

14/90¹⁴
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—onOoo—

وزارة التعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المكتبة
BIBLIOTHEQUE -
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par : **M^{lle} Chahrazed BOUTEKEDJIRET**

Ingénieur d'Etat E. N. P.

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Genie Chimique

**L'HUILE ESSENTIELLE
D'ARTEMISIA HERBA-ALBA ASSO D'ALGERIE
APPROCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE SON
EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR
D'EAU. CONTRIBUTION A SON ETUDE ANALYTIQUE**

Soutenue le 11 Juin 1990 devant le jury Composé de

S. E. CHITOUR	Professeur E.N.P	Président
J. M. BESSIERE	Professeur ENSCM	Examineur
S. A. TALEB-BENDIAB	Professeur USTHB	Examineur
R. BELABBES	Professeur ENP	Examineur
M. H GUERMOUCHE	Professeur USTHB	Invité
BOUATTOU	Directeur Projet EDIC	Invité
S. CHARCHARI	Maitre Assistante	Rapporteur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—ooOoo—

وزارة التعليم العالي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

—■—
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par : **M^{lle} Chahrazed BOUTEKDJIRET**

Ingénieur d'Etat E. N. P

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Genie Chimique

**L'HUILE ESSENTIELLE
D'ARTEMISIA HERBA-ALBA ASSO D'ALGERIE
APPROCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE SON
EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR
D'EAU. CONTRIBUTION A SON ETUDE ANALYTIQUE**

Soutenue le 11 Juin 1990 devant le jury Composé de

S. E. CHITOUR	Professeur E.N.P	Président
J. M. BESSIERE	Professeur ENSCM	Examineur
S. A. TALEB-BENDIAB	Professeur USTHB	Examineur
R. BELABBES	Professeur ENP	Examineur
M. H GUERMOUCHE	Professeur USTHB	Invité
BOUATTOU	Directeur Projet EDIC	Invité
S. CHARCHARI	Maitre Assistante	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Madame S.CHARCHARI Maître Assistante au Département de Génie Chimique.

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

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 S.A.TALEB-BENDIAB
Monsieur le Professeur M.H.GUERMOUCHE
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 plus 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'ENSC de Montpellier.

Que mon frère Housseem trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de mes sentiments les plus sincères pour ses critiques constructives et son aide pour mener à bien ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à mes amis Monsieur E.H.BENYOUSSEF pour son aide tout au long de la réalisation de cette thèse, à Mademoiselle L.REKAB et à Monsieur A.HALILALI.

Que mes professeurs et collègues du Département de Génie Chimique ainsi que mes collègues du Département des Sciences Fondamentales trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leurs conseils et leurs encouragements.

Mes remerciements s'adressent aux personnel du centre de calcul de l'ENP et plus particulièrement à Monsieur A.BANAT.

Ma sympathie va à toute les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail et en particulier au groupe de la Cité des Asphodèles.

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

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION.....	1
RAPPELS BOTANIQUES.....	2
TRAVAUX ANTERIEURS.....	5
EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ARTEMISIA HERBA-ALBA ASSO	
I RAPPELS THEORIQUES.....	8
I.1 GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES.....	8
I.2 PROCEDES D'EXTRACTION.....	9
I.2.1 L'ENFLEURAGE.....	9
I.2.2 LA MACERATION OU LA DIGESTION.....	9
I.2.3 L'EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILES...10	10
I.2.4 L'EXPRESSION A FROID.....	10
I.2.5 L'EXTRACTION PAR DIOXYDE DE CARBONE LIQUIDE OU SUPERCRITIQUE.....	10
I.2.6 L'EXTRACTION AU FORANE 113.....	11
I.2.7 L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	12
I.3 DEFINITIONS DES PARAMETRES INTERVENANT DANS LE PROCEDE D'EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	14
I.3.1 LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE.....	14
I.3.2 LA VITESSE DE DISTILLATION.....	15
I.3.3 LA QUANTITE DE VAPEUR.....	15
I.3.4 LES COURBES DE DISTILLATION.....	17
I.4 MODELISATION ET OPTIMISATION.....	17
I.4.1 METHODE CLASSIQUE.....	20
I.4.2 PLANIFICATION DES EXPERIENCES.....	20
II PARTIE EXPERIMENTALE.....	23
II.1 APPAREILLAGE.....	24
II.1.1 LA GENERATRICE DE VAPEUR OU CHAUDIERE.....	24
II.1.2 LE DISTILLATEUR OU ALAMBIC.....	24
II.1.3 LE CONDENSEUR.....	26
II.2 MODE OPERATOIRE.....	26
II.3 DETERMINATION DE LA DUREE D'EXTRACTION.....	26

II.4	INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DES PARAMETRES LIES A LA PREPARATION DE LA PLANTE.....	27
II.4.1	INFLUENCE DU DEGRE DE DIVISION.....	27
II.4.2	INFLUENCE DU MODE DE SECHAGE.....	27
II.5	MODELISATION ET OPTIMISATION.....	28
II.5.1	METHODE CLASSIQUE.....	28
II.5.1.1	Influence de la masse de matière végétale à traiter.....	28
II.5.1.2	Influence de la vitesse de distillation.....	29
II.5.1.3	Influence du nombre de plateaux ou de la répartition de la matière végétale.....	30
II.5.1.4	Conclusion.....	30
II.5.2	PLANIFICATION DES EXPERIENCES.....	31
II.5.2.1	Définition du domaine expérimental.....	31
II.5.2.2	Résultats et discussion.....	33
II.5.2.3	Bilan thermique.....	36
II.5.2.4	Détermination de l'équation du rendement.....	37
II.5.2.5	Méthode simple d'appréciation des interactions...38	
II.5.2.6	Etude du modèle du 1 ^{er} ordre.....	39
II.5.2.7	Analyse statistique et validité du modèle.....	40
II.5.2.8	Conclusion.....	41
II.6	INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DE LA DUREE ET DU MODE DE STOCKAGE.....	42
II.6.1	DUREE DE STOCKAGE.....	42
II.6.1.1	Stockage en hiver.....	42
II.6.1.2	Stockage en été.....	43
II.6.2	MODE DE STOCKAGE.....	43
II.6.3	CONCLUSION.....	44
II.7	INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DE LA PERIODE DE VEGETATION.....	44
II.8	INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DU LIEU DE VEGETATION.....	47

ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ARTEMISIA HERBA ALBA ASSO

I	IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ARTEMISIA HERBA-ALBA ASSO.....	48
I.1	RAPPELS THEORIQUES.....	48
I.1.1	LA SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR).....	48
I.1.2	LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG).....	49
I.1.3	LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (CG/SM).....	50
I.2	ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE.....	51
I.2.1	ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CPG.....	51
I.2.2	ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CG/SM.....	55
II	ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES PARAMETRES LIES A LA MATIERE VEGETALE ET AU PROCEDE D'EXTRACTION.....	64
II.1	ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE PENDANT LE CYCLE VEGETAL DE LA PLANTE.....	64
II.2	ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DU LIEU DE VEGETATION.....	70
II.3	ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE AU COURS DE L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	84
II.4	ETUDE DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR.....	87
II.5	DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE.....	89
II.5.1	PROPRIETES PHYSIQUES.....	89
II.5.1.1	Indice de réfraction n_D^{20}	89
II.5.1.2	Densité d_4^{20}	91
II.5.2	PROPRIETES CHIMIQUES.....	91
II.5.2.1	Indice d'acide Ia.....	91
II.5.3	PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES.....	91
II.5.4	RESULTATS ET DISCUSSION.....	92

CONCLUSION.....94

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

LISTE DES ABREVIATIONS

A.herba-alba Asso	:Artemisia herba-alba Asso.
CG/SM	:Chromatographie en phase gazeuse couplée, à la spectrométrie de masse.
CPG	:Chromatographie en phase gazeuse.
d_4^{20}	:Densité à 20°C.
HC	:Hydrocarbure.
HE	:Huile essentielle.
HE.BBA	:huile essentielle extraite de la plante de la région de Bordj-Bou-Arréridj.
Ia	:Indice d'acide.
IR	:Infra-rouge.
MHE	:Masse d'huile essentielle.
n_D^{20}	:Indice de réfraction à 20°C.
RHE	:Rendement en huile essentielle.
RHE/Mh	:Rendement en huile essentielle par rapport à la matière végétale humide.
RHE/Ms	:Rendement en huile essentielle par rapport à la matière végétale sèche.
tr	:Traces.

LISTE DES TABLEAUX

- TABLEAU 1** : Influence du degré de division de la plante sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 2** : Influence du mode de séchage sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 3** : Influence de la masse de matière végétale traitée sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 4** : Influence de la vitesse de distillation sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 5** : Variation du rendement de l'huile essentielle en fonction de la répartition de la matière végétale sur les plateaux
- TABLEAU 6** : Conditions optimales de l'extraction de l'huile essentielle de l'*Artemisia herba-alba* obtenues par la méthode classique
- TABLEAU 7** : Coordonnées du point central et niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres étudiés
- TABLEAU 8** : Conditions opératoires de la planification des expériences
- TABLEAU 9** : Résultats de l'optimisation par planification factorielle des expériences
- TABLEAU 10** : Bilan thermique du processus d'entraînement à la vapeur d'eau
- TABLEAU 11** : Résultats des essais répétitifs pour la vérification de la validité du modèle
- TABLEAU 12** : Influence du stockage en hiver sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 13** : Influence du stockage en été sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 14** : Influence du mode de stockage sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 15** : Influence de la période de végétation sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 16** : Influence de la pluviométrie sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 17** : Influence du lieu de végétation sur le rendement en huile essentielle
- TABLEAU 19** : Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction de la période de végétation
- TABLEAU 20** : Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction du lieu de végétation
- TABLEAU 21** : Teneurs relatives de quelques constituants de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau
- TABLEAU 22** : Teneurs relatives des constituants majoritaires de

l'huile essentielle extraite dans différentes
conditions opératoires

TABLEAU 23: Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle
extraite dans différentes conditions opératoires

LISTE DES FIGURES

- FIGURE 1 : Glandes composites
- FIGURE 2 : Représentation sous forme de courbe totale
- FIGURE 3 : Représentation sous forme d'histogramme
- FIGURE 4 : Schéma de l'appareillage
- FIGURE 5 : Représentation du domaine expérimental
- FIGURE 6 : Effets individuels et conjugués des paramètres étudiés classés par ordre d'importance
- FIGURE 7 : Variation du rendement en huile essentielle en fonction de la période de végétation de la plante
- FIGURE 8 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso sur colonne mégabore OV.101
- FIGURE 9 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso sur colonne capillaire OV.101
- FIGURE 10 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso sur colonne capillaire PEG.20M
- FIGURE 11 : Identification des constituants de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso par CG/SM
- FIGURE 12 : Chromatogramme de la fraction A sur colonne mégabore OV.101
- FIGURE 13 : Chromatogramme de la fraction B sur colonne mégabore OV.101
- FIGURE 14 : Chromatogramme de la fraction C sur colonne mégabore OV.101
- FIGURE 15 : Spectre RMN¹H de la fraction C
- FIGURE 16 : Chromatogramme de la fraction E sur colonne mégabore OV.101
- FIGURE 17 : Analyse par CG/SM de la fraction E
- FIGURE 18a : Variations de la teneur relative des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction de la période de végétation
- FIGURE 18b : Variations de la teneur relative des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction de la période de végétation
- FIGURE 19 : Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Bordj-Bou-Arréridj
- FIGURE 20 : Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Biskra
- FIGURE 21 : Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Ghardaïa
- FIGURE 22 : Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Laghouat
- FIGURE 23 : Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Ain-Oussara
- FIGURE 24 : Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Bordj-Bou-Arréridj sur colonne capillaire PEG.20M

- FIGURE 25: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Biskra sur colonne capillaire PEG.20M
- FIGURE 26: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Ghardaïa sur colonne capillaire PEG.20M
- FIGURE 27: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Laghouat sur colonne capillaire PEG.20M
- FIGURE 28: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Aïn-Oussara sur colonne capillaire PEG.20M
- FIGURE 29: Analyse par CG/SM de l'huile essentielle extraite de la plante de Aïn-Oussara
- FIGURE 30: Variation de la teneur de quelques constituants de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau
- FIGURE 31: Variation de la teneur des cétones et du rendement de l'huile essentielle en fonction des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau

INTRODUCTION

L'usage des parfums et des arômes remonte à l'antiquité, principalement en Orient. Outre le culte des divinités, les parfums servaient également à soigner les malades. L'art de la parfumerie était déjà connu des Chinois, des Indous, des Egyptiens, des Assyriens puis des Arabes, des Grecs et des Romains.

Ibnou-Sinâ, médecin et philosophe musulman (980-1037), fût l'un des premiers à élaborer un procédé d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau.

Au XVI^{ème} siècle, Paracelse, médecin suisse, étudia l'extraction de l'"âme" des végétaux sous forme de "quintessence" à laquelle sera donné le nom d'"esprit" puis d'"essence" et finalement d'"huile essentielle" [1].

De nos jours, une activité économique considérable se développe tant pour les arômes artificiels que naturels, et la recherche d'une production élevée et variée pose le problème de valorisation de nouvelles espèces végétales et de mise en oeuvre de procédés d'extraction plus efficaces.

C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de l'*Artemisia herba-alba* Asso d'Algérie.

Notre intérêt s'est porté sur cette plante car elle n'a jusqu'à présent pas été étudiée dans notre pays, bien que relativement abondante et largement utilisée en médecine traditionnelle.

Lors de cette étude, nous tenterons d'approcher les conditions optimales de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle à l'échelle semi-pilote, en étudiant l'influence sur le rendement de trois paramètres expérimentalement accessibles, en l'occurrence la masse de matière végétale à traiter, sa répartition dans l'alambic sur des plateaux et la vitesse de distillation.

Par ailleurs, nous procéderons à l'étude analytique de l'huile essentielle afin d'en élucider la composition.

Enfin, nous essayerons de mettre en évidence l'influence de quelques paramètres liés à la matière végétale et au procédé d'extraction sur la composition de l'huile essentielle.

RAPPELS BOTANIQUES

Les Artemisia appartiennent à la famille des Composées, une des plus vaste familles des Phanérogames avec près de 1000 genres et 15000 espèces, répartis pour la plupart dans les régions tempérées et froides du globe [2,3].

En 1894 Engler et Pranti ont divisé le genre des Artemisia en quatre sections. L'Artemisia herba-alba Asso fut classée dans la section des Seriphidiums Bess [4].

L'A. herba-alba Asso est connue sous le nom d'Armoise blanche ou Cheih [5]. Elle est aussi appelée Semen-Contra de Barbarie [6].

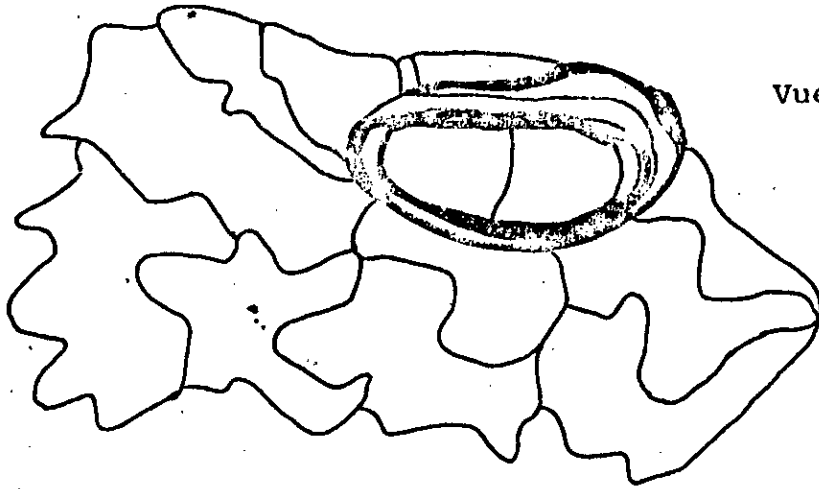
C'est une plante spontanée, très commune en Afrique du Nord et au Moyen-Orient. Elle affectionne les climats secs et chauds et forme des peuplements importants dans les zones désertiques. Très répandue en Algérie, plus particulièrement sur les Hauts-Plateaux, elle couvre près de 6 millions d'hectares [7].

L'Armoise est une plante ligneuse se présentant sous forme de buissons blancs laineux de 30 à 80cm de hauteur. Les feuilles sont longues, étroites et espacées. Les fleurs sont jaunes groupées en capitules dont le réceptacle ne présente pas d'écaillés. Le fruit est un akène comprimé sans aigrette ni couronne membraneuse au sommet [6].

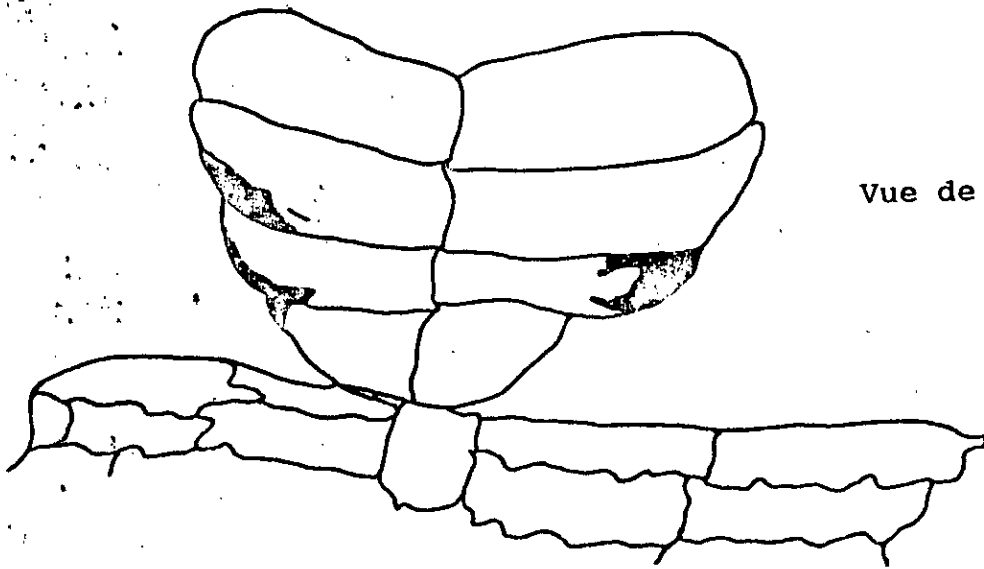
L'Armoise doit son odeur caractéristique à l'huile essentielle à l'état libre qu'elle renferme. Celle-ci est emmagasinée dans des dépôts appelés glandes composites faisant partie des organes sécréteurs de la plante. Ces glandes sont exogènes situées à la surface des feuilles et des fleurs et peu sur les tiges [8]. Cependant certains auteurs [9] signalent la présence de petites quantités d'HE dans le parenchyme de quelques Artemisia.

Les glandes composites sont des formations épidermiques constituées d'un pied poli-cellulaire [10] (Figure 1). Ces cellules vivantes sécrètent l'HE dans l'espace intercellulaire durant le cycle complet de végétation de la plante. Le dépôt ainsi formé est recouvert d'une membrane appelée cuticule. Celle-ci est assez résistante à la pression de l'HE accumulée et empêche son écoulement vers l'extérieur, ainsi que son évaporation.

Nos travaux ont été effectués sur des lots de la plante provenant des régions de: Ghardaïa, Biskra, Laghouat et Aïn-Oussara cueillis en période de floraison et de la région des Portes de Fer (Bibans), wilaya de Bordj-Bou-Arrèdj, correspondant aux différentes périodes de végétation.

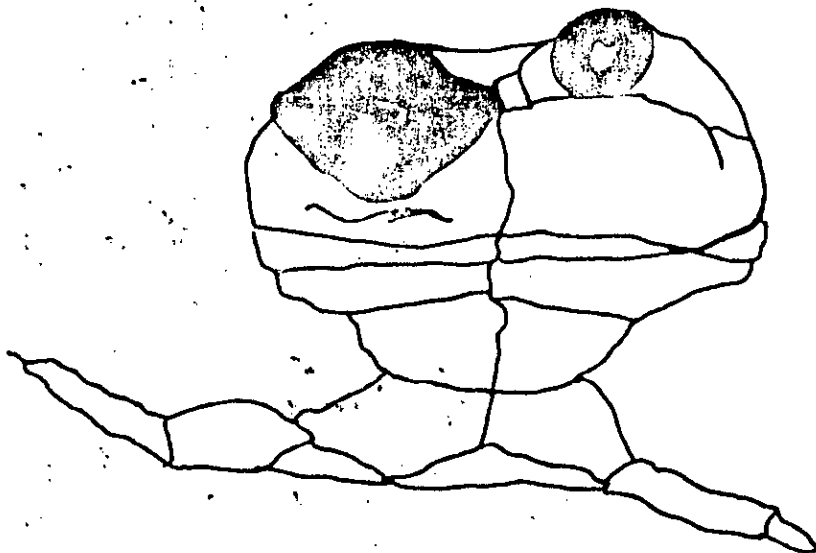


Vue de dessus



Vue de profil

e Goutte d'huile essentielle



Vue de profil

FIGURE 1 : Glandes composites

Un échantillon de chacun de ces lots a été identifié à l'herbarium de l'Institut National d'Agronomie (INA) comme étant celui de l'*Artemisia herba-alba* Asso.

TRAVAUX ANTERIEURS

Les travaux menés jusqu'à présent sur l'A.herba-alba Asso sont plutôt d'intérêt chimiotaxonomique. Ils concernent la composition de son HE obtenue par entraînement à la vapeur d'eau, l'isolation et l'élucidation de la structure des lactones sesquiterpéniques qu'elle contient, en vue d'une classification botanique.

Entreprise au début du siècle, l'étude de l'HE de l'A.herba-alba Asso [11,12,13] a été pendant longtemps abandonnée, puis a de nouveau éveillé l'intérêt des chercheurs.

Ainsi, Cohen et Coll. [14] publient en 1972 leurs résultats sur l'étude analytique de l'HE de la plante du Maroc.

En 1979, Benjilali et Richard [15,16], étalent cette étude sur une cinquantaine de peuplements et arrivent à distinguer 8 chémotypes suivant les constituants majoritaires de l'HE:

- A α -thuyone: 68 ± 4 %.

- A β -thuyone: 58 ± 15 %.

- A camphre: 43 ± 9 % et cétones (filifolone et chrysanthène).

- A acétate de chrysanthényle: 38 à 70 %.

- A α -thuyone: 31 ± 3 % et camphre: 38 ± 3 %.

- A α -thuyone: 31 ± 3 % et β -thuyone: 30 ± 3 %.

- A davanone.

En effectuant des études analytiques très poussées sur les mêmes échantillons, Lemberg [17] identifie 25 nouveaux constituants de l'HE. Il constate que la composition de l'huile est fortement influencée par la période et le lieu de végétation de la plante et préconise pour sa cueillette la période entre Juin et Octobre. D'autre part, il rapporte que, parmi les 8 chémotypes définis, un présente un intérêt commercial: celui dont l'huile est constituée de 31 ± 3 % de α -thuyone et 38 ± 3 % de camphre. Ce type d'huile, connu sous le nom d'"essence de Marakech" est le plus recherché par les parfumeurs. Actuellement, le Maroc en est le principal producteur [18,19]. Il est à noter, que l'extraction de l'HE d'A.herba-alba Asso au Maroc est plutôt artisanale: aucune étude des paramètres technologiques du procédé n'a été effectuée [19].

Une étude similaire sur un autre peuplement d'Artemisia du Maroc permet à Hurabielle, Malsot et Paris [20] de distinguer un autre chémotype: à chrysanthène et proposent de considérer ce constituant comme étant un des critères chimiotaxonomiques de la tribu des Anthémidées.

Ségal et Coll. [21] identifient des alcools monoterpéniques irréguliers dans l'HE d'A.herba-alba Asso du Moyen-Orient. Ils étudient la composition de l'HE et la constitution des lactones sesquiterpéniques de 5 peuplements de cette plante [22,23] et définissent deux nouveaux chémotypes: à cinéole-thuyone-camphrè et à dérivés du pinane. Les études très récentes effectuées par ces chercheurs sur la plante d'Espagne [24] ont montré que celle-ci présentait des différences du point de vu chimiotaxonomique avec la plante du Moyent-Orient.

L'activité antimicrobienne de l'HE et des extraits par différents solvants de l'A.herba-alba Asso a fait l'objet de plusieurs études.

Yasphe et Coll. [25] testent l'activité de l'HE de l'extrait méthanolique et du résidu après l'entraînement à la vapeur d'eau de l'Artemisia du Moyent-Orient contre cinq micro-organismes.

Ils rapportent que seule l'huile présente une activité grâce à un de ses constituants: santolina alcool. Très récemment, ils publient les résultats d'une étude [26] sur l'activité de l'huile et de chacun de ses constituants. Ils trouvent que les alcools présents dans l'huile, à l'exception du bornéol, sont responsables de cette activité, par contre celle des cétones est relativement faible.

En étudiant l'effet antispasmodique de l'HE, ils trouvent qu'il est 100 à 1000 fois plus important que l'effet bactéricide. A leur avis, ces deux effets sont à l'origine de l'utilisation et l'appréciation de l'Artemisia en médecine traditionnelle.

Une étude similaire menée par Ross et Coll. [27] aboutit aux mêmes conclusions et de plus elle montre l'activité fongicide de l'huile de l'Artemisia d'Egypte.

Syed Khaquam [28], Al Yahya [29] et Sherif [30] publient des recueils traitant de l'utilisation des plantes du genre Artemisia en médecine traditionnelle respectivement au Pakistan, en Arabie Séoudite, en Afrique du Nord et au Moyent-Orient et ils soulignent l'intérêt pharmacologique que présente l'A.herba-alba Asso.

Au Japon, en Chine et en Bulgarie, les extraits de plantes du genre Artemisia sont utilisés pour traiter la carie dentaire [31]. Au Brésil, un nouveau remède naturel pour soigner la malaria est mis au point à partir d'un extrait de l'Artemisia annua [32].

En raison de l'utilisation de l'A.herba-alba Asso en médecine traditionnelle pour ces effets vermifuge, antispasmodique, émouliant, diurique, cicatrisant, et dans le but de rechercher de nouveaux agents thérapeutiques, plusieurs équipes étudient les extraits de l'A.herba-alba Asso obtenus par extraction au moyen de différents solvants à l'échelle du laboratoire. Ainsi, Khafagy et Coll. [33] isolent de l'extrait étheropétrolique de la plante d'Egypte, la santonine à laquelle est attribué l'effet vermifuge de l'Artemisia. Plus tard, Gomis et Coll. [34] rapportent la présence de santonine, torrentine et déhydroreynosine, des lactones sesquiterpéniques de structure eudesmanolide dans la plante d'Espagne.

Au Etats-Unis, Gordon et Coll. [35] testent sans succès l'extrait alcoolique de l'A.herba-alba Asso du Sinai contre la tumeur leucémique et isolent trois lactones sesquiterpéniques de structure germacranolide.

Des travaux très récents [36] menés par Alberto Marco sur la plante d'Espagne lui permettent d'identifier 7 nouveaux lactones sesquiterpéniques.

En Algérie, la recherche dans ce domaine est à ses débuts et les premiers résultats sont assez encourageants [37,38,39,40].

**EXTRACTION PAR
ENTRAINEMENT A LA
VAPEUR D'EAU DE
L'HUILE ESSENTIELLE
D'ARTEMISIA
HERBA-ALBA ASSO**

I RAPPELS THEORIQUES:

I.1 GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES:[3]

Les HE appelées également essences, sont des mélanges complexes de substances odorantes et volatiles présentes dans les végétaux. Elles sont généralement liquides à la température ambiante. Leur caractère odorant est lié à leur volatilité. Leur densité est généralement inférieure à 1; par contre leur indice de réfraction est souvent élevé. Les HE sont douées d'un pouvoir rotatoire. Peu solubles dans l'eau, elles lui communiquent leur odeur. Elles sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Les HE ne rancissent pas, mais sont très altérables et sensibles à l'oxydation, ce qui limite leur conservation.

La composition chimique des HE est assez complexe. On y trouve généralement: des composés terpéniques, aromatiques, des acides organiques, des esters, des aldéhydes, des cétones de faible poids moléculaire ainsi que des coumarines volatiles.

Certains de ces constituants contribuent à l'arôme de l'huile, d'autres à l'harmonie du mélange. Il en existe qui sont inodores ou peu odorants et qui ont un rôle effacé. Par contre certains ont des effets négatifs et il est donc nécessaire de les éliminer.

Les premières études menées sur les HE avaient pour but l'identification des constituants les plus importants. Mais vu leur grand nombre, leur diversité ainsi que leurs proportions très variables, les études s'orientent de plus en plus vers la recherche de constituants mineurs mais olfactivement intéressants ou présentant une activité pharmacologique particulière [41].

Des recherches ont permis d'affirmer qu'une HE est très fluctuante dans sa composition sur laquelle intervient un grand nombre de paramètres liés d'une part à la plante, et d'autre part au mode d'exploitation du matériel végétal.

La composition d'une HE varie au sein d'un même genre mais aussi d'une même espèce. Ainsi, en fonction de la composition de l'HE, différentes races chimiques ou chémotypes sont définis pour une même espèce végétale. La variabilité de la composition peut aussi provenir de l'organe considéré (racines, écorces, tronc, feuilles...). D'autre part, au cours du cycle végétal, des modifications importantes dans la composition peuvent être relevées [42].

Les HE sont utilisées, à l'état brut ou purifié, en pharmacie, dans l'industrie alimentaire ainsi que dans l'industrie cosmétique.

Actuellement près de 2000 HE sont connues, mais seules 200 font l'objet de transactions commerciales importantes [43,44].

En Algérie, la totalité des HE sont exportées sans analyses préalables, et souvent le marché extérieur leur attribue des qualités qui ne leur correspondent pas [45].

I.2 PROCÉDES D'EXTRACTION:

De nos jours plusieurs procédés d'extraction des produits aromatiques des plantes sont connus. Selon la technique utilisée nous pouvons obtenir des HE, des concrètes, des absolus, des pommades, des résinoïdes ou des infusions[46].

I.2.1 L'ENFLEURAGE:[42,47]

Cette technique utilise la propriété qu'ont les graisses d'absorber très facilement les émanations parfumées. Elle est réservée au organes végétaux particulièrement fragiles que sont les fleurs. L'enfleurage n'est pratiquement plus utilisé en raison du prix élevé de la matière première utilisée (fleurs) et de l'importante main-d'oeuvre qu'elle requiert.

