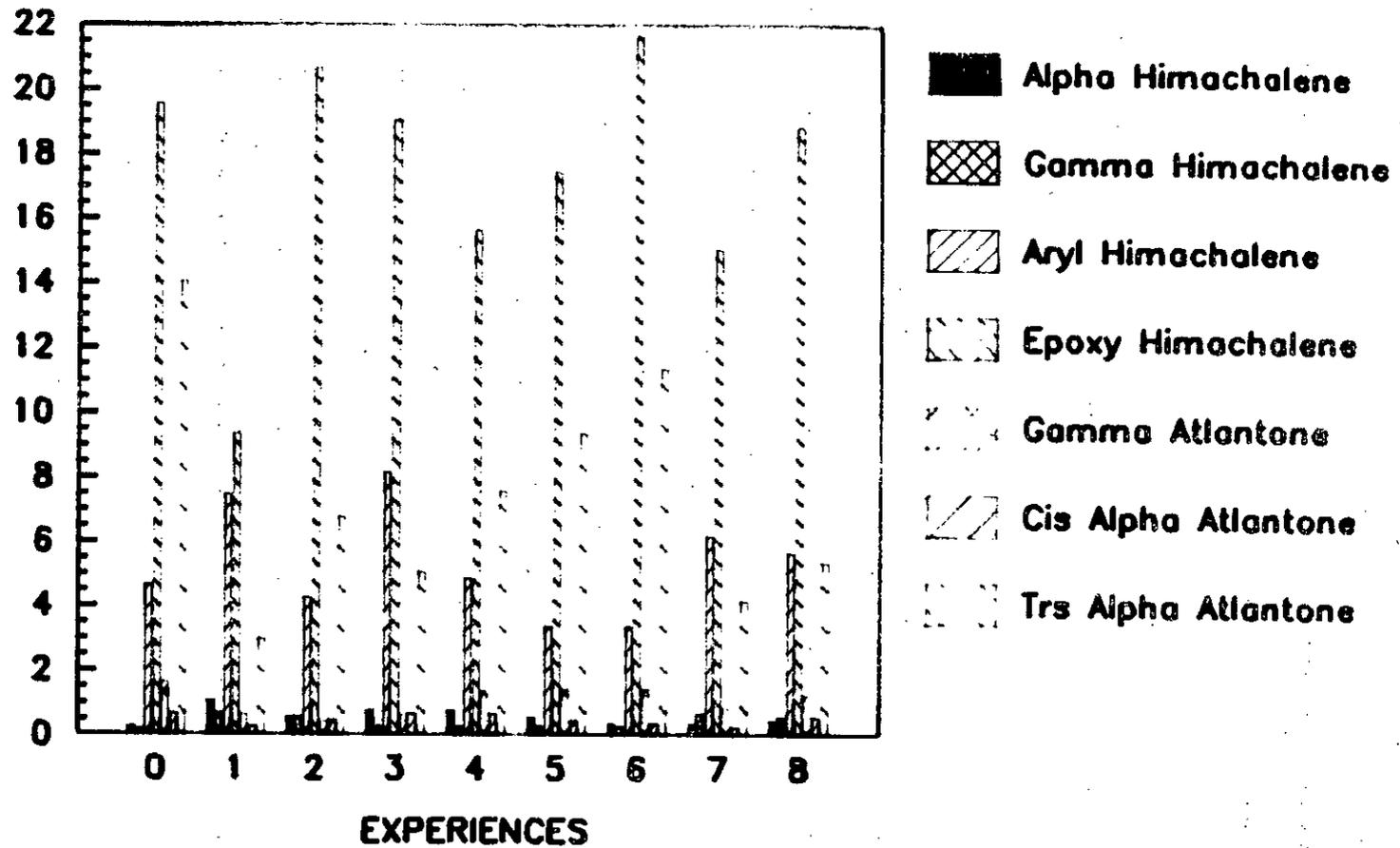


FIGURE 21 : COMPOSITION DES EXTRAITS ISSUS DE LA PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES

TABLEAU XXV : Effet du stockage de la matière végétale coupée sur la composition des extraits

COMPOSES	TENEURS (%)	
	Bois fraîchement coupé $R_s = 2.82 \%$	Bois stocké $R_s = 2.83 \%$
α himachalène	12.4	0.8
γ himachalène	5.4	0.3
β himachalène	27.3	---
α calarorène	1.0	---
dihydro aryl himachalène	2.5	8.2
$C_{15}H_{22}$	2.1	4.8
$C_{15}H_{24}$	1.2	3.5
$C_{15}H_{22}O$	1.0	10.7
epoxy himachalène	6.7	19.1
$C_{15}H_{26}O$ (a)	5.1	3.3
$C_{15}H_{26}O$ (b)	2.0	2.2
γ atlantone	1.0	0.7
cis α atlantone	1.8	0.7
trans α atlantone	8.7	5.1
TOTAL	78.2	59.4

Ces résultats montrent que le stockage de la matière végétale coupée n'a pratiquement pas d'influence sur le rendement global en extrait, mais favorise la production d'essence riche en epoxy-himachalène, alors que du bois fraîchement coupé donne des extraits riches en himachalènes.

IV.5.9 CONCLUSION

les résultats des analyses chromatographiques confirment les constatations faites lors de l'étude spectroscopique infra-rouge. En effet les extraits ayant donné des spectres du type I, correspondent à ceux que nous n'avons pu analyser par CPG. Le type

Il correspond aux extraits relativement riches en composés oxygénés. Et dans le type III, nous trouvons les extraits riches en himachalènes. Par ailleurs, la dispersion des résultats chromatographiques est très en deça des différences imputables aux conditions opératoires d'extraction.

CONCLUSION

Afin de contribuer à une éventuelle valorisation de nos espèces forestières, nous avons mené l'étude de l'extraction de l'essence du bois de cèdre de l'Atlas blidéen par le n-hexane, et de sa composition.

L'étude des paramètres accessibles expérimentalement tels que durée d'extraction, hydromodule, nombre de plateaux utilisés dans le réacteur, granulométrie des particules de bois, ..., a permis l'optimisation des conditions opératoires de l'appareillage d'extraction semi-pilote utilisé. Cette première étude nous a conduit à l'élaboration d'un plan d'expériences permettant d'apprécier l'influence individuelle et conjuguée de certains paramètres sur le rendement global en extrait, et ce dans le but de prévoir l'impact de la variation des paramètres étudiés sur le rendement, dans le domaine considéré. Nous avons ainsi remarqué que le fait de répartir la matière végétale sur plusieurs plateaux améliore le rendement, la durée optimale d'extraction se situe entre deux et trois heures, et que le rendement n'est pas tellement affecté par la répétition des extractions ou par l'augmentation du volume de solvant en maintenant la masse de bois constante ce qui montre que la gamme d'hydromodules offerte par la densité apparente du bois est élevée.

Pour déterminer la quantité maximale d'essence pouvant être extraite de la matière végétale par un solvant donné, un dispositif utilisant la circulation et la régénération continues du solvant a été conçu et réalisé à l'échelle laboratoire. Ce montage a permis d'avoir des rendements trois à quatre fois plus élevés que ceux obtenus dans l'extracteur semi-pilote fonctionnant en discontinu, de tracer les courbes rendement en fonction de la durée d'extraction, et par conséquent les courbes traduisant la vitesse d'extraction, dans le but de définir un mécanisme des phénomènes mis en jeu.

Pour caractériser les essences ainsi obtenues, nous avons mené un certain nombre d'analyses.

- Une première étape a consisté en l'évaluation des propriétés physico-chimiques des extraits par la détermination des intervalles de variation de leur densité, leur indice d'acide, et leur indice de réfraction. Les valeurs observées montrent que la densité est supérieure à l'unité ce qui n'est pas le cas de l'huile essentielle extraite du même type de bois, nous remarquons aussi que les indices d'acide sont relativement élevés (I_a compris entre 10 et 20) dans les extraits obtenus dans le dispositif semi pilote en cuivre, par contre dans l'extrait obtenu par épuisement total de la matière végétale, dans un montage en verre, l'indice d'acide est

faible ($\mu = 2.4$). Cette comparaison permet de conclure que les valeurs anormalement élevées des indices d'acide sont plutôt dûes au métal dont est fait le réacteur qu'à la matière végétale elle-même.

- La seconde étape de notre étude analytique a consisté en la détermination du taux de composés entraînés à la vapeur d'eau dans les extraits. Les résultats obtenus montrent que ce dernier n'est pas tellement affecté par la variation des paramètres opératoires d'extraction.

- La troisième étape a eu pour objet d'analyser les extraits en spectroscopie infra-rouge qualitative, afin de prévoir d'éventuelles différences dans la composition des extraits.

- L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a été menée, afin d'évaluer la teneur des constituants majeurs présents dans les extraits. Par ailleurs l'identification de ces constituants (α et β Himachalène, époxy-himachalène, cis et trans atlantone, ...) a pu être menée sur les fractions issues d'une séparation sur gel de silice d'un extrait, par la technique couplant la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse.

Ainsi nous pouvons constater que nos extraits sont constitués essentiellement de dérivés sesquiterpéniques, que la variation de certains paramètres et principalement la répétition des extraction sur la même charge de matière végétale influe considérablement la composition, de sorte que les premières opérations donnent des extraits riches en himachalènes, alors que le fait de répéter les extractions donne des extraits plus riches en composés oxygénés, mais au delà de la troisième opération les extraits deviennent de plus en plus résineux et ne contiennent presque pas de composés volatilisables. Nous avons aussi constaté que l'extrait obtenu par épuisement total de la matière végétale a une composition comparable à ceux obtenus en discontinu. En effet la composition de cet extrait et le rendement relativement élevé donné par le procédé utilisant la circulation et la régénération continues du solvant, sont des éléments qui démontrent l'avantage certain offert par un tel procédé. La réalisation d'un appareillage pilote fonctionnant de la sorte et son optimisation pourraient faire l'objet de travaux futurs. De même que les études analytiques les plus fines permettront une meilleure connaissance de l'essence du bois de cèdre de l'Atlas blidéen et en particulier les composés non volatilisables, vu que notre identification s'est limitée aux composés entraînés à la vapeur d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- MORA.R
Therapeutic preparations containing cedar resin for relieving asthma. Japan Kokai 76, 133, 409 (Cl A 61 K 35/78). 19 Nov 1976. J Appl 564, 322, 02 Apr 1975. 6pp
- [2]- MORA.R
Composition for treating asthma. Brit 1, 527, 656. (Cl A 61 K 35/78). 04 Oct 1978. Appl 76/12, 869. 31 Mar 1976.
- [3]- ANALYTICAL METHOD COMMITTEE
Analyst, 109, 1984, 1339
- [4]- GUENTHER.E
The essential oils, Vol 1, Ed Krieger 3rd Ed, 1982
- [5]- SHIBAMOTO.T
Chromat Sci, 105, 1981, 455
- [6]- BOUDY.P
Economie forestière nord africaine, monographie et traitement des essences forestières, Ed La rose, T II, 1950, 878
- [7]- TOTH.J
Le cèdre, Forêt privée, n°131, 1980
- [8]- AZZOUNI.A
Etude de la croissance du cedrus atlantica Manetti. Memoire de fin d'études. INA Alger 1980
- [9]- NEDJAH.A
La croissance et la productivité du cèdre de l'Atlas à Chréa, Annales de la recherche forestière en Algérie. Sem INRF. Vol II n°2. 1987, 27
- [10]-GUEORGUIEV.E
Technologie des produits aromatiques. Plodiv 1980, 7
- [11]-BOUMGHAR.M.Y
Techniques d'extraction appliquées aux espèces forestières, le cèdre de Djurdjura. Contribution à l'étude analytique des huiles essentielles extraites. Thèse de Magister, ENP Alger, Mars 1989.
- [12]-GRIMAL
Comptes rendus de l'académie des sciences, Paris 1902
- [13]-PFEAU.A
Helv Chim Acta, 1932, 15
- [14]-PFEAU.A & PLATTNER.P
Helv Chim Acta, 1934, 17
- [15]-BREDEBERG.J.B & ERDTMANN.H
Acta Chem Scand, 1961, 15
- [16]-KRISHNA RAO.G.S
Sukh Dev & P.C. Guha, J Indian Chem Soc, 1952, 29
- [17]-JOSEPH.T.C
Sukh Dev, Tetrahedron 1968, 24
- [18]-PLATTIER.M & TEISSERE.P
Recherches, 19, 1974, 153
- [19]-PLATTIER.M & TEISSERE.P
Recherches, 24, 1974, 167
- [20]-RUNEBERG
Acta Chem Scand, 14, 1960, 1288-1924
- [21]-WENNINGER.A, YATES.R.L & DOLINSKY.M

- J.A.O.A.C, 50, 1967, 1304-1313
- [22]-WALKER.T
Essential Oil Record, 59, 1968, 347
- [23]-WENNINGER.A & YATES.R.L
J.A.O.A.C, 53, 1970, 949
- [24]-KITCHENS.G.C, DORSKY.J & KAISER.K
Givaudanian, 1, 1971, 3
- [25]-LAWRANCE.B.M
Perfumer & Flavorist, 5, 1980, 63
- [26]-WUITTIER.P
Raffinage & Génie Chimique, t1 Ed Technip 1972
- [27]-Norme A.F.N.O.R NFT 75-113
Détermination du pouvoir rotatoire, Juin 1982
- [28]-Norme A.F.N.O.R NFT 75-112
Huiles essentielles, Détermination de l'indice de réfraction,
Aout 1977
- [29]-Norme A.F.N.O.R NFT 75-101
Evaluation de la miscibilité à l'éthanol, Juin 1982
- [30]-GILDEMEISTER.E & HOFFMANN.F
Die ätherischen öle, 2^{***} Ed, tIII, 1919
- [31]-MASSY
Bull Soc Sci Natur. Maroc, Botan Appli, 16, 1924, n°1
- [32]-Anonyme
Bull Imp Inst
21, 1923, 501
- [33]-ROBERTS
J Chem Soc, 109, 1916, 791
- [34]-BER SCHIMMEL & Co
Avril 1915, 54
- [35]-RAO.K
Indian Forest Records, 9, 1922, 111
- [36]-BER SCHIMMEL & Co
Octobre 1930, 130
- [37]-MASSY
Chimie & Industrie, 8, 1922, 464
- [38]-BER SCHIMMEL & Co
Octobre 1911, 105
- [39]-MOYSE.H & PARIS.R.R
Matière végétale, Masson Paris 1976
- [40]-BLAKEWAY.J & SEN SALERNO.M
La mousse de chêne, une base de parfumerie, Pour la science,
Mai 1987
- [41]-A.F.N.O.R RECUEIL DES NORMES
Les huiles essentielles, AFNOR 2^{***} Ed Paris 1986
- [42]-NAVES.Y.R
Technologie des parfums naturels, Masson, Paris 1974
- [43]-BERNARD.T, PRINEAU.F, BRAVO.R & GASET.A
Informations Chimie 298 (10) 1988
- [44]-BOCCHIO.E
Parfums Cosmetiques Aromes, 61 (63) 1985