Le principe de cette méthode consiste à mettre les pétales en contact d'un corps gras sur des chassis superposés à température ambiante. Au bout de quelques jours, le saindoux ou l'oxange, généralement utilisés, sont saturés en essence végétale. Les fleurs sont ensuite renouvelées 10 à 15 fois jusqu'à l'obtention d'une pommade de plus en plus parfumée. Celle-ci est épuisée par l'alcool absolu dans lequel les corps gras sont peu solubles. Les composés volatiles extraits par la fraction éthanolique sont isolés par simple évaporation de l'alcool.

I.2.2 LA MACERATION OU LA DIGESTION:

Contrairement à l'enfleurage qui s'effectue à température ambiante, la macération est basée sur le même principe mais à chaud. Ceci augmente le pouvoir absorbant des graisses utilisées. Cette technique est rapide et s'applique aux fleurs dont l'activité physiologique cesse à la cueillette.

Le principe consiste à immerger les fleurs fraîchement cueillies et constamment renouvelées dans un bac de graisse chaude jusqu'à saturation de celle-ci. Cette dernière est ensuite épuisée par l'alcool absolu [46,48].

I.2.3 L'EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILES:[42]

Les HE sont solubles dans la plupart des solvants organiques et particulièrement dans les hydrocarbures aliphatiques (pentane, hexane) ou aromatiques (benzène).

L'extraction est effectuée par immersion de la matière végétale dans le solvant. Le plus souvent l'opération est réalisée à température ambiante pour éviter une éventuelle modification ou altération dans les structures moléculaires de l'extrait. Le solvant chargé appelé miscella est récupéré. Le produit obtenu après évaporation du solvant est appelé concrète. Le traitement à froid de cette dernière par alcool absolu permet de séparer les résinoïdes entraînés par le solvant organique et d'obtenir après évaporation de l'éthanol l'absolue contenant la majorité des composés odorants [3,49].

I.2.4 L'EXPRESSION A FROID:[42]

Cette technique s'applique uniquement aux HE d'agrumes (hespéridés) tels que: citron, orange douce et amère etc... .

En effet, ces HE ne supportent pas de traitement à chaud et sont altérables par l'action de la vapeur d'eau, car elles sont facilement peroxydables. Leur extraction du péricarpe frais des agrumes s'effectue par différents modes d'expression. Généralement c'est le procédé de scarification mécanique et entraînement de l'HE par un courant d'eau qui est utilisé dans l'industrie. L'essence est ensuite séparée par décantation.

I.2.5 L'EXTRACTION PAR DIOXIDE DE CARBONE LIQUIDE OU SUPERCRITIQUE:[42]

Ce procédé utilise le dioxyde de carbone sous deux états: liquide ou supercritique. Il est basé sur le fait que certains gaz, notamment le CO₂, dans des conditions critiques ou supercritiques, présentent un pouvoir de dissolution accru vis-à-vis de divers composés tels que les HE, les arômes, les colorants naturels, les graisses etc... .

A l'état critique, la densité du CO₂ est voisine des liquides et ses qualités dissolvantes sont plus ou moins sélectives selon la température, la pression et la nature des solutés. Les industries d'extraction l'utilisent actuellement sous ses deux états, liquide ou supercritique, selon un même schéma de fonctionnement où seules les pressions diffèrent. Il est également possible de jouer sur la pression et le taux d'hydratation relatif de la matière première extraite pour séparer une HE de l'extrait végétal, ou encore un

composé odorant particulier d'une HE. Il s'agit donc d'un procédé très sélectif mais qui a pour inconvénient d'exiger des pressions élevées, donc une technologie sophistiquée. Ceci limite son utilisation aux productions à chiffres d'affaires très élevés. De plus cette technique donne des produits dont la composition diffère de celle des produits obtenus par les techniques d'extraction traditionnelles, ce qui perturbe les habitudes des industries consommatrices. Par conséquent ces produits ne sont pas toujours bien acceptés.

I.2.6 EXTRACTION AU FORANE 113:[42]

L'application du concept de raffinage à l'extraction des HE a permis de mettre au point une technologie originale d'extraction dont les produits sont: les huiles végétales et les cires ainsi que le support solide constitué de polysaccharide de réserve ou pariétaux.

Cette technique consiste en une séparation séquencée sans dégradation des différents constituants d'une plante. Elle est basée sur les propriétés remarquables que présentent les solvants fluoro-carbonés dans la mesure où ils associent à l'extraction des lipides une solubilisation importante de molécules à propriétés aromatiques.

Ce procédé d'extraction a été appliqué pour la première fois à des graines d'ambrette dont la teneur en huile est de l'ordre de 19%. Le solvant utilisé fut le trichloro-1,1,2-trifluoro-1,2,2-éthane ou forane 113. Le rendement en matière aromatique huileuse fut particulièrement élevé. La séparation des deux fractions a été étudiée par la suite. L'hydrodistillation a donné d'excellents résultats.

Le principe de l'extraction au forane 113 est simple. Il se décompose en trois étapes:

- 1- Extraction proprement dite qui permet une double valorisation du végétal en une seule étape à l'issue de laquelle le résidu végétal sec est récupéré. Par ailleurs ce dernier est stable et donc valorisable puisque le forane 113 entraîne également l'eau.

- 2- Recyclage du solvant par distillation, ce qui permet de récupérer la concrète qui est un mélange d'huile lipidique et d'HE.

- 3- Séparation de l'HE par entraînement à la vapeur des composés aromatiques. Cette dernière étape n'est pratiquée que sur une charge égale au plus à 15% de la matière végétale initiale.

Ce procédé présente un triple avantage sur l'hydrodistillation dans la mesure où il permet:

- Une exploitation optimale de la matière première. Les résidus de l'hydrodistillation sont ici des co-produits.
- Une diminution des rejets liquides et solides.
- Une réduction de la consommation énergétique: globalement elle est 5 fois plus faible pour l'extraction au forane 113 du fait que celui-ci a une température d'ébullition de 47°C et que sa chaleur latente de vaporisation est 15 fois plus faible que celle de l'eau.

I.2.7 L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU:

L'entraînement à la vapeur d'eau est le plus ancien des procédés d'extraction des HE à partir des végétaux. Il est basé sur le fait que la plupart des composés odorants volatiles 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 par et dans les biopolymères de la plante, ni solubilisés dans l'eau [50].

Ce procédé a été considéré par plusieurs auteurs comme un des cas particuliers de la distillation des mélanges liquides dont les constituants sont: soit complètement insolubles (eau et huile), soit complètement solubles (l'HE comme un mélange de plusieurs constituants), ou encore partiellement solubles (l'eau contenant des traces de l'huile ou l'huile contenant des traces d'eau) [51].

L'entraînement de l'HE par la vapeur d'eau est en réalité un processus de transfert de matière beaucoup plus complexe. Cette complexité est due au fait que les dépôts de l'HE des végétaux sont différents de nature et de localisation et dans la plupart des cas le contact entre la vapeur et l'huile est empêché. Or ce contact direct vapeur-huile est la condition nécessaire pour l'entraînement de l'huile. Par conséquent, le processus s'effectue en deux étapes: hydrodiffusion de l'huile jusqu'à la surface de la matière végétale suivie d'évaporation (ou distillation).

Selon la théorie de l'entraînement à la vapeur d'eau des HE, formulée par Von Rechenberg [52], la diffusion de l'huile en milieu aqueux (hydrodiffusion) est la première phase du processus. En outre ces deux phénomènes influent directement sur la cinétique de l'entraînement, l'hydrodiffusion étant l'étape limitante.

Cependant dans le cas des végétaux ayant des dépôts exogènes, l'hydrodiffusion n'est pas le phénomène prépondérant. En effet, le flux de vapeur atteint et détruit facilement la cuticule couvrant le dépôt de l'huile et le contact direct vapeur-huile est rapidement

établi. En conséquence, l'hydrodistillation de telles matières végétales est de courte durée et la plus grande quantité d'huile est récupérée au début du processus.

Lorsque la matière végétale à dépôts exogènes est traitée avec des organes du végétal dépourvus ou contenant peu d'huile (tiges, racines...), une partie de l'huile peut être adsorbée à leur surface et la désorption ayant lieu ensuite est très lente. Ces phénomènes de sorption et de désorption sont souvent la cause de prolongation de la durée du processus [53].

Une terminologie a été développée pour distinguer trois types de distillation du point de vue technologique [54]:

- Hydrodistillation (water-distillation).
- Hydrodistillation couplée à la distillation à la vapeur d'eau (water and steam-distillation).
- Distillation à la vapeur d'eau (steam-distillation).

Au cours de l'hydrodistillation, la matière végétale est en contact direct avec l'eau bouillante. Elle peut flotter sur l'eau ou être complètement immergée selon sa densité et la quantité à traiter. La vapeur formée au sein de l'eau bouillante entraîne les constituants de l'HE.

L'hydrodistillation avec distillation à la vapeur consiste à placer la matière végétale sur une grille perforée insérée à une certaine distance au-dessus du fond de l'alambic. La partie inférieure de ce dernier est remplie d'eau. La matière végétale et l'eau ne sont pas en contact direct. L'eau est chauffée par apport de chaleur de l'extérieur de l'alambic et la vapeur, formée au sein de l'appareil, saturée et humide, à basse pression, traverse la matière végétale entraînant l'HE.

La distillation à la vapeur d'eau est aussi appelée entraînement à la vapeur d'eau. La matière végétale est déposée sur une grille perforée placée à une certaine distance du fond de l'alambic. Le volume ainsi délimité est exempt d'eau. La vapeur, produite par un générateur de vapeur, saturée ou surchauffée ayant une pression supérieure à la pression atmosphérique est introduite au-dessous de la grille. Traversant la matière végétale, elle entraîne l'HE. Les eaux de condensation accumulés au fond de l'alambic sont périodiquement évacués afin d'éviter leur contact avec la matière à traiter.

L'entraînement à la vapeur d'eau est le procédé d'usage pour l'extraction des HE des végétaux et peut être réalisé en discontinu

ou en continu. Il est préféré aux autres procédés pour l'extraction des matières végétales riches en huile et lorsque les constituants de celle-ci sont stables à une température élevée.

Sa mise en oeuvre assez simple et l'utilisation de la vapeur d'eau, disponible et à bas-prix, comptent parmi ses avantages.

Cependant il faut tenir compte du fait que la température de la vapeur d'eau varie au cours de l'entraînement de l'huile. Elle est basse au début du processus et la vapeur ne peut entraîner que les constituants très volatils. Ensuite, elle augmente graduellement et les constituants à point d'ébullition élevé sont entraînés. Ces derniers deviennent prédominants dans la vapeur, et la composition de l'huile obtenue en fin de processus est différente de celle obtenue auparavant.

D'autre part, lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, la matière végétale est exposée à une température élevée et à l'action chimique de l'eau, et dans ces conditions la fragilité thermique des constituants de l'huile ou l'hydrolyse de certains conduisent à la formation des artéfacts.

La formation des artéfacts et la difficulté d'extraire les produits odorants peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau sont les plus importants parmi les inconvénients de ce procédé.

I.3 DEFINITION DES PARAMETRES INTERVENANT DANS LE PROCÉDE D'EXTRACTION PAR ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU: [8]

I.3.1 LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE:

Il est défini comme étant le rapport entre la masse d'HE obtenue et la masse de matière végétale traitée.

$$R(\%) = \frac{g}{G} \times 100 \quad (1a)$$

ou

$$R(\text{‰}) = \frac{g}{G} \times 1000 \quad (1b)$$

avec: g: Masse de l'HE (g).

G: Masse de la matière végétale traitée (g).

I.3.2 LA VITESSE DE DISTILLATION:

La vitesse de distillation représente le débit de distillat en ml/mn ou en l/h. Elle est souvent exprimée en pourcentage et est définie comme étant le volume en litres de distillat recueilli pendant une heure à partir d'un appareil de distillation ayant une capacité de 100l. Elle peut être calculée par l'expression suivante:

$$v(\%) = \frac{ax3610^4}{txV} \quad (2)$$

où: v: Vitesse de distillation (%).

a: Volume de distillat (l).

t: Durée de distillation (s).

V: Capacité de l'alambic (l).

La vitesse de distillation calculée par cette expression ne tient pas compte du rapport H/D de l'alambic où H est la hauteur et D le diamètre de ce dernier. Donc pour pouvoir comparer les vitesses de distillation d'alambics ayant des rapports H/D différents, il faut utiliser l'expression suivante qui permet de calculer la vitesse relative de distillation.

$$v_r(\%) = \frac{ax36x10^4}{txV} \times \frac{H}{D} \quad (3)$$

où: v_r : Vitesse relative de distillation (%).

a : Volume du distillat (ml).

t : Durée de distillation (s).

V : Capacité de l'alambic (ml).

H : Hauteur de l'alambic (m).

D : Diamètre de l'alambic (m).

I.3.3 LA QUANTITE DE VAPEUR:

La quantité de vapeur nécessaire pour un processus technologique tel que l'entraînement à la vapeur d'eau est la somme des quantités de vapeur utilisées pour:

- L'échauffement de la matière végétale et de l'appareillage.
- L'entraînement à la vapeur de l'HE .
- L'échange de chaleur par convection et par rayonnement.
- La condensation.

La vapeur utilisée pour l'entraînement de l'HE est appelée "vapeur utile". Sa quantité dépend:

- Du type de matière végétale et de son état (fraîche, sèche, fanée).

- De la quantité et de la composition de l'HE que contient la plante.

- De la vitesse de distillation.

La quantité de vapeur utile est évaluée par la quantité des eaux de distillation et s'exprime en kilogrammes de vapeur par kilogramme d'HE (Q_{HE}), ou en kilogrammes de vapeur par kilogramme de matière végétale (Q_{MV}). Elle peut être calculée à l'aide des expressions suivantes:

$$Q_{HE} = \frac{a}{g} \quad (4)$$

où: a: Volume du distillat (l).
g: Masse de l'HE (Kg).

$$Q_{MV} = \frac{a}{G} \quad (5)$$

où: a: Volume du distillat (l).
G: Masse de matière végétale (Kg).

Si l'on néglige la quantité de vapeur utilisée pour l'échauffement de la matière végétale et de l'appareillage, ainsi que celle utilisée pour le transfert de chaleur par convection et par rayonnement, la quantité de vapeur nécessaire pour le processus technologique peut être évaluée par les formules suivantes:

$$Q_{THE} = \frac{a+c}{g} \quad (6)$$

où: Q_{THE} : Quantité de vapeur (Kg de vapeur/Kg de HE).
a : Volume du distillat (l).
c : Volume des eaux de condensation (l).
g : Masse d'HE (Kg).

$$Q_{TMV} = \frac{a+c}{G} \quad (7)$$

où: Q_{TMV} : Quantité de vapeur (Kg de vapeur/Kg de matière végétale).
G : Masse de matière végétale.

Pour simplifier les calculs, la densité des eaux de distillation et de condensation est prise égale à l'unité.

I.3.4 LES COURBES DE DISTILLATION:[53,55]

Les courbes de distillation caractérisent la cinétique de l'extraction de l'HE. Deux types de courbes sont généralement utilisés:

- Courbe totale représentant la variation de la quantité d'HE recueillie du début du processus au temps t.
- Courbe périodique ou histogramme représentant la variation de la quantité d'HE recueillie pendant des intervalles de temps réguliers.

La courbe totale (Figure 2) est constituée de deux parties correspondant chacune à une phase distincte du processus.

- La phase I représente la distillation de l'HE située à la surface de la matière végétale. La vitesse de distillation est élevée et constante jusqu'à épuisement de l'huile superficielle.

- La partie II de la courbe illustre la phase suivante, au cours de laquelle l'hydrodiffusion et (ou) la désorption de l'HE adsorbée lors de la première phase deviennent prédominantes. Du fait que ces deux phénomènes sont lents, la courbe atteint un palier.

Les histogrammes (Figure 3) sont plus souvent utilisés car ils fournissent des informations concernant non seulement la cinétique du processus, mais encore la composition de l'HE.

Un maximum situé au début de l'histogramme indique la présence dans l'HE d'HC terpéniques en grande proportion. Lorsque le maximum n'est pas très élevé et apparaît vers le milieu de l'histogramme, l'HE est riche en dérivés oxygénés, alors qu'un maximum mal dessiné vers la fin de l'histogramme, suggère la présence de sesquiterpènes et d'autres constituants peu volatils.

De plus l'histogramme permet de déterminer la fin du processus. Cette dernière coïncide avec le point (temps) pour lequel la courbe tend asymptotiquement vers l'axe des abscisses.

I.4 MODELISATION ET OPTIMISATION:[56]

L'un des soucis majeurs d'un chercheur lorsqu'il entame une étude, est d'essayer d'atteindre les conditions optimales lui permettant d'aboutir aux meilleurs résultats possibles. Cela revient à effectuer une optimisation du procédé étudié. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées:

- La méthode classique.
- La planification des expériences.

Masse d'HE
(gr)

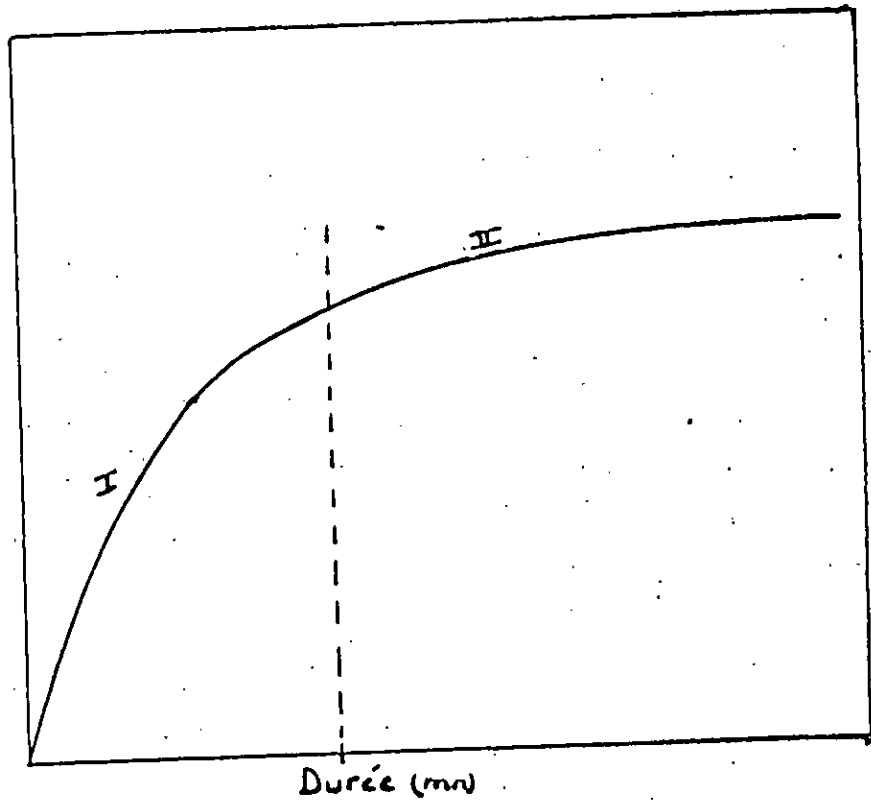


FIGURE 2 :Représentation sous forme de courbe totale

MASSE d'HE
(gr)

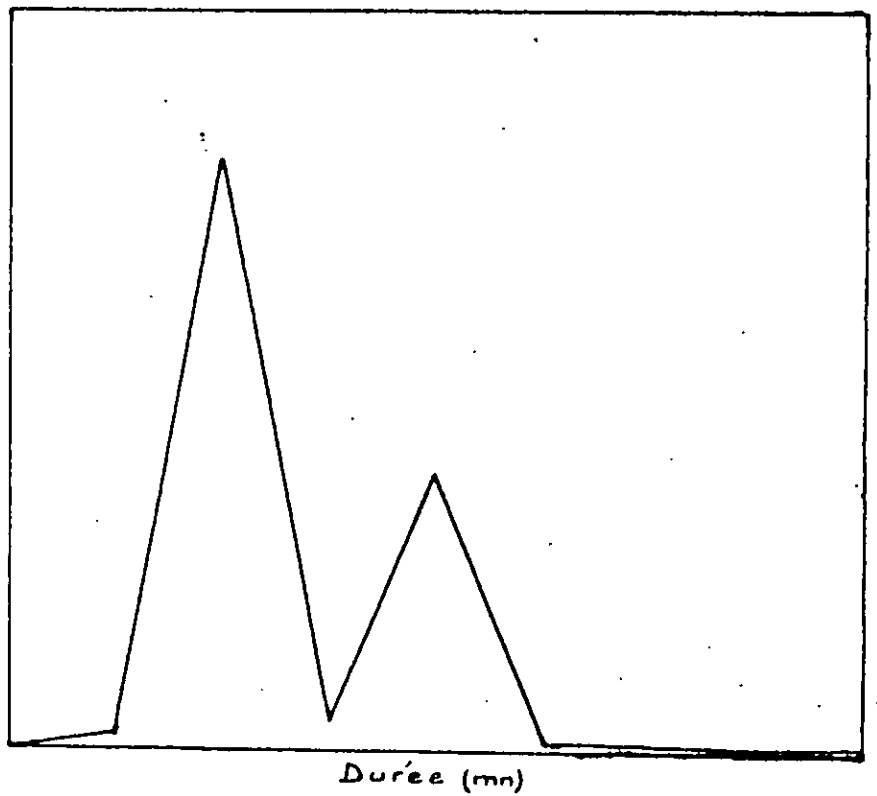


FIGURE 3 :Représentation sous forme d'histogramme

I.4.1 METHODE CLASSIQUE:

La méthode classique est la première étape à entreprendre lors d'une étude d'optimisation dans la mesure où elle donne des informations sur le comportement du système étudié. Son principe est simple, il consiste à faire varier un des paramètres étudiés tout en gardant les autres constants et à estimer l'influence de ses variations sur le système.

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

- Le nombre élevé d'expériences à réaliser pour atteindre les conditions optimales.
- Cette méthode suppose que les paramètres sont indépendants entre eux et que leurs interactions n'influent pas sur l'évolution du phénomène étudié, ce qui, en réalité, n'est pas le cas.

Cependant les résultats qu'elle donne peuvent être pris en compte pour une optimisation par planification des expériences.

I.4.2 PLANIFICATION DES EXPERIENCES:

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

Etudier un tel système consiste à prévoir son comportement: estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou à une variation des grandeurs d'entrée. Pour ce faire, il est nécessaire de concevoir un modèle dont le comportement est analogue à celui du système étudié [57].

Trois types de modèles sont couramment utilisés[56]:

- Modèle mathématique.
- Modèle homologique.
- Modèle analogique.

Le modèle mathématique est souvent préféré car il représente le système étudié par un ensemble de relations mathématiques donnant la possibilité de prévoir son évolution, de formuler des recommandations et donc d'aborder les problèmes d'optimisation.

L'établissement d'un modèle mathématique, aussi simple soit-il, requiert des données expérimentales. Il est indispensable de connaître le nombre, la précision et la localisation des résultats nécessaires [57]. Deux cas peuvent alors se présenter: ou bien le chercheur dispose d'un certain nombre de résultats expérimentaux, ou bien il a un terrain vierge pour lequel il imagine l'expérimentation: c'est les plans d'expériences.

Un plan d'expériences consiste à réaliser une série d'essais selon un programme systématique et aboutit à l'élaboration d'un modèle mathématique, moyennant le minimum d'essais.

L'un des plans les plus utilisés est le plan factoriel à deux niveaux appelé plan factoriel 2^n . Sa mise en oeuvre nécessite 2^n essais correspondant au total des combinaisons des deux niveaux des n variables.

Pour simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, un nouveau système de coordonnées est défini, l'origine de ce système étant le point d'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

Soient:

$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ les n variables.

$x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}, \dots, x_{ni}$ leurs valeurs inférieures.

$x_{1s}, x_{2s}, x_{3s}, \dots, x_{ns}$ leurs valeurs supérieures.

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

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

Les variables réduites s'écriront sous la forme:

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

où:

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

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

Il est admis que la grandeur Y , dont les variations sont étudiées, peut être développée suivant une fonction polynomiale de X_1, X_2, \dots, X_n du type:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_n X_n + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + \dots + a_{1n} X_1 X_n + a_{23} X_2 X_3 + \dots + a_{2n} X_2 X_n + \dots + a_{123 \dots n} X_1 X_2 X_3 \dots X_n \quad (8)$$

c'est le modèle du premier ordre.

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

- Effets principaux et interaction de deux paramètres:

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

Dans un plan factoriel 2^3 , chaque paramètre présente quatre effets simples. La moyenne de ces quatre effets représente l'effet global moyen d'un paramètre et caractérise son influence individuelle. Les interactions correspondent à l'effet simultané de deux ou plusieurs paramètres. L'interaction du premier ordre entre deux paramètres peut être calculée à partir de la différence entre l'effet principal du premier de ces deux paramètres pris au niveau supérieur de l'autre, et l'effet principal de ce même paramètre pris au niveau inférieur de l'autre.

Dans le cas de trois paramètres X_1, X_2 et X_3 , il y a trois interactions de deux paramètres:

- E_{12} correspondant aux interactions entre X_1 et X_2 .
- E_{13} correspondant aux interactions entre X_1 et X_3 .
- E_{23} correspondant aux interactions entre X_2 et X_3 .

Les effets simples ainsi que les interactions des paramètres peuvent être calculés par les relations suivantes [59]:

$$E_i = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{ij} Y_j \quad i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3, \dots, 8 \quad (9)$$

$$E_{ik} = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{ij} X_{kj} Y_j \quad i = 1, 2, 3; k = 2, 3; j = 1, 2, \dots, 8 \quad (10)$$

Les valeurs obtenues permettent d'apprécier l'influence des effets simples et des interactions entre les variables sur la réponse du système étudié.

- Traitement statistique des données:

Le traitement statistique des données permet d'évaluer l'influence réelle des effets simples et des interactions des paramètres sur le comportement du système étudié. Il offre également la possibilité de juger de la validité du modèle et de son acceptabilité.

II PARTIE EXPERIMENTALE:

L'un des objectifs de ce travail est l'approche des conditions optimales de l'extraction de l'HE d'A.herba-alba Asso par entraînement à la vapeur d'eau.

L'appareillage conçu et réalisé au préalable [60], nous a permis d'effectuer des essais à l'échelle semi-pilote.

Nous avons étudié l'influence sur le rendement de l'huile de quatre paramètres expérimentalement accessibles:

- La durée d'extraction.
- La masse de matière végétale à traiter.
- La vitesse de distillation.
- La répartition de la matière végétale à l'intérieur de l'alambic sur des plateaux.

Il est à noter que l'appareillage tel qu'il a été conçu, ne permet pas de maintenir rigoureusement constant le débit de vapeur pendant toute la durée d'un essai. Ceci nous a amenés à estimer la vitesse moyenne de distillation pour toutes nos expériences.

D'autre part, afin d'éliminer l'influence sur le rendement de l'huile des paramètres autres que le paramètre étudié, nous avons utilisé pour chaque série d'essais un lot de la plante d'origine, de période de végétation et de taux d'humidité identiques, conservé dans les mêmes conditions.

Des expériences réalisées au préalable, nous ont montré que le rendement de l'HE varie de manière considérable d'un échantillon à un autre, selon que les tiges comportent ou non des feuilles, des capitules et des fleurs. Ceci nous a incités à effectuer un échantillonnage de la plante selon les méthodes préconisées [8] afin de traiter lors de chacun des essais un échantillon représentatif.

De plus pour chaque échantillon de la plante, nous avons déterminé le taux d'humidité (Annexe I), afin d'estimer le rendement de l'HE par rapport à la matière végétale absolument séchée et de comparer les rendements sur la même base.

Nous avons tenté l'approche des valeurs optimales des paramètres cités en effectuant tout d'abord une optimisation classique. Ensuite, sur la base des résultats obtenus, nous avons procédé à une optimisation par planification de l'expérience en

adoptant le plan factoriel 2^3 en raison de sa simplicité et des possibilités qu'il offre pour apprécier l'effet des interactions entre les paramètres étudiés.

II.1 APPAREILLAGE: (Figure 4)

Comme toute installation d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, l'appareil que nous avons utilisé comprend trois parties principales:

- La génératrice de vapeur ou chaudière.
- Le distillateur ou alambic.
- Le condenseur.

II.1.1 LA GENERATRICE DE VAPEUR OU CHAUDIERE:

La chaudière est constituée d'un bac parallélépipédique, aux dimensions millimétrées (700x600x500), surmontée d'une sortie de vapeur commandée par une vanne de 38.1mm de diamètre et d'une soupape de sécurité. Le niveau d'eau dans la chaudière est contrôlé grâce à un tube en verre fixé le long de la paroi latérale du bac. Le chauffage est assuré par une série de rampes à gaz. Toutes les faces du bac sont recouvertes d'amiante afin de minimiser les pertes de chaleur par convection et par conduction.

II.1.2 LE DISTILLATEUR OU ALAMBIC:

Le distillateur comprend deux parties: la cucurbite et le chapiteau se terminant par un col de cygne.

La cucurbite, siège de l'extraction, sert à contenir la matière végétale. Elle est constituée d'un cylindre en cuivre à double paroi, de 757mm de hauteur et 500mm de diamètre. Elle est munie à sa partie inférieure d'un robinet de purge permettant l'évacuation des eaux de condensation.

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

La vapeur est introduite dans l'alambic à l'aide d'un distributeur de vapeur enroulé dans l'alambic en spirale. D'autre part, un second distributeur placé dans l'enveloppe, permet une circulation de vapeur dans la double paroi et ce pour minimiser la condensation des vapeurs dans la cucurbite ou alors de chauffer l'eau lors d'une distillation mixte.

- 1 Alambic
- 2 Chapiteau
- 3 Col de cygne
- 4,5 Conduites de vapeur d'eau
- 6 Indicateur de niveau d'eau
- 7,8 Purges
- 9 Sortie de vapeur
- 10 Condenseur
- 11 Entrée d'eau de refroidissement
- 12 Sortie d'eau de refroidissement
- 13 Sortie de distillat
- 14 Brides
- 15 Génératrice de vapeur

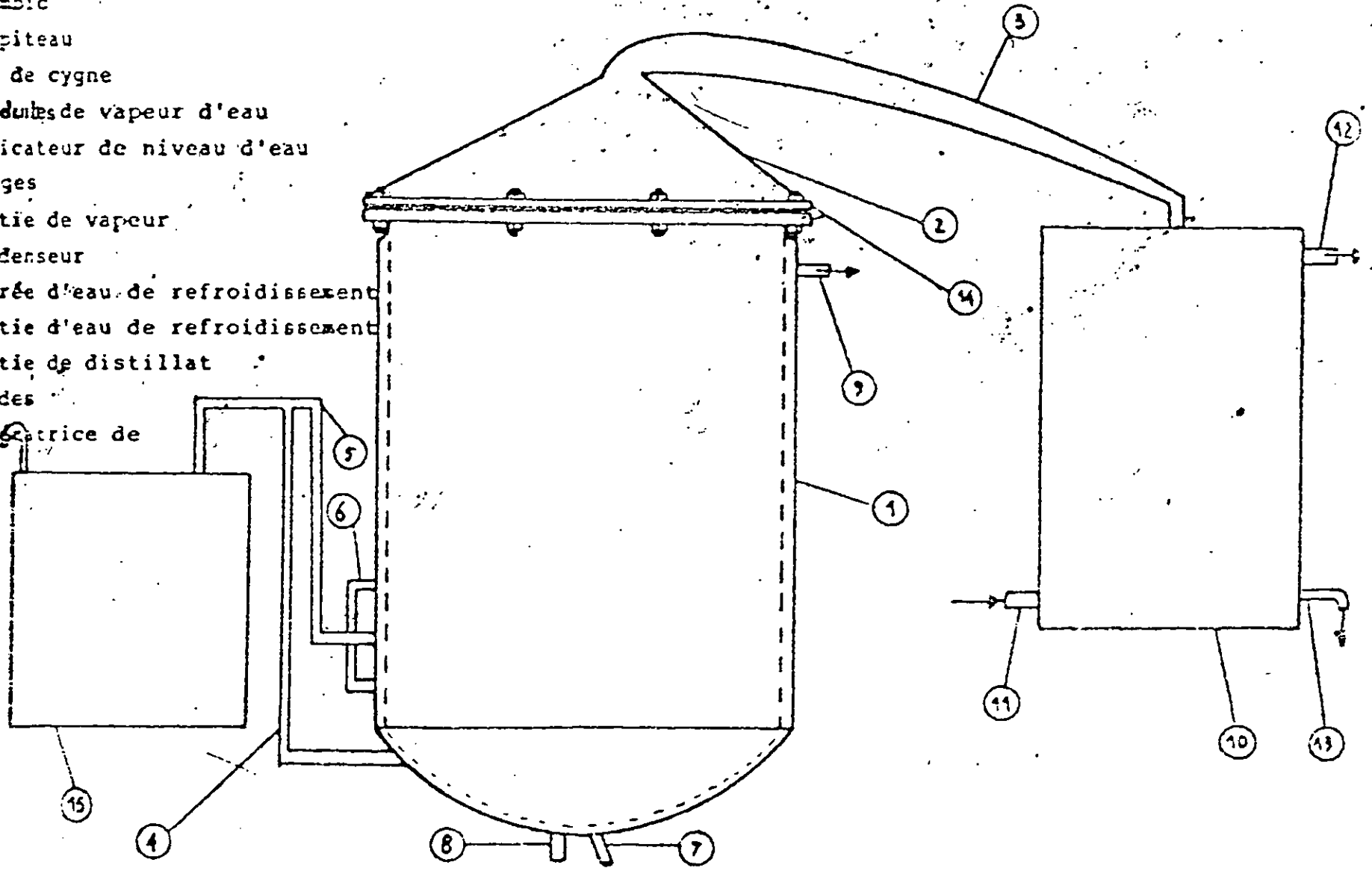


FIGURE 4 : Schéma de l'appareillage

Un tube en verre fixé le long de la paroi externe de la cucurbite permet de contrôler le niveau d'eau à l'intérieur de cette dernière.

La face externe du chapiteau est recouverte d'amiante. La liaison entre ce dernier et la cucurbite est assurée par une bride munie d'un joint étanche en caoutchouc.

II.1.3 LE CONDENSEUR:

Ce dernier sert à condenser la vapeur d'eau chargée d'HE. C'est un cylindre en cuivre, de 470mm de hauteur et 310mm de diamètre, muni d'un serpentín à l'intérieur duquel circule la vapeur chargée d'HE.

Le condenseur comporte une entrée et une sortie d'eau de refroidissement et à sa partie inférieure la sortie du serpentín.

II.2 MODE OPERATOIRE:

Nous avons procédé à l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'HE contenue dans les parties aériennes de l'A.herba-alba Asso.

Pour ce faire, la matière végétale est introduite dans l'alambic et uniformément répartie en évitant le tassement. Après la fermeture hermétique de l'alambic, la vapeur est mise en circulation dans la double paroi. Dès que celle-ci est chauffée, la vapeur est envoyée dans l'alambic où elle traverse la matière végétale. Chargée d'HE, elle passe dans le condenseur où elle est condensée. Le distillat est récupéré à des intervalles de 15 minutes.

Le débit de l'eau de réfrigération est réglé de manière à ce que la température de distillat n'excède pas 25°C.

L'HE est séparée du distillat par décantation. La récupération complète de l'huile du distillat est effectuée par relargage au NaCl puis par extraction à l'éther éthylique. L'éther est ensuite évaporé à température ambiante.

A la fin de chaque extraction, les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont recueillies et leur volume mesuré.

II.3 DETERMINATION DE LA DUREE D'EXTRACTION:

Nous avons évalué expérimentalement et fixé à 2 heures la durée d'extraction pour tous les essais.

En effet au-delà de cette durée, le rendement de l'HE devient négligeable.

II.4 INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DES PARAMETRES LIES A LA PREPARATION DE LA MATIERE VEGETALE:

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence sur le rendement en huile des paramètres suivants, liés à la préparation de la matière végétale:

- Le degré de division de la plante.
- Le mode de séchage.

Nous avons effectué l'ensemble des essais dans les mêmes conditions opératoires:

- Vitesse de distillation: 6% .
- Masse de matière végétale à traiter: 1200g.
- Répartition: 1 plateau.

La plante d'un même lot a servi à chaque série d'essais destinée à évaluer l'influence d'un paramètre.

II.4.1 INFLUENCE DU DEGRE DE DIVISION:

Pour évaluer l'influence de ce paramètre nous avons comparé les rendements en huile (Tableau 1) obtenus lors de l'extraction de la plante entière d'une part et de la plante découpée en fragments de 5 à 7cm d'autre part.

TABLEAU 1 : Influence du degré de division de la plante sur le rendement en huile essentielle	
Degré de division de la plante	R HE (%/..)
Entière	1.089
Coupée	0.579

Nous remarquons que le rendement diminue pratiquement de moitié lorsque la plante est découpée. Nous attribuons ceci au fait que lors du découpage de la plante, une partie des sites contenant de l'HE est détruite provoquant des pertes. Donc il est préférable d'utiliser la plante entière vu que le rendement est meilleur.

II.4.2 INFLUENCE DU MODE DE SECHAGE:

Au cours de cette étude nous avons procédé à l'extraction de l'HE des échantillons de la plante fraîche, séchée au soleil et séchée à l'abri du soleil. Les rendements obtenus, estimés par rapport à la matière absolument séchée sont groupés dans le tableau 2.

TABLEAU 2 : Influence du mode de séchage sur le rendement en huile essentielle

Mode de séchage de la plante	Taux d'humidité (%)	R HE (°/°)
Fraîche	38.92	2.802
Séchée au soleil	11.97	0.987
Séchée à l'abri du soleil	14.97	0.559

Ces résultats sont corroborés par ceux obtenus par Gueorguiev lors d'une étude similaire effectuée sur l'*Artemisia annua* [51,52]. En effet, il serait permis de penser que la plante fraîche ayant été utilisée juste après la cueillette, les constituants légers de l'HE n'ont pas eu le temps de se volatiliser, d'où le rendement le meilleur. Par ailleurs, dans le cas de la plante séchée au soleil où le rendement est moindre que précédemment, l'huile n'a vraisemblablement pas pu s'échapper à cause du durcissement et de l'imperméabilité de la membrane protectrice suite à l'évaporation rapide de l'eau contenue dans la plante. Ce phénomène (évaporation de l'eau de la plante) étant plus lent dans le cas du séchage à l'abri du soleil, la membrane protectrice ne durcit pas et permet donc l'évaporation de l'huile, et partant un plus faible rendement.

II.5 MODELISATION ET OPTIMISATION:

II.5.1 METHODE CLASSIQUE:

II.5.1.1 Influence de la masse de matière végétale à traiter:

Afin d'étudier l'influence de la masse de matière végétale à traiter sur le rendement en HE, nous avons effectué une série d'essais dans les conditions suivantes:

- Vitesse de distillation : 6 % .
- Répartition : 1 plateau.
- Taux d'humidité de la plante: 38.42 % .
- Masse de matière végétale à traiter: 1000, 1200, 1400, 1600 g, la masse de 1600g correspondant au tassement maximal dans l'alambic.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

TABLEAU 3 : Influence de la masse de matière végétale à traiter sur le rendement en huile essentielle

Masse de matière végétale (g)	Masse de matière végétale par unité de volume (Kg/m ³)	R HE (°/°)
1000	11.24	0.49
1200	13.49	1.10
1400	15.73	0.57
1600	17.98	0.29

Nous constatons que le rendement de l'HE varie sensiblement en fonction de la masse de matière végétale à traiter et atteint un maximum pour 1200g.

Cette variation est probablement liée au degré de tassement de la plante dans l'alambic. En effet, un tassement non approprié (insuffisant ou excessif) impose à la vapeur d'emprunter des chemins préférentiels. De ce fait, à certains endroits, la vapeur n'entre pas en contact avec la matière végétale et en conséquence le rendement diminue.

II.5.1.2 Influence de la vitesse de distillation:

Dans le but de déterminer la vitesse optimale de distillation, nous avons procédé à l'extraction de l'HE des échantillons d'un même lot de la plante, en utilisant pour chacun des essais 1200g, repartis sur un plateau et en réglant le débit du distillat de façon à obtenir des vitesses moyennes de 5, 6 et 7%.

Le tableau 4 regroupe les résultats obtenus.

TABLEAU 4 : Influence de la vitesse de distillation sur le rendement en huile essentielle

Débit du distillat (ml/mn)	Vitesse de distillation (%)	R HE (°/°)
74	5	2.41
88	6	2.80
103	7	1.14

Les résultats montrent que le rendement en HE est maximal pour une vitesse de distillation voisine de 6%, valeur en accord avec celle recommandée dans la bibliographie: 5 à 6% [54].

Une telle vitesse de distillation assure certainement le meilleur contact entre la vapeur et la matière végétale, tandis que, à une vitesse supérieure le risque de création de chemins préférentiels par la vapeur augmente et par conséquent le rendement en huile est faible.

II.5.1.3 Influence du nombre de plateaux ou de la répartition de la matière végétale:

En fixant à leurs valeurs optimales les deux paramètres déjà étudiés, en l'occurrence la masse de matière végétale à traiter (1200g), la vitesse de distillation (6%) et en répartissant la plante sur 1, 2, 3 et 4 plateaux respectivement, nous avons pu apprécier l'influence de cette répartition sur le rendement en HE.

TABLEAU 5 : Variation du rendement de l'huile essentielle en fonction de la répartition de la matière végétale sur les plateaux

Nombre de plateaux	R HE (°/°°)
1	2.80
2	1.07
3	0.78
4	0.35

Les résultats donnés dans le tableau 5, nous permettent de conclure que l'utilisation des plateaux n'améliore pas le rendement de l'HE.

A notre avis, ceci est dû au fait que la plante déposée sur un plateau est mieux répartie le long de l'alambic sans être tassée et facilite le passage de la vapeur, lui permettant d'atteindre aisément les sites contenant l'HE. Par contre l'utilisation de 2, 3 ou 4 plateaux a pour conséquence un tassement plus ou moins important empêchant le contact intime entre la vapeur et la matière végétale.

II.5.1.4 Conclusion:

Dans le tableau 6, sont résumés les résultats de l'optimisation classique des paramètres étudiés.

TABLEAU 6 : Conditions optimales de l'extraction de l'huile essentielle de l'Artemisia herba-alba Asso obtenues par la méthode classique

Durée d'extraction (h)	Vitesse de distillation (%)	Masse de matière végétale (g)	Nombre de plateaux
2	6	1200	1

Rappelons que cette méthode d'optimisation permet d'atteindre l'effet individuel de chacun des paramètres sur le rendement sans tenir compte des interactions entre eux. Or en réalité les paramètres ne sont pas indépendants et afin d'évaluer leurs effets conjugués et d'approcher de cette manière les conditions assurant le meilleur rendement de l'HE, nous avons procédé à l'optimisation par planification des expériences selon le plan factoriel 2^3 .

II.5.2. PLANIFICATION DES EXPERIENCES:

II.5.2.1 Définition du domaine expérimental:

Les résultats obtenus par la méthode classique ont permis de délimiter le domaine expérimental autour du point central correspondant aux conditions optimales déterminées par cette méthode.

Les coordonnées du point central, ainsi que les niveaux inférieurs et supérieurs attribués aux paramètres étudiés sont donnés dans le tableau 7.

TABLEAU 7 : Coordonnées du point central et niveaux inférieurs et supérieurs des paramètres étudiés

Paramètres	Niveau inférieur	Niveau supérieur	Coordonnées du point central
Masse (g)	1000	1400	1200
Vitesse de distillation	5 % 74 ml/mn	7 % 104 ml/mn	6 % 88 ml/mn
Nombre de plateaux	1	3	2

Pour simplifier l'exploitation des résultats, les variables réelles sont remplacées par des variables réduites calculées à l'aide des relations suivantes:

$$X_1 = \frac{C - C_m}{\Delta C} \quad (\text{masse}) \quad (11)$$

$$X_2 = \frac{V - V_m}{\Delta V} \quad (\text{vitesse}) \quad (12)$$

$$X_3 = \frac{P - P_m}{\Delta P} \quad (\text{répartition}) \quad (13)$$

avec:

$$C_m = \frac{C_1 + C_2}{2} = \frac{1000 + 1400}{2} = 1200g \quad (14)$$

$$V_m = \frac{V_1 + V_2}{2} = \frac{5 + 7}{2} = 6\% \quad (15)$$

$$P_m = \frac{P_1 + P_2}{2} = \frac{1 + 3}{2} = 2 \quad (16)$$

et:

$$\Delta C = \frac{C_2 - C_1}{2} = \frac{1400 - 1000}{2} = 200g \quad (17)$$

$$\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{2} = \frac{7 - 5}{2} = 1\% \quad (18)$$

$$\Delta P = \frac{P_2 - P_1}{2} = \frac{3 - 1}{2} = 1 \quad (19)$$

Le domaine expérimental est alors décrit dans un repère orthonormé à trois dimensions correspondant aux variables réduites (X_1, X_2, X_3) , par un cube (Figure 5) centré à l'origine $(0,0,0)$, ou $((C_m, V_m, P_m)$ en variables réelles) et dont les sommets ont pour coordonnées:

$(+1, +1, +1)$, $(+1, +1, -1)$, $(-1, +1, +1)$, $(+1, -1, -1)$, $(-1, +1, -1)$,
 $(+1, -1, +1)$, $(-1, -1, +1)$, $(-1, -1, -1)$.

Une fois le domaine expérimental délimité, le nombre des essais à réaliser a été fixé à 9: 8 dans les conditions correspondant aux sommets du cube décrit précédemment et 1 dans les conditions correspondant au centre du cube. Les conditions opératoires de ces expériences sont résumées dans le tableau 8.

TABLEAU 8 : Conditions opératoires de la planification des expériences

Expériences	Coordonnées réduites			coordonnées réelles		
	X ₁	X ₂	X ₃	Masse	Vitesse	Plateaux
I	+1	+1	+1	1400g	7%	3
II	-1	+1	+1	1000g	7%	3
III	+1	+1	-1	1400g	7%	1
IV	-1	+1	-1	1000g	7%	1
V	+1	-1	+1	1400g	5%	3
VI	-1	-1	+1	1000g	5%	3
VII	+1	-1	-1	1400g	5%	1
VIII	-1	-1	-1	1000g	5%	1
IX	0	0	0	1200g	6%	2

Le rendement en HE obtenu pour chaque expérience est exprimé par une fonction polynomiale de X₁, X₂ et X₃ de la forme:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (20)$$

II.5.2.2 Résultats et discussion:

Les résultats de l'optimisation par planification des expériences de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'HE de l'A.herba-alba Asso sont regroupés dans le tableau 9.

Le rendement maximal de l'HE est obtenu dans les conditions suivantes:

- Masse de matière végétale à traiter : 1000g.
- Vitesse de distillation : 5% (ou 74 ml/mn de distillat).
- Nombre de plateaux : 1.

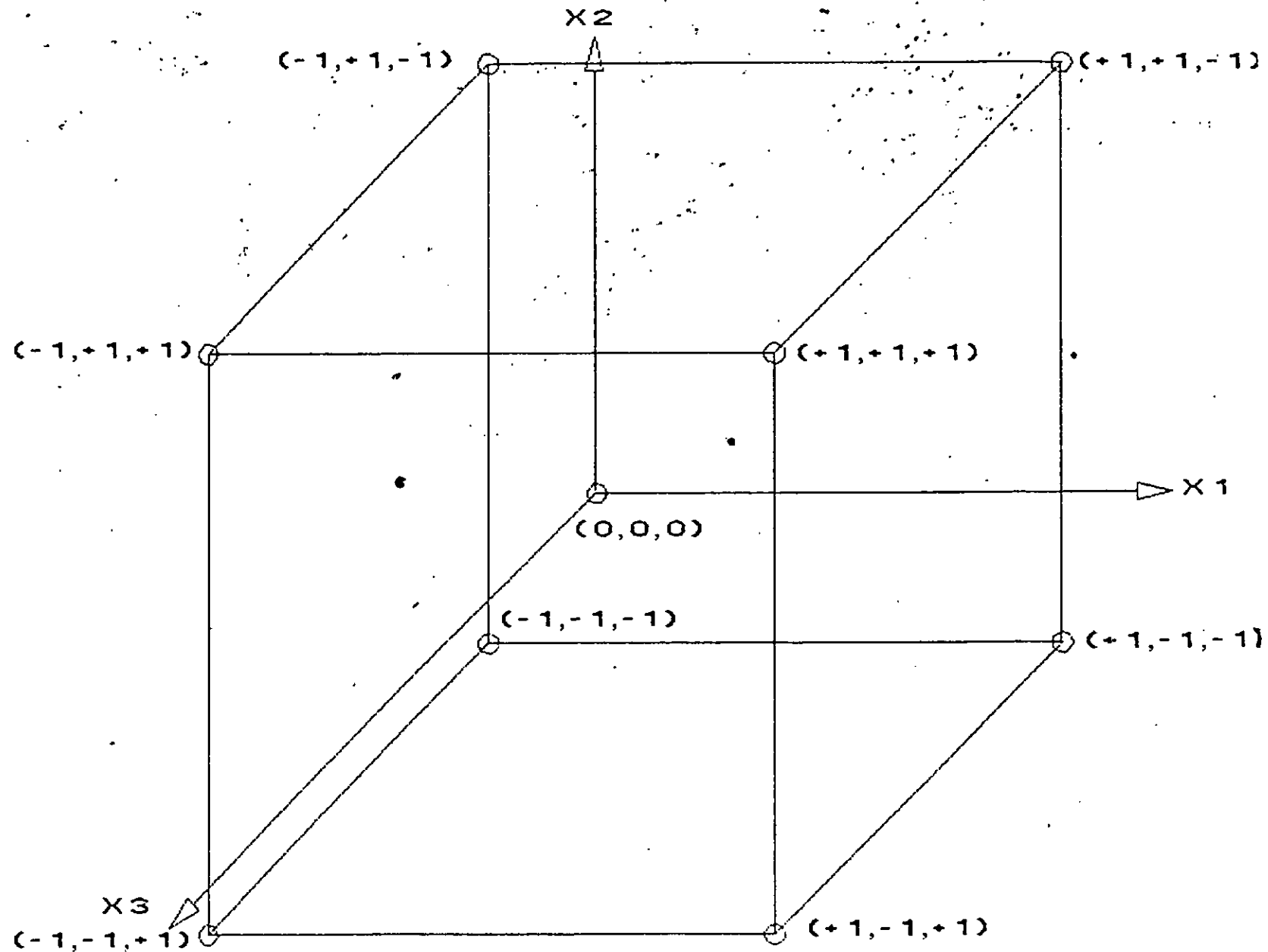


FIGURE 5 : Représentation du domaine expérimental

TABLEAU 2 : Résultats de l'optimisation par planification factorielle des expériences

Durée (mn)		Expériences								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
MHE (g)	15	23699	02524	20550	17254	00401	02231	00486	00965	00918
	30	20655	26892	22125	08068	32270	17909	20209	19668	28404
	45	02641	01115	05188	01760	01282	05290	00937	08756	05694
	60	00375	00406	00559	00742	00633	00488	09518	13669	13408
	75	00179	00414	00576	00314	00107	00223	00275	05214	00316
	90	00082	00170	00130	00158	00059	00173	00225	06877	00104
	105	00132	00180	00102	00138	00231	00580	00185	02927	00160
	120	00147	00408	00470	00221	00638	05423	00314	00133	00182
MHE totale (g)		47910	32109	49700	28655	35624	32317	32149	58206	49186
Vitesse moyenne (%)		7.21	7.00	6.85	7.15	5.76	5.02	5.25	5.44	6.28
RHE/Mh (°/°)		3.422	3.214	3.550	2.865	2.544	3.231	2.296	5.820	4.098
RHE/Ms (°/°)		3.888	3.648	4.033	3.255	2.894	3.671	2.609	6.613	4.656
Taux d'humidité (%)		11.98								

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

- 1- Le rendement est très affecté par la variation conjuguée de la masse de matière végétale et de la vitesse de distillation.
- 2- La répartition de la matière végétale influe peu sur le

rendement.

3- D'une manière générale, la diminution de la matière végétale à traiter améliore le rendement, probablement à cause du tassement moindre de la plante.

D'autre part, nous avons tracé et examiné les courbes de distillation pour chacune des expériences. Celles-ci sont données en Annexe II. Nous remarquons qu'elles ont presque la même allure, et toutes présentent un maximum prononcé en début de distillation. L'augmentation du rendement au début du processus peut être dû au fait que la vapeur ne pénètre pas de suite toute la masse de matière végétale; elle entraîne donc peu d'huile. Au fur et à mesure que le processus avance, la vapeur traverse de plus en plus de plante et extrait d'avantage d'huile.

De plus, le fait que le maximum des courbes de distillation soit bien prononcé et apparaît au début du processus de distillation (15 ou 30mn) nous renseigne sur la composition de l'HE. En effet, une telle allure de la courbe suggère la présence dans l'huile d'une forte proportion de dérivés monoterpéniques oxygénés [8].

Certaines courbes de distillation (expériences VII et VIII) sont irrégulières. Ceci est probablement dû aux fluctuations du débit de vapeur. Au cours de la distillation, la vapeur a dû suivre des chemins préférentiels puis a été déviée à un instant donné et a emprunté de nouveaux chemins rencontrant ainsi de la matière végétale n'ayant pas encore été en contact avec la vapeur.

Enfin, nous constatons une légère augmentation du rendement de l'HE vers la fin du processus. Celle-ci peut être éventuellement attribuée à l'entraînement à la vapeur de la quantité d'huile située dans le parenchyme de la plante, ayant diffusé à la surface.

Cependant cette augmentation n'est pas importante, et à notre avis un compromis doit être recherché entre la durée du processus pour récupérer la totalité de l'huile et l'économie de la vapeur. C'est la raison pour laquelle nous avons évalué la quantité de vapeur utile et totale nécessaire pour le processus.

II.5.2.3 Bilan thermique:

En utilisant les relations données au paragraphe I.3.3, nous avons calculé pour chaque expérience:

- La quantité de vapeur utile pour la distillation par kilogramme d'HE: Q_{HE} .

- La quantité de vapeur utilisée pour l'entraînement de l'HE par kilogramme de matière végétale: Q_{MV} .

- La quantité de vapeur totale nécessaire pour le processus

technologique par kilogramme d'HE: Q_{THE} .

- La quantité de vapeur totale nécessaire pour le processus technologique par kilogramme de matière végétale: Q_{TMV} .

Les résultats sont donnés dans le tableau 10:

TABLEAU 10 : Bilan thermique du processus d'entraînement à la vapeur d'eau									
Quantité de vapeur (Kg/Kg)	Experiences								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Q_{HE}	2680	3882	2454	4440	2880	2767	2909	1665	2275
Q_{MV}	10	14	9	14	8	10	7	11	10
Q_{THE}	3644	5750	3710	6988	4994	4383	5168	2638	3641
Q_{TMV}	14	20	14	22	14	16	13	17	16

Ces valeurs peuvent être utilisées pour estimer la quantité de chaleur nécessaire pour la mise en oeuvre du procédé d'extraction de l'HE, à condition que l'installation soit pourvue d'instruments de mesure de la température, de la pression et du débit de vapeur. Connaissant ces caractéristiques de la vapeur, il suffit de se référer aux diagrammes établis dans la littérature pour accéder à la quantité de chaleur [62].

II.5.2.4 Détermination de l'équation du rendement:

L'ensemble des équations exprimant la variation du rendement Y en fonction de X_1 , X_2 et X_3 pour chaque expérience, donne un système de huit équations à huit inconnues dont la résolution a permis d'évaluer les effets des trois paramètres étudiés, ainsi que leurs interactions sur le rendement en HE.

Les valeurs des coefficients de l'équation (20) du premier ordre sont données ci-dessous:

$$a_0 = 3.826 ; a_1 = - 0.471 ; a_2 = - 0.120 ; a_3 = - 0.302$$

$$a_{12} = 0.725 ; a_{13} = 0.336 ; a_{23} = 0.364 ; a_{123} = - 0.470$$

L'équation mathématique qui décrit les variations du rendement en HE en fonction de la masse de matière végétale (X_1), la vitesse de distillation (X_2) et le nombre de plateaux (X_3) s'écrit sous la forme:

$$Y = 3.826 - 0.471X_1 - 0.120X_2 - 0.302X_3 + 0.725X_1X_2 + 0.336X_1X_3 + 0.364X_2X_3 - 0.470X_1X_2X_3 \quad (21)$$

Les valeurs des coefficients de cette équation, nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

1- L'effet simple de la vitesse de distillation sur le rendement en HE est prépondérant par rapport aux effets simples de la masse à traiter et de la répartition.

2- L'effet conjugué de la masse de matière végétale à traiter et de la vitesse de distillation influe énormément sur le rendement en HE, alors que les effets conjugués de la répartition et de la vitesse et celui de la répartition et de la masse à traiter sont plus faibles et pratiquement égaux.

II.5.2.5 Méthode simple d'appréciation des interactions:

Nous avons utilisé une autre méthode [60] pour évaluer l'influence des effets individuels de chaque paramètre étudié ainsi que de leurs interactions sur le rendement en HE. Cette méthode consiste à calculer les valeurs suivantes et de les comparer.

- Effets simples:

$$E_1 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{1j} Y_j = -0.471 \quad (22)$$

$$E_2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{2j} Y_j = -0.120 \quad (23)$$

$$E_3 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{3j} Y_j = -0.302 \quad (24)$$

où: E_1 : effet individuel de la masse.

E_2 : effet individuel de la vitesse de distillation.

E_3 : effet individuel de la répartition.

- Interactions de deux paramètres:

$$E_{12} = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{1j} X_{2j} Y_j = 0.725 \quad (25)$$

$$E_{13} = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{1j} X_{3j} Y_j = 0.336 \quad (26)$$

$$E_{23} = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{2j} X_{3j} Y_j = 0.364 \quad (27)$$

où: E_{12} : effet de l'interaction masse-vitesse de distillation.

E_{13} : effet de l'interaction masse-répartition.

E_{23} : effet de l'interaction vitesse de distillation-répartition.

- Interaction des trois paramètres:

$$E_{123} = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 X_{1j} X_{2j} X_{3j} Y_j = -0.470 \quad (28)$$

où: E_{123} : effet de l'interaction masse-vitesse-répartition.

Les résultats de ces calculs, schématisés sur la figure 6, sont identiques à ceux obtenus au paragraphe II.5.2.4, ce qui confirme les conclusions auxquelles nous avons abouti.

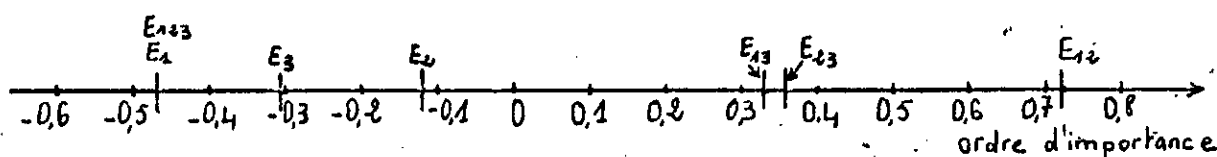


FIGURE 6: Effets individuels et conjugués des paramètres étudiés, classés par ordre d'importance

II.5.2.6 Etude du modèle au 1^{er} ordre:

Nous nous sommes proposés de calculer l'optimum de l'équation mathématique établie, afin de vérifier si ce dernier est situé dans le domaine choisi et s'il coïncide avec celui déterminé expérimentalement.