- [45]-PHARMACOPEE FRANCAISE t1
V 4,5,8. Maison Neuve, Paris 1985
- [46]-LIDDLE.P.A.P & SMEDT.P
Parfums Cosmétiques Arômes, 1981 (42) 37
- [47]-PEYRON.L
Labo Pharma Probl Tech, 1984, 32, (343) 471
- [48]-PEYRON.L
Parfums Cosmétiques Arômes, 1984, (55) 47
- [49]-PERUT.M
Informations Chimie, 1986, (272) 129
- [50]-PELLERIN.P
Parfums Cosmétiques Arômes, 1986 (71) 61
- [51]-ARTAUZOL.J & BERNARD.M
Parfums Cosmétiques Arômes, 1987 (75) 89
- [52]-MEYER & WARNOD
Perfum & Flav, 1984 (9) 93
- [53]-VIGNON.V
Papier de la IV^e conférence nationale, N.T.S.C.P.,
Pharmachim, Varna 1982 (196) 211
- [54]-LEMBERG.S
Perfum & Flav, 7, 1982
- [55]-GUERGIEV.E & KUTCHKOVA.D.G
Rivista Italiana E.P.P.O.S, Maggio 1978
- [56]-ANGELIDIS.O.M
Revue des oléagineux, n° 8,9 Aout Sep 1968
- [57]-TRAMBOUSE.P & WAUQUIER.J.P
Le developpement des procédés de raffinage et petrochimie, Ed
Technip Paris 1975
- [58]-DUGEA.P & GIRAULT.M
Analyse de la variance et plans d'experiences, Ed WILEY
Interscience 1972
- [59]-BOX.G.E.P HUNTER.W.P & HUNTER.J.S
Statistics for experimenters, Ed J.WILEY & Sons Inc 1978
- [60]-BESSIERE.J.M
E.N.S.C.Montpellier (travaux non publiés)
- [61]-ALLINGER.N.L, CAVA.M.P, JOHNSON.C.R, De JONGH.D.C, Le BEL.N.A
& STEVENS.C.L
Chimie organique t1, Mc Graw-Hill Paris 1975-1976, 173
- [62]-LORIENT.D, LHUGUENOT.J.C & VALLEY.A
Chromatographie, technique d'analyse et de controle dans les
industries agroalimentaires, Technique et documentation, 1981, 59
- [63]-TRANCHANT.J
Manuel pratique en CPG, Ed Masson Paris 1982 , 21-32
- [64]-DIMOV.N
Analyse organique, Ed Technika, Sofia 1980, 80
- [65]-ALLINGER.N.L, CAVA.M.P, JOHNSON.C.R, De JONGH.D.C, Le BEL.N.A,
STEVENS.C.L
Chimie organique t3, Mc Graw-Hill Paris 1975 1976, 867
- [66]-VERNIN.G, PETITJEAN.M
Capillary gas chromatography in essential oils analysis, Ch X,

Ed. Sandra Bicchi, Muthig Verlag, Heidelberg, 1987, 237

[67]-JENNING.W, SHIBAMATO.T

Qualitative Analysis of Flavour and Fragrance Volatiles by
Glass Capillary Gas Chromatography, Academic Press, New-York 1987

[68]-STENHAGEN.E, ABRAHAMSON.S, Mc LAFFERTY.F.W

Atlas of Mass Spectral Data, Wiley-Interscience, New-York 1974

[69]-CORNU.A & MASSOT.R

Compilation of Mass Spectral Data, Heyden, London, 1974

[70]-MALANKLA

Thèse unique Paris IX 1987, 67

ANNEXE 1

DETERMINATION DU TAUX D'HUMIDITE

DETERMINATION DU TAUX D'HUMIDITE DE LA MATIERE VEGETALE

Pour ce faire, il faut se munir de l'appareil de DEAN & STARK, le réactif utilisé est le xylène ou le toluène. Nous procédons de la manière suivante:

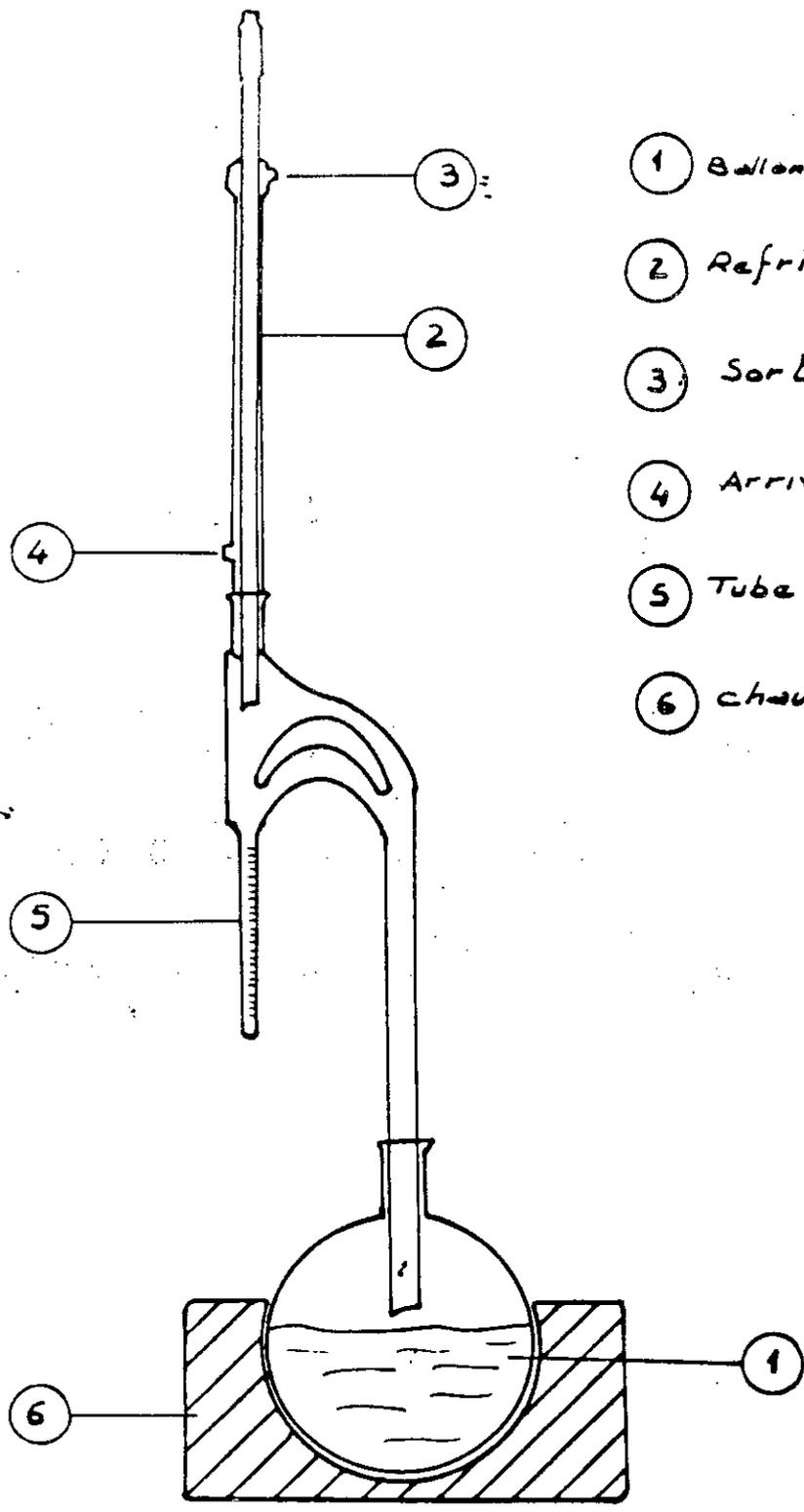
Dans un ballon de 500 millilitres, nous introduisons 20 à 30 grammes (± 0.01 gramme) de matière végétale. Nous versons ensuite 200millilitres de xylène dans le ballon, que nous surmontons d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué. Ensuite nous portons à reflux (2 à 3 gouttes par seconde) jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide, à la fin de l'opération, nous augmentons le chauffage dans le but de récupérer toutes les gouttes d'eau déposées sur les parois du réfrigérant; après refroidissement le volume d'eau est noté et le taux d'humidité est calculé par l'expression:

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

où H : represente le taux d'humidité (%)

V : represente le volume d'eau (millilitres)

G : represente la masse de matière végétale (grammes)



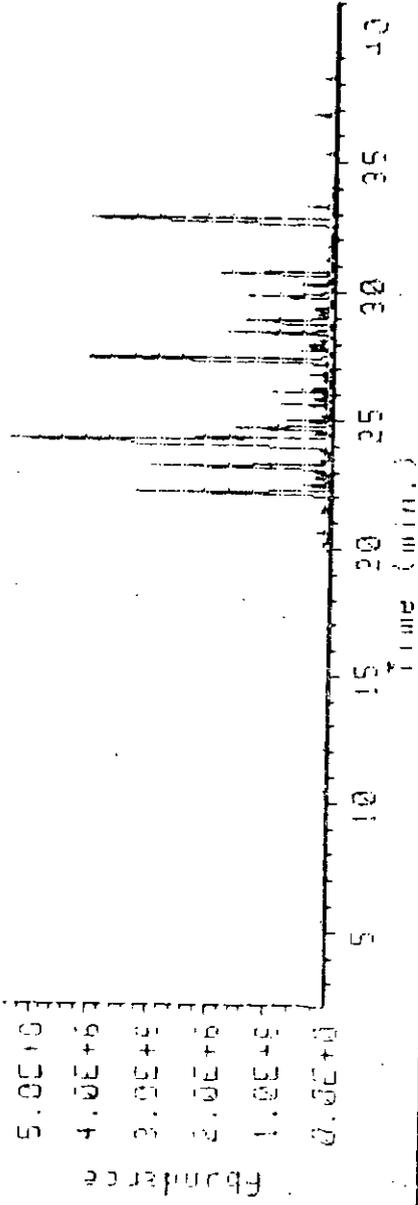
- ① Ballon de distillation
- ② Refrigérant
- ③ Sortie d'eau
- ④ Arrivée d'eau
- ⑤ Tube de recette gradué
- ⑥ chauffe ballon

APPAREIL DE DEAN ET STARCK

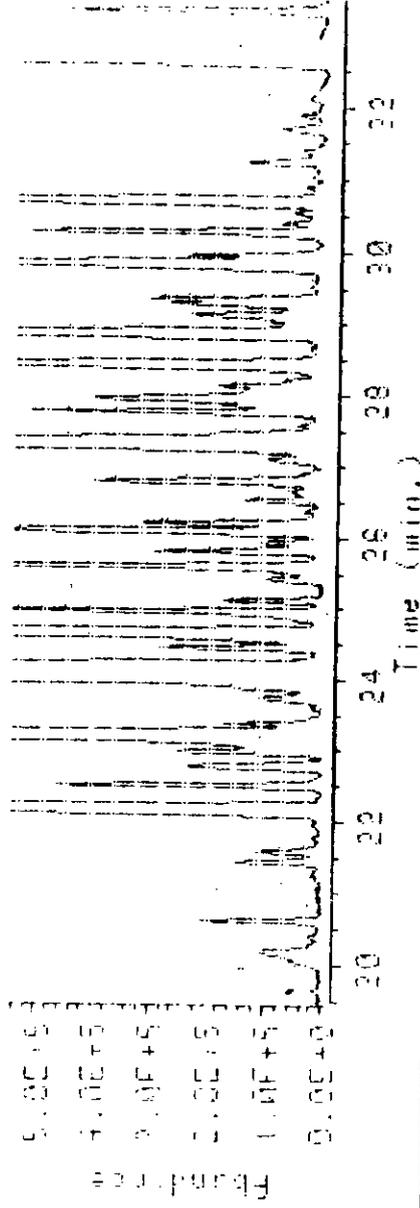
ANNEXE 2

**CHROMATOGRAMME ET SPECTRES DE MASSE DE
L'ECHANTILLON OBTENU POUR L'EPUISEMENT
L'EPUISEMENT TOTAL DE LA MATIERE VEGETALE**

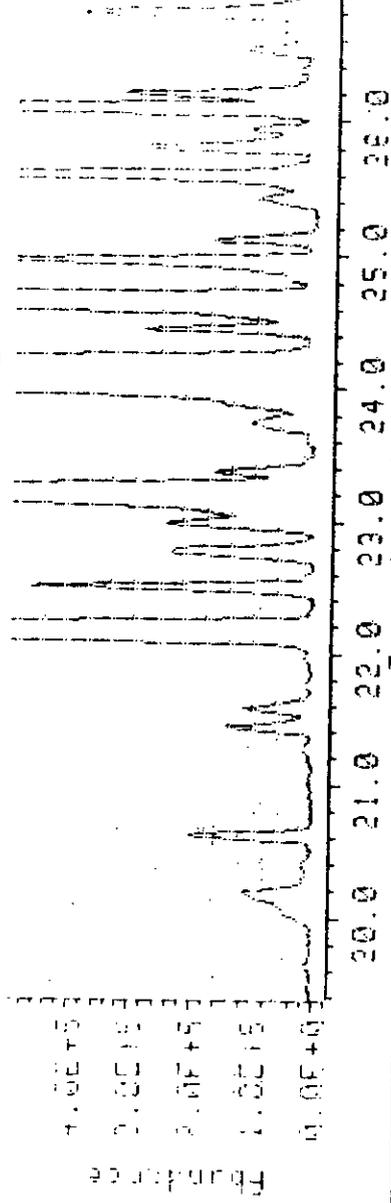
TIC of DATA:JMBI.D



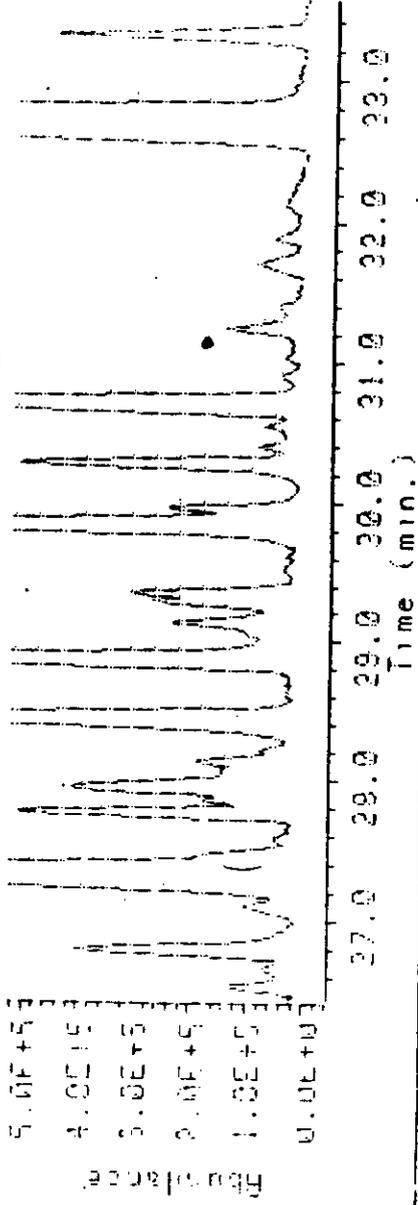
TIC of DATA:JMBI.D

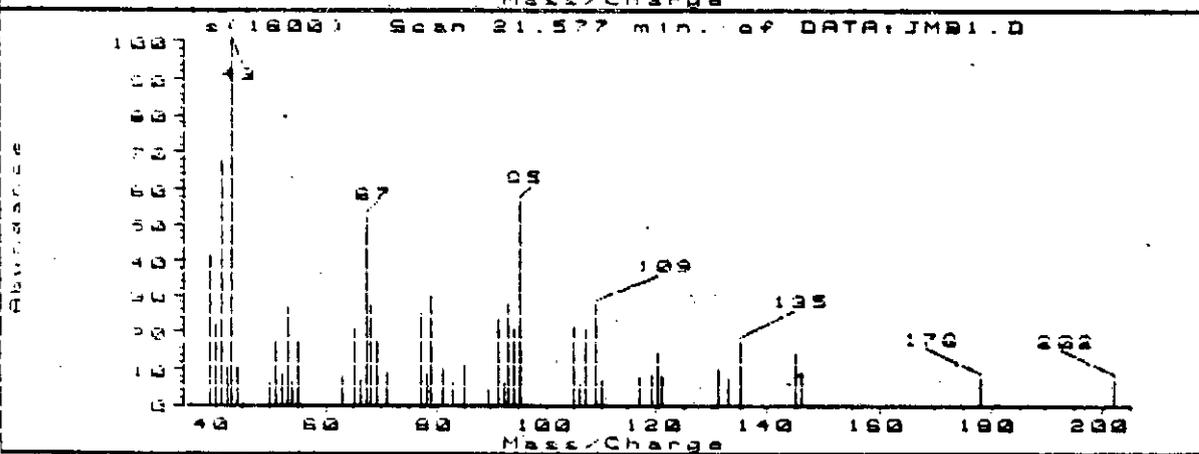
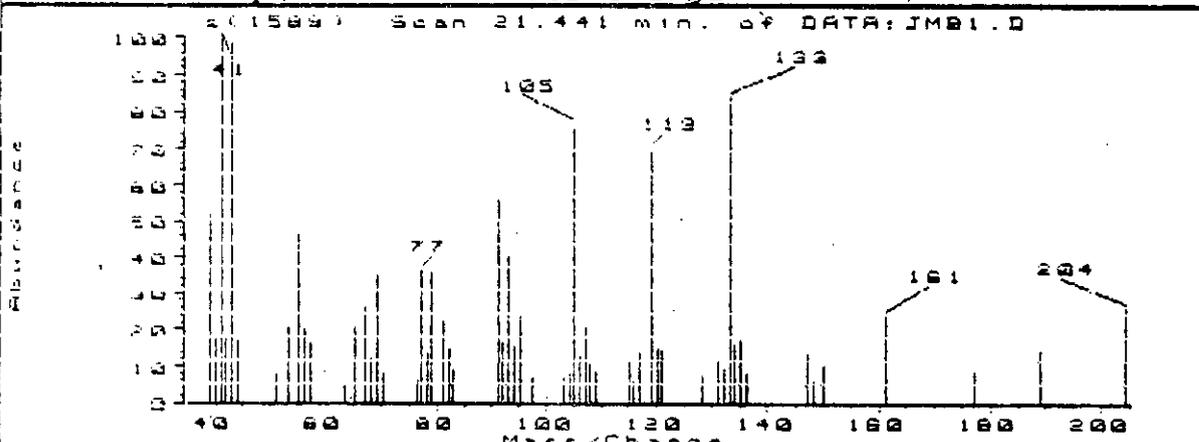
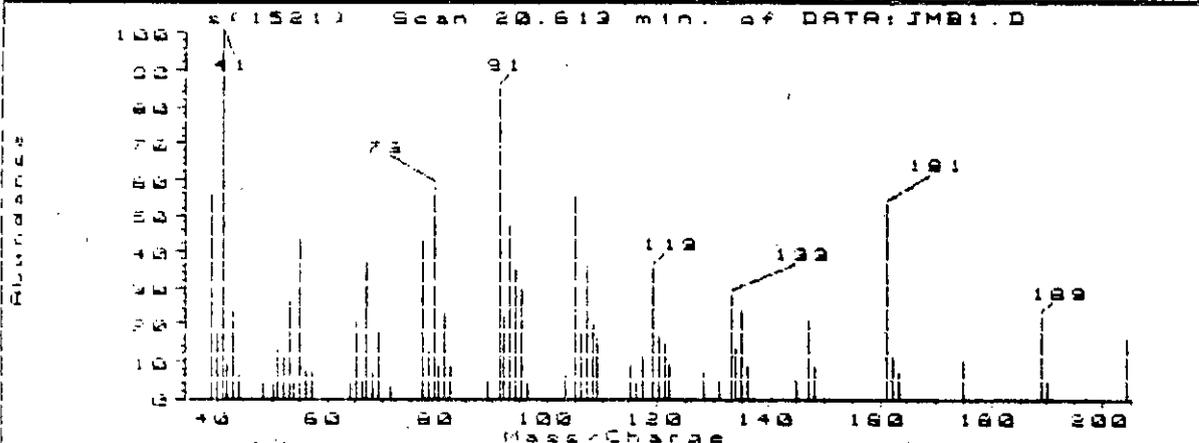
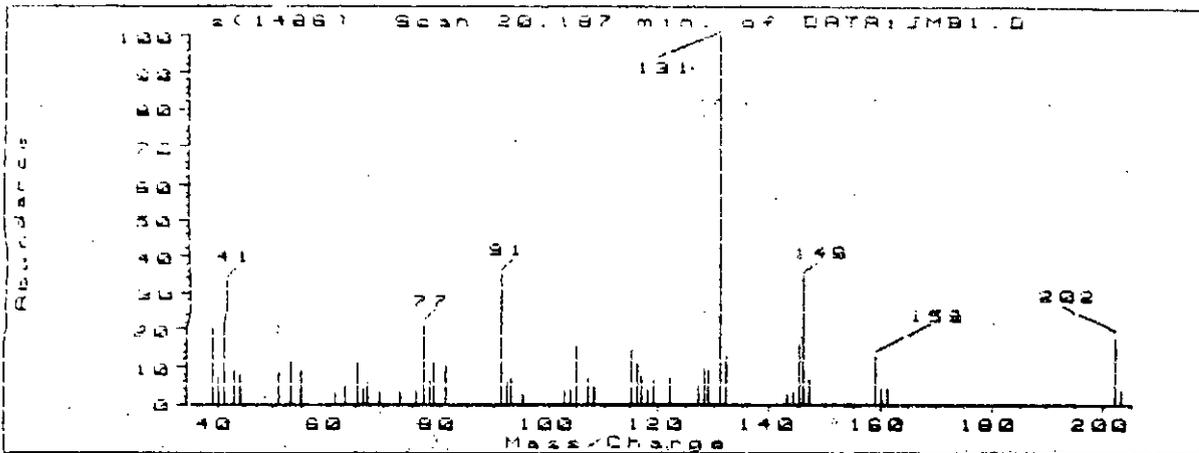


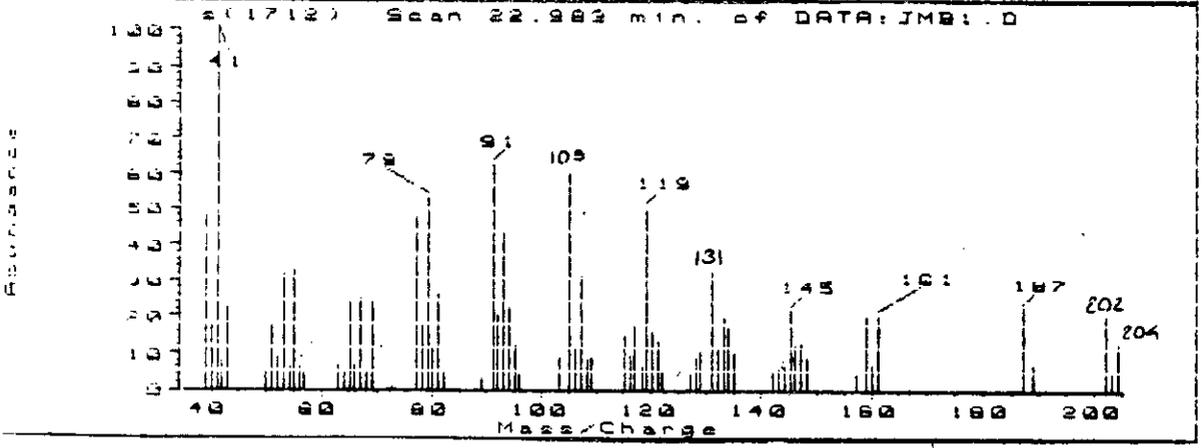
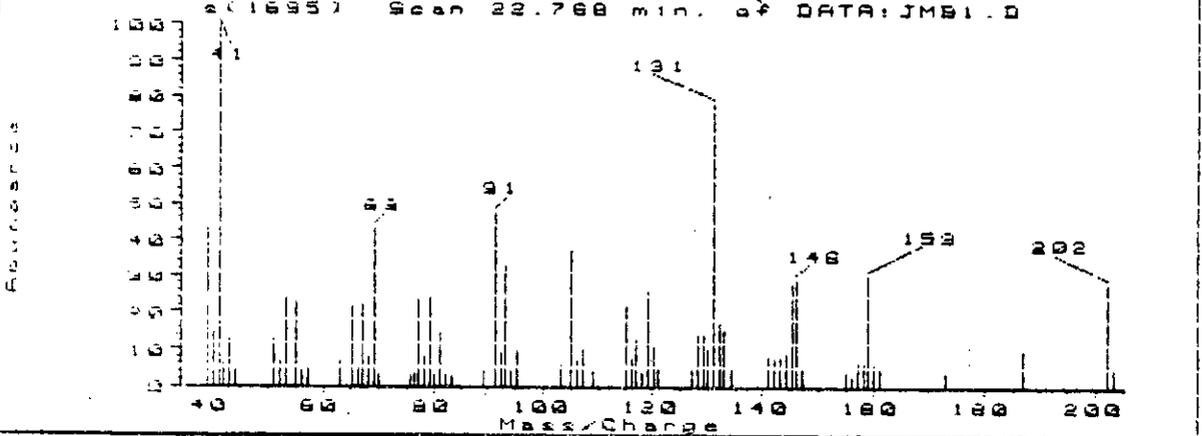
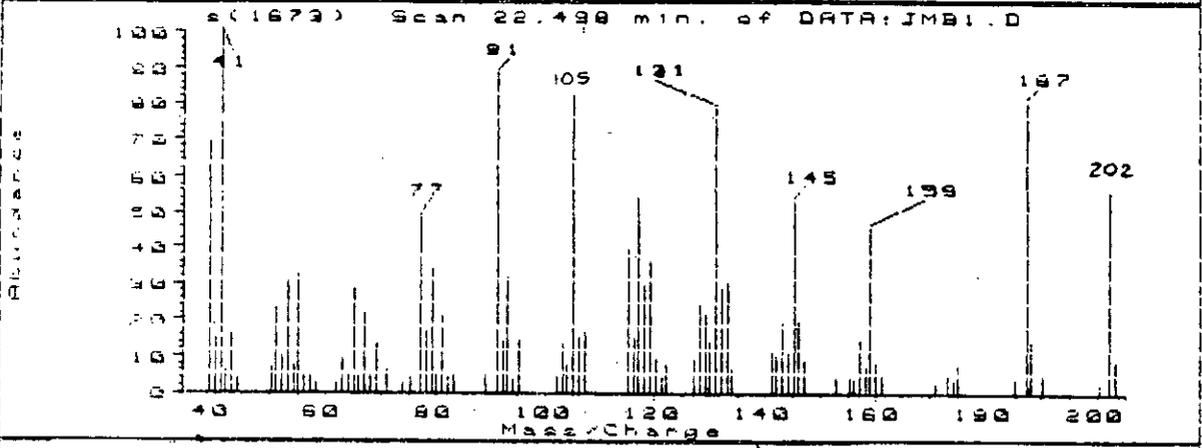
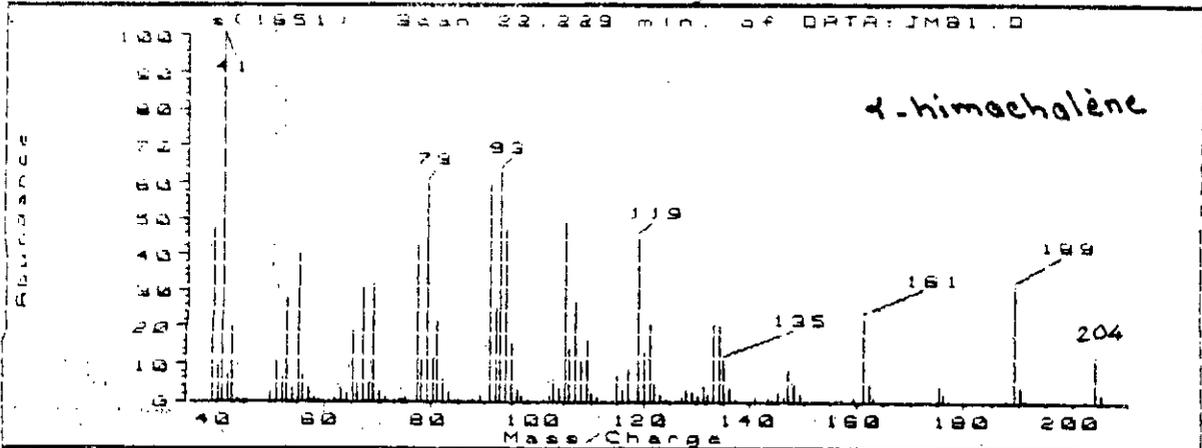
TIC of DATA:JMBI.D