Soit la fonction $Y (X_1, X_2, X_3)$ donnée par:

$$Y = 3.826 - 0.471X_1 - 0.120X_2 - 0.302X_3 + 0.725X_1X_2 + 0.336X_1X_3 + 0.364X_2X_3 - 0.470X_1X_2X_3$$

L'extremum de cette fonction, s'il existe, est déterminé en résolvant le système suivant:

$$\frac{\delta Y}{\delta X_1} = 0 \Leftrightarrow -0.471 + 0.725X_2 + 0.336X_3 - 0.470X_2X_3 = 0 \quad (29)$$

$$\frac{\delta Y}{\delta X_2} = 0 \Leftrightarrow -0.120 + 0.725X_1 + 0.364X_3 - 0.470X_1X_3 = 0 \quad (30)$$

$$\frac{\delta Y}{\delta X_3} = 0 \Leftrightarrow -0.302 + 0.336X_1 + 0.364X_2 - 0.470X_1X_2 = 0 \quad (31)$$

La résolution de ce système revient à trouver les solutions de l'équation du second degré en X_3 donnée par:

$$-9X_3^2 + 29X_3 - 31 = 0 \quad (32)$$

Cette équation n'admet pas de solutions, par conséquent la fonction $Y(X_1, X_2, X_3)$ ne présente pas d'extremum dans le domaine expérimental choisi. Deux possibilités sont alors à envisager:

- Refaire la planification des expériences en définissant un domaine expérimental plus large, jusqu'à trouver un optimum à l'intérieur de celui-ci, tout en tenant compte des contraintes technologiques imposées par l'appareillage utilisé.

- Choisir un domaine qui encadrerait l'optimum trouvé expérimentalement, réaliser la planification des expériences correspondante et voir si le modèle établi admet un optimum dans ce domaine.

II.5.2.7 Analyse statistique et validité du modèle:

Chaque fois qu'un modèle mathématique est proposé, il est nécessaire de s'assurer qu'il décrit bien le comportement physique du système étudié dans le domaine expérimental considéré.

Pour ce faire, une étude statistique doit être effectuée en répétant au moins deux fois une même expérience. Le traitement des résultats obtenus permet d'évaluer l'erreur commise sur la détermination des effets d'interactions et de juger de la validité du modèle.

Nous avons donc réalisé trois essais d'extraction de l'HE dans les mêmes conditions opératoires, la seule différence étant la durée et le mode de conservation de la plante.

- Le 1^{er} essai a été réalisé deux semaines après l'essai de référence, la plante étant étalée à l'air libre et à l'abri du soleil.

- Le 2^{ème} essai a été effectué trois semaines après l'essai de référence, la plante étant également étalée à l'air libre et à

l'abri du soleil.

- Le 3^{ème} essai a été réalisé 23 jours après l'essai de référence, la plante étant conservée dans des sacs en jute.

Les rendements obtenus étant très différents (Tableau 11), il nous a été impossible de vérifier par les tests statistiques la validité du modèle.

ESSAIS	RHE (°/°°)
Essai de référence	6.613
1 ^{er} essai	1.746
2 ^{ème} essai	0.844
3 ^{ème} essai	1.957

A notre avis, la non reproductibilité des résultats de ces trois expériences n'est certainement pas dû au processus technologique, mais probablement à d'autres paramètres susceptibles d'affecter le rendement, tels que la durée du stockage, le taux d'humidité de la plante, que nous ne pouvons contrôler.

II.5.2.8 Conclusion:

L'optimisation par planification des expériences que nous avons réalisée, nous a permis d'apprécier les effets individuels de chaque paramètre et ceux de leurs interactions sur le rendement en HE.

C'est ainsi que nous sommes arrivés à conclure que l'effet individuel de la vitesse de distillation et l'effet conjugué de celle-ci avec la masse de matière végétale à traiter sont les paramètres qui influent le plus sur le rendement.

De plus, nous avons proposé un modèle mathématique pouvant décrire le procédé d'extraction dans le domaine considéré. Cependant, ce modèle est à améliorer étant donné qu'il n'admet pas d'optimum dans le domaine expérimental choisi.

La validité du modèle établi n'a pu être vérifiée, vu que celui-ci ne tient compte que des paramètres technologiques du procédé. Or l'expérience a montré que le rendement en huile est aussi affecté par d'autres paramètres liés à la matière végétale. Ceci nous a incités à entamer l'étude de quelques uns d'entre eux.

II.6 INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DE LA DUREE ET DU MODE DE STOCKAGE:

L'étude de ce paramètre nous a été suggérée par le travail de Santorini [19], dans lequel l'auteur recommande pour éviter la périodicité du procédé et pour assurer une production régulière de l'HE même pendant les années de sécheresse de stocker la plante.

Pour étudier l'influence du stockage sur le rendement en HE, nous avons réalisé deux séries d'expériences: l'une utilisant la plante stockée en hiver, l'autre la plante stockée en été. De plus nous avons tenté d'évaluer l'influence du mode de stockage sur le rendement en utilisant deux lots de la plante:

- Plante stockée pendant trois semaines étalée à l'air libre et à l'abri du soleil.

- Plante stockée pendant trois semaines à l'abri du soleil dans des sacs en jute.

II.6.1 DUREE DE STOCKAGE:

II.6.1.1 Stockage en hiver:

Pour évaluer l'influence de ce paramètre, nous avons comparé les rendements de l'HE obtenus lors de l'extraction de trois échantillons de la plante:

- Fraîche.

- Stockée pendant sept semaines à l'air libre et à l'abri du soleil.

- Stockée pendant dix semaines dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 12.

Durée du stockage	Plante fraîche	7 semaines de stockage	10 semaines de stockage
RHE (°/°°)	1.093	0.137	0.140

Nous constatons une nette diminution du rendement, de l'ordre de 88%, après sept semaines de stockage. En effet durant le stockage, la plante se dessèche. Les constituants de l'HE s'échappent des glandes sécrétrices se trouvant à la surface de la plante et par conséquent le rendement baisse.

Après dix semaines de stockage, le rendement est pratiquement égal à celui obtenu après sept semaines de stockage. Nous observons alors une stabilisation de la quantité d'huile extraite.

II.6.1.2 Stockage en été:

Afin d'estimer l'influence de ce paramètre, trois expériences ont été réalisées en utilisant:

- La plante fraîche.
- La plante stockée pendant deux semaines à l'air libre et à l'abri du soleil.
- La plante stockée pendant trois semaines dans les mêmes conditions.

Le tableau 13 regroupe les résultats obtenus.

Durée de stockage	Plante fraîche	2 semaines de stockage	3 semaines de stockage
RHE (°/°°)	6.613	1.746	0.844

Après deux semaines de stockage, nous observons une diminution de l'ordre de 74% alors qu'elle est de l'ordre de 88% après trois semaines..

A notre avis, cette baisse rapide du rendement peut être expliquée par le fait qu'en été et sous l'effet de la chaleur, la plante se dessèche plus vite et donc les constituants de l'HE ont plus de facilité à se volatiliser qu'en hiver.

II.6.2 MODE DE STOCKAGE:

Nous avons tenté d'évaluer l'influence de ce paramètre en réalisant l'extraction de l'HE d'un échantillon de la plante:

- Fraîche.
- Stockée pendant trois semaines étalée à l'air libre et à l'abri du soleil.
- Stockée pendant trois semaines à l'abri du soleil dans des sacs en jute.

Les résultats sont donnés dans le tableau 14.

TABIEAU 14: Influence du mode de stockage sur le rendement en huile essentielle

Mode de stockage	Plante fraîche	3 semaines de stockage à l'air libre	3 semaines de stockage dans des sacs en jute
RHE (%/..)	6.613	0.844	1.957

Une baisse du rendement, de l'ordre de 88%, est observée pour la plante stockée à l'air libre, alors qu'elle n'est que de 70% pour celle stockée dans les sacs en jute.

En effet la plante étalée, étant en contact avec l'air ambiant, perd plus facilement les constituants de l'HE que la plante stockée dans des sacs où elle est entassée et où le contact avec l'air est moins important.

II.6.3 CONCLUSION:

Cette étude met en évidence l'effet négatif du stockage sur le rendement en HE. Cet effet est accentué par le stockage à l'air libre et surtout en été. Or pour des raisons pratiques, il est parfois impossible d'exploiter la plante fraîche immédiatement après sa cueillette.

Donc dans le cas où le stockage s'impose, il est préférable de conserver la plante dans des sacs et de préférence en hiver.

Cependant, ce résultat reste à parfaire car la comparaison des valeurs de rendement obtenues pour le stockage en été et en hiver n'est pas très rigoureuse en raison des durées différentes de stockage et du nombre insuffisant d'essais.

Nous proposons donc d'approfondir l'étude de ce paramètre et de déterminer l'évolution du rendement en fonction des mêmes durées de stockage de la plante en été et en hiver.

II.7 INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DE LA PÉRIODE DE VÉGÉTATION:

Des travaux effectués sur d'autres espèces végétales ont montré que l'influence de la période de végétation sur le rendement en HE est très importante [51]. En effet, le rendement varie selon que la plante soit jeune, en période de boutonisation, fleurie ou après floraison.

Nous avons essayé d'évaluer ces variations en procédant à l'extraction de l'huile de la plante cueillie à différentes périodes de son cycle végétal. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 15.

TABLEAU 15: Influence de la période de végétation sur le rendement en huile essentielle		
Période de végétation		RHE (°/°°)
Début de boutonisation	Juin 88	0.473
Boutonisation complète	Octobre 88	0.700
Début de floraison	Novembre 88	1.089
Pleine floraison	Décembre 88	1.551
Fin de floraison	Janvier 89	1.093
Après floraison	Fevrier 89	0.164

Les résultats (Figure 7) montrent que le rendement maximal est obtenu pour la plante cueillie en Décembre, ce qui correspond à la période de pleine floraison de la plante.

En effet, les fleurs renferment une quantité importante d'HE, ce qui a pour conséquence un meilleur rendement.

Cependant les rendements sont relativement faibles. Nous avons attribué ceci à la faible pluviométrie de l'année 1988.

En étudiant l'évolution du rendement de l'HE de l'A.herba-alba Asso du Maroc de 1976 à 1982, Santorini [19] arrive à la conclusion que la quantité d'huile dans la plante est sensiblement influencée par la pluviométrie de l'année.

Nous avons tenté de vérifier cette influence en réalisant deux expériences: la 1^{ère} en utilisant la plante cueillie en Juin 1988, cette année là ayant été sèche, la 2^{ème} avec la plante cueillie en Juin 1989, cette dernière ayant été pluvieuse. Le tableau 16 regroupe les résultats obtenus.

RENDEMENT EN HE (%)

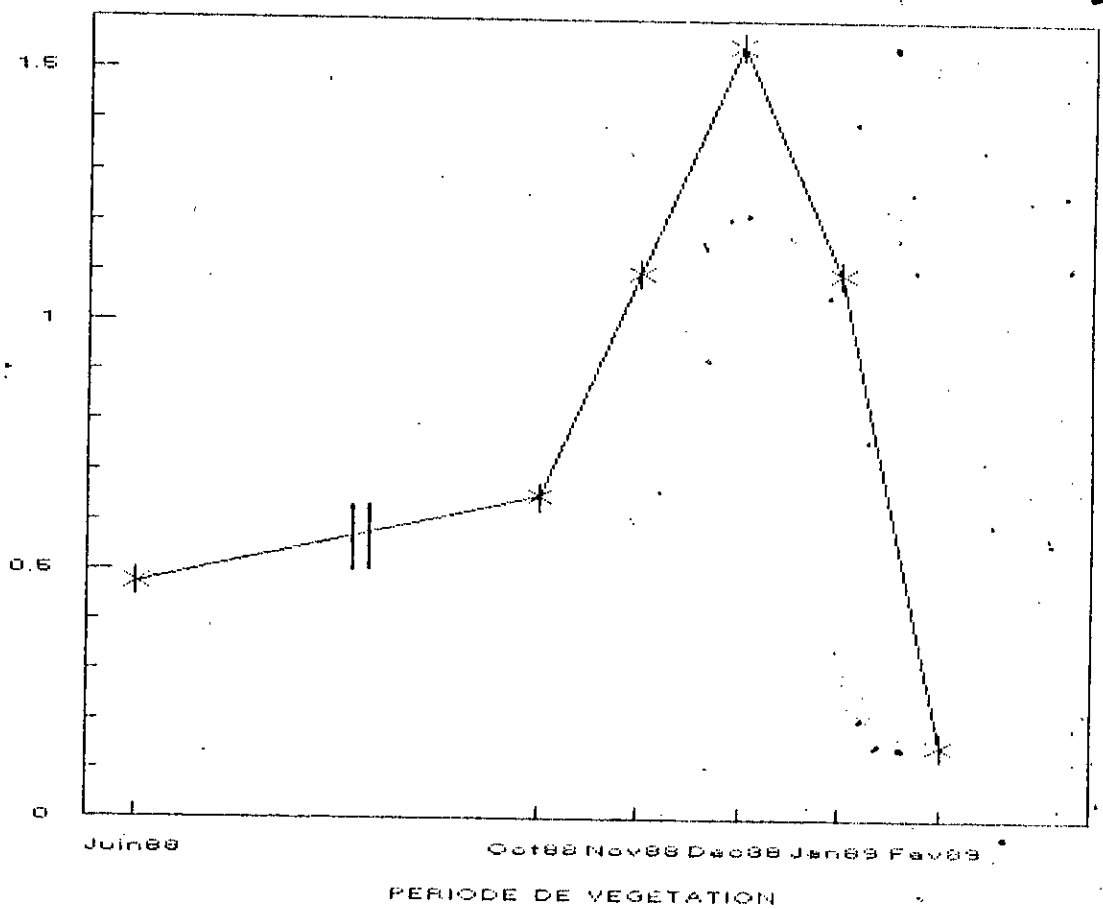


FIGURE 7 :Variation du rendement en huile essentielle en fonction de la période de végétation de la plante

TABIEAU 16: Influence de la pluviométrie sur le rendement en huile essentielle

Période de végétation	Juin 1988	Juin 1989
RHE (%/..)	0.473	3.315

Les résultats montrent un meilleur rendement dans le cas où le sol est bien arrosé. Or ce facteur ne peut être contrôlé dans la mesure où l'exploitation se fait sur des plantations spontanées. Cependant, ce résultat pourrait servir de référence dans le cas où la plante serait cultivée.

II.8 INFLUENCE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE DU LIEU DE VEGETATION:

Afin d'évaluer l'influence du lieu de végétation sur la composition de l'HE, nous avons réalisé des essais d'extraction sur des lots de la plante provenant des régions de Bordj-Bou-Arréridj, Ghardaïa, Laghouat, Biskra et Aïn-Oussara, cueillie à la même période de végétation: pendant la floraison. La vitesse de distillation a été fixée à 6% et la plante répartie sur un plateau.

Dans la mesure où nous ne disposons pas d'une même quantité de plante pour chaque lot, la masse de matière végétale à traiter n'a pu être fixée à une même valeur pour tous les essais. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 17.

TABIEAU 17: Influence du lieu de végétation sur le rendement en huile essentielle

Régions	Masse (g)	Taux d'humidité (%)	RHE (%/..)
Bordj-Bou-Arréridj	1200	12.97	1.551
Aïn-Oussara	1200	10.72	0.195
Laghouat	1070	7.98	0.823
Ghardaïa	980	9.98	1.306
Biskra	650	9.98	0.346

La comparaison de ces résultats ne serait pas rigoureuse car la masse de matière végétale utilisée n'est pas la même. Cependant, ces essais nous permettent d'avoir une idée approximative sur le rendement en HE en fonction du lieu de végétation.

**ETUDE ANALYTIQUE DE
L'HUILE ESSENTIELLE
D'ARTEMISIA
HERBA-ALBA ASSO**

I IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ARTEMISIA HERBA-ALBA ASSO:

I.1 RAPPELS THEORIQUES:

Dans le but d'identifier les constituants de l'HE d'A.herba-alba Asso, trois méthodes d'analyse ont été utilisées:

- La spectroscopie infra-rouge (IR).
- La chromatographie en phase gazeuse (CPG).
- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

I.1.1 LA SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IR):[63]

Grâce au développement de la technologie et l'apparition d'instruments de mesure perfectionnés, les méthodes spectroscopiques ont vu leur utilisation s'accroître dans le domaine de l'analyse organique.

La spectroscopie IR occupe une place importante dans ce domaine. Elle s'intéresse aux liaisons interatomiques des molécules. Les atomes d'une molécule oscillent autour d'un point où les forces d'attraction entre noyaux et électrons équilibrent les forces de répulsion. La fréquence de ces oscillations dépend de la masse des atomes mis en jeu et l'énergie des liaisons.

Il est possible de faire varier l'amplitude du mouvement oscillatoire en fournissant de l'énergie sous forme d'un rayonnement IR dont la fréquence correspond à celle de l'oscillation naturelle de la molécule. Celle-ci absorbe le rayonnement incident qui diminue en la traversant.

En chimie organique, le domaine considéré est celui qui correspond à l'absorption du rayonnement IR des longueurs d'onde comprises entre 2.5 μ m et 15 μ m, ce qui correspond à un nombre d'onde compris entre 4000 cm^{-1} et 660 cm^{-1} . Généralement, l'intensité des bandes d'absorption dans l'IR s'exprime en pourcentage de rayonnement transmis ou absorbé.

La principale application de la spectroscopie IR est l'analyse fonctionnelle et la recherche des différents groupements constituant une molécule: c'est l'analyse qualitative.

L'interprétation d'un spectre IR consiste à attribuer à chaque bande d'absorption la présence d'un groupement structural particulier dans la molécule. L'établissement complet des divers modes de vibration d'une molécule étant pratiquement impossible, l'interprétation se limite alors aux comparaisons de plusieurs spectres ou à l'extrapolation des résultats observés sur des

molécules simples. Elle est souvent facilitée par le fait que les fréquences de vibration de certaines liaisons (telles que C-H et C=O) varient très peu d'une molécule à une autre et fournissent des indications sur la structure du reste de la molécule [64].

Il faut cependant signaler, que sous l'influence de phénomènes stériques ou électriques, il se produit un décalage des fréquences caractéristiques de certains groupements. Généralement, ces décalages sont assez faibles, mais ils peuvent parfois être beaucoup plus importants et conduire à de fausses conclusions s'ils ne sont pas pris en compte.

L'analyse qualitative par IR ne nécessite pas une interprétation complète du spectre. De plus les renseignements qu'elle fournit sont insuffisants pour l'identification d'une molécule. Elle permet cependant d'avoir une idée sur la structure de la molécule qui pourra être identifiée par d'autres méthodes spectrales telles que la spectrométrie de masse, l'absorption ultraviolette ou la résonance magnétique.

I.1.2 LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG): [65,66]

La CPG est actuellement l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées aussi bien au laboratoire que dans l'industrie pour l'analyse qualitative et quantitative ainsi que pour l'isolement et l'identification des constituants d'un mélange gazeux ou liquide susceptible d'être vaporisé.

La séparation est basée sur les différences du coefficient de partage des produits à séparer entre un gaz constituant la phase mobile et un liquide constituant la phase stationnaire, déposé sur un granulé poreux ou sur les parois de la colonne.

Un chromatographe comporte principalement:

- Une chambre d'injection.
- Une colonne.
- Un détecteur.
- Un enregistreur.

La colonne est l'élément essentiel de tout système chromatographique. Elle contient la phase stationnaire. Les analyses sont effectuées sur des colonnes thermostatées à des températures allant de l'ambiante à 350°C, selon la volatilité de l'échantillon. Actuellement, les colonnes capillaires sont un outil puissant d'analyse en raison de leur efficacité et performance.

Le mélange à analyser est introduit dans l'injecteur et vaporisé; il est entraîné par le gaz vecteur à travers la phase stationnaire. 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 appelé ligne de base. Le passage d'un constituant modifie le signal et un pic est enregistré.

L'ensemble des pics ainsi obtenu est appelé chromatogramme [67]. Le temps de sortie de chaque pic, temps de rétention, dépend entre autres de la nature du composé, de la nature de la phase stationnaire, de la vitesse du gaz vecteur, de la température de la colonne.

Cependant, 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].

I.1.3 LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (CG/SM): [68,69]

Actuellement la CG/SM est la technique d'analyse la plus performante pour la séparation et l'identification des constituants d'un mélange complexe. L'appareillage comprend un chromatographe relié à un spectromètre de masse, celui-ci jouant le rôle du détecteur du chromatographe.

L'échantillon à analyser est introduit dans la chambre d'injection du chromatographe où il est vaporisé. Il est ensuite entraîné à travers la colonne par le gaz vecteur. Les constituants de l'échantillon, après séparation, passent dans le spectromètre de masse où ils sont bombardés par un faisceau d'électrons accélérés. Les molécules de la substance analysée sont détruites et fragmentées en plusieurs morceaux. Au cours du choc entre une molécule et un électron accéléré, l'énergie de celui-ci est transférée à la molécule qui peut dissiper de plusieurs manières l'excédent d'énergie. Elle peut en particulier éjecter un électron et acquérir ainsi une charge positive.

La séparation de ces ions positifs s'effectue selon le rapport de leur masse à leur charge. La majorité des ions provenant des molécules organiques ont une charge unique ($e=+1$), de sorte que la séparation se fait finalement en fonction de leur masse.

I.2 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE:

I.2.1 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CPG:

Nous avons analysé les divers échantillons d'HE par CPG, dans le but d'identifier ses constituants majoritaires. Comme il est recommandé pour ces travaux d'identification, nous avons utilisé deux colonnes de phases stationnaires de polarité différente, et recherché les conditions opératoires permettant une meilleure séparation des constituants de l'huile.

Nous avons effectué ces analyses avec deux chromatographes équipés de détecteurs à ionisation de flamme (FID) et d'enregistreurs-intégrateurs: l'un est un appareil PYE.UNICAM, série 304 Philips; l'autre est un chromatographe DELSI Instruments, série 330. Les conditions d'analyse sont regroupées dans le tableau 18.

Selon ces protocoles expérimentaux, nous avons enregistré les chromatogrammes de chaque échantillon; nous les avons comparés avec les chromatogrammes de tous les étalons dont nous disposions et vers lesquels nous avaient orientés les données bibliographiques [15,22,34]. Les identifications ont été finalement assurées par co-injection de l'HE et de chaque étalon.

- Résultats:

La comparaison des temps de rétention des constituants de l'HE et de ceux des étalons, nous a permis d'identifier quelques uns de ces constituants. D'autre part, nous avons procédé à l'identification de certains constituants en comparant les indices de rétention déterminés expérimentalement à ceux cités dans la littérature [70]. Les résultats d'identification par CPG sont résumés sur les chromatogrammes représentés sur les figures 8,9,10. Il est à noter que la colonne capillaire PEG.20M a donné une meilleure séparation des constituants de l'HE.

Ainsi, nous avons réussi à identifier par leurs grandeurs de rétention les constituants suivants: α -pinène, β -pinène, camphène, p-cymène, cinéole-1,8, α -thuyone, β -thuyone, camphre, bornéol, α -terpinéol. Il existe par ailleurs d'autres composants de moindre importance; pour les connaître, nous avons soumis nos échantillons d'HE à des analyses par CG/SM.

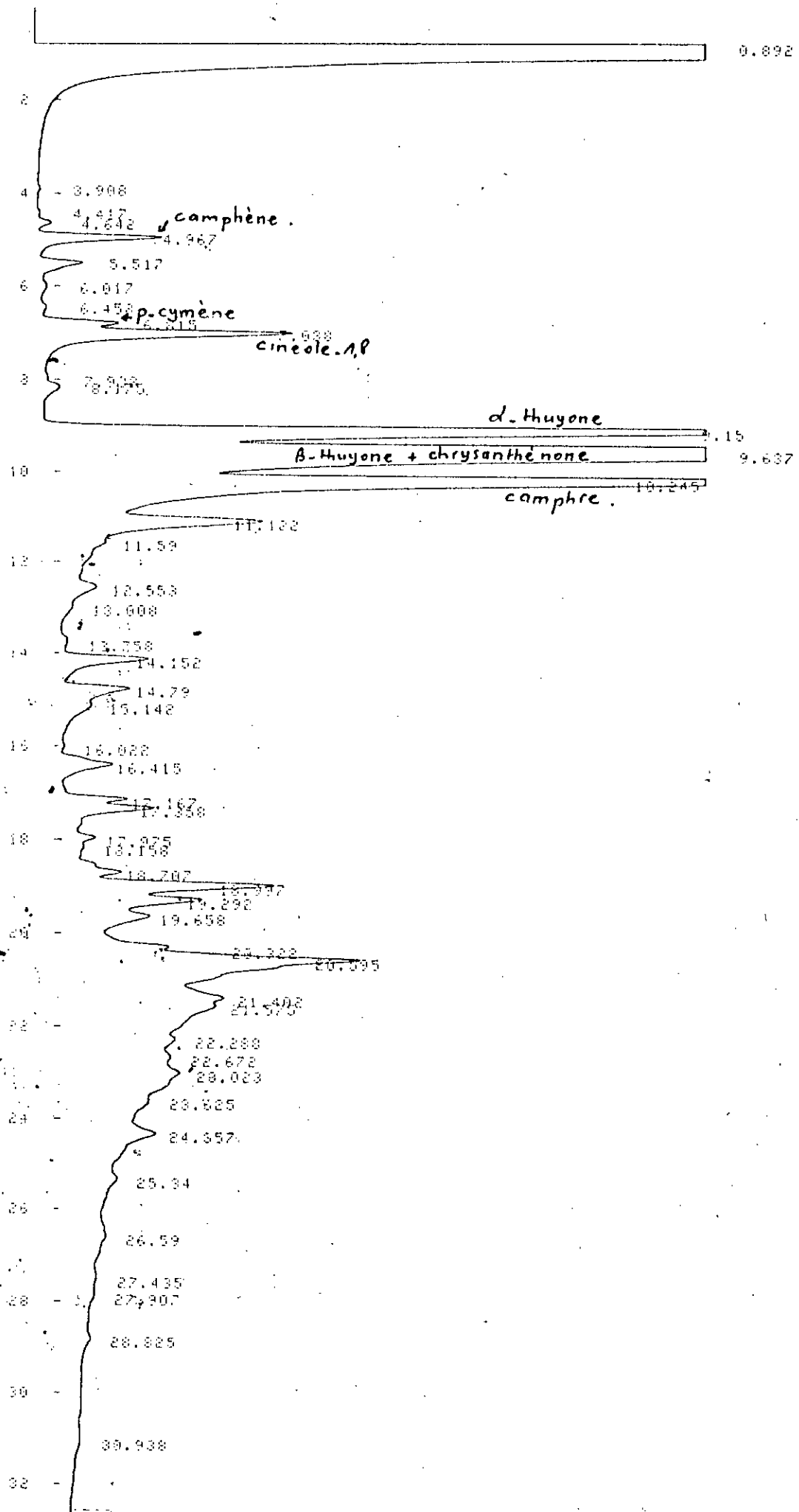


FIGURE 8 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'Artemisia herba-alba Asse sur colonne Mégapore OV.101

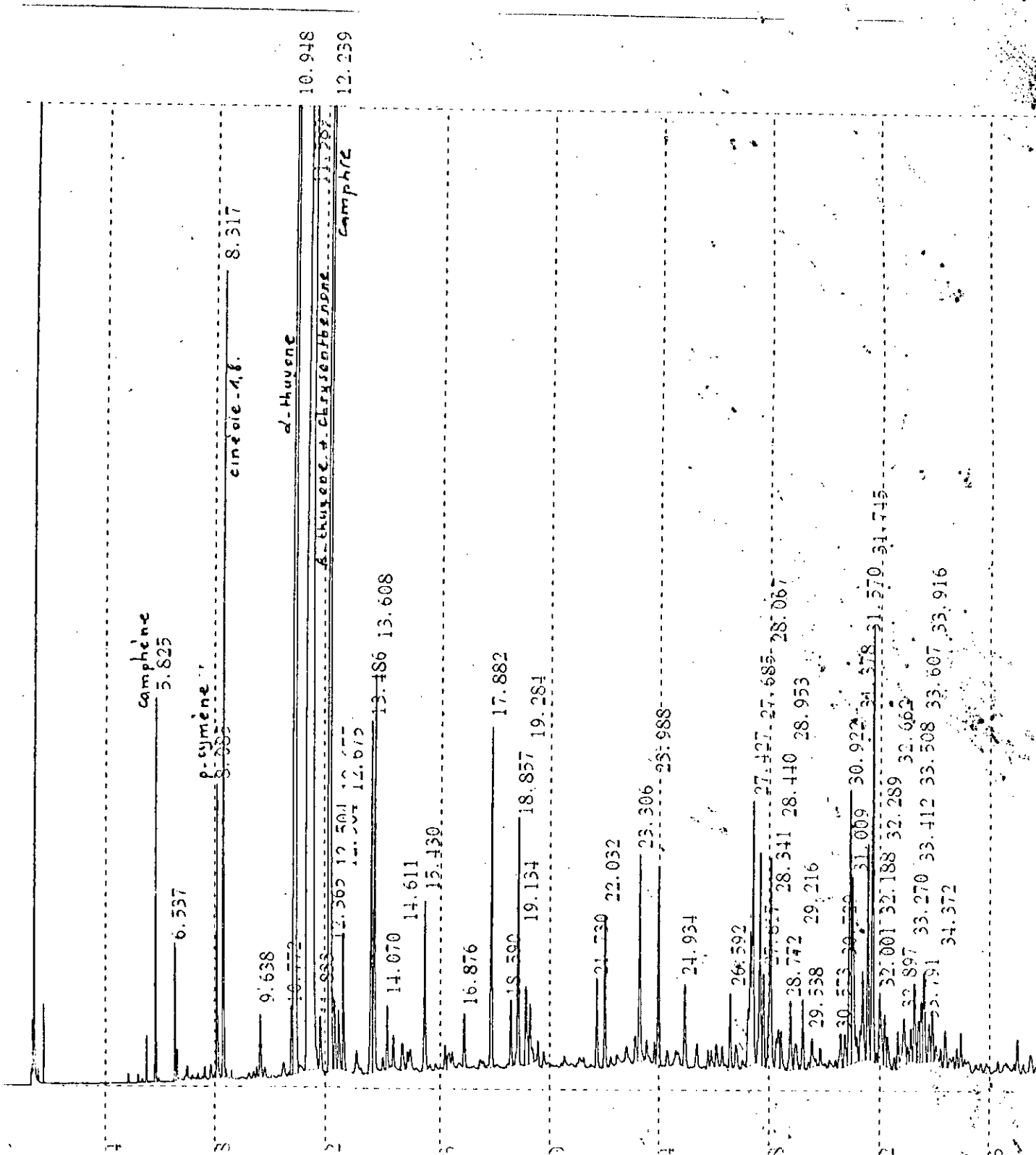


FIGURE 2 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso sur colonne capillaire OV.101