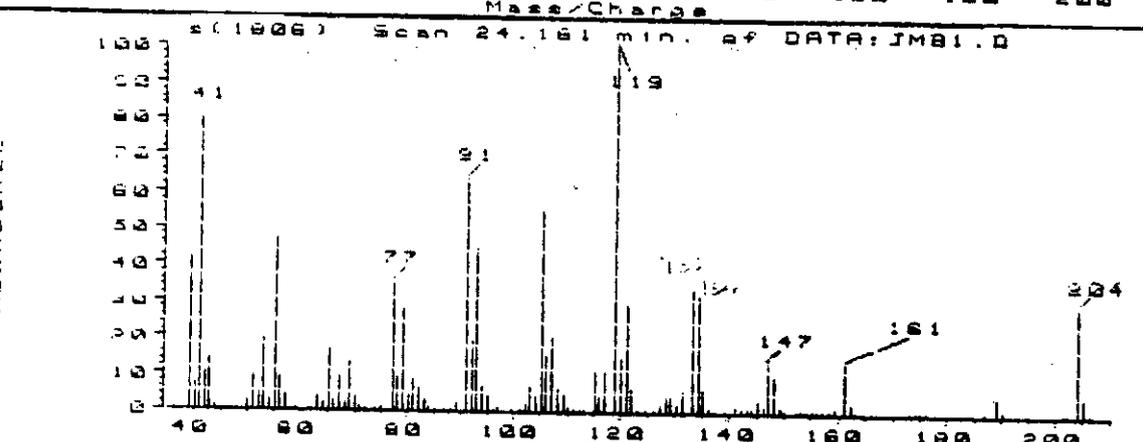
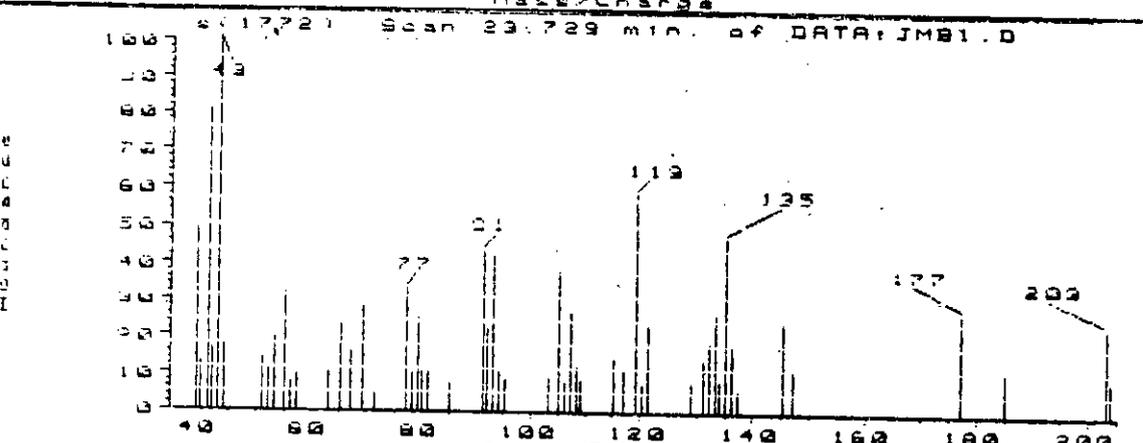
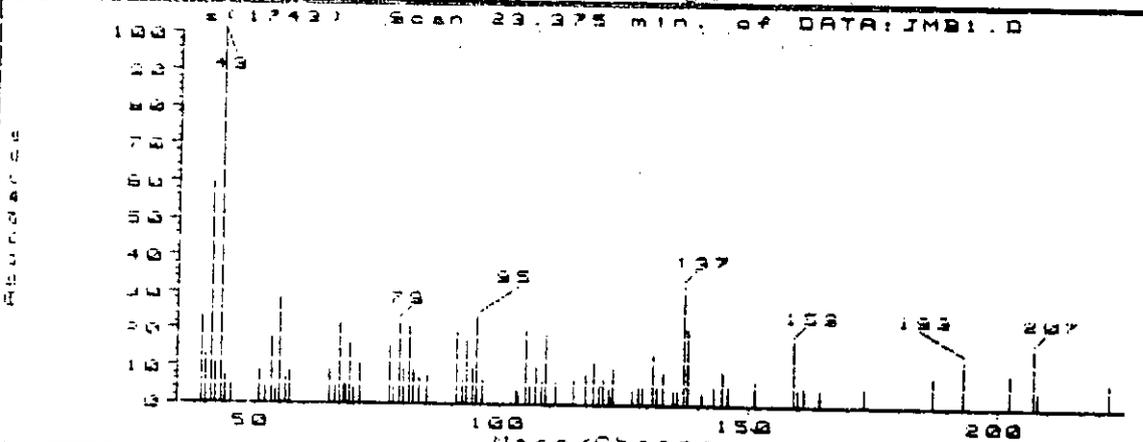
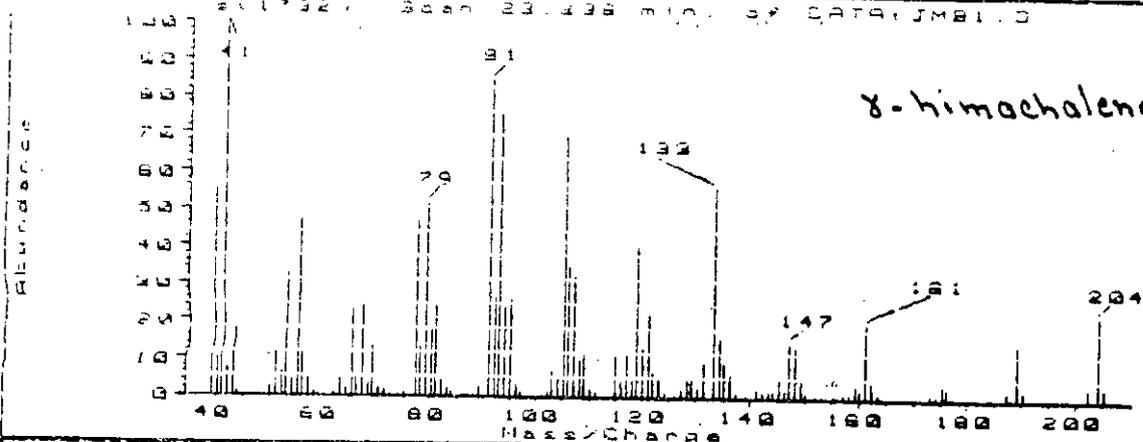
TIC of DATA:JMBI.D

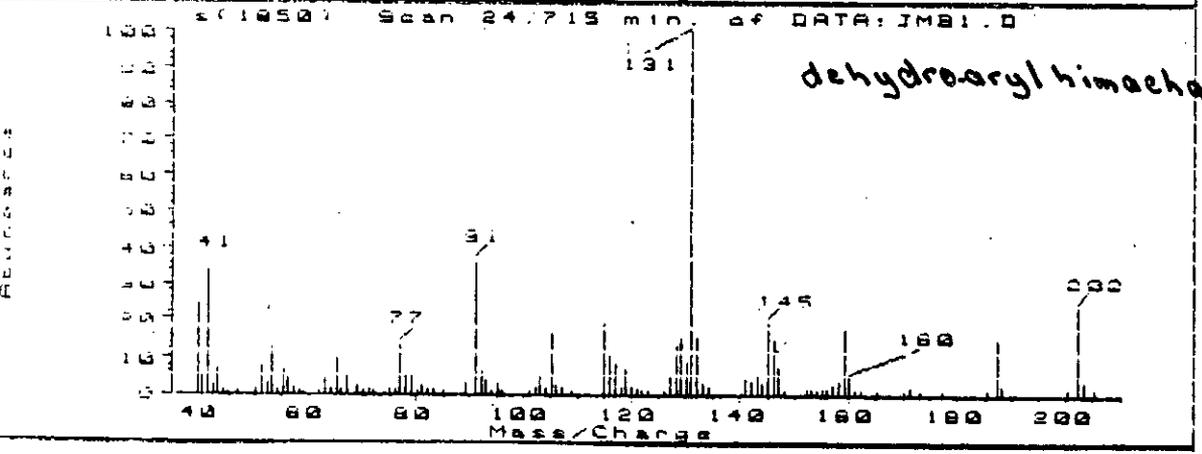
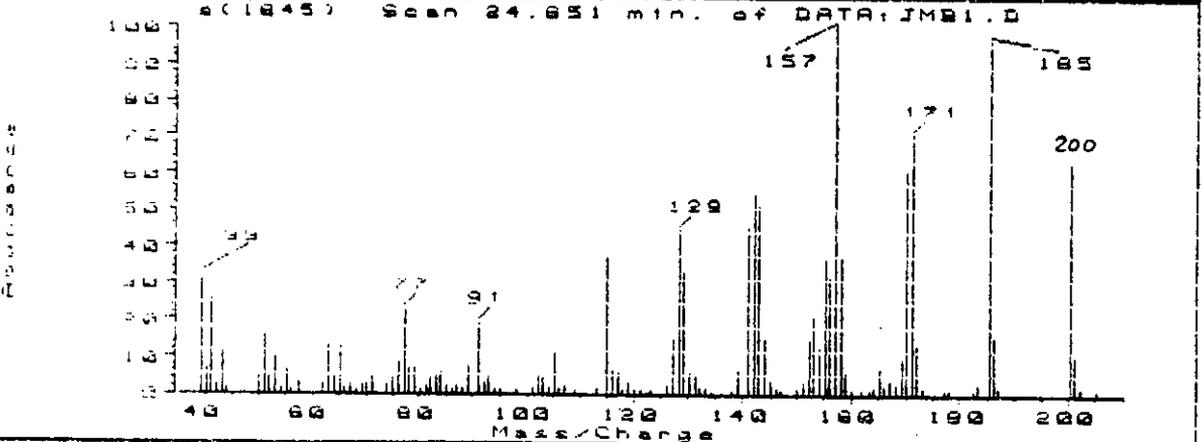
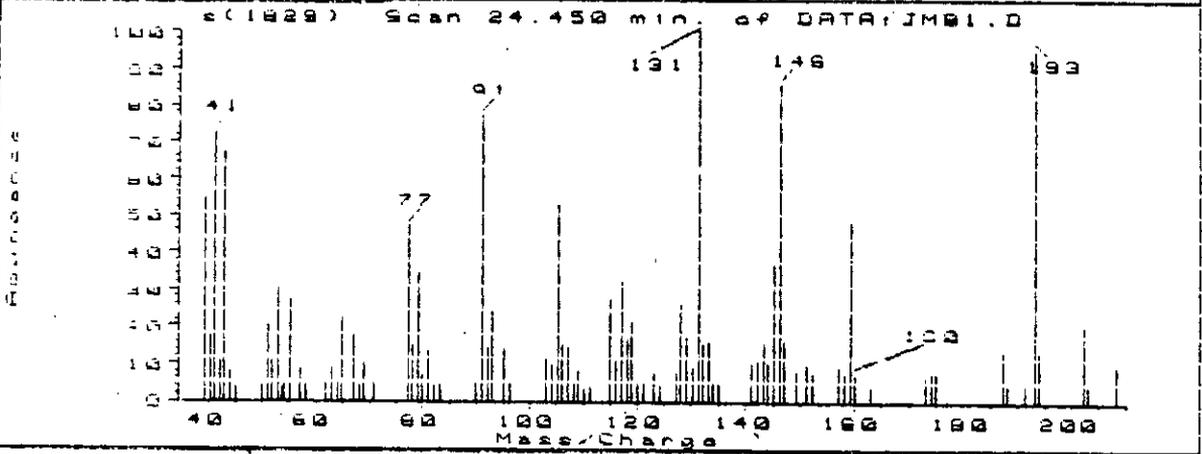
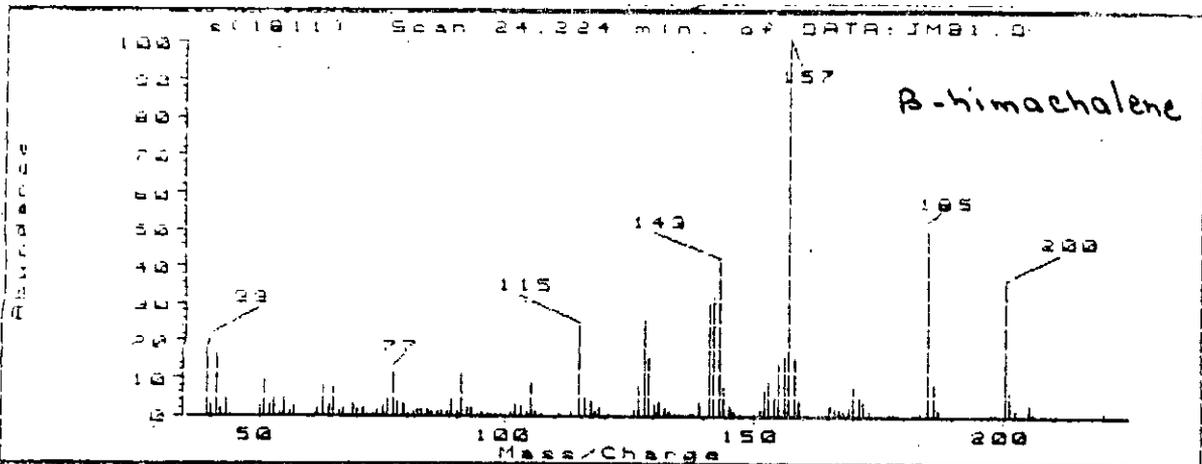


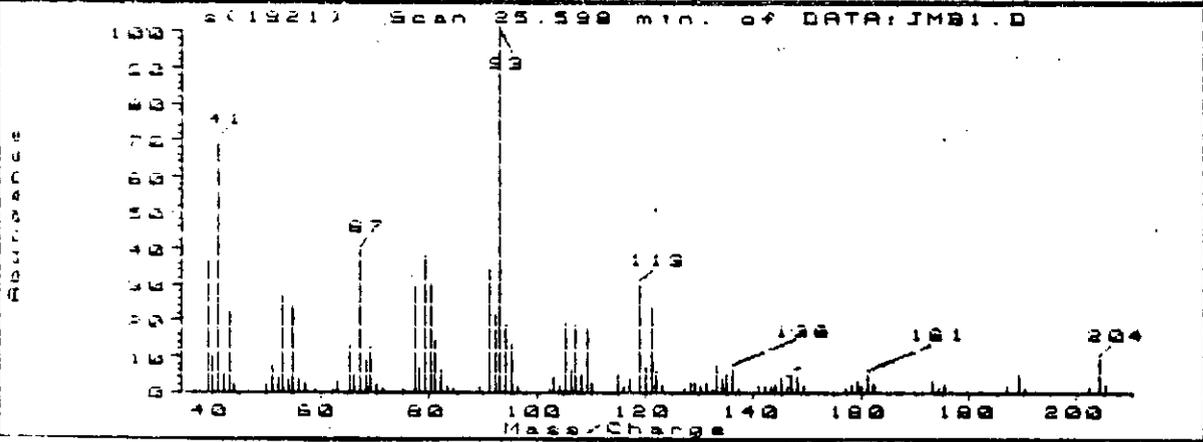
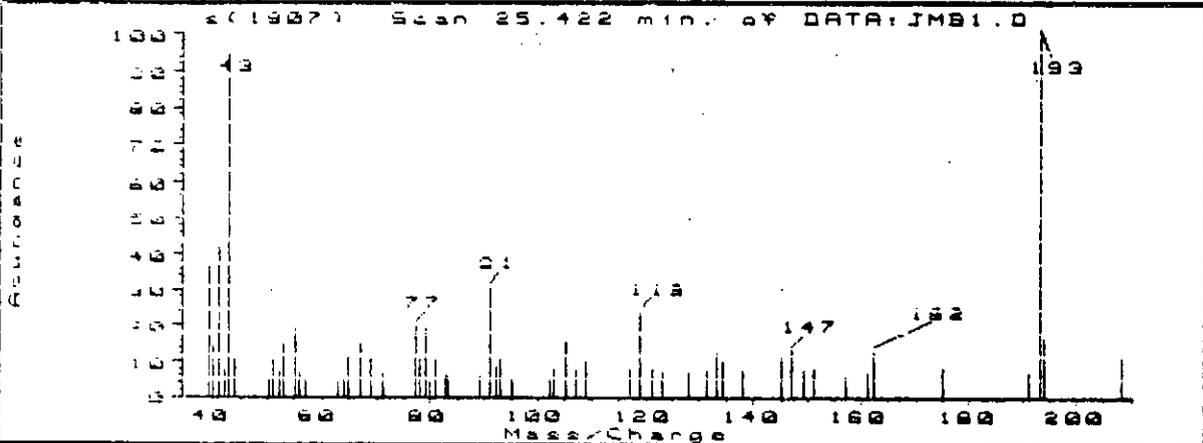
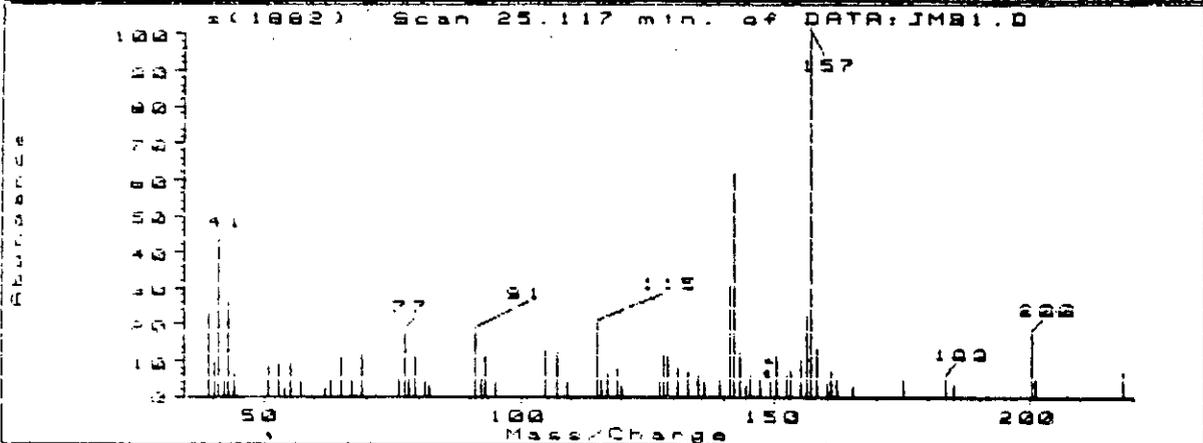
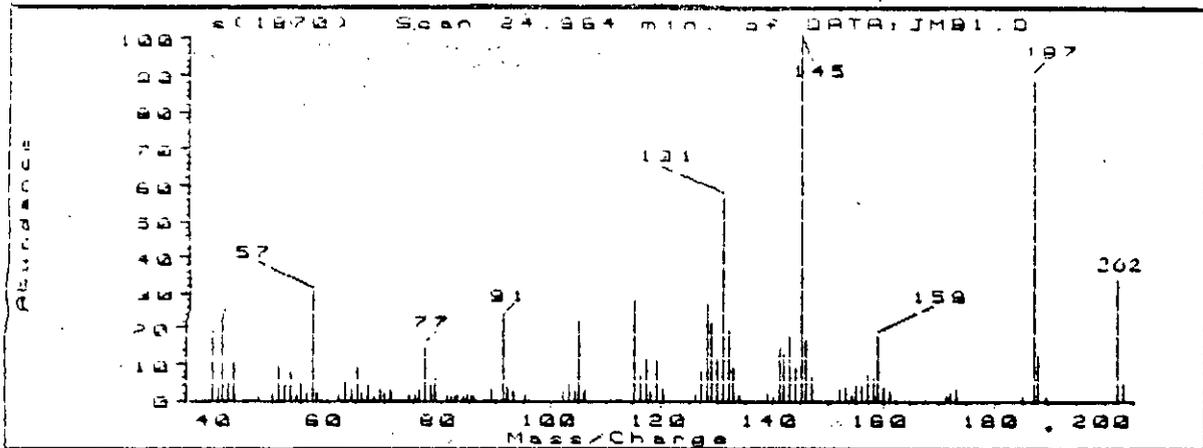


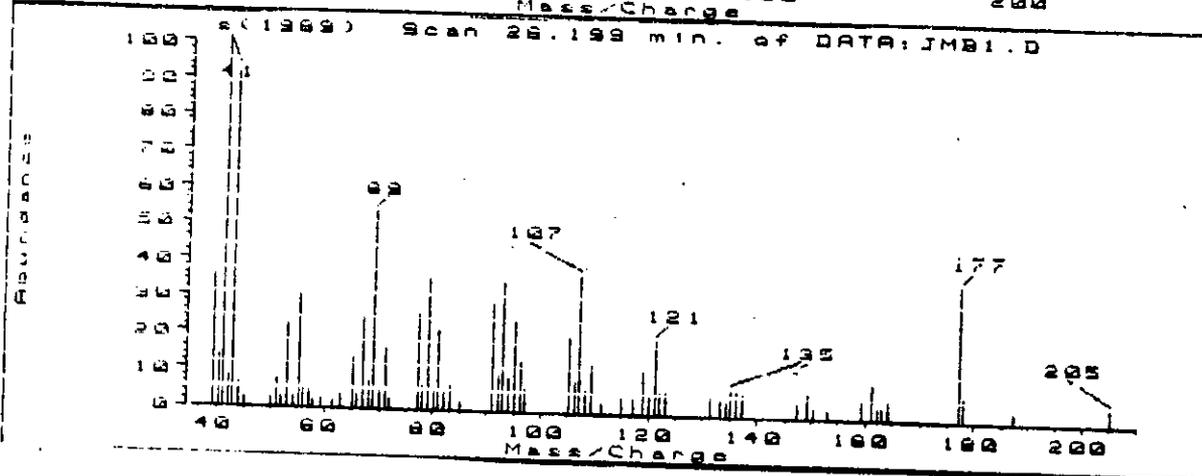
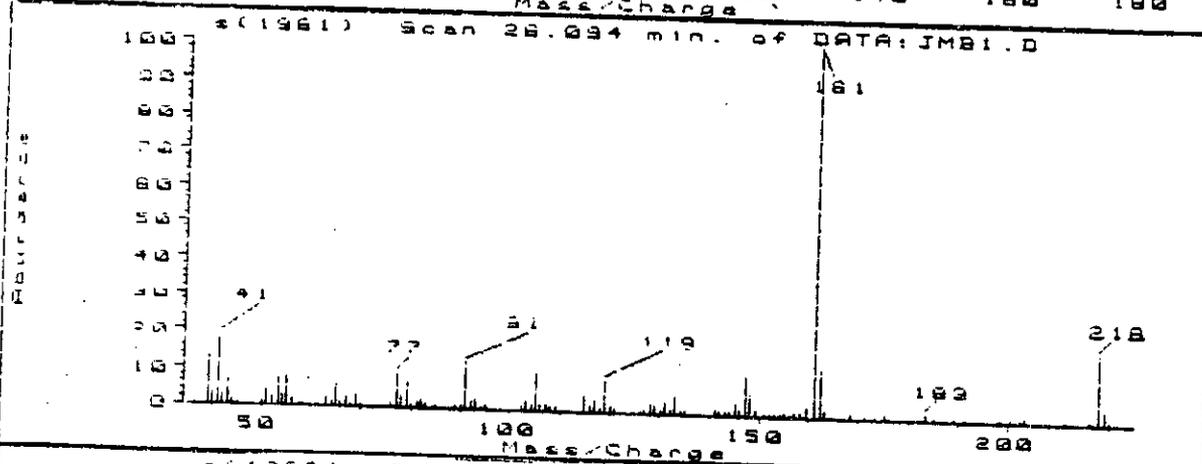
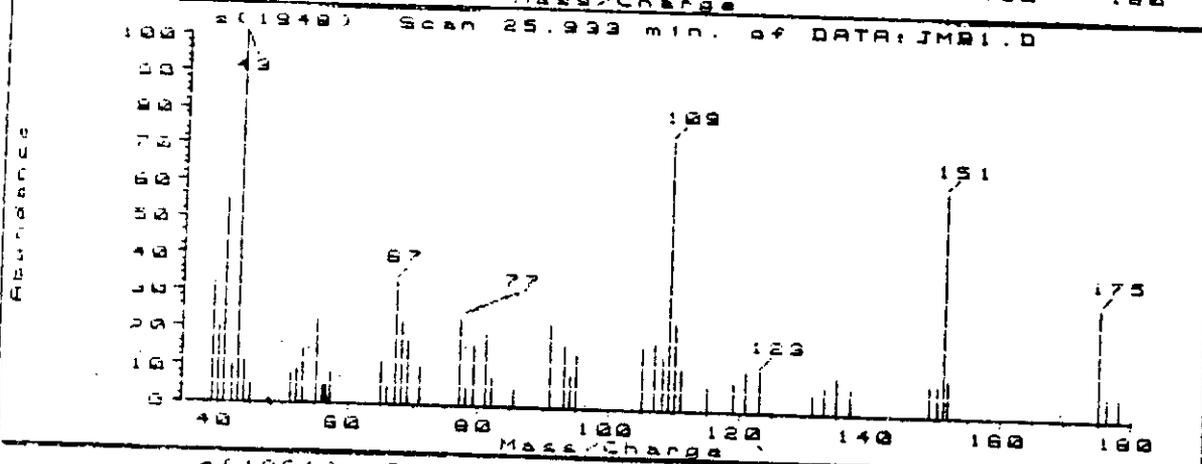
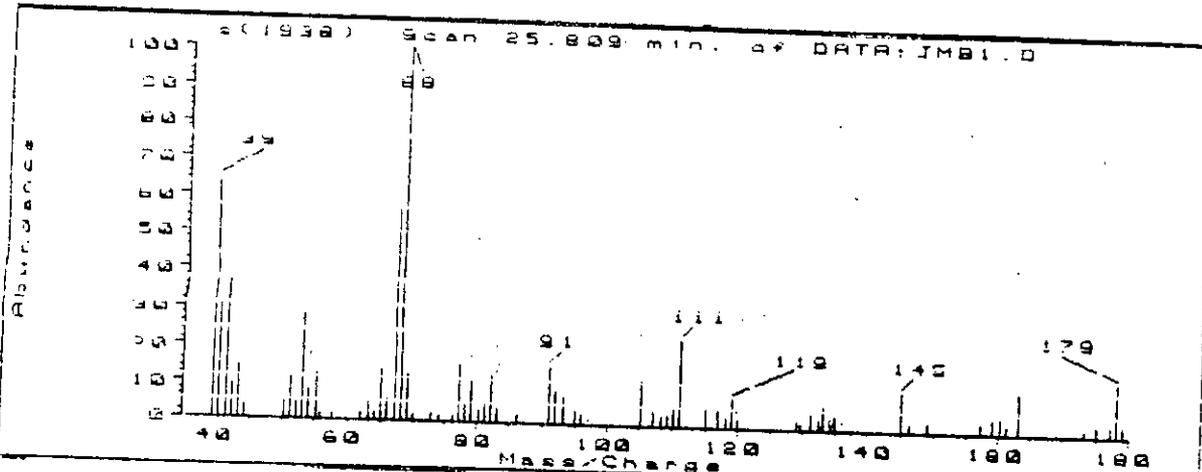