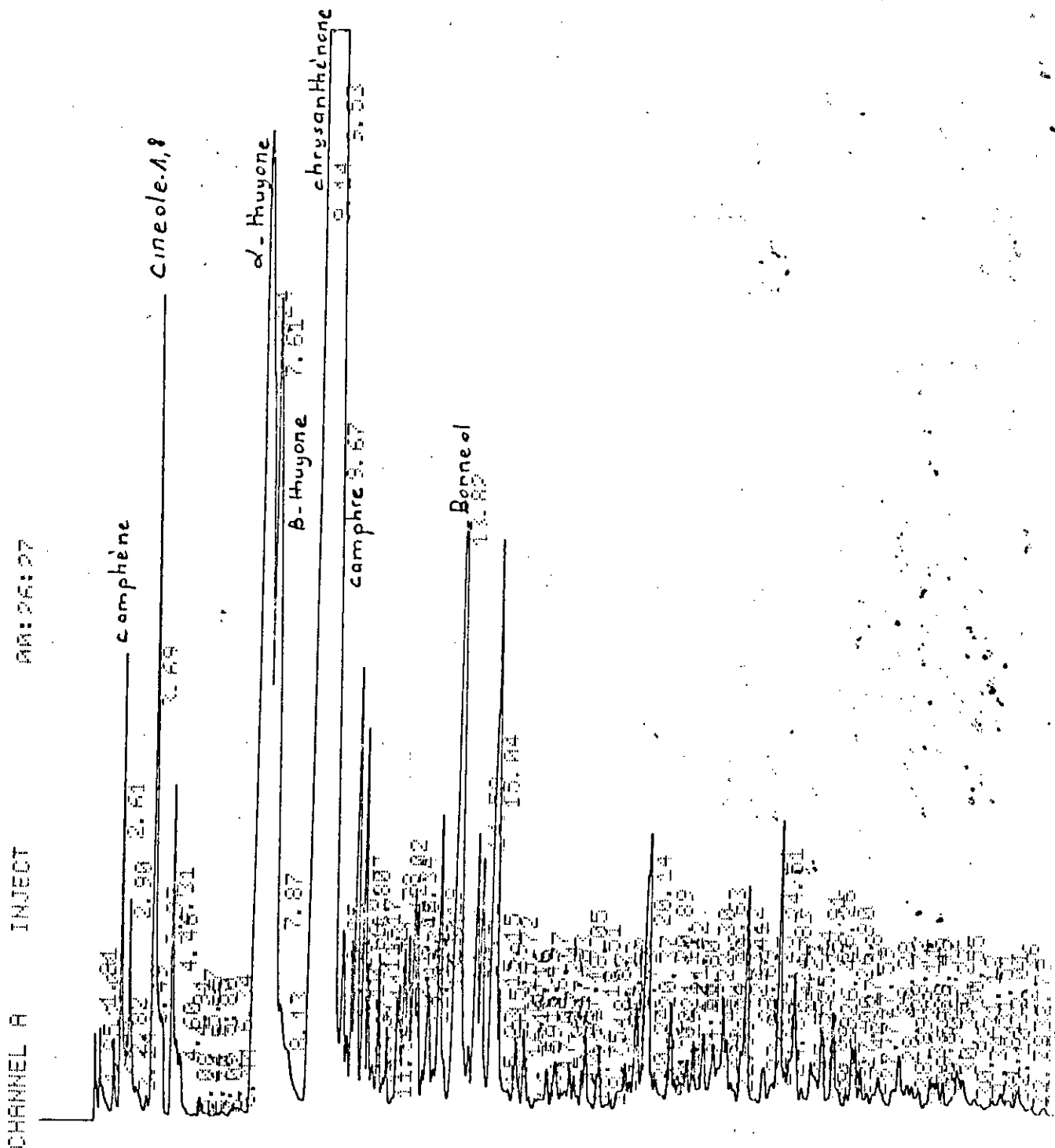


FIGURE 10: Chromatogramme de l'huile essentielle d'Artemisia herba-alba Asso sur colonne capillaire PEG.20M

TABIEAU 18: Conditions opératoires de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Paramètres	Colonne mégabore OV.101	Colonne capillaire OV.101	Colonne capillaire PEG.20M
*Longueur	15m	25m	25m
*Diamètre	0.53mm	0.16mm	0.25mm
*Gaz vecteur	Azote	Hélium	Azote
*Températures			
Colonne	60 -5°/mn-> 120 -10°/mn-> 220 et 10mn à 220°C	50(2mn) -3°/mn-> 220(3mn) -5°/mn-> 280°C (15mn)	70°C -4°/mn-> 200°C
Détecteur	200°C	250°C	300°C
Injecteur	200°C	200°C	200°C
*Débits des gaz (ml/min)			
Hydrogène			33
Air			333
Gaz vecteur		1	0.2
Atténuation	16		64
Vitesse du papier (cm/mn)	1	1	0.5
Volume injecté (µl)	0.5	Fuite 1/30	0.1

I.2.2 ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CG/SM:

L'analyse de l'HE par CG/SM a été effectuée sur un instrument Hewlett-Packard composé d'un chromatographe 5890A, d'un détecteur de masse 5970A et d'un ordinateur Hewlett-Packard 300 série 9153C.

Les conditions opératoires d'analyse sont données ci-dessous:

- Gaz vecteur: Helium; débit=1ml/mn.
- Colonne capillaire OV.101 de longueur L=25m et de 0.16mm de diamètre.
- Température:
 - Colonne: 50°C à 225°C en programmation logarithmique.
 - Injecteur: 200°C.
 - Détecteur: 250°C.

De plus, nous avons réalisé une séparation de l'HE par chromatographie sur colonne de gel de silice. L'élution a d'abord été effectuée avec du n-pentane pur pour recueillir les hydrocarbures; puis nous avons utilisé des mélanges n-pentane-éther éthylique de plus en plus riches en éther pour récupérer les constituants plus polaires: éthers, cétones, esters et alcools.

Cette séparation, nous a permis d'obtenir cinq fractions que nous avons analysées par CPG sur colonne mégabore OV.101 dans les conditions citées dans le tableau 18.

- Résultats:

Le chromatogramme, de l'HE obtenu par CG/SM est donné dans la figure 11.

Ce chromatogramme nous a permis de confirmer l'identification faite par simple CPG et de la compléter [71,72,73].

Les spectres de masse des constituants identifiés sont donnés en Annexe III.

Outre les composants déjà cités, nous avons ainsi repéré les produits importants suivants: chrysanthène, thuyanol-4cis, thuyanol-4trans, pipéritol, acétate de chrysanthényle, acétate de bornyle, α -copaène, propinoate de chrysanthényle, isobutiriate de chrysanthényle, spathuléol et tiglate de chrysanthényle.

L'analyse des fractions chromatographiques issues de la séparation sur gel de silice a facilité les identifications précédentes en orientant notre recherche sur telle ou telle classe de produit; elle permet aussi les hypothèses sur les classes chimiques auxquelles appartiennent les composants non encore identifiés.

La fraction A (Figure 12) par exemple, regroupe seulement les HC peu polaires élués au pentane. Les fractions B et C (Figure 13 et 14 respectivement) sont constituées par des cétones, thuyones, camphre et chrysanthène; la fraction C (Figure 14) relativement pure a pu être analysée par RMN'H (Figure 15): il s'agit du camphre [73]. La dernière fraction (notée fraction E), contient les constituants polaires; elle donne un chromatogramme assez fourni (Figure 16). Son analyse par CG/SM (Figure 17), montre qu'elle est essentiellement composée d'alcools. Parmi les alcools monoterpéniques, nous avons relevé la présence: de trans-pinocarvéol, des thuyanols, du bornéol, de l' α -terpinéol et du pipéritol. Nous avons pu identifier aussi deux alcools sesquiterpéniques: le spathuléol et le β -eudesmol.

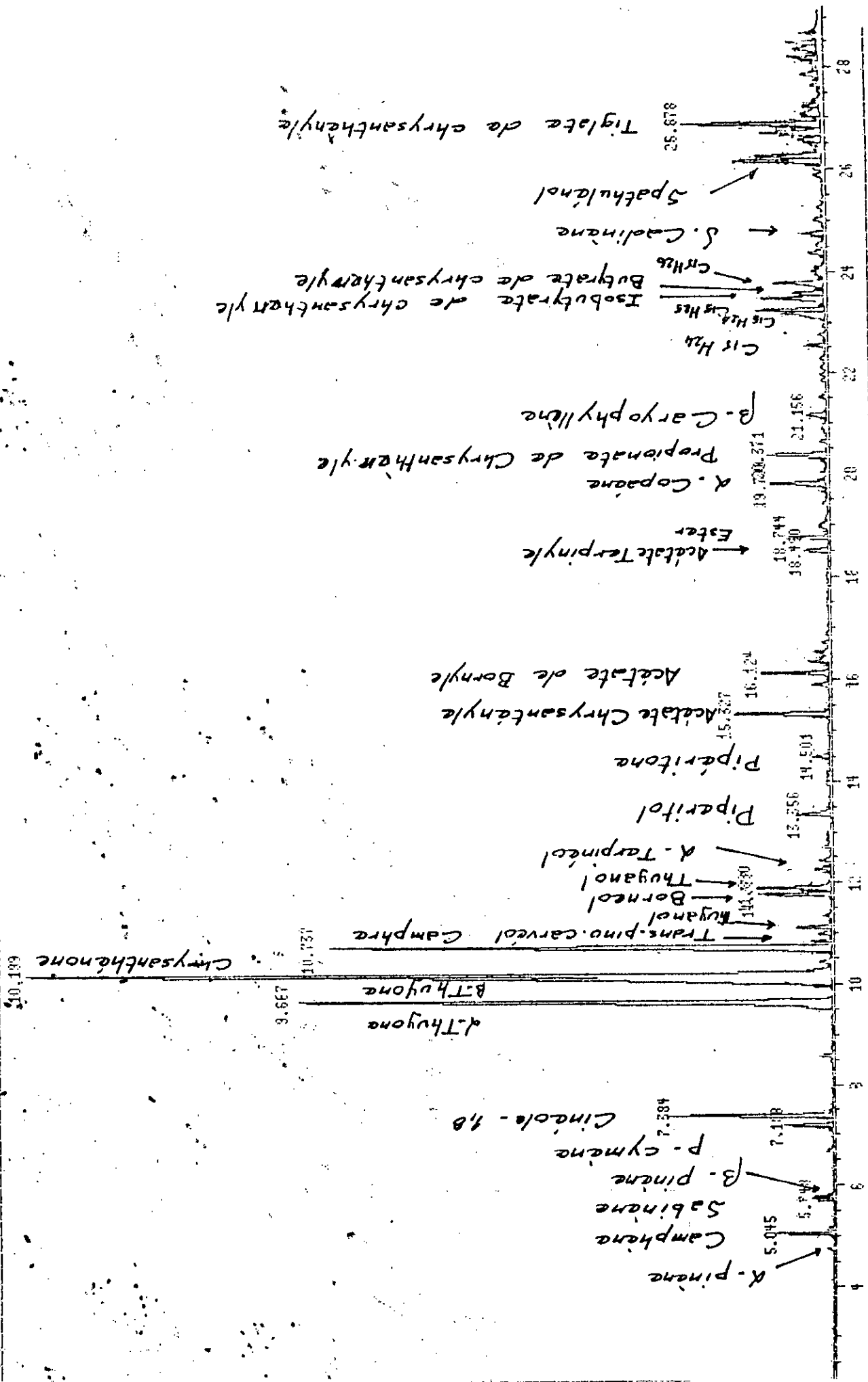


FIGURE 11: Identification des constituants de l'huile essentielle

d'Artemisia herba-alba Asso par CG/SM

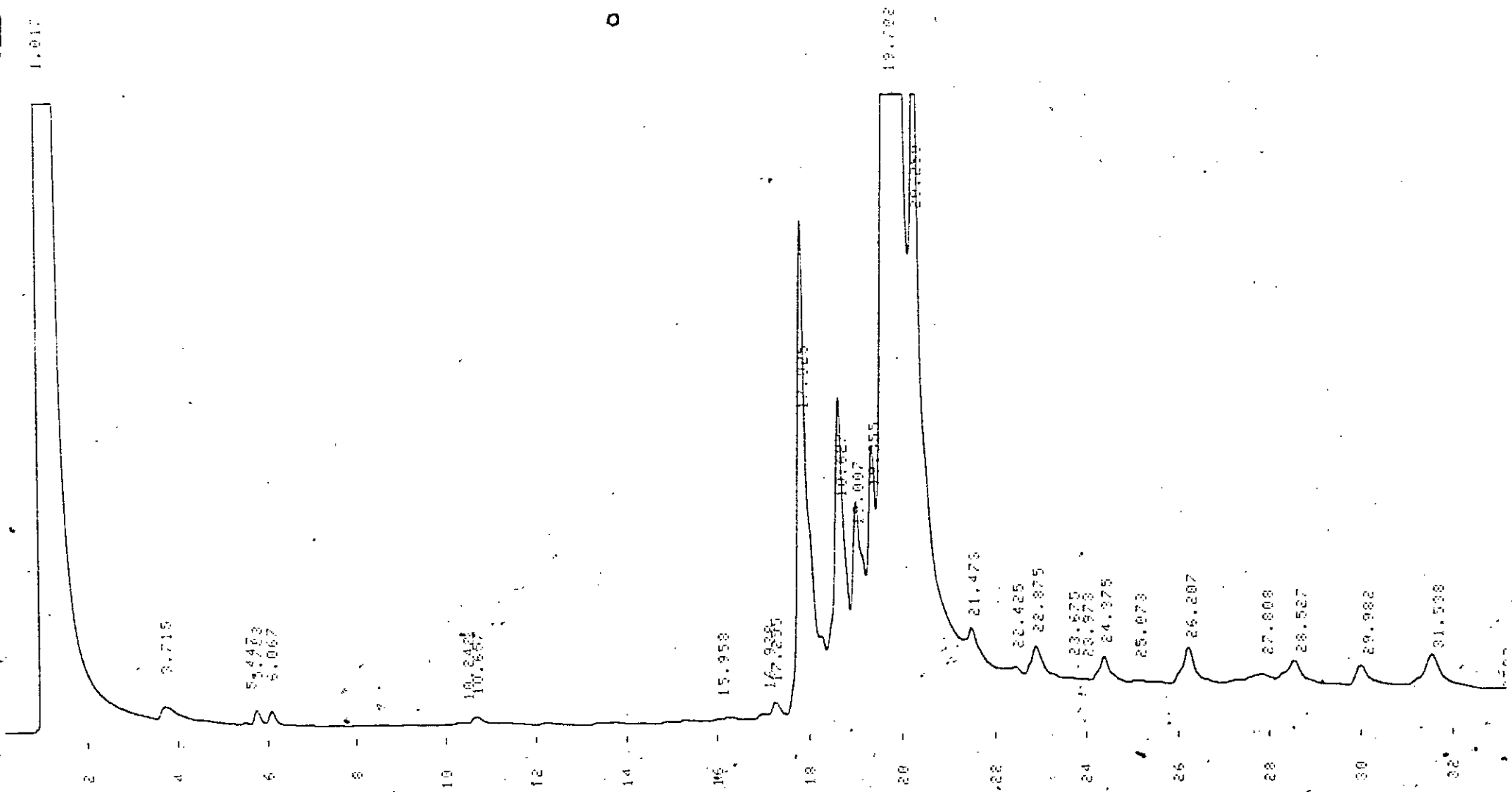


FIGURE 12: Chromatogramme de la fraction A sur colonne mégabore OV.101

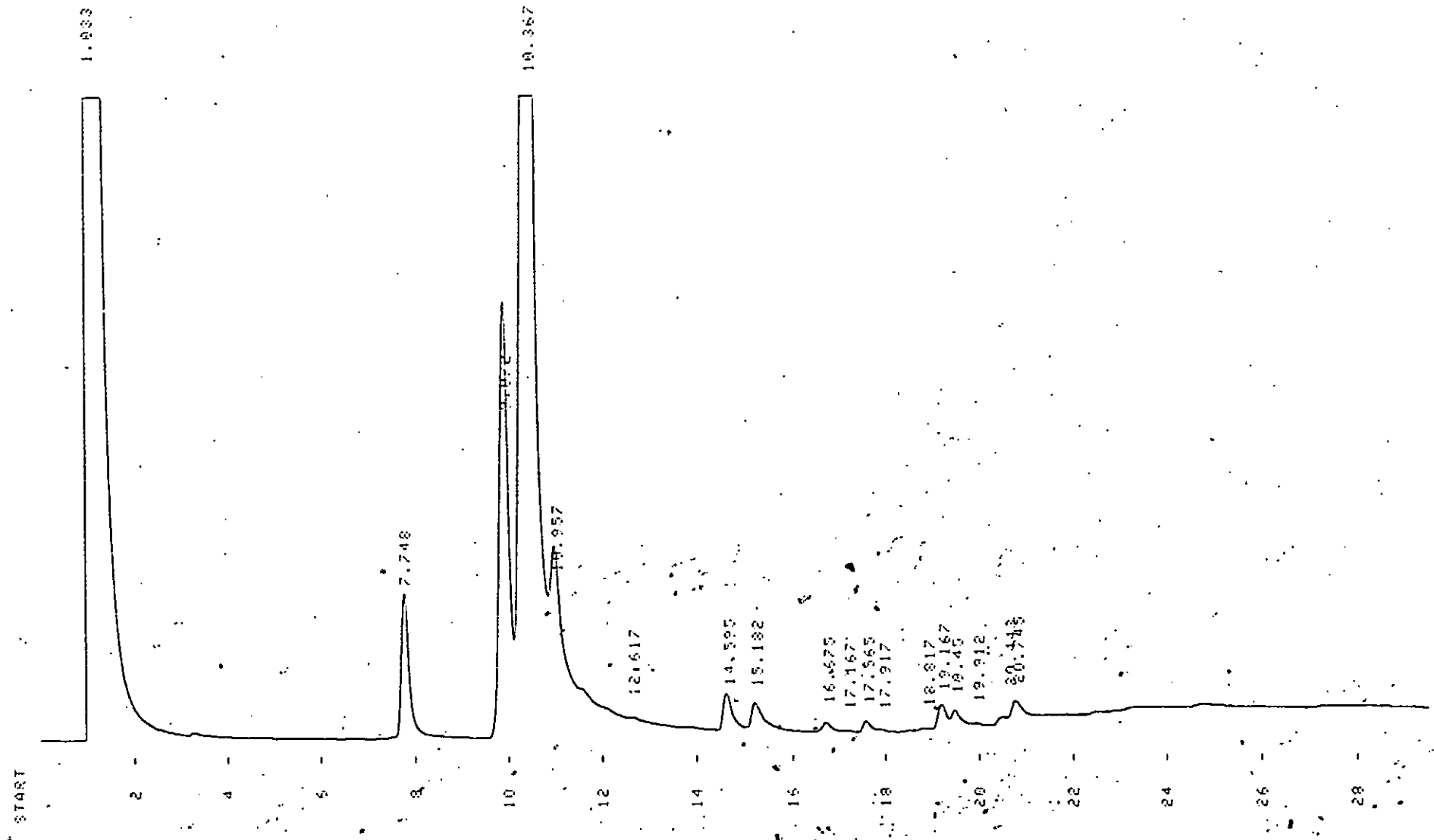


FIGURE 13: Chromatogramme de la fraction B sur colonne mégabore OV.101

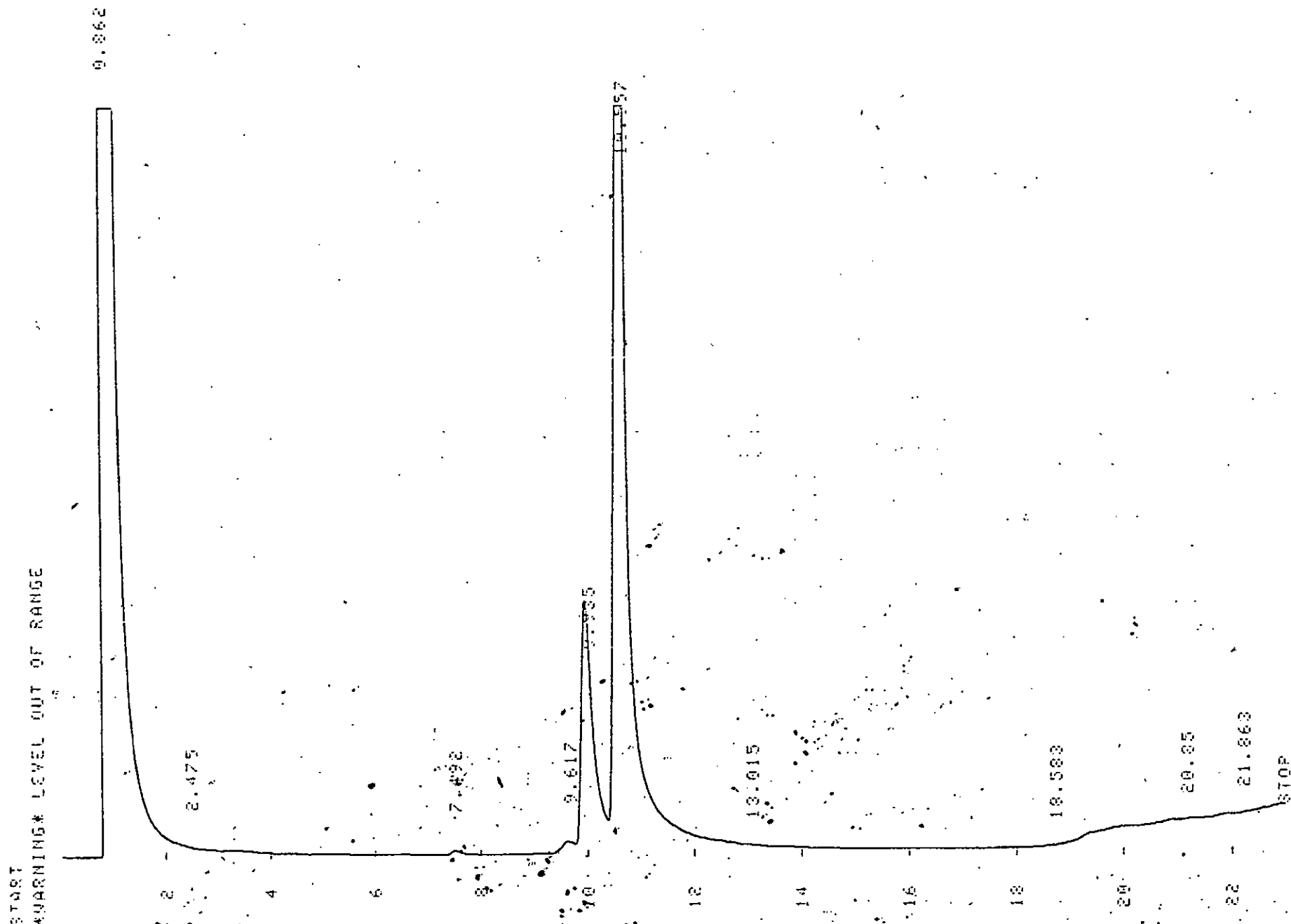


FIGURE 14: Chromatogramme de la fraction C sur colonne

mégabore OV.101

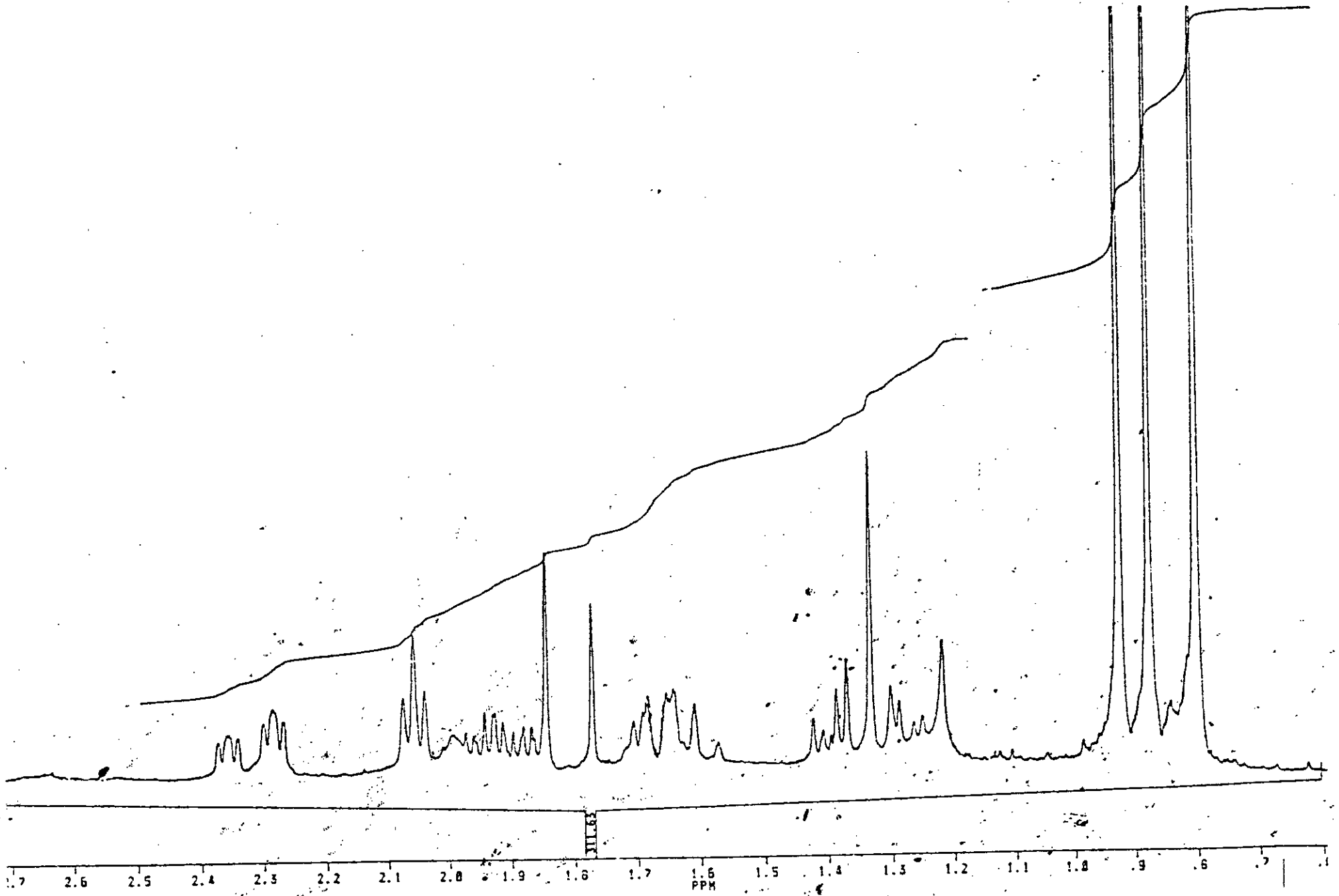


FIGURE 15: Spectre RMN¹H de la fraction C

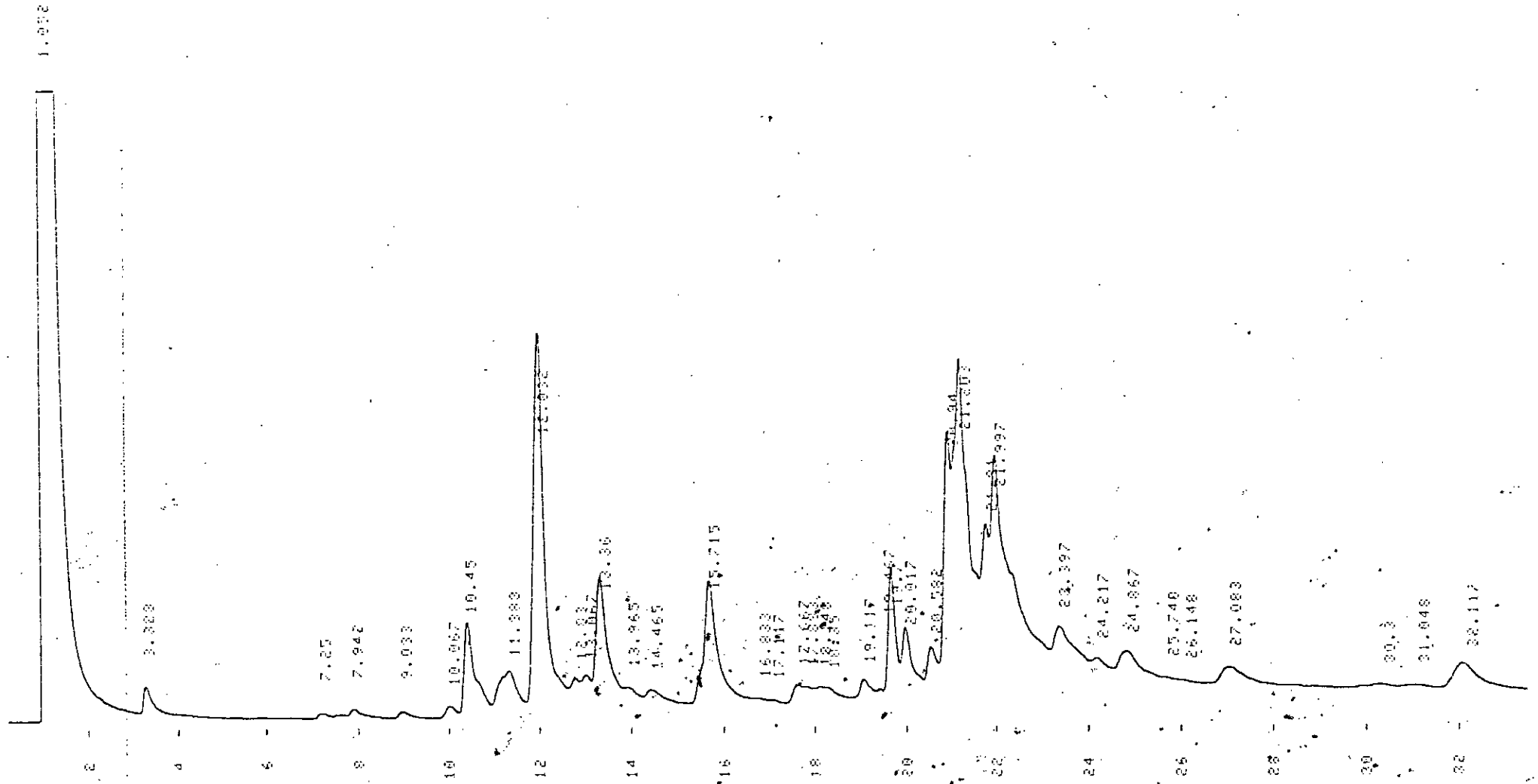


FIGURE 16: Chromatogramme de la fraction E sur colonne mégabore OV.101

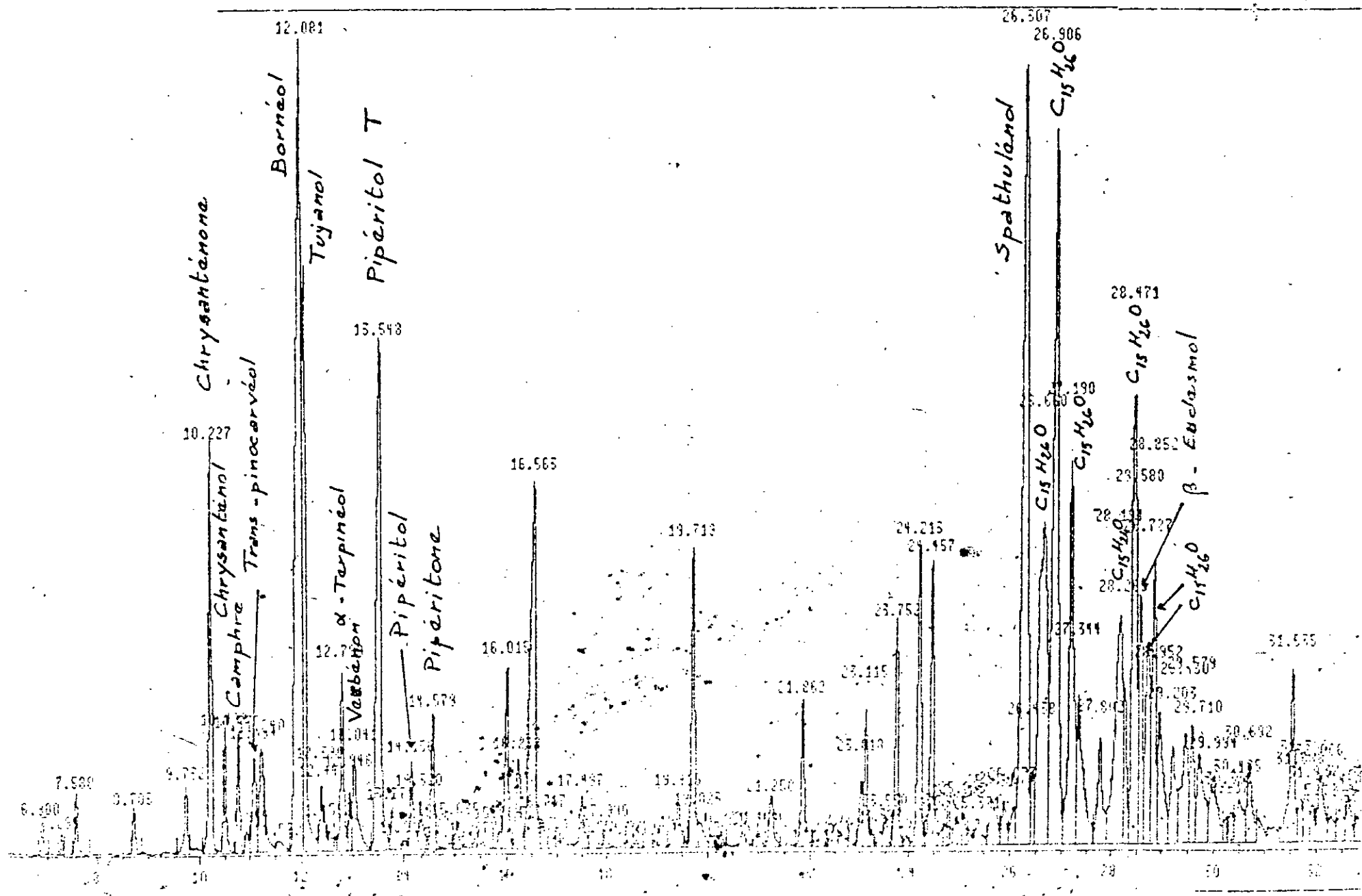


FIGURE 17:Analyse par CG/SM de la fraction E

Ainsi, en utilisant les techniques chromatographiques d'analyse (CPG, chromatographie sur colonne, CG/SM) nous avons pu identifier trente constituants représentant 81% (teneur relative) de l'HE.