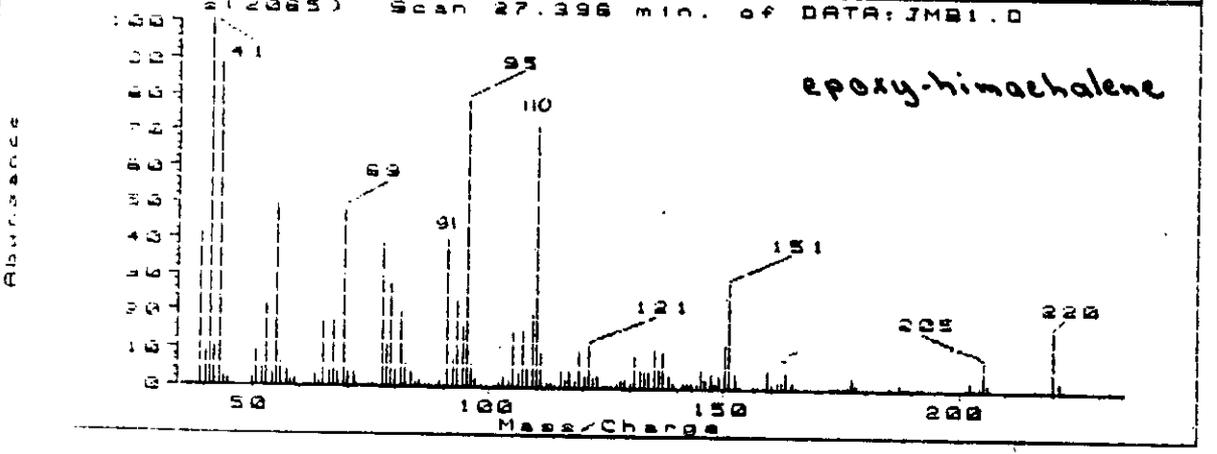
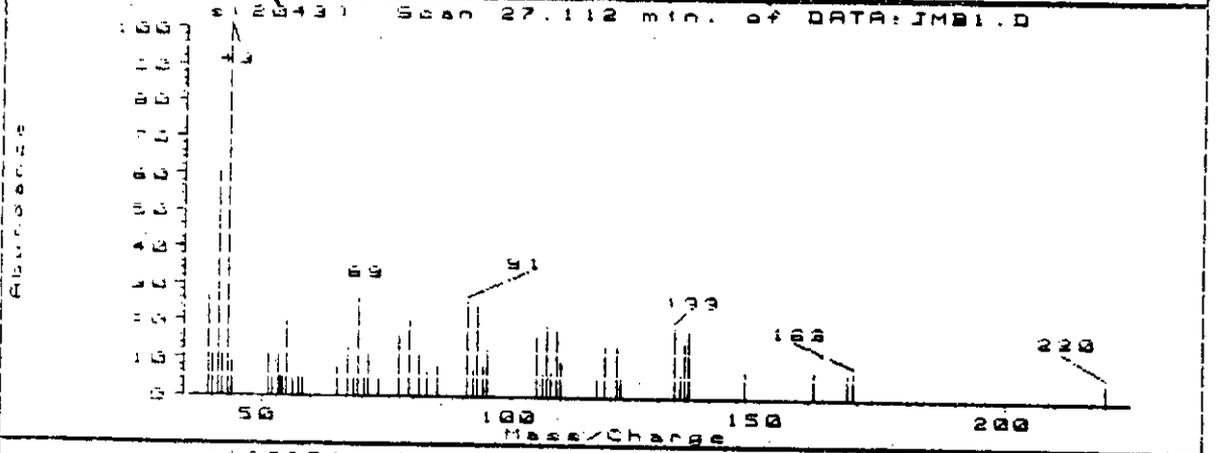
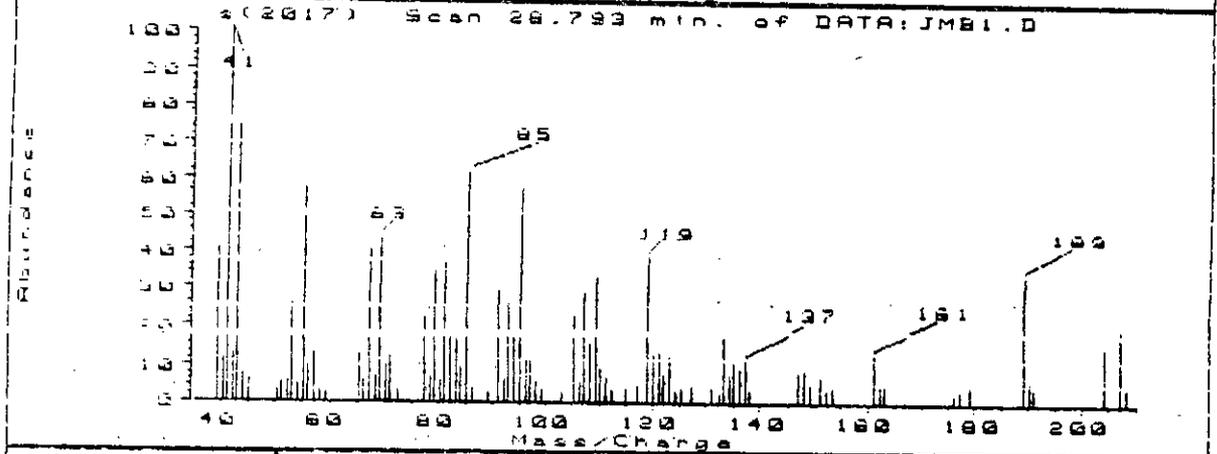
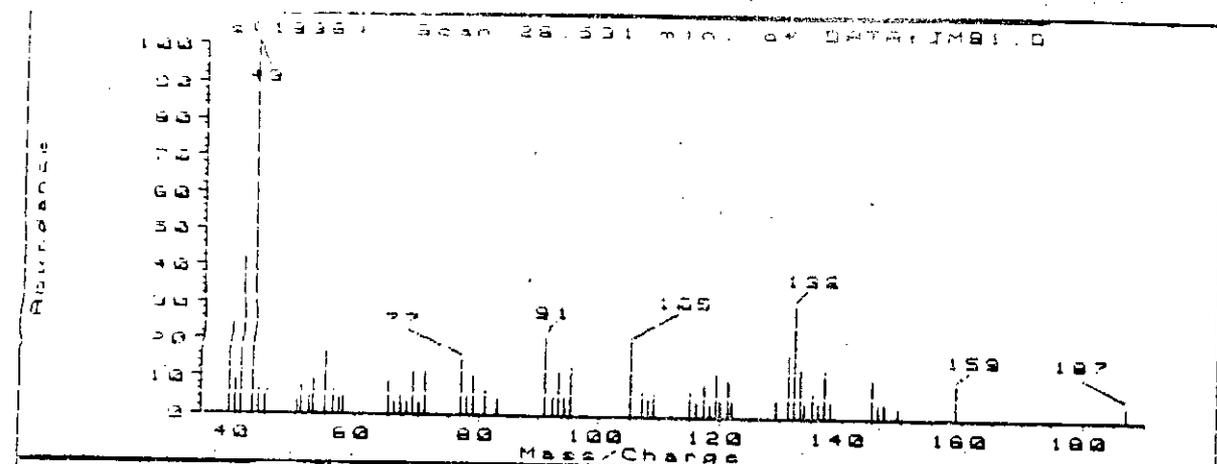
γ -himachalene

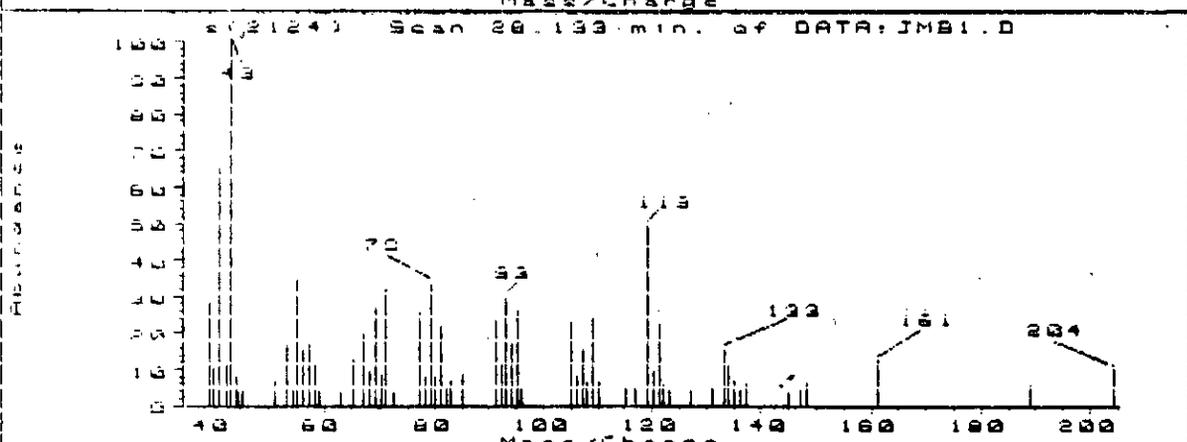
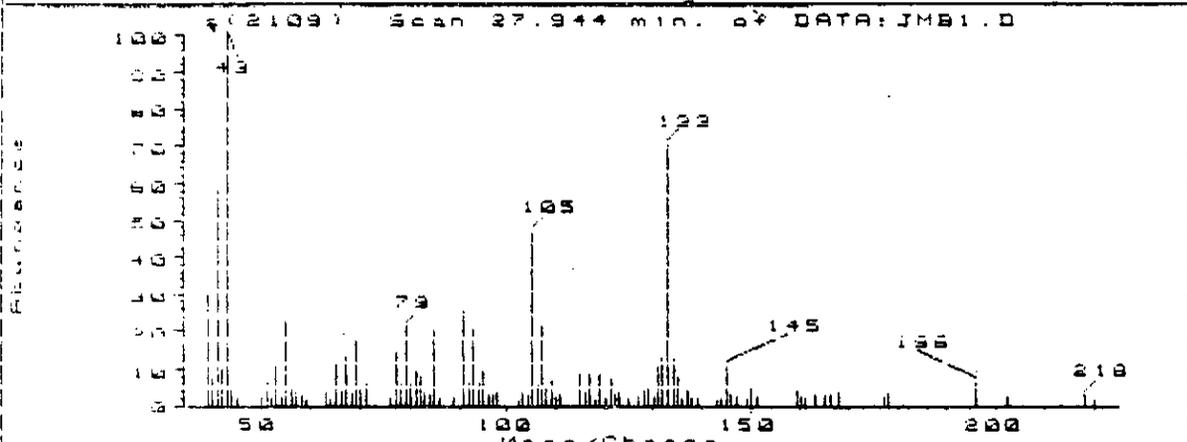
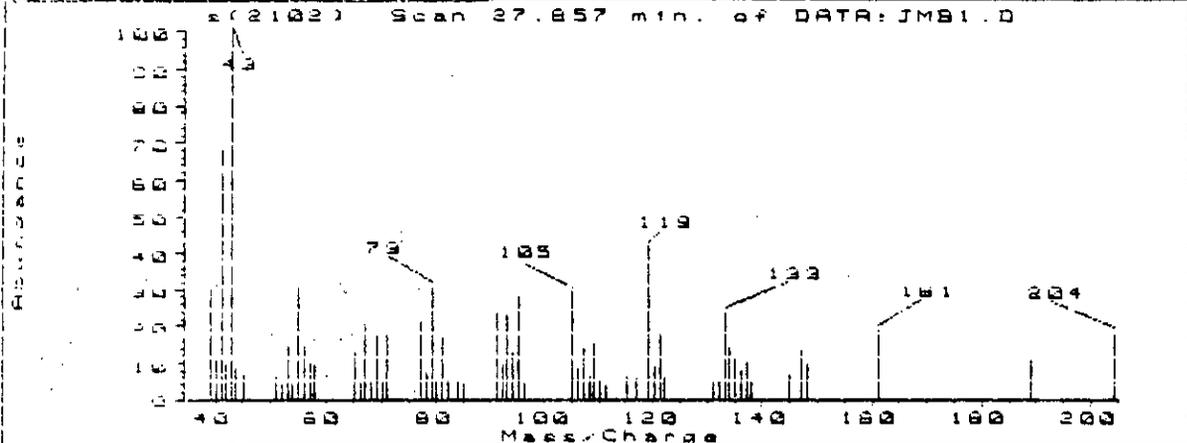
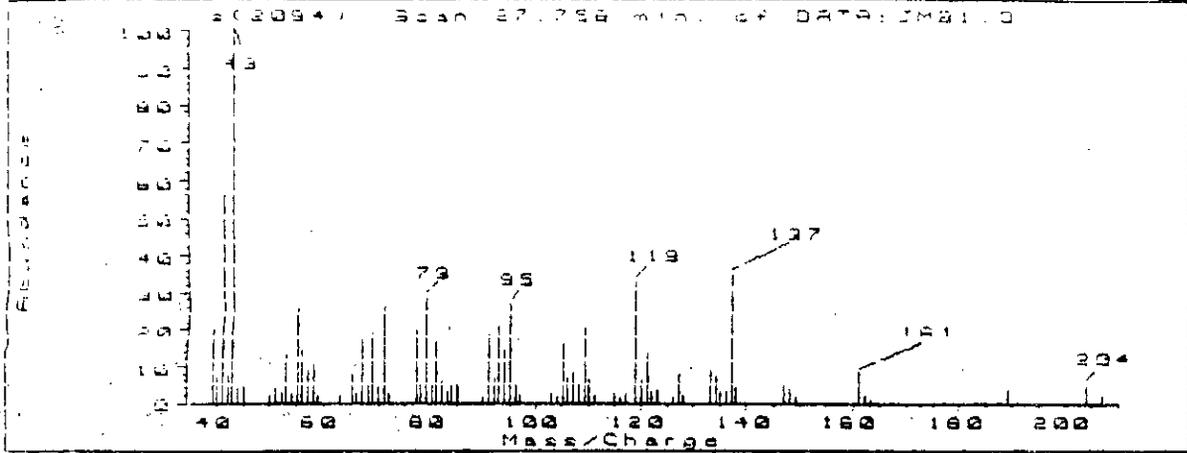




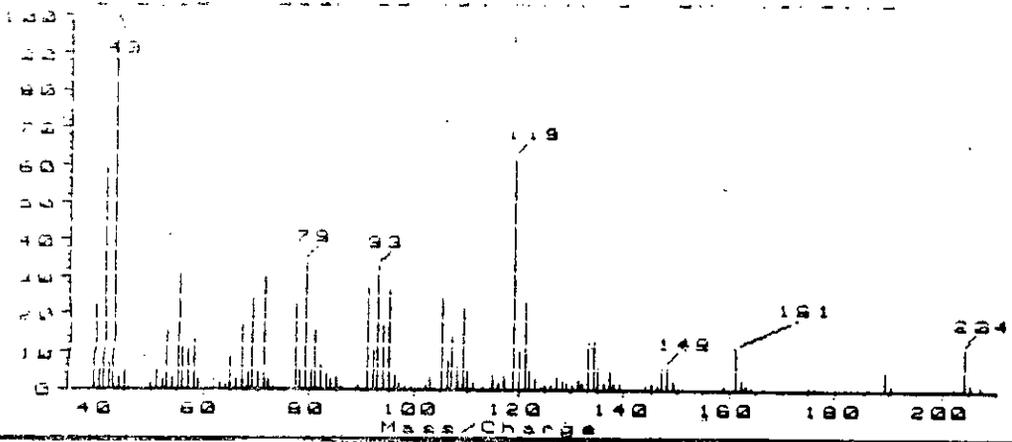




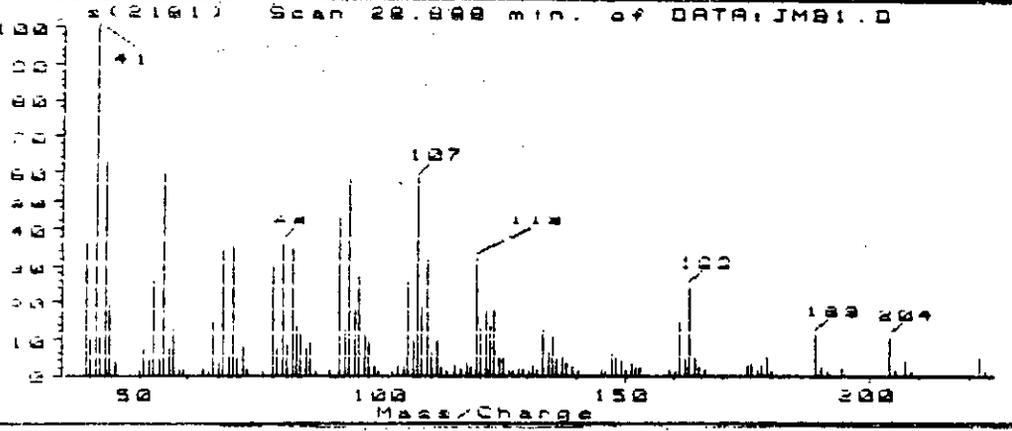




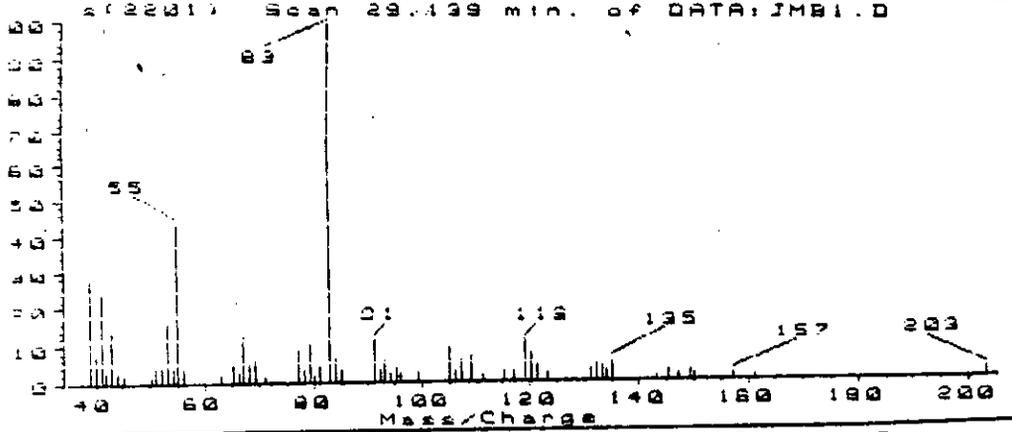
Abundance



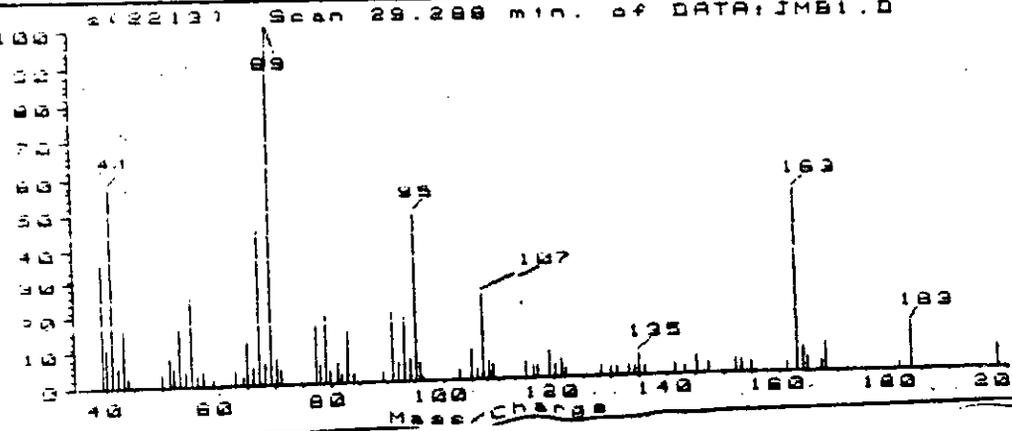
Abundance

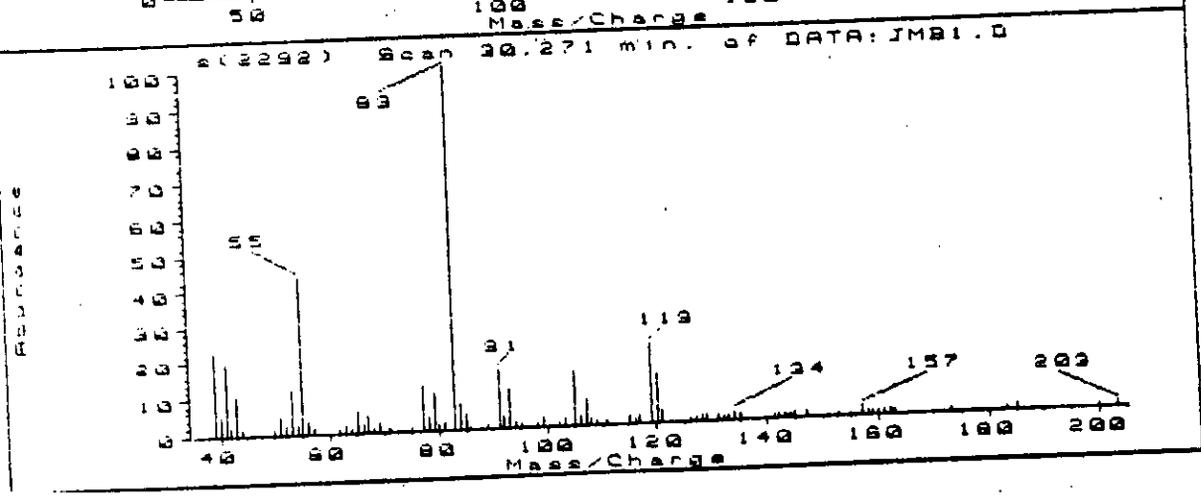
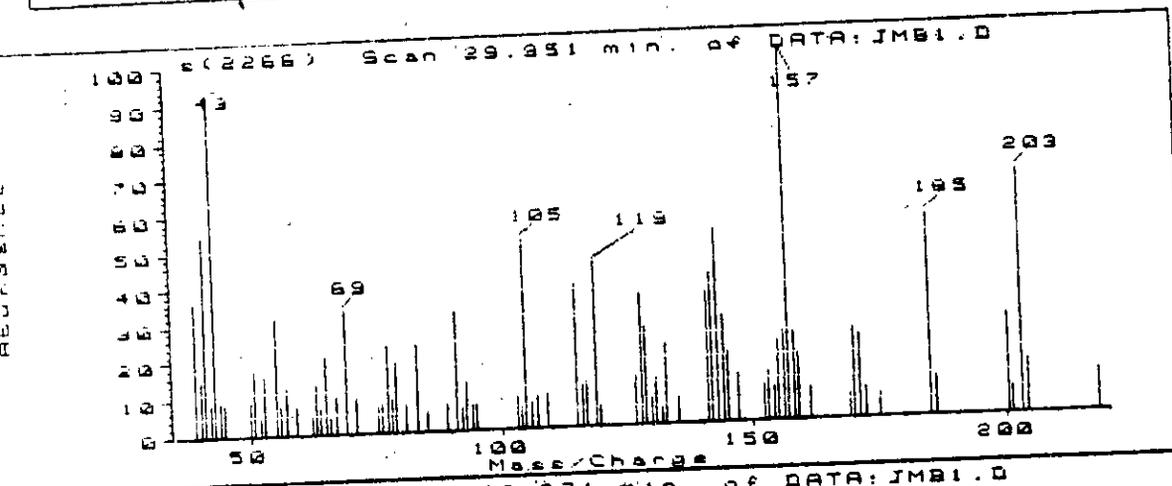
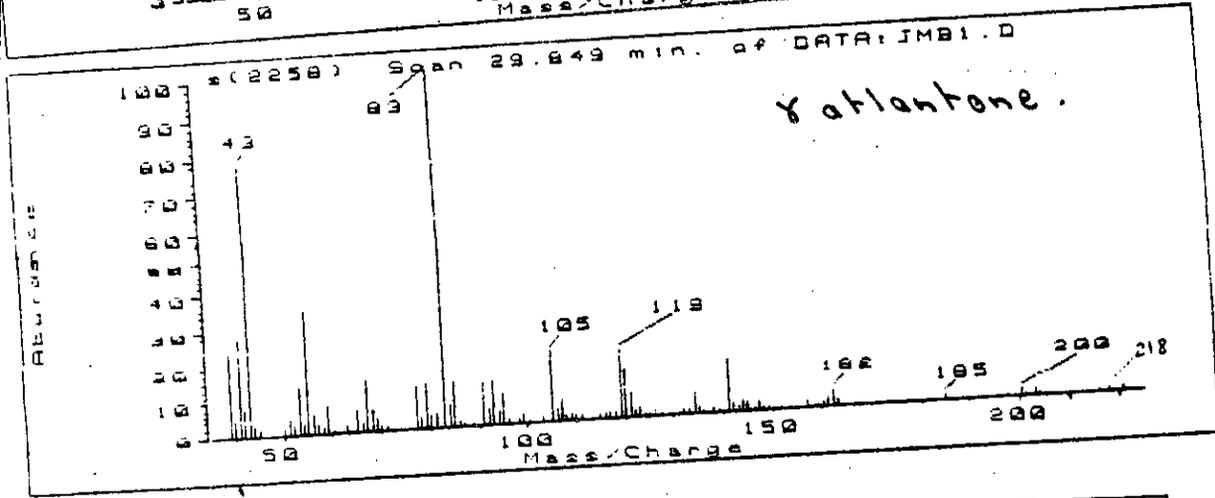
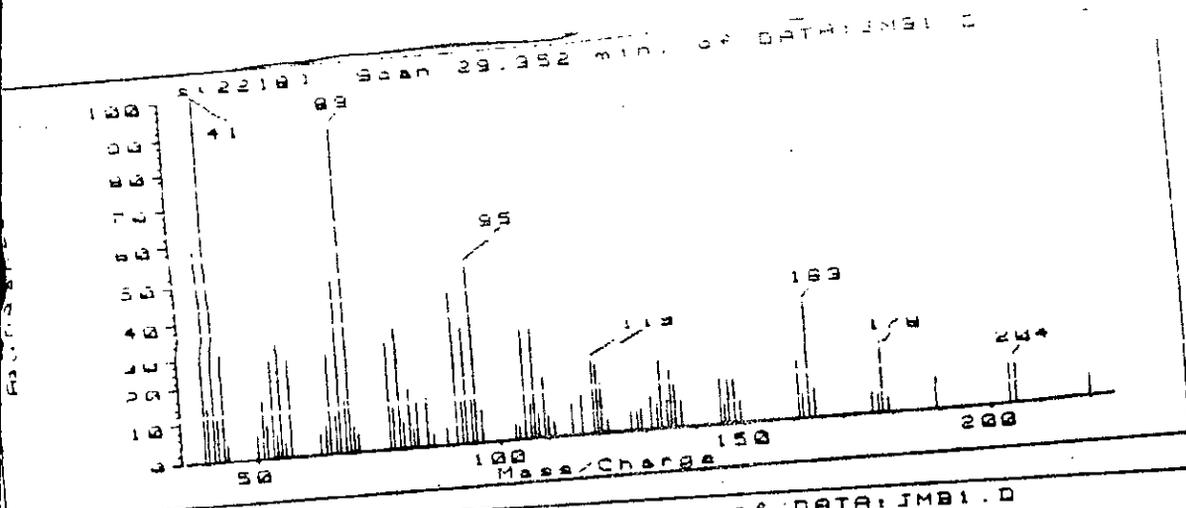


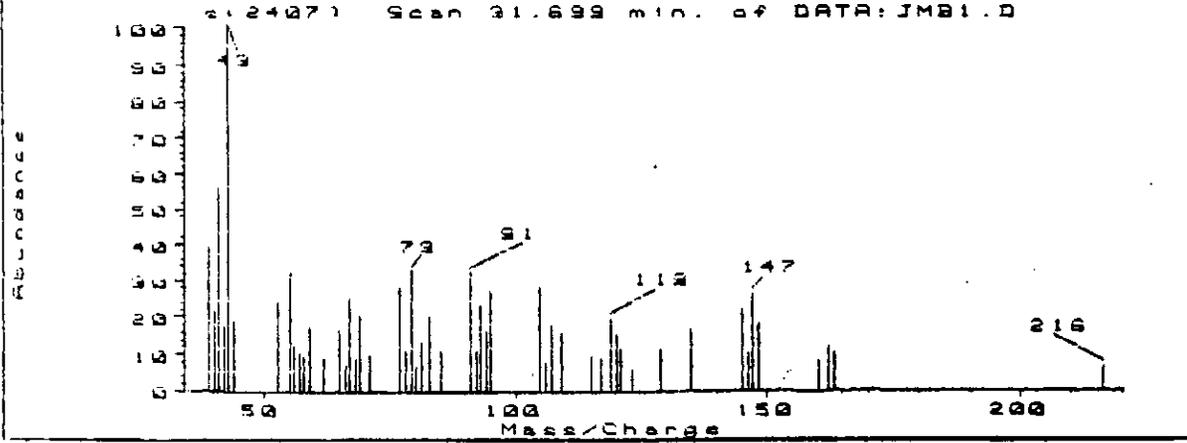
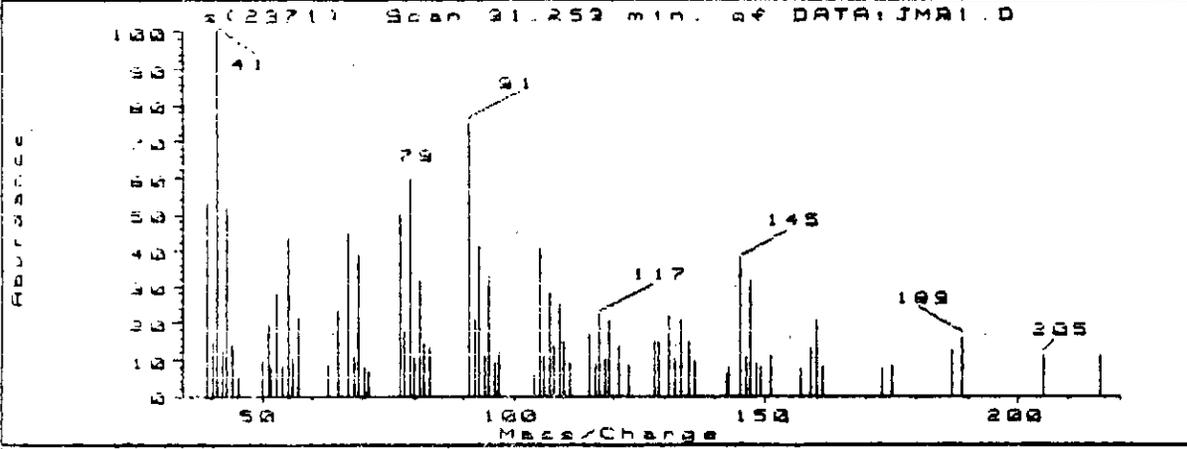
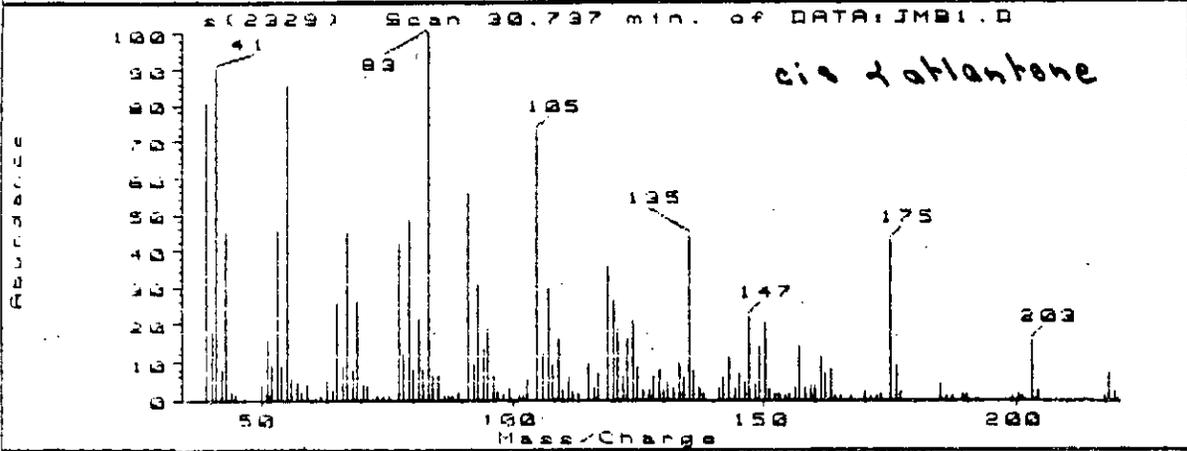
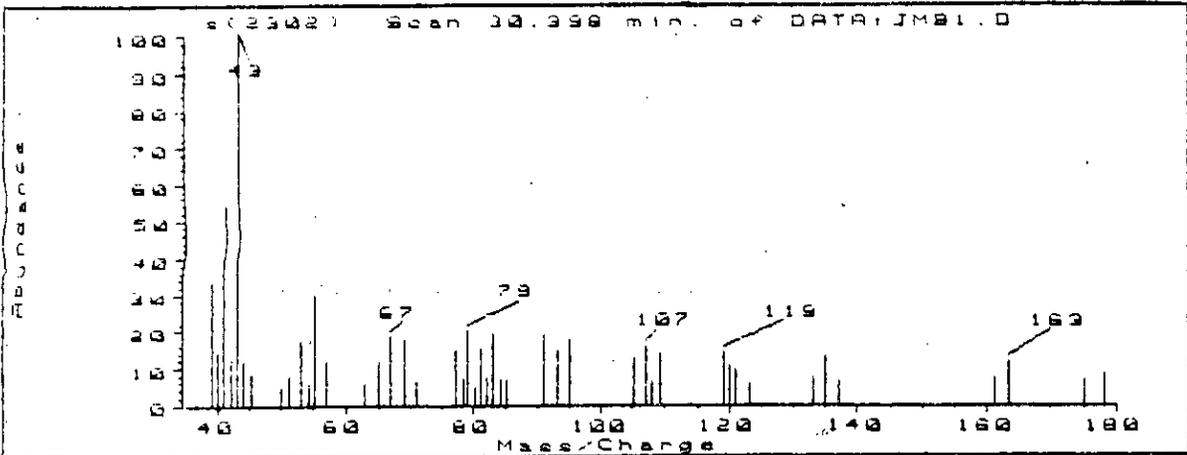
Abundance