Notons que la présence de propionate, d'isobutyrate, de butyrate et de tiglate de chrysanthényle, comme celle de spathuléol et de β -eudesmol n'est jusqu'à présent pas signalée dans l'HE d'A.herba-alba Asso.

II ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES PARAMETRES LIES A LA MATIERE VEGETALE ET AU PROCEDURE D'EXTRACTION:

En étudiant la composition de l'HE de différents peuplements d'A.herba-alba Asso du Maroc, Benjilali et Richard [15] trouvent qu'elle est très affectée par le lieu de végétation de la plante, mais ne varie pas au cours du cycle végétal.

Ségal et Coll. [22], arrivent aux mêmes conclusions concernant l'HE de la plante du Moyen-Orient.

D'autres auteurs [17,74,75], par contre, rapportent une variation appréciable de la composition de l'HE en fonction de la période de végétation de la plante.

De plus, des travaux très récents concernant l'HE de l'Artemisia Judaica [76], montrent une variation de la teneur de ses constituants selon les conditions opératoires de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

Ceci nous a incité à étudier l'influence de la période et du lieu de végétation de la plante, ainsi que des paramètres du procédé d'extraction sur la composition de l'HE de l'A.herba-alba Asso d'Algérie.

II.1 ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE PENDANT LE CYCLE VEGETAL DE LA PLANTE:

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'HE extraite des échantillons cueillis dans la région de Bordj-Bou-Arréridj (sur les Hauts-Plateaux) à différentes périodes de son cycle végétal.

L'extraction de l'HE de chacun de ces échantillons a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires, à savoir les conditions optimales de l'optimisation classique.

Nous avons procédé tout d'abord à l'analyse par spectroscopie IR, de tous les échantillons de l'HE.

Les spectres IR, présentés en Annexe IV, sont enregistrés en film de l'huile pure, déposé sur pastille de KBr, dans l'intervalle $4000-300\text{cm}^{-1}$, à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 983G.

L'allure des spectres des échantillons de l'huile extraite de la plante pendant les périodes de boutonisation et de floraison est similaire et suggère la présence en forte proportion de cétones. En effet, les bandes d'absorption à 1784cm^{-1} et à 1745cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration du groupement carbonyle, respectivement des cyclobutanones et des cyclopentanones. De plus, les bandes observées à 1025cm^{-1} , 940cm^{-1} et 800cm^{-1} sont propres aux molécules cycliques ayant cinq atomes de carbone. Rappelons que l'analyse par CG/SM a permis l'identification des constituants de l'huile appartenant à ces classes de composés, en l'occurrence la chrysanthène, un cyclobutanone monoterpénique, le camphre et la thuyone, des cyclopentanones monoterpéniques.

Ces bandes sont d'intensité forte de nature, cependant l'intensité de la bande à 1784cm^{-1} varie dans les spectres: elle est grande dans ceux des échantillons correspondant à la période précédant la floraison (particulièrement dans l'huile de Mai 1989), diminue dans le spectre de l'huile de la plante fleurie et n'apparaît pas dans les spectres de l'huile obtenue de la plante en fin de cycle végétal. Ceci laisse supposer une variation de la teneur de la chrysanthène au cours de la végétation de la plante.

Les spectres des échantillons en fin de floraison et après floraison, sont complètement différents des précédents. Dans ces spectres apparaît une forte bande d'absorption autour de 1730cm^{-1} , caractéristique de la vibration du carbonyle d'un groupement ester. Cette bande est assez mal résolue, mais la présence d'un ester est apparemment confirmée par la bande de forte intensité observée à 1240cm^{-1} , due à la vibration de la liaison C-O des esters.

L'examen des spectres dans le domaine d'absorption du groupement hydroxyle permet de déceler encore une différence dans la composition des échantillons analysés. Ainsi, les spectres de l'huile de la plante fleurie et de celle en fin du cycle végétal, présentent une large bande d'absorption autour de 3450cm^{-1} , attribuée généralement à l'hydroxyle des alcools associés. Dans les spectres de l'huile correspondant à la plante avant la floraison, cette bande est aigue et déplacée vers 3470cm^{-1} .

Ainsi l'analyse par spectroscopie IR, nous a fourni quelques informations permettant de supposer une variation quantitative et qualitative de la composition de l'HE au cours du cycle végétal de la plante.

Pour confirmer ces résultats, les échantillons de l'huile ont été analysés par CPG. Les chromatogrammes, présentés en Annexe V, sont enregistrés à l'aide des deux chromatographes utilisés pour les analyses d'identification des constituants de l'HE. L'analyse est effectuée sur colonne capillaire de phase stationnaire PEG.20M et colonne mégabore OV.101. Les conditions opératoires sont indiquées dans le tableau 18. Les teneurs relatives des constituants déterminées sur les deux colonnes sont du même ordre de grandeur à l'erreur relative d'analyse près.

L'examen des chromatogrammes, nous a permis d'observer également une variation de la composition de l'HE, et plus précisément une évolution de la teneur de ses constituants au cours du cycle végétal de la plante.

TABLEAU 19: Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction de la période de végétation

Constituants	Teneurs relatives des constituants de l'HE (%)					
	Oct88	Nov88	Déc88	Jan89	Mai89	Jui89
Camphène	2.7	1.4	1.8	1.8	3.7	3.0
Cinéole-1,8	5.1	2.8	4.7	1.5	5.7	9.8
α -thuyone	27.2	11.5	25.6	3.7	5.0	14.5
β -thuyone	13.2	11.2	15.6	4.1	5.5	10.7
Chrysanténone	15.4	17.3	16.4	5.4	54.5	29.5
Camphre	12.0	10.9	14.2	6.0	15.9	13.6
Bornéol	1.2	3.4	1.5	0.4	0.7	1.4
Thuyanol	1.5	2.1	3.1	3.2	0.6	1.4
Acétate de chrysanthényle	0.2	5.1	0.3	19.4	1.8	0.1
Acétate de bornyle	0.1	1.8	0.3	8.1	0.1	0.1
Acétate de terpényle	0.5	1.2	1.1	2.4	1.2	0.5

Dans le tableau 19, sont données les teneurs relatives (%) déterminées sur colonne capillaire PEG.20M, des constituants majoritaires de l'HE de la plante cueillie à différentes périodes

de végétation, alors que chacune des courbes des figures 18a et 18b, représente la variation de la teneur d'un constituant de l'huile au cours de l'évolution de la plante.

Il est à noter tout d'abord, que les cétones monoterpéniques (la chrysanthène, la thuyone et le camphre) sont les constituants prépondérants dans l'huile obtenue de la plante du début de la boutonisation jusqu'à la floraison. En fin de floraison, l'huile contient en grande proportion des esters, en l'occurrence les acétates de chrysanthényle, de bornyle et de terpényle.

D'autre part, la teneur des cétones varie d'une manière différente pendant le cycle végétal. Particulièrement importante est l'évolution de la chrysanthène. Sa teneur étant entre 15 et 17% pendant la période précédant la floraison (Octobre, Novembre 88), elle diminue à 11.5% en pleine floraison (Décembre 88) et n'est que de 5% en fin de floraison (Janvier 89). En début de boutonisation (Mai 89), la concentration de ce constituant atteint 54.5% et diminue en un mois (Juin 89) à 29.5%.

Rappelons que l'examen des spectres IR des échantillons de l'huile a abouti aux mêmes conclusions.

Une remarque très importante s'impose en examinant le tableau 19, le constituant majoritaire de l'huile n'est pas le même pendant le développement de la plante. En pleine boutonisation la α -thuyone est en plus grande proportion dans l'huile: 27.2%, en pleine floraison, le camphre est le constituant principal: 18.8%, en fin floraison, l'acétate de chrysanthényle: 19.4%, tandis qu'en début de boutonisation la chrysanthène prédomine dans l'HE: 54.5%.

Une telle variation de la composition de l'HE a été observée par Codignola [75] pour l'*Artemisia arborescens* L. Il rapporte une augmentation de la teneur de la β -thuyone de 39% en Mars à 74% en Mai et une diminution du camphre dans l'huile de 21% à 2% pendant la même période.

De même, Gueorguiev [74], trouve que le constituant principal de l'HE de l'*Artemisia annua* L jusqu'au début de la floraison est le bornéol, ensuite c'est l'*Artemisia* cétone qui est prépondérante.

De telles variations de la composition de l'HE reflètent les changements importants qui se produisent dans la plante au cours de son cycle végétal.

TENEUR (%)

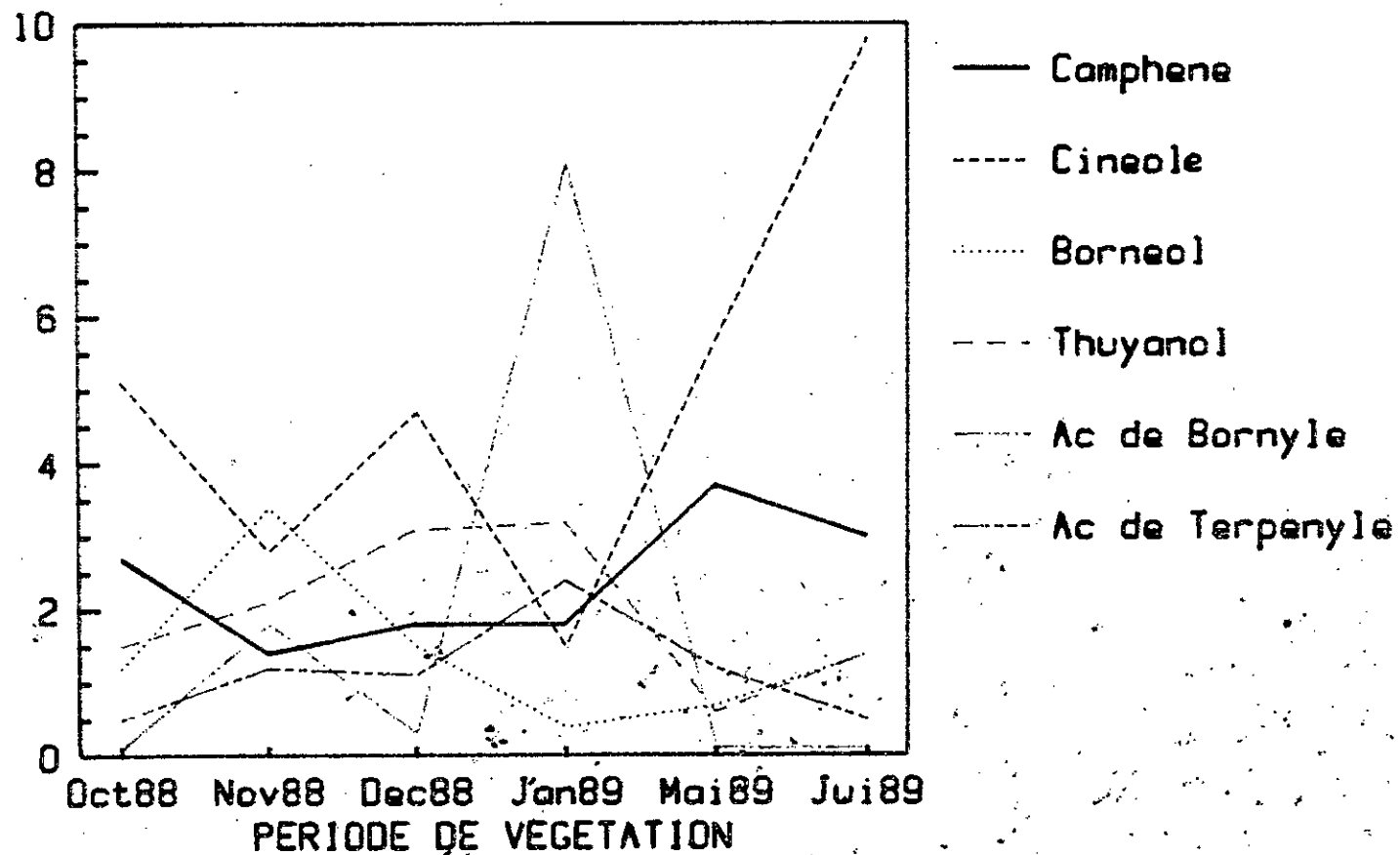
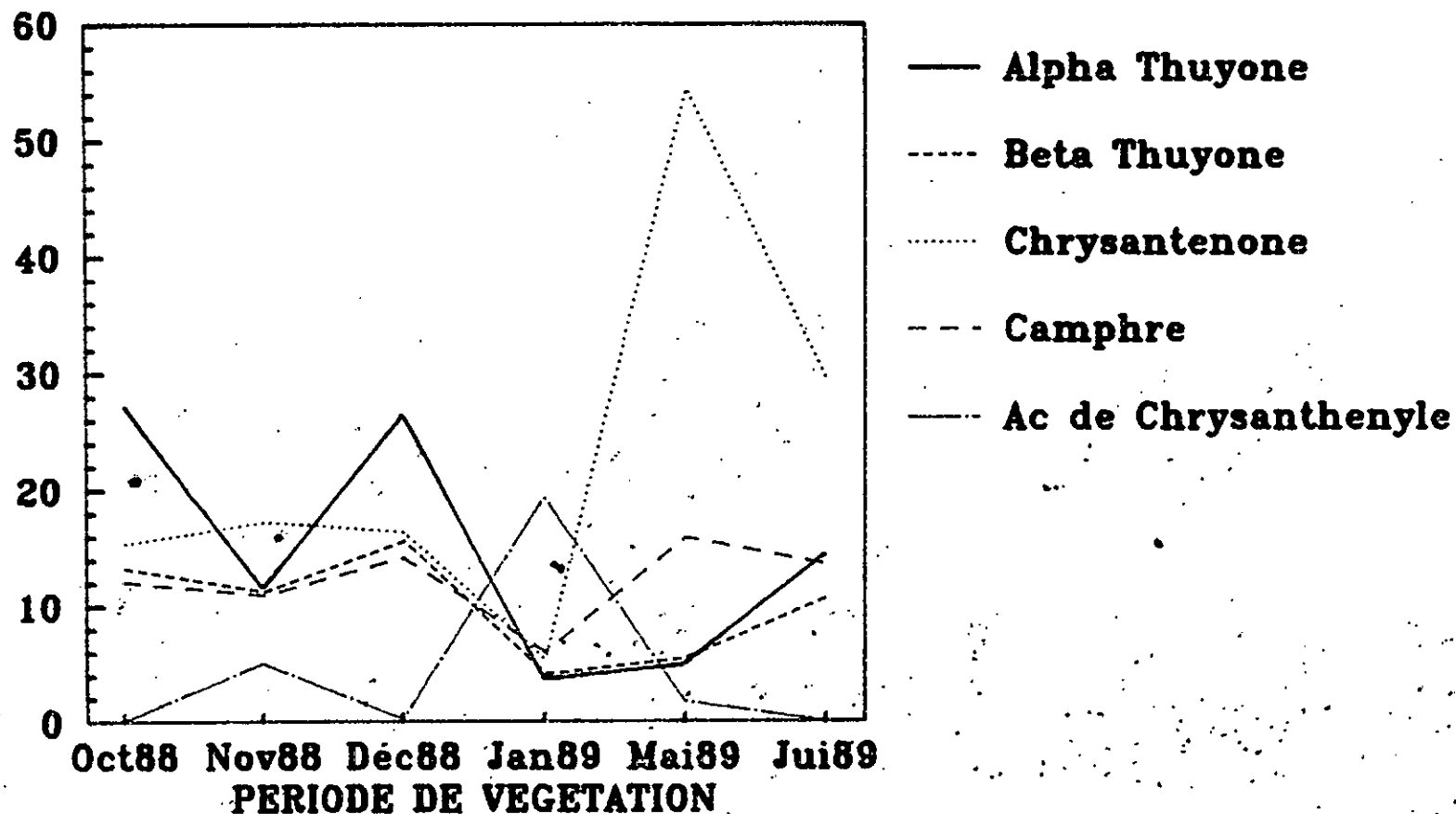


FIGURE 29a: TENEURS RELATIVES DES CONSTITUANTS MAJORITAIRES DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DE LA PERIODE DE VEGETATION

TENEUR(%)



**FIGURE 29b: TENEURS RELATIVES DES CONSTITUANTS MAJORITAIRES
DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DE
LA PERIODE DE VEGETATION**

En conséquence, la cueillette de la plante en vue de l'extraction de son HE doit se faire pendant une période précise de sa végétation, selon la qualité recherchée. Dans ce cas, un compromis entre la composition et le rendement de l'huile doit être envisagé.

II.2 ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DU LIEU DE VEGETATION:

L'HE, extraite de la plante fleurie, provenant de cinq régions d'Algérie, a fait l'objet de cette étude. Les échantillons de la plante ont été cueillis en fin Décembre dans les régions de Bordj-Bou-Arréridj, Biskra, Laghouat, Ghardaïa et Aïn-Oussara.

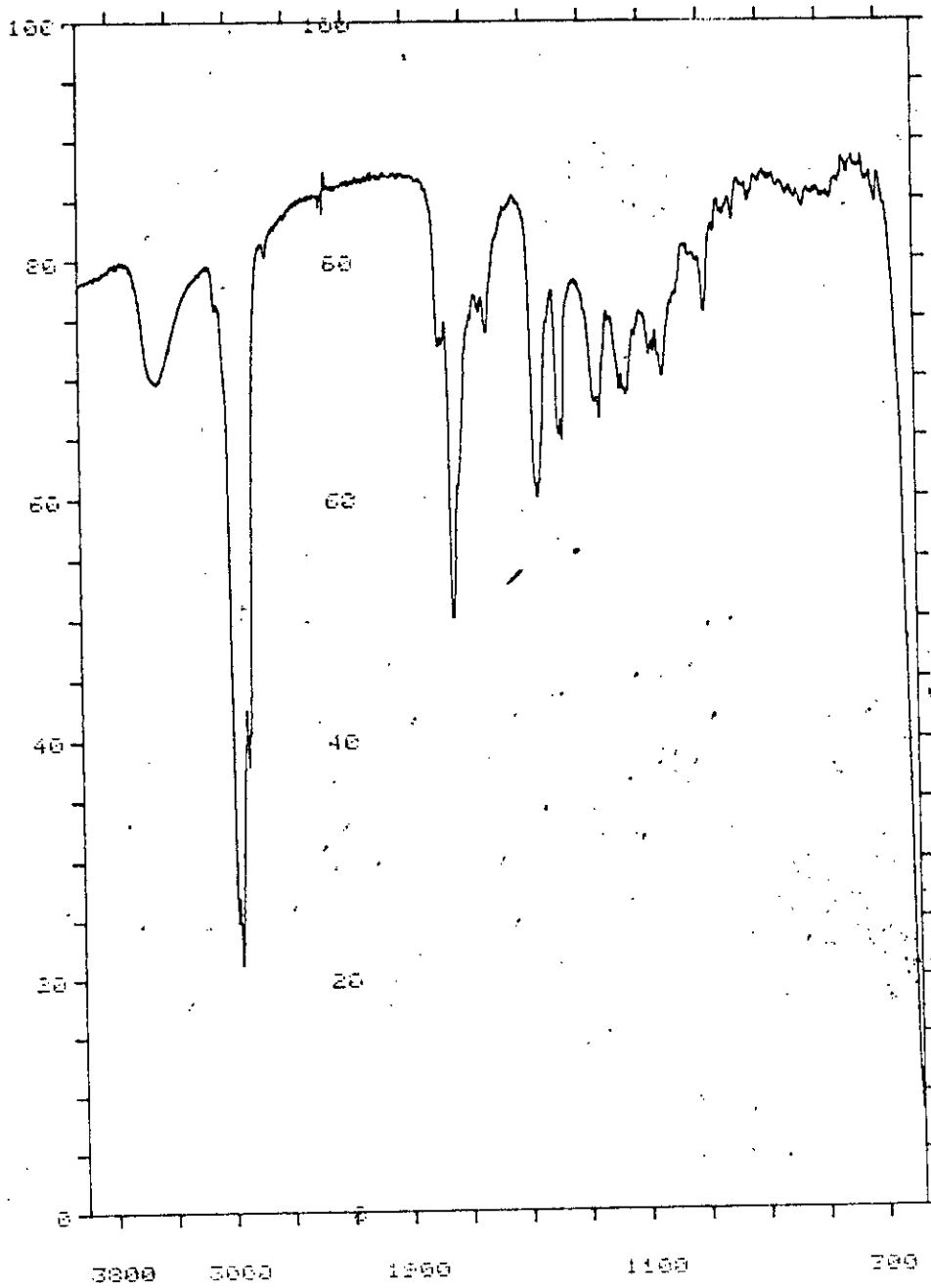
Pour le choix de la période de végétation de la plante, nous nous sommes référés aux travaux de Benjilali et de Ségol, cités auparavant, lesquels ont défini des chémotypes d'A.herba-alba selon la composition de l'HE de la plante fleurie.

Chacun des échantillons de l'huile a été analysé par spectroscopie IR, les spectres obtenus ont été classés en trois groupes selon leur allure (Figures 19 à 23),

Les spectres de l'huile de la plante des régions de Bordj-Bou-Arréridj et de Biskra ont la même allure. Ils présentent des bandes d'absorption du groupement carbonyle autour de 1784cm^{-1} et 1745cm^{-1} , caractéristiques des cyclobutanones et des cyclopentanones, que nous attribuons à la présence dans l'huile respectivement de chrysanthène, des thuyones et du camphre. Les bandes d'absorption autour de 3054cm^{-1} , 1621cm^{-1} et 1413cm^{-1} peuvent être attribuées aux composés contenant des doubles liaisons, alors que celles autour de 1025cm^{-1} , 940cm^{-1} et 800cm^{-1} sont probablement dues aux molécules cycliques à cinq atomes de carbone.

Les spectres des échantillons de l'huile de la plante de Laghouat et de Ghardaïa sont pratiquement identiques et diffèrent des précédents. La bande de forte intensité observée autour de 1745cm^{-1} suggère la présence des cyclopentanones dans ces échantillons. D'autres bandes caractérisant les cycles à cinq atomes de carbone apparaissent dans ces spectres autour de 1025cm^{-1} , 940cm^{-1} et 800cm^{-1} .

Le spectre de l'huile de la plante de Aïn-Oussara est très différent des autres. Son allure suggère la présence des alcools: 3459cm^{-1} (O-H), 1145cm^{-1} (C-O) et des esters: 1713cm^{-1} (C=O) et 1263cm^{-1} (C-O).



100 PERMIN-ELMER 983

DATE

SAMPLE H.E. Bordj-Bou. Arreridj
 3e Decembre 13

60 OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE AT

60 RANGE 4000.0-150.0
 ABSO. SCALE 0.20

PEAK THRESHOLD 2 AT

CM-1	AT
3473.0	62.61
2957.0	24.78
2925.0	21.19
40 2871.0	37.73
1734.0	72.72
1741.0	59.04
1622.0	74.03
1483.0	59.53
1363.0	64.75
1240.0	69.61
1153.0	68.96
20 1031.0	76.21
867.0	75.68
852.0	84.34
335.0	84.34

FIGURE 19: Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Bordj-Bou-Arreridj

PERKIN-ELMER 520

DATE

SAMPLE H6. Biskra. 6/2/66

OPERATOR

EXPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 8.0
 ORIGINATE MODE 1
 RANGE +5000.0 - 100.0
 0.00 0.00 0.00

PEAK THRESHOLD 2.00

WAVELENGTH (CM-1)	HEIGHT
3440.0	10
3000.0	10
2900.0	10
2850.0	10
2800.0	10
2750.0	10
2700.0	10
2650.0	10
2600.0	10
2550.0	10
2500.0	10
2450.0	10
2400.0	10
2350.0	10
2300.0	10
2250.0	10
2200.0	10
2150.0	10
2100.0	10
2050.0	10
2000.0	10
1950.0	10
1900.0	10
1850.0	10
1800.0	10
1750.0	10
1700.0	10
1650.0	10
1600.0	10
1550.0	10
1500.0	10
1450.0	10
1400.0	10
1350.0	10
1300.0	10
1250.0	10
1200.0	10
1150.0	10
1100.0	10
1050.0	10
1000.0	10
950.0	10
900.0	10
850.0	10
800.0	10
750.0	10
700.0	10
650.0	10
600.0	10
550.0	10
500.0	10
450.0	10
400.0	10
350.0	10
300.0	10

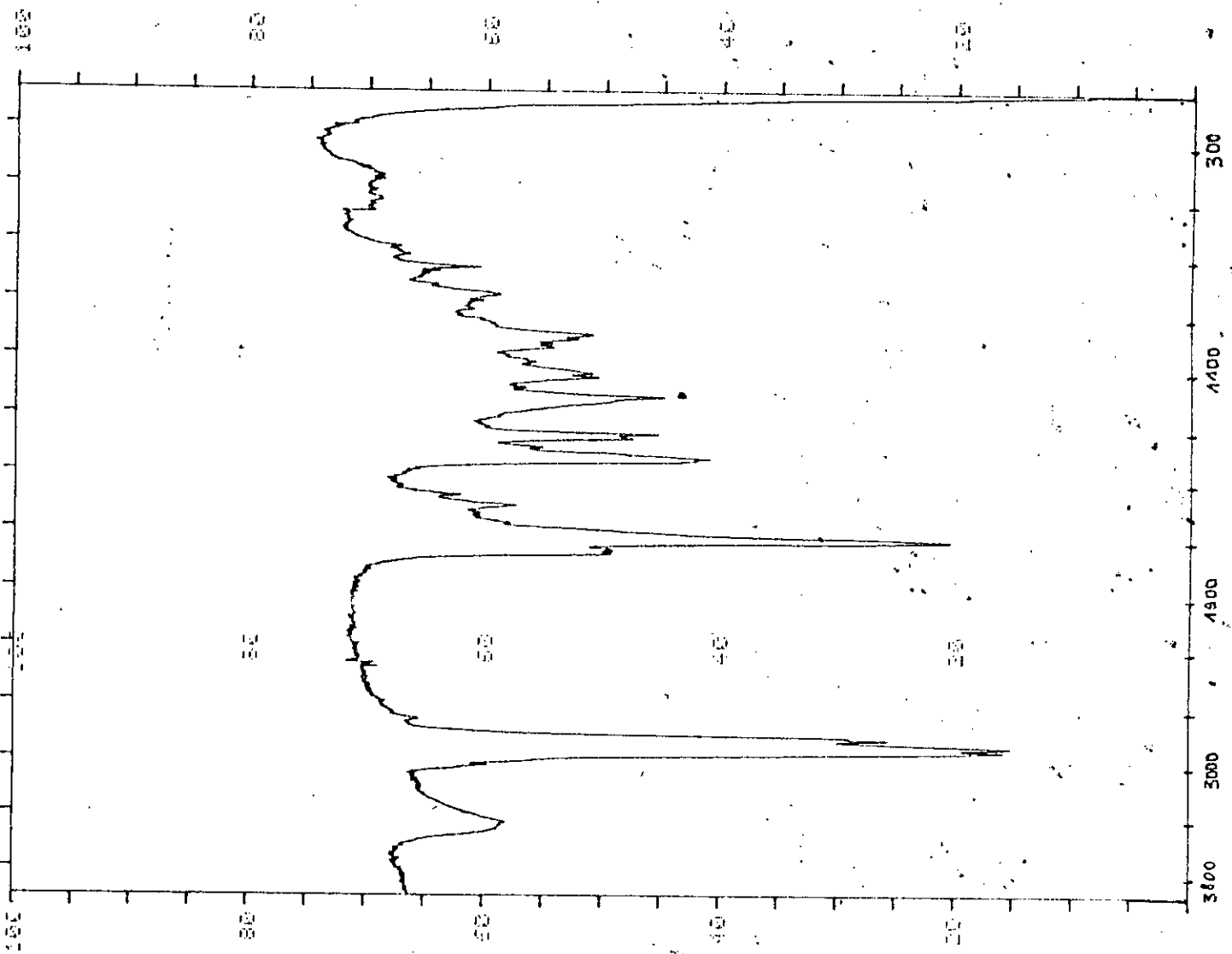
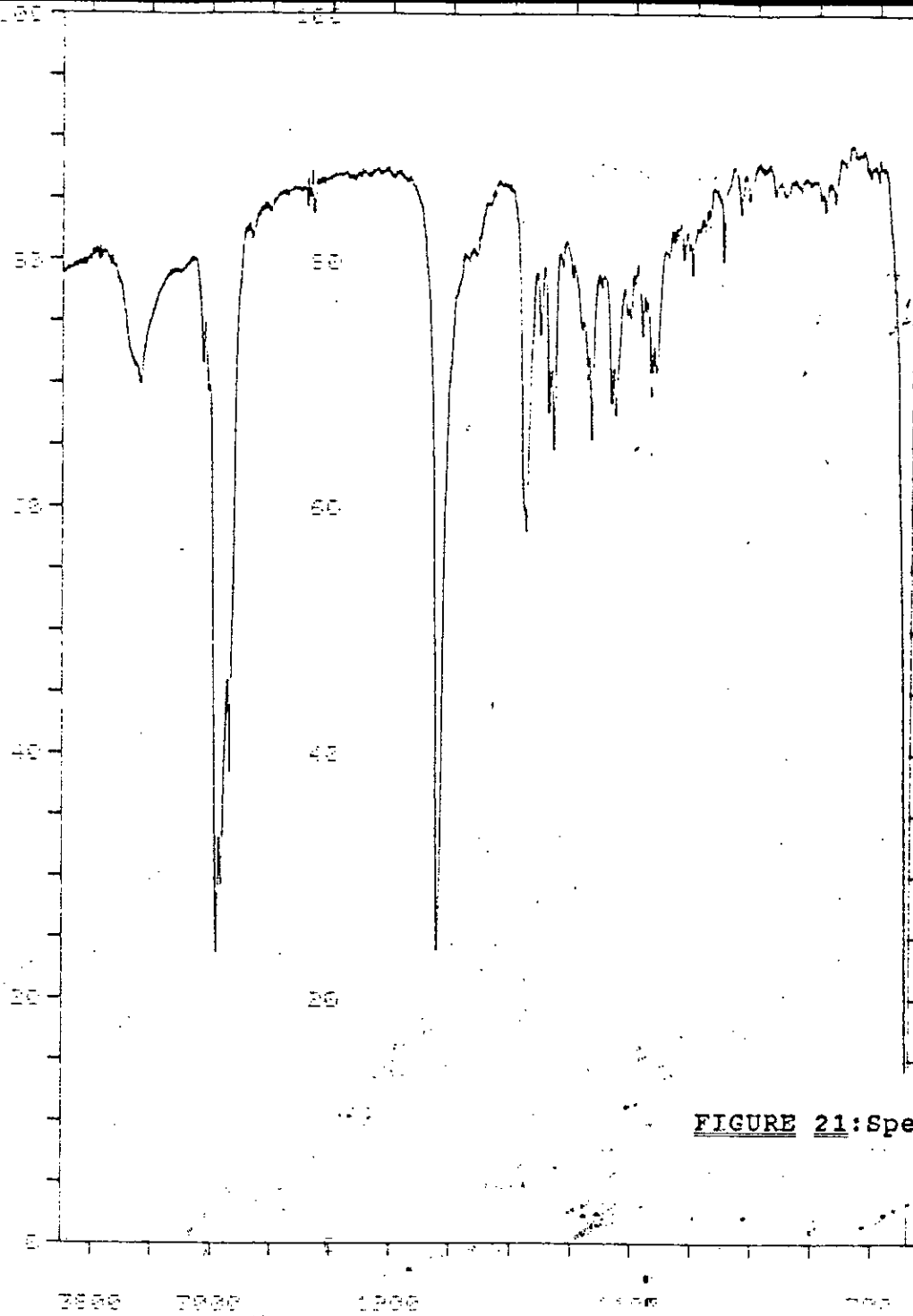


FIGURE 20: Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Biskra



PERKIN-ELMER 992

PEAK	WAVENUMBER (cm⁻¹)	THRESHOLD (%)
1	3471.0	59.99
2	3035.0	71.97
3	2950.0	29.79
4	2931.0	29.83
5	2875.0	39.91
6	2300.0	63.85
7	1742.0	29.99
8	1495.0	59.89
9	1412.0	79.96
10	1394.0	67.99
11	1367.0	64.99
12	1261.0	65.41
13	1175.0	59.44
14	1151.0	57.47
15	1112.0	70.99
16	1070.0	73.99
17	1044.0	59.19
18	1027.0	70.99
19	940.0	80.19
20	911.0	79.99
21	899.0	80.99
22	751.0	83.97
23	725.0	84.99
24	475.0	64.97

DATE

SAMPLE HE. Ghardaia, Decembre 88.

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4

NOISE FILTER 1

RESOLUTION 7.0

ORDINATE MODE NT

RANGE 4000.0- 100.0

ABSC. SCALE 0.25

FIGURE 21: Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Ghardaia

73

DATE

SAMPLE HE. Laghouat, Décembre 88.

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORIGINATE MODE 27
 RANGE 4000.0 - 130.0
 XBASE SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 5.0%

CM-1	%
3453.0	55.53
3051.0	33.40
2956.0	3.30
2876.0	16.00
2722.0	60.74
1740.0	11.50
1481.0	19.70
1411.0	69.01
1366.0	40.37
1246.0	58.00
1120.0	87.19
1045.0	50.75
1000.0	58.50
910.0	70.05
880.0	70.10
750.0	30.55
710.0	60.01
670.0	47.35

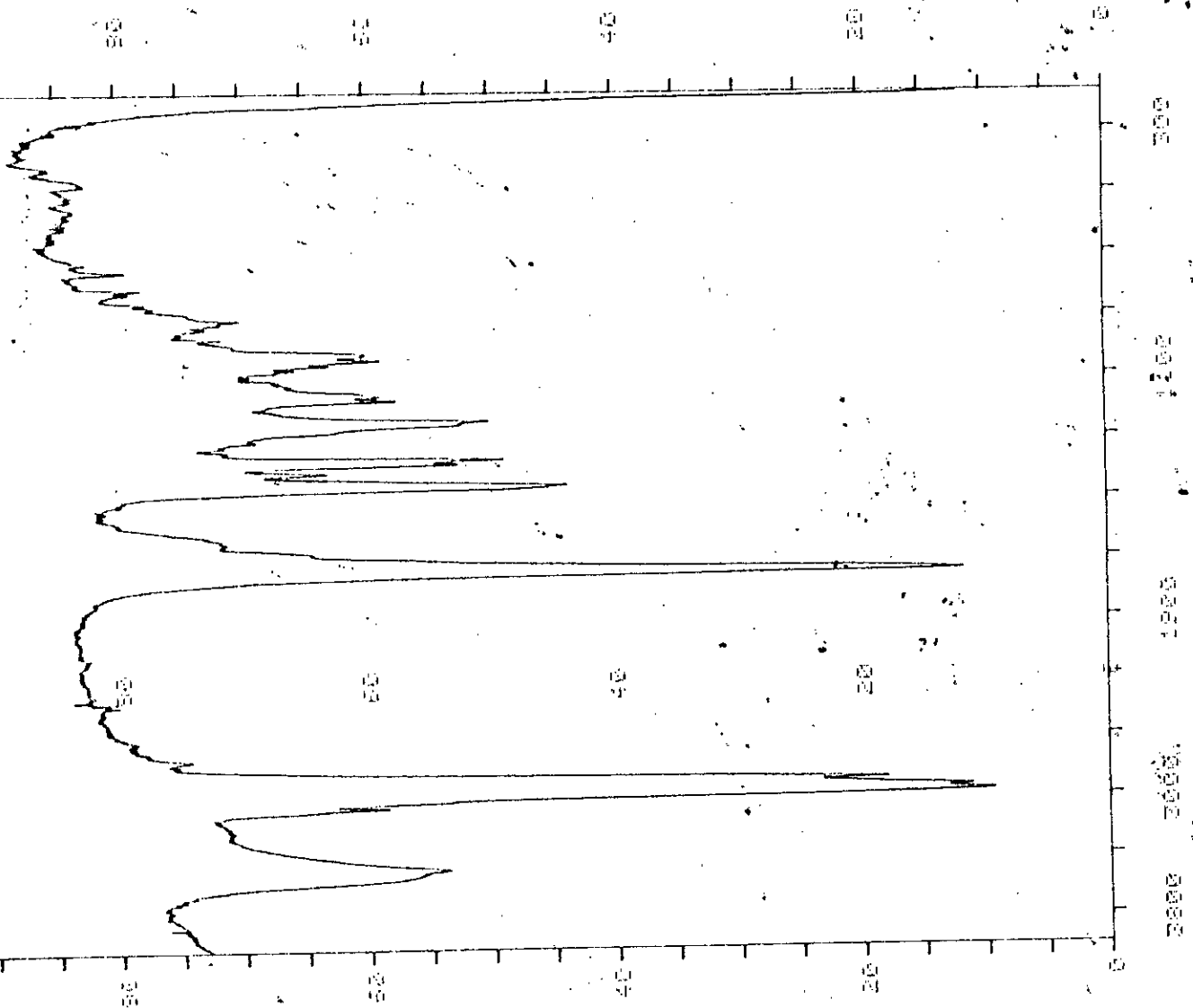


FIGURE 22: Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Laghouat

DATE

SAMPLE NO. Ain. Oussara. 6/20/66

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4
 RANGE FILTER 1
 RESOLUTION 10.0
 ORIGINATE MODE N
 RANGE 4000.0 - 100.0
 ABS. SCALE 0.00

PERCENT TRANSMITTANCE

WAVELENGTH (CM-1)	PERCENT TRANSMITTANCE
4000.0	100.0
3500.0	100.0
3000.0	100.0
2500.0	100.0
2000.0	100.0
1500.0	100.0
1000.0	100.0
500.0	100.0
400.0	100.0

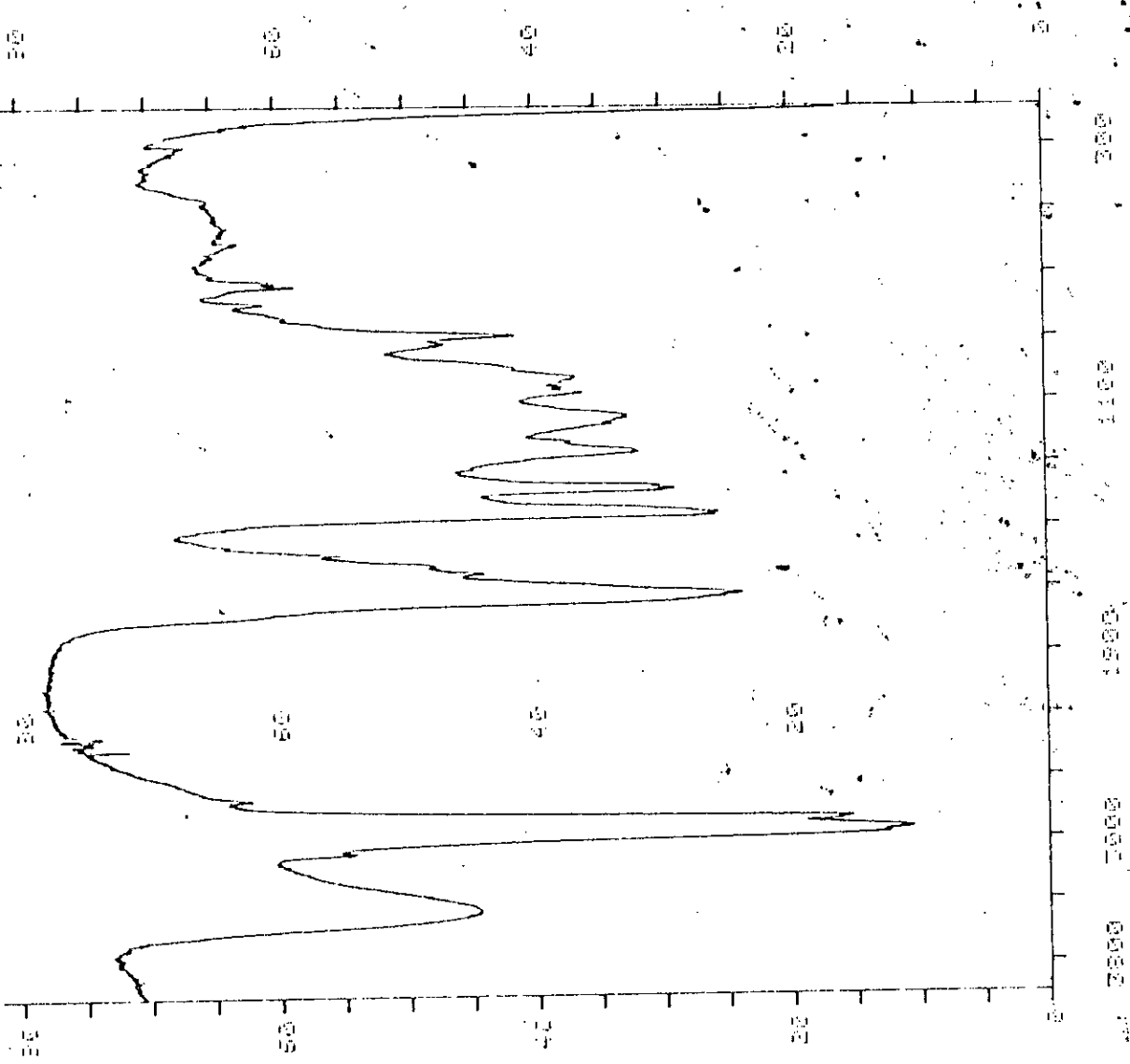


FIGURE 23: Spectre IR de l'huile essentielle extraite de la plante de Ain-Oussara

L'analyse par CPG de chacun de ces échantillons a confirmé leurs compositions différentes. Les chromatogrammes représentés dans les figures 24 à 28, sont enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment (paragraphe I.2.1).

Ils nous ont permis de repérer les constituants majoritaires et d'avoir accès à leur teneur relative (Tableau 20). Le spectre IR et le chromatogramme de l'huile de la plante de Aïn-Ossara étant très différent des autres, un échantillon de celle-ci a été analysé par CG/SM afin d'identifier ses constituants. Le chromatogramme est présenté à la figure 29.

L'examen du tableau 20, nous a permis de constater tout d'abord la présence dans les échantillons de l'HE d'un certain nombre de composés identiques. D'une manière générale, ils contiennent peu d'HC mono et sesquiterpéniques, alors que les dérivés oxygénés comptent parmi leurs constituants majoritaires. Cependant la proportion de ces derniers varie sensiblement d'un échantillon à un autre, selon le lieu de végétation de la plante.

Nous remarquons que les huiles extraites de la plante des régions de Bordj-Bou-Arréridj, Biskra, Laghouat et Ghardaïa sont riches en cétones monoterpéniques: leur proportion varie entre 65 et 85%. La teneur des alcools n'excède pas 10%, alors que celle des esters est inférieure à 3%.

Par contre l'huile obtenue de la plante de Aïn-Oussara contient en forte proportion des esters et des alcools mais peu de cétones.

Ainsi, les échantillons étudiés peuvent être différenciés par les composés majeurs de l'huile qu'ils renferment.

- Bordj-Bou-Arréridj: 25.6% α -thuyone; 16.4% Chrysanthène; 14.2% Camphre.
- Biskra: 31.4% α -thuyone; 21.3% Chrysanthène.
- Laghouat: 47.1% β -thuyone; 17.3% Camphre.
- Ghardaïa: 66.7% α -thuyone; 22.2% β -thuyone.
- Aïn-Oussara: 30.8% Tiglate de chrysanthényle; 4.0% Spathulénol.

Mis à part les échantillons de Ghardaïa et de Laghouat, lesquels peuvent faire partie respectivement des chémotypes à α -thuyone et à β -thuyone, les autres échantillons ne peuvent être classés dans les chémotypes d'A.herba-alba Asso déjà définis par Benjilali [16] et par Ségal [23].

CHANNEL A INJECT 21/01/19 15:44:46

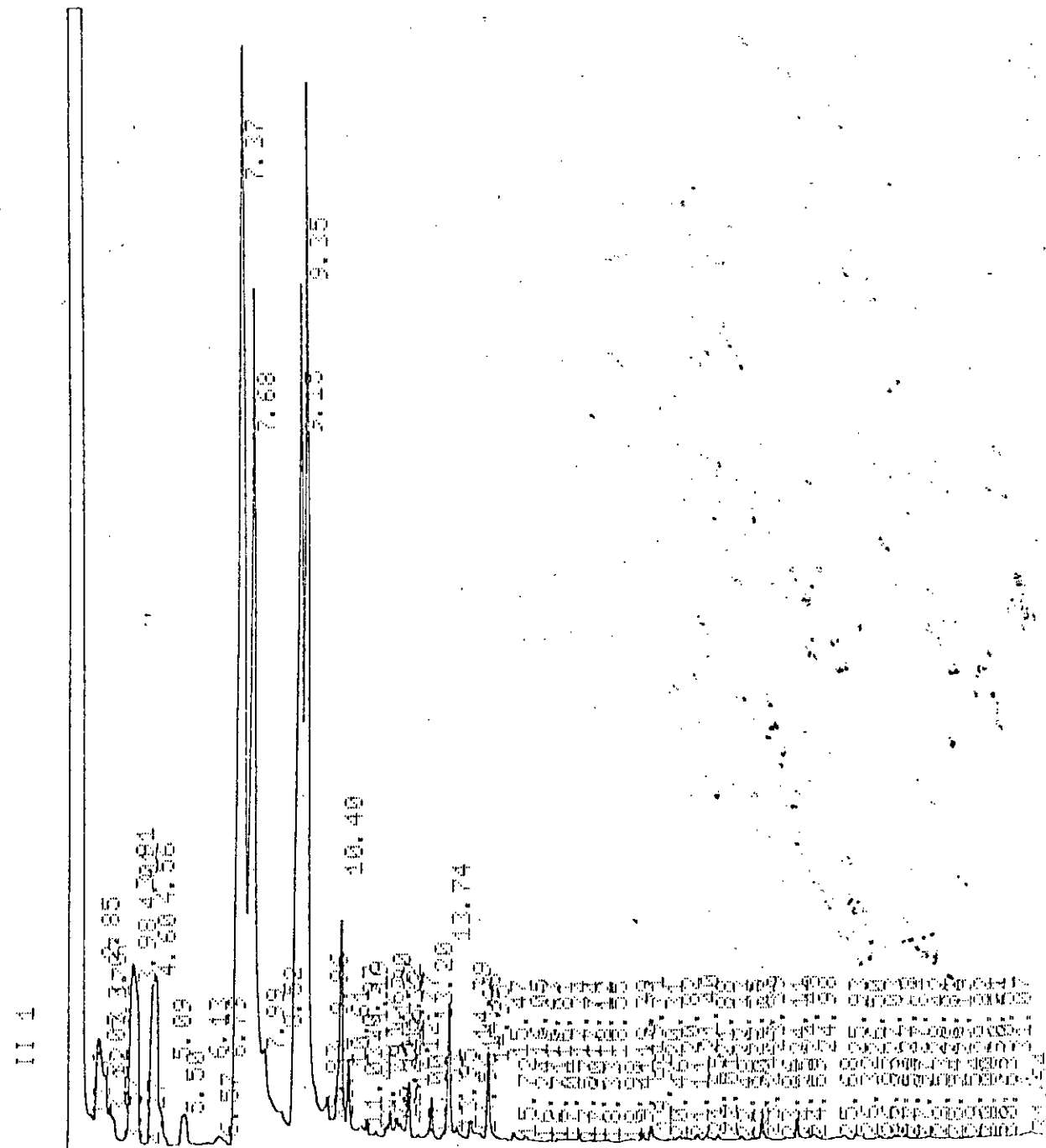
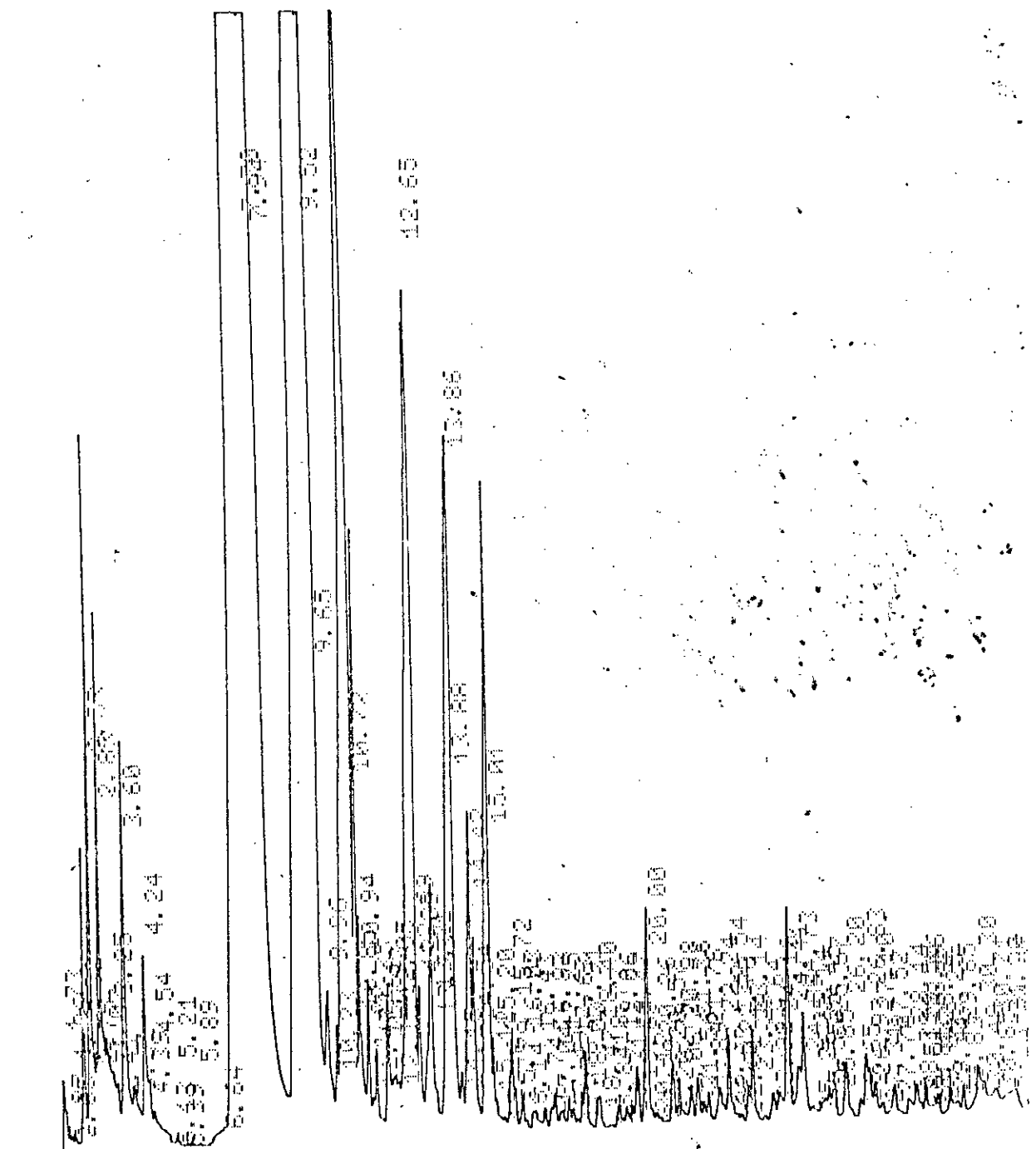


FIGURE 24: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Bordj-Bou-Arreridj sur colonne capillaire PEG.20M

1001 1000 1000 1000 1000PT FVRI :
PT= 34.

CHANNEL A INJECT 26/07/89 01:18:28



010

FIGURE 25: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Biskra sur colonne capillaire PEG.20M

CHANNEL A INJECT 21/01/19 14:55:29

RT= 16.
RT= 64

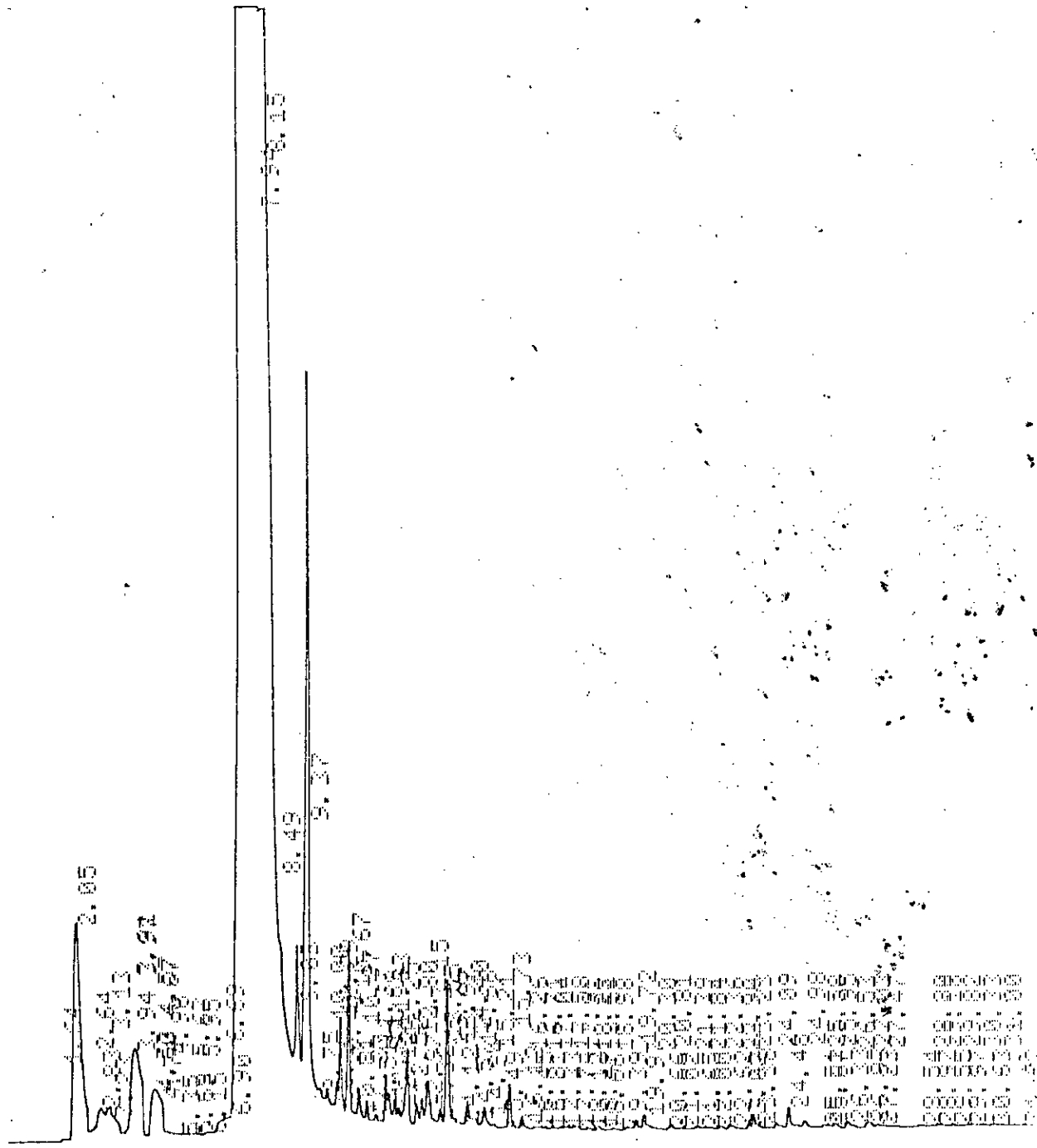


FIGURE 26: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Ghardaia sur colonne capillaire

PEG.20M

994 997 1001 1001 1001 1001 PT FVRL:
PT= 15.

CHANNEL A INJECT 26/07/89 08:33:27

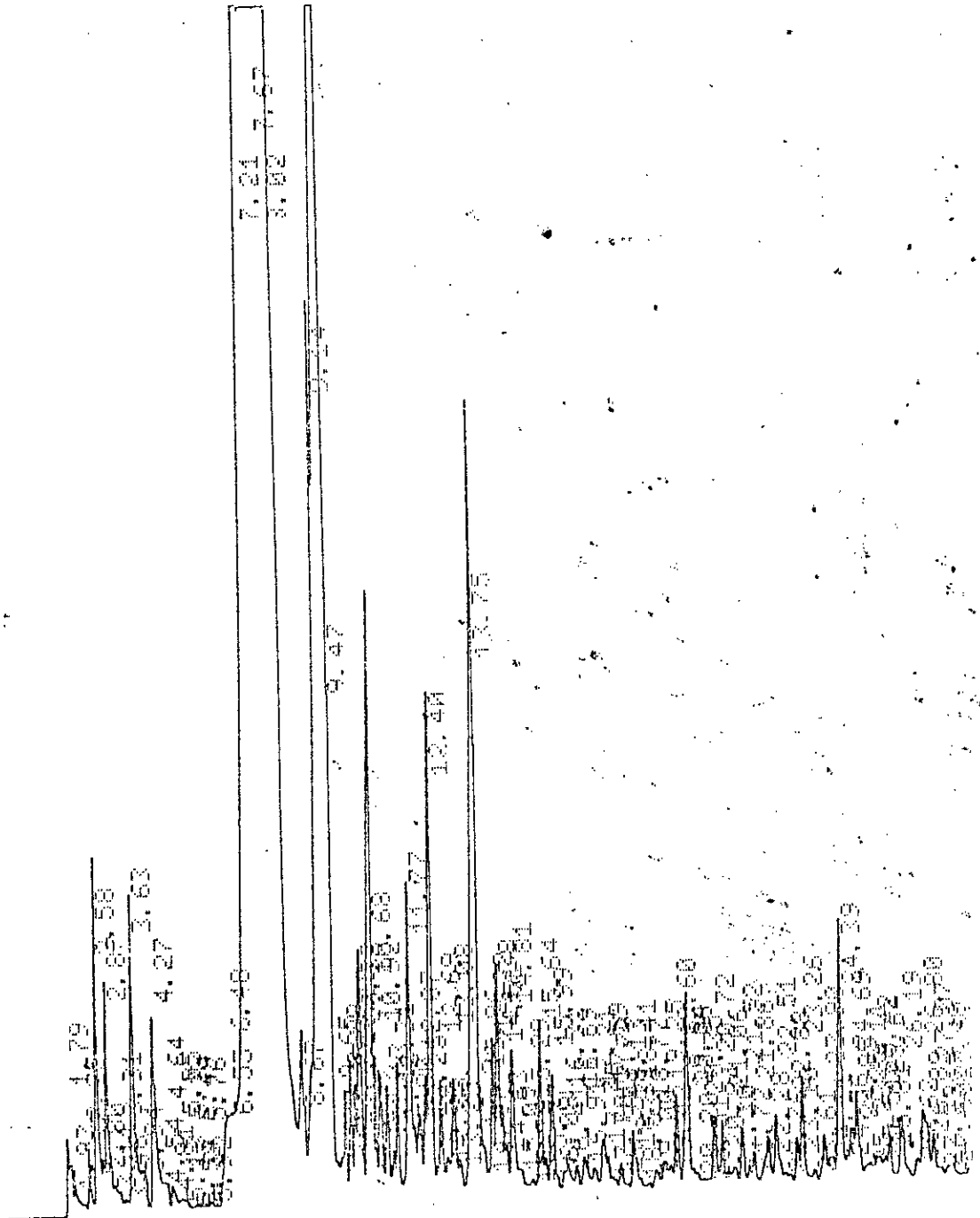


FIGURE 27: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Laghouat sur colonne capillaire

PEG.20M

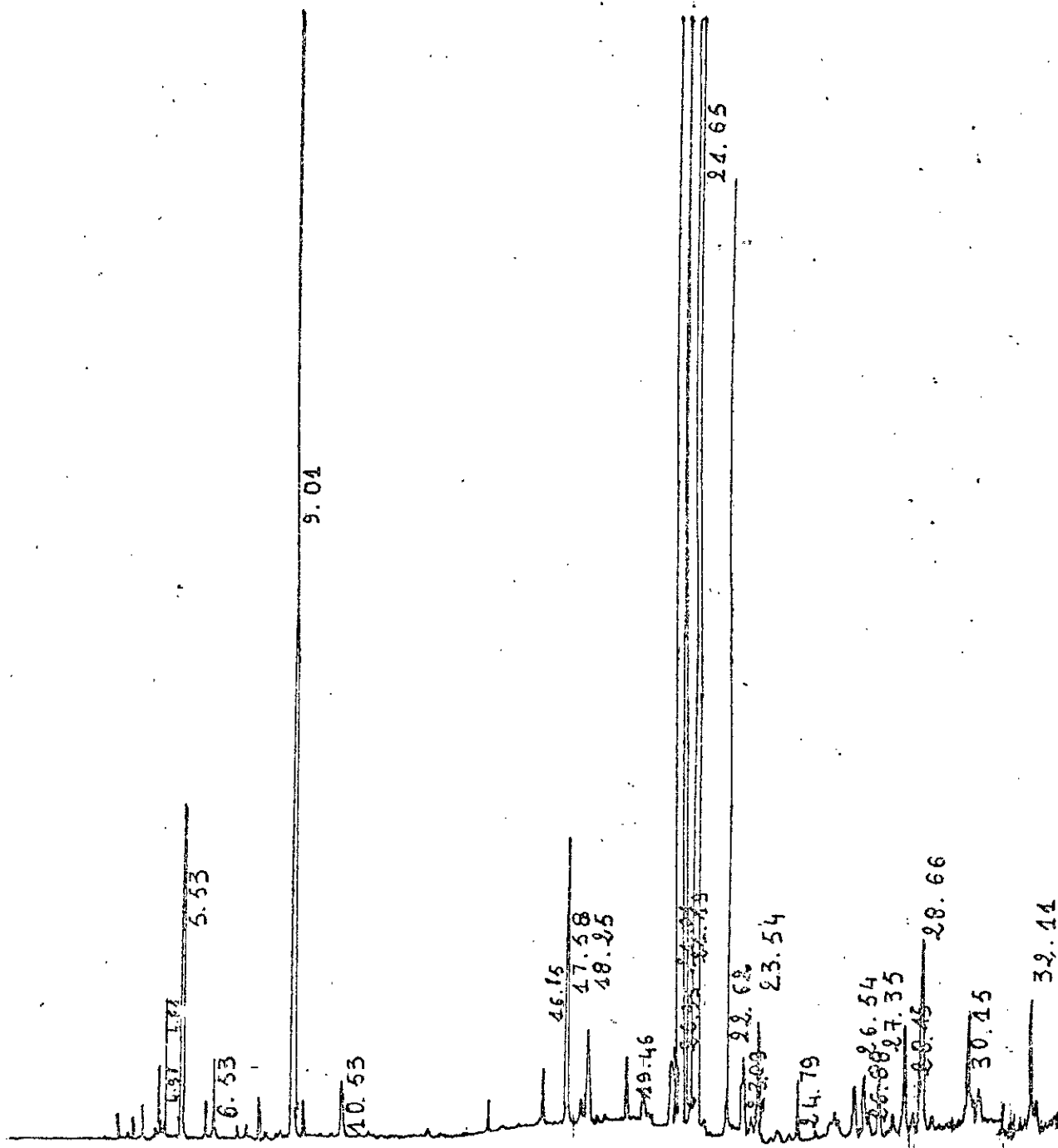


FIGURE 28: Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la plante de Aïn-Oussara sur colonne capillaire

PEG.20M

TABLEAU 20: Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction du lieu de végétation

Constituants	Aïn-Oussara	B.B.A	Biskra	Laghouat	Ghardaïa
HC monoterpéniques:					
α pinène	---	tr	tr	tr	tr
Camphène	---	1.8	1.6	0.6	0.2
P-cymène	---	tr	tr	tr	0.4
Ethers:					
Cinéole-1,8	---	4.7	1.5	0.1	0.5
Cétones:					
α thuyone	0.4	25.6	31.4	10.6	66.7
β thuyone		15.6	9.2	47.1	22.2
Chrysanthène	1.32	16.4	21.3	0.2	0.3
Camphre	1.72	14.2	4.4	17.3	9.4
Alcools:					
Thuyanol	0.8	3.1	6.5	1.7	0.4
Bornéol	1.0	1.5	3.3	2.7	tr
Spathulénol	4.0	0.2	---	---	---
Terpinéol	---	0.1	3.3	1.2	0.3
Esters:					
Acétate de chrysanthényle	0.4	0.3	0.6	0.6	0.1
Acétate de bornyle	0.4	0.3	0.3	0.2	tr
Acétate de terpényle	0.9	1.1	1.6	0.1	0.1
Tiglate de chrysanthényle	30.8	0.1	tr	tr	tr

Notons en outre, que le chémotype à tilgate de chrysanthényle et spathulénol est tout à fait inhabituel, car jusqu'à présent aucune étude ne signale la présence de ces composés dans l'huile de l'A.herba-alba Asso.

Cependant, en tenant compte de la variation de la teneur des constituants de l'HE pendant le cycle végétal, une répartition de la plante en chémotypes, doit se faire avec beaucoup de prudence et ne peut être valable, à notre avis, que pour une période bien déterminée du cycle végétal.

Cette étude nous a permis de confirmer les hypothèses avancées par Benjilali et Coll.[16], notamment:

- L'A.herba-alba Asso posséderait une extraordinaire diversité de chémotypes dont l'existence serait étroitement liée à des variations du patrimoine génétique.

- L'A.herba-alba Asso aurait plusieurs comportements dictés par le milieu écologique. L'altitude, la pluviosité, la nature du sol seraient des facteurs importants orientant, à l'intérieur de la plante, la biosynthèse des constituants volatils.

II.3 ETUDE DE LA VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE AU COURS DE L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU:

L'analyse par CPG, sur colonne capillaire PEG.20M dans les conditions citées au paragraphe I.2.1, des fractions de l'huile recueillies toute les quinze minutes lors d'un essai d'extraction, a permis de constater et d'évaluer la variation de la composition et de la teneur des constituants de l'huile au cours de l'entraînement à la vapeur. Les chromatogrammes obtenus sont donnés en AnnexeVI.

Le tableau 21 regroupe les teneurs relatives de quelques uns des constituants appartenant aux différentes classes chimiques et ayant des températures d'ébullition différentes [77], en l'occurrence:

- Le camphène: un hydrocarbure insaturé, Téb= 160.5°C.
- Le cinéole-1,8: un éther cyclique, Téb= 174.4°C.
- Le camphre: une cétone, Téb= 209°C.
- Le bornéol: un alcool, Téb= 212°C.
- L'acétate de terpényle: un ester, Téb= 237°C.

TABLEAU 21: Teneurs relatives de quelques constituants de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau

Constituants	Teneurs relatives (%)			
	15mn	30mn	45mn	60mn
Camphène	0.2	5.4	4.6	0.1
Cinéole-1,8	5.1	8.4	9.0	4.6
Camphre	20.7	15.4	12.9	13.4
Bornéol	2.4	2.0	1.7	2.1
Acétate de terpényle	1.2	3.1	1.0	1.5

Les courbes représentées à la figure 30, illustrent la cinétique d'entraînement de chacun de ces constituants. L'examen de ces courbes montre qu'au cours de l'entraînement à la vapeur, "l'ordre de sortie" des constituants ne suit pas leur température d'ébullition. En effet, les teneurs du bornéol et du camphre atteignent leur maximum dans la fraction recueillie à 15mn, tandis que celle du camphène est maximale dans la fraction de 30mn malgré que sa température d'ébullition est inférieure de 48.5°C de celle du camphre et de 51.5°C de celle du bornéol.

D'autre part, le camphène est entraîné en même temps que l'acétate de terpényle, alors que leurs températures d'ébullition diffèrent de 76.5°C.

Le cinéole-1,8 est recueilli en plus grande proportion dans la fraction de 45mn malgré qu'il soit plus volatil que le camphre, le bornéol et l'acétate de terpényle.

Des observations analogues sont rapportées par Morin et Coll. [78] lors de l'hydrodistillation de la lavande. Pour expliquer ce phénomène, ces auteurs avancent une hypothèse selon laquelle, si l'hydrodiffusion est l'étape cinétique lente du procédé, "l'ordre de sortie" des constituants est dicté non pas par leur volatilité mais par leur polarité.

En tenant compte de ceci, il est à supposer que l'hydrodiffusion régit la cinétique de l'entraînement à la vapeur du camphène et du cinéole-1,8, et d'envisager la possibilité de trouver ces constituants en grande proportion non pas dans les glandes exogènes de la plante, mais dans des dépôts endogènes. En effet, Denissova et Coll. [79], constatent une différence dans la composition de l'HE confirmée dans les glandes exo et endogènes

TENEURS (%)

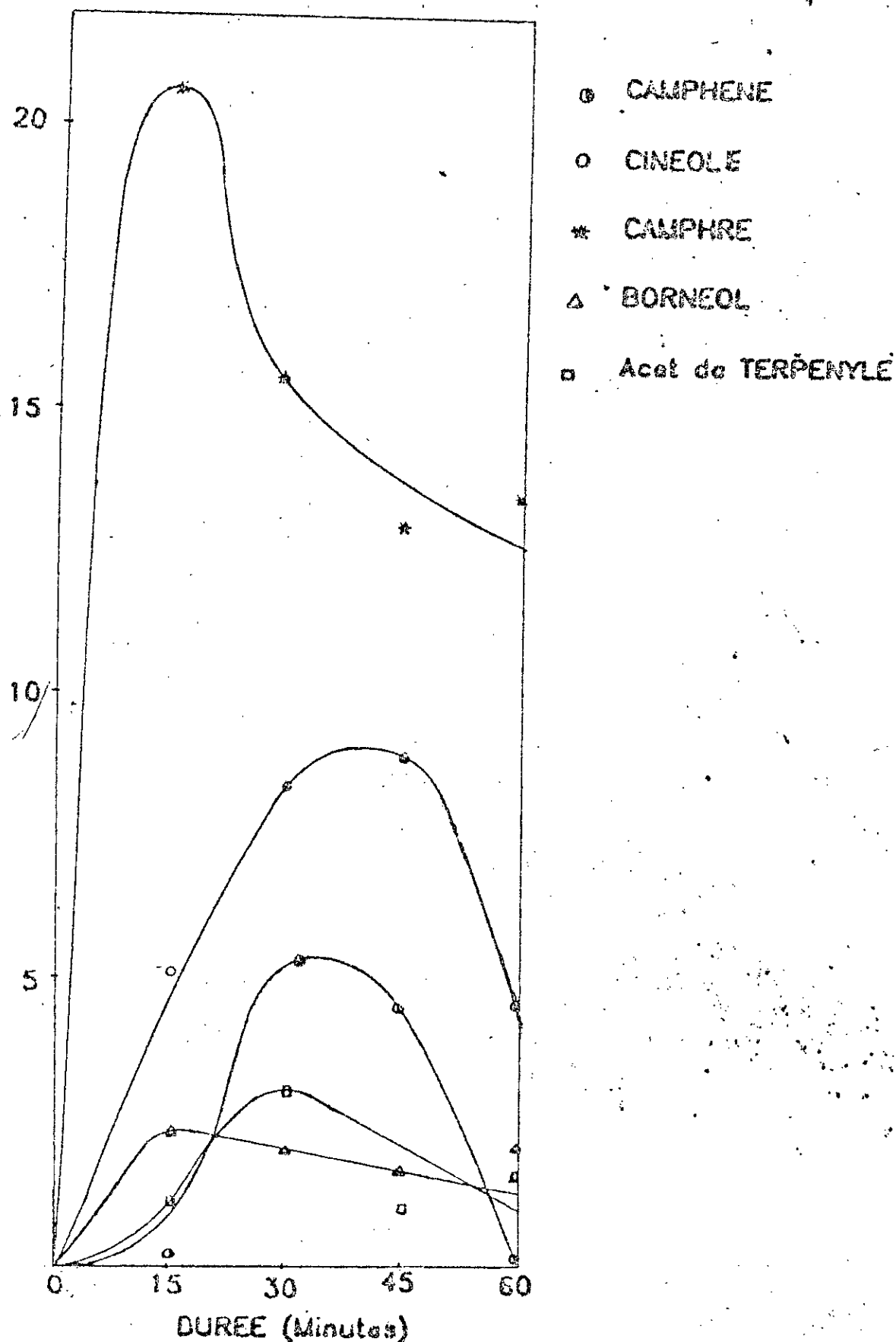


FIGURE 30 : VARIATION DE LA TENEUR DE QUELQUES CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE AU COURS DE L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU

d'un même végétal. Ainsi certains constituants se forment et s'accumulent de préférence dans les glandes endogènes. Tel pourrait être le cas du camphène et du cinéole-1,8 dans l'HE de l'A. herba-alba.

Les résultats de cette étude présentent un intérêt pratique. Cette manière de mener l'extraction (fractionnement), offre en effet la possibilité d'obtenir de l'HE de différentes qualités, particulièrement enrichie en certains constituants. D'autre part, elle peut être utilisée à des fins analytiques ou éviter des traitements supplémentaires de l'HE (déterpénation, rectification).

II.4 ETUDE DE LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR:

Les échantillons de l'huile obtenus lors des essais de la planification des expériences ont fait l'objet de cette étude. Rappelons que chacun de ces échantillons a été obtenu dans des conditions bien précises concernant la masse de matière végétale à traiter, sa répartition dans l'alambic et la vitesse de distillation.

Des solutions de ces échantillons d'environ 50% de concentration dans le n-heptane ont été analysés par CPG sur colonne capillaire PEG.20M. La durée d'analyse a été la même pour tous les échantillons: 22mn. La teneur relative des constituants de l'huile a été évaluée en ne tenant pas compte du coefficient de réponse du détecteur. La surface du pic du n-heptane a été soustraite de la surface totale des pics du chromatogramme.

Les chromatogrammes obtenus sont présentés en AnnexeVII.

Dans le tableau 22 sont données les teneurs relatives des constituants majoritaires des huiles analysées. Les valeurs sont les moyennes arithmétiques de trois analyses répétitives de chaque échantillon.

TABLEAU 22: Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle extraite dans différentes conditions opératoires

Consti- tuants	Teneurs relatives (%)										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Δ(%)
Camphène	4.6	1.4	5.3	5.0	5.1	2.0	5.0	4.2	3.0	7.0	1.4-5.1
Cinéole	12.6	11.0	13.6	12.5	12.2	7.6	11.1	9.6	9.8	11.6	7.6 - 13.6
α thuyone	9.4	7.7	8.3	13.1	10.2	12.3	11.9	13.4	14.5	12.1	7.7 - 14.5
β thuyone	7.9	6.6	8.2	9.2	8.4	9.2	7.8	10.9	10.7	8.5	6.6 - 10.9
Chrysan- - thénone	28.7	30.4	23.4	18.0	22.3	27.7	30.1	22.6	29.5	24.6	18.4 - 30.4
Camphre	18.0	19.9	18.9	21.6	19.1	16.3	16.3	18.7	13.6	17.2	13.6 - 21.6
Bornéol	11.7	3.0	1.6	2.2	1.8	1.9	1.6	2.2	1.4	1.8	1.4 - 3.0
Total	82.9	80.0	79.3	81.6	79.1	77.0	83.8	81.6	82.5	82.8	---

- Δ (%): Domaines de variation de la teneur relative des constituants.
- Expérience IX: correspond à l'expérience réalisée dans les conditions (0,0,-1).
- Expérience X: correspond à l'expérience réalisée dans les conditions (0,0,0).
- Les expériences numérotées de I à VIII correspondent aux conditions données dans le tableau 8 (paragraphe II.5.2.1).

L'examen du tableau 22 montre que la teneur relative des constituants de l'huile varie dans un intervalle assez large, selon les conditions opératoires de son extraction.

La vitesse de distillation semble affecter le plus la composition de l'huile. Ainsi les teneurs maximales du camphène, du cinéole-1,8, du camphre et du bornéol sont obtenues lorsque la vitesse de distillation est de 7%; par contre le pourcentage du bornéol reste pratiquement constant pour une vitesse de distillation de 5%.

Sur la figure 31 sont schématisées les variations des teneurs des cétones de l'huile et de son rendement. Ce schéma illustre bien le fait que la composition de l'huile est fortement influencée par les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur.

Il est à noter que la teneur des thuyonés et en partie celle du camphre varie dans le même sens que le rendement en huile lorsque la vitesse de distillation est de 5%. Cette variation est assez aléatoire à des vitesses de 6 et 7%.

La teneur de chrysanthène par contre ne suit pas la variation du rendement. Elle atteint un minimum quelque soit la vitesse de distillation lorsque la masse de matière végétale est petite et non répartie sur les plateaux.

Cette étude nous amène à la conclusion qu'il y a lieu de faire un compromis entre le rendement maximal et la composition désirée de l'HE, et en fonction de ce choix, fixer les conditions appropriées pour l'entraînement à la vapeur.

II.5 DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE:

Afin de vérifier la variation de la composition de l'HE constatée par CPG, nous avons procédé à la détermination de quelques unes des propriétés physico-chimiques des échantillons étudiés, en l'occurrence: la densité, l'indice de réfraction et l'indice d'acide.

La détermination de chacune de ces constantes a été effectuée selon le protocole expérimental recommandé par l'Association Française de Normalisation (AFNOR) [80].

II.5.1 PROPRIETES PHYSIQUES:

II.5.1.1 Indice de réfraction n_D^{20} :

L'indice de réfraction d'une HE est défini comme étant 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 donnée, passant de l'air dans l'HE à une température constante. La longueur d'onde utilisée, (589.3 ± 0.3) nm, correspond aux raies D_1 et D_2 du spectre du sodium. La température de référence est généralement fixée à 20°C sauf dans le cas où l'HE n'est pas liquide à cette température. Dans ce cas, la température de référence est prise égale à 25°C ou 30°C suivant le point de fusion de l'HE considérée.

Les mesures des indices de réfraction de l'HE ont été effectuées à l'aide d'un réfractomètre de type "ATOC-3T". La température de référence a été fixée à 20°C.

Teneur (%) RVMs (1/10000)

- 1 : +1, +1, +1
- 2 : -1, +1, +1
- 3 : +1, +1, -1
- 4 : -1, +1, -1
- 5 : +1, -1, +1
- 6 : -1, -1, +1
- 7 : +1, -1, -1
- 8 : -1, -1, -1
- 9 : 0, 0, -1
- 10: 0, 0, 0

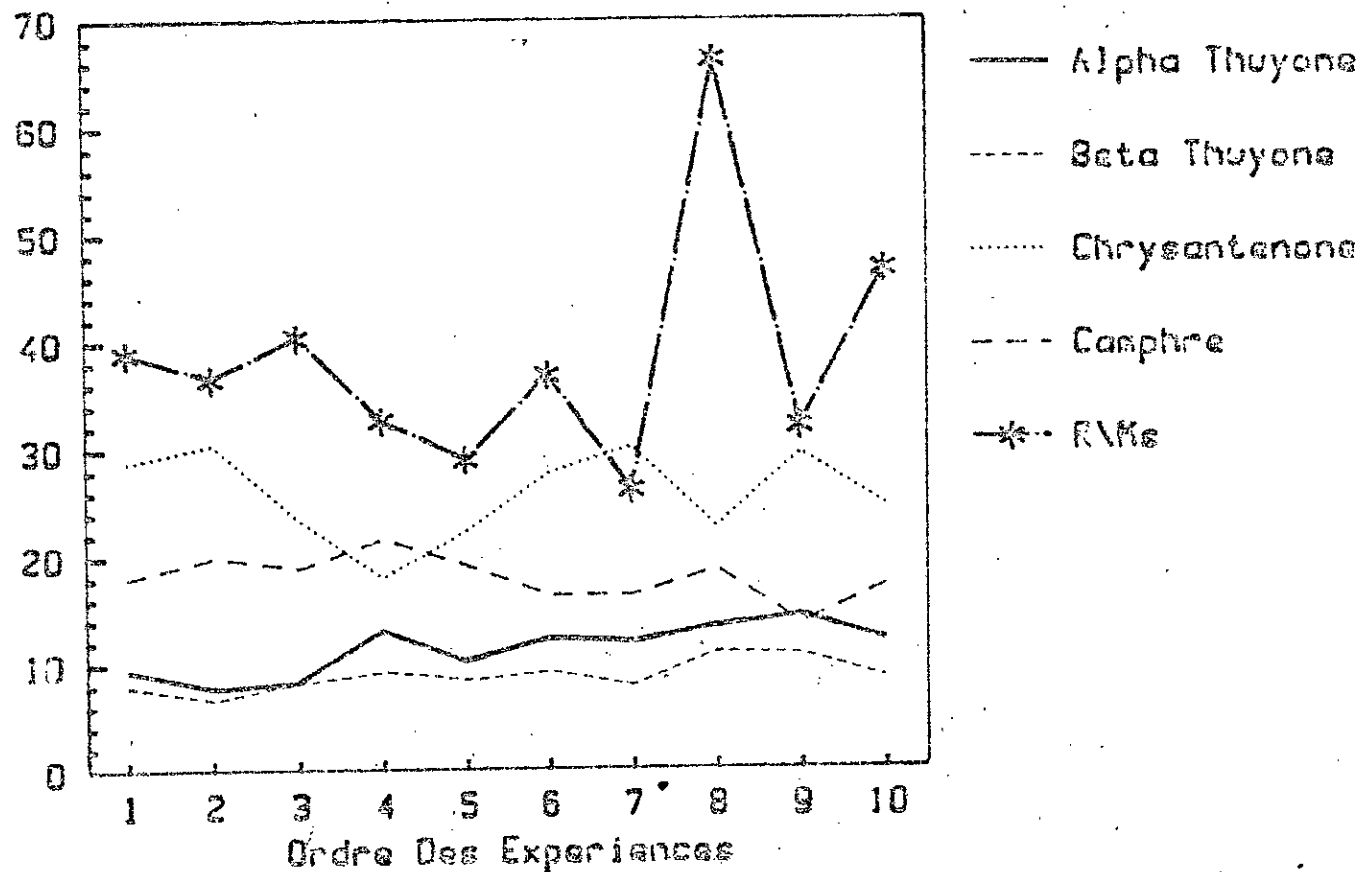


FIGURE 31 : VARIATION DE LA TENEUR DES CETONES ET DU RENDEMENT DE L'HUILE ESSENTIELLE EN FONCTION DES CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

II.5.1.2 Densité d_4^{20} :

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids du même volume d'eau à la température standard. Le choix de l'état standard 4°C permet l'identification des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique [81].

Les mesures de densité de l'HE ont été effectuées à l'aide d'un picnomètre de 1ml, d'une balance analytique digitale de type SARTORIUS 1602 MPB-1 de précision 10^{-4} g. La température des échantillons et de l'eau a été fixée à 20°C.

II.5.2 PROPRIETES CHIMIQUES:

II.5.2.1 Indice d'acide I_a : [8]

L'indice d'acide est défini comme étant les milligrammes de potasse (KOH) nécessaires pour neutraliser les acides libres contenus dans un gramme d'HE.

L'indice d'acide des HE est généralement inférieur à 10; il dépend de la qualité de la matière végétale utilisée ainsi que du processus technologique mis en oeuvre pour l'extraction de l'HE.

Mode opératoire:

A 0.1g d'HE sont ajoutés 1ml d'éthanol et 2à3 gouttes de phénolphthaléine. La solution ainsi obtenue est titrée par une solution de KOH, dans l'éthanol, de normalité 0.1 jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pâle. L'indice d'acide de l'HE est calculé par la formule suivante:

$$I_a = \frac{56.1 \times a \times f}{g} \quad (33)$$

où a: Volume de KOH utilisé (ml).

f: Normalité de KOH.

g: Masse de l'échantillon (g).

II.5.3 PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES:

Tous les échantillons de l'HE sont liquides à température ambiante. Ils présentent une odeur agréable caractéristique de la plante. De couleur marron-clair au moment de l'extraction, ils deviennent verts pendant leur conservation. Ce changement de couleur au vert, nous a incité à rechercher la présence du cuivre dans l'huile.

Le dosage qualitatif du cuivre dans un échantillon d'HE a donné des résultats positifs. Donc la coloration verte de l'huile est bien due à la présence du cuivre.

Ceci nous amène à la conclusion que des ions de cuivre provenant de l'alambic ont été entraînés en même temps que l'huile, ces derniers ont probablement formés des complexes avec des constituants de l'huile provoquant ainsi le changement de couleur du marron au vert.

II.5.4 RESULTATS ET DISCUSSION:

Le tableau 23 regroupe les valeurs des propriétés physico-chimiques de l'HE obtenue dans les différentes conditions opératoires.

TABEAU 23: Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle extraite dans différentes conditions opératoires

Conditions opératoires	n_D^{20}	d_4^{20}	I_a
ExpI: (+1, +1, +1)	1.4740	0.9441	13.985
ExpII: (-1, +1, +1)	---	---	---
ExpIII: (+1, +1, -1)	1.4719	0.9389	15.457
ExpIV: (-1, +1, -1)	1.4720	0.9376	14.721
ExpV: (+1, -1, +1)	1.4704	0.9412	13.248
ExpVI: (-1, -1, +1)	1.4760	0.9433	13.985
ExpVII: (+1, -1, -1)	1.4742	0.9407	16.193
ExpVIII: (-1, -1, -1)	1.4780	0.9441	13.985
ExpIX: (0, 0, 0)	1.4721	0.9424	15.457
Valeur de référence	1.47274	0.9456	6.46

L'examen de ces résultats montre que les propriétés physico-chimiques de l'HE sont affectées par les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau.

$$1.4704 \leq n_D^{20} \leq 1.4780$$

$$0.9376 \leq d_4^{20} \leq 0.9441$$

$$13.248 \leq I_a \leq 16.193$$

Nous constatons que l'indice de réfraction et la densité varient d'un échantillon à un autre mais restent proches des valeurs de référence [11].

L'indice d'acide quant-à-lui, semble se stabiliser à une faible vitesse de distillation (5%); mais varie arbitrairement à une vitesse plus élevée (6,7%). De plus, nous remarquons que ses valeurs sont supérieures à la valeur de référence [11] et à la valeur généralement admise (n'excèdent pas 10) [8]. Ceci est probablement dû à la présence de cuivre