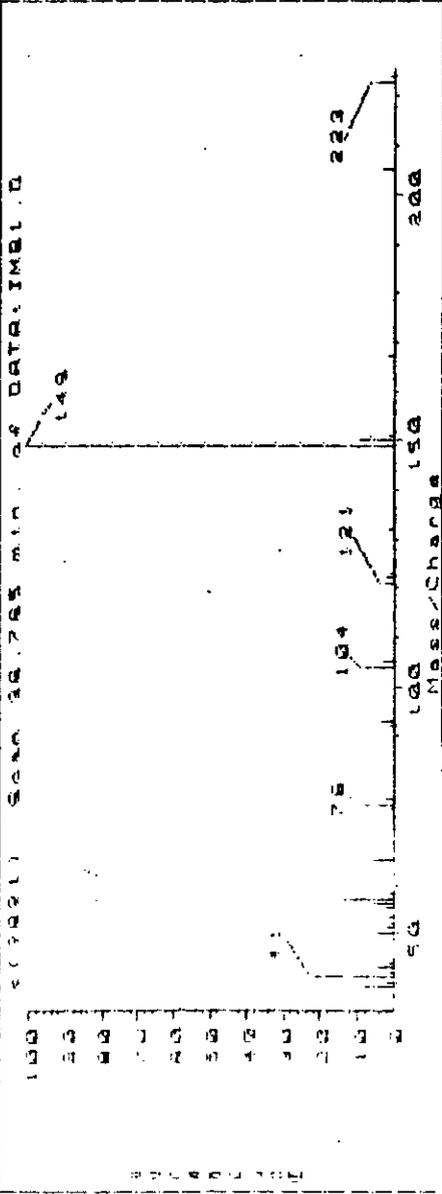
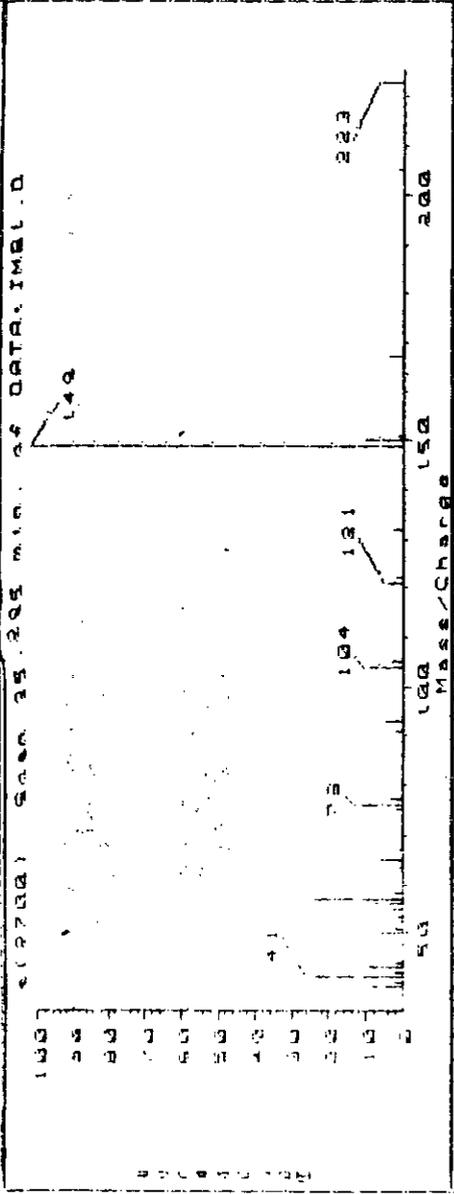
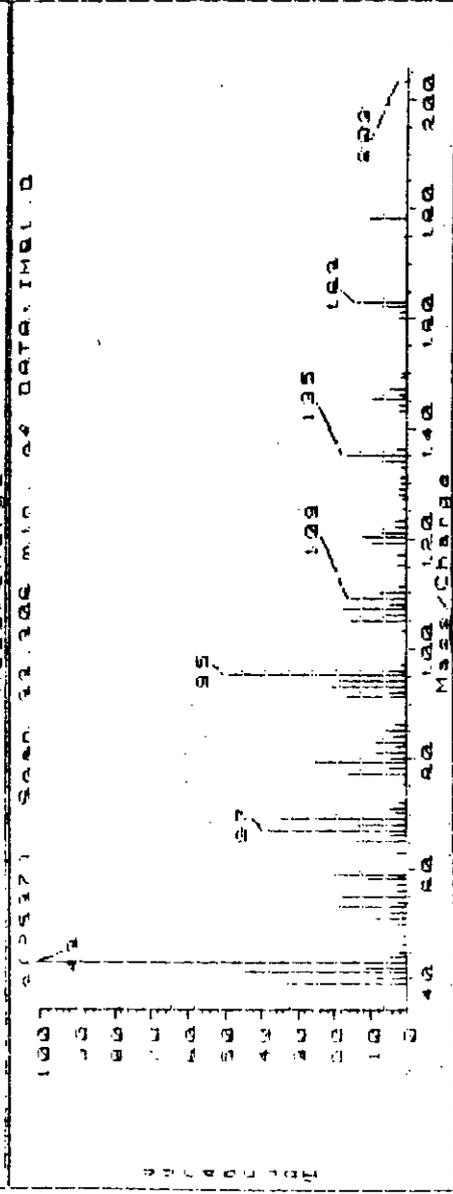
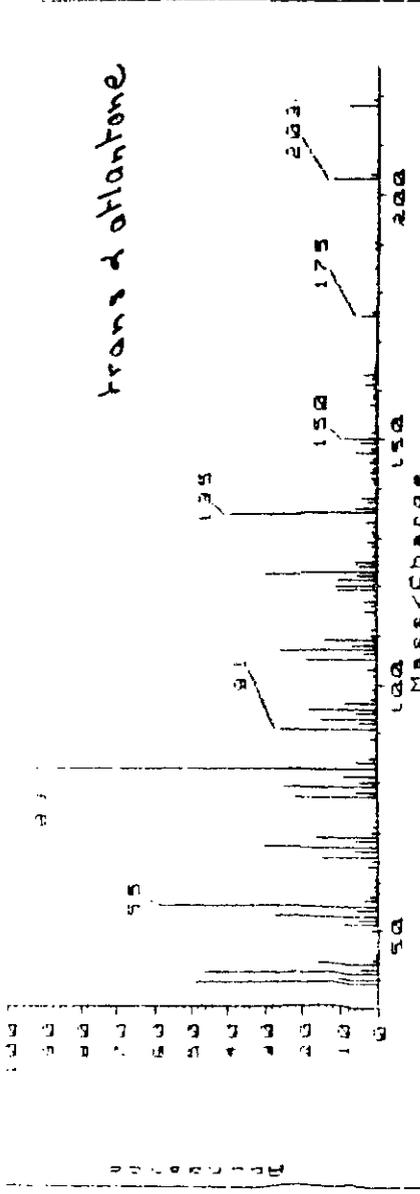
Abundance







trans-diblanthone



ANNEXE 3

**CHROMATOGRAMMES SUR PEG.20M DES EXTRAITS
OBTENUS PAR PLANIFICATION FACTORIELLE DES
EXPERIENCES**

11	HT 6		
4.34			
	5.61		
	8.12	7.87	
	8.82		
	9.48		
	10.41		
	11.14		
	12.88		
		13.34	
	14.59		
	15.67	15.53	
			16.60
	17.10	17.32	
	17.54	18.05	
	18.12	18.70	
		19.29	
			20.48
	21.30	21.61	
	22.38	22.63	
	23.58		
		24.51	
	25.36		
		26.30	
	27.67	27.47	
	28.52	28.79	
	29.18	29.75	
			30.09
	31.77		
	32.57		
	33.30		
	34.10		
	35.05		
	35.81		
	36.36		

11 0

4.07 4.19
4.98 5.58
6.10 6.21
7.37 7.00

7.86 8.13

8.87 9.01 9.49

10.74 11.18

12.13 11.93

13.35

14.29

15.72 15.57

16.63

17.34 17.71
18.31

19.29

20.47

21.30 21.23
22.27 22.27
23.21 23.21
24.15 24.15

24.49

26.25

27.43 27.16

28.55 28.28

29.16

30.01

31.35 31.75
32.37 33.11

35.06 35.19

11 0 3.27

4.58 4.53

4.39 5.61

6.10

05

8.07 7.83

01

9.45

05

12.07

12.38 13.30

14.3 14.81

15.51

16.55

17.30 17.70

18.01 18.28

19.25

20.47

21.57

22.25 22.74

23.19 23.56

24.24 24.47

25.00 25.32

26.25

27.41 27.14

28.53 28.26

29.17

30.81

31.72

32.33

33.09

33.70

35.02

35.37

36.35

36.47

38.46

39.64

39.83

07/10/89 10:38:50

CH= "A" PS= 1.

11.0
4.23 HT. 8
4.68

13
7.85
7.83
8.22
9.45
10.77
11.14
12.69
13.52
14.31
15.53
16.55
17.32
18.02
19.27
20.45
21.57
22.25
23.76
24.56
25.07
25.09
26.25
27.19
27.41
28.28
28.55
30.01
31.75
33.11
33.77
34.88
35.88
36.36
38.01

4.50 4.90
 5.35 5.75
 6.20 6.60
 7.05 7.45
 7.90 8.30
 8.75 9.15
 9.60 10.00
 10.45 10.85
 11.30 11.70
 12.15 12.55
 13.00 13.40
 13.85 14.25
 14.70 15.10
 15.55 15.95
 16.40 16.80
 17.25 17.65
 18.10 18.50
 18.95

20.26

21.80 22.20
 22.65 23.05
 23.50 23.90
 24.35 24.75
 25.20 25.60
 26.05 26.45
 26.90 27.30
 27.75 28.15
 28.60 29.00
 29.85
 31.51 31.91
 32.76 33.16
 33.61 34.01
 34.86 35.26
 35.71 36.11
 36.96
 37.81

11.1

11.0
7.3 4.31
5.87 5.64
3.15

8.26 8.14.88

9.07 9.51

11.11 11.50 11.18

11.93 12.14

13.36

14.34 15.72 15.57

16.33 16.61

17.57 17.75

18.14 19.31

21.33 20.52

22.65 22.31 22.82

23.61

25.37

26.31

28.32 28.59

29.21 30.89

31.78

33.73 33.15

34.13 33.78

35.02 34.74

36.38

AT= 12
1007 1005 1003 1000PT EVAL:
T= 14.

CHANNEL A INJECT 24/10/19 16:19:03

II 1

3.2916
4.29
4.77 5.20
5.63 5.79
7.08
8.08 7.83
8.60
9.44
10.44 10.78
11.44 11.65
12.44 12.12
13.44 13.80
13.60 13.31
14.60 14.31
15.67 15.52
16.57 16.57
17.57 17.57
18.57 18.57
19.26
20.52
21.25 21.59
22.59 22.75
23.59 23.75
24.59 24.75
25.59 25.75
26.28 26.28
27.64 27.41
28.57 28.79
29.14 29.79
30.06
31.01 31.01
32.02 32.29
33.07
34.05 33.71
35.00 34.65
35.77 35.38
36.68 36.31
36.98
37.86

11 1

11 0 3.16

4.33

4.87 4.87

5.17 5.57

5.87 6.25

6.57 6.95

7.27 7.65

7.97 8.35

8.67 9.05

9.37 9.75

10.07 10.45

10.77 11.15

11.47 11.85

12.17 12.55

12.87 13.25

13.57 13.95

14.27 14.65

14.97 15.35

15.67 16.05

16.37 16.75

17.07 17.45

17.77 18.15

18.47 18.85

19.17 19.55

19.87 20.25

20.57 20.95

21.27 21.65

21.97 22.35

22.67 23.05

23.37 23.75

24.07 24.45

24.77 25.15

25.47 25.85

26.17 26.55

26.87 27.25

27.57 27.95

28.27 28.65

28.97 29.35

29.67 30.05

30.37 30.75

31.07 31.45

31.77 32.15

32.47 32.85

33.17 33.55

33.87 34.25

34.57 34.95

35.27 35.65

20.45

15.53

26.21

29.95

4.25

5.49

6.20

7.11

8.09

9.43

10.77

11.62

12.96

13.81

14.66

15.50

16.35

17.20

18.05

18.90

19.75

20.45

21.30

22.15

23.00

23.85

24.70

25.55

26.40

27.25

28.10

28.95

29.80

30.65

31.50

32.35

33.20

34.05

34.90

35.75

36.60

37.45

38.30

39.15

40.00

40.85

41.70

42.55

43.40

44.25

45.10

45.95

46.80

47.65

48.50

49.35

50.20

51.05

51.90

52.75

53.60

54.45

EXPERIENCE 8

54.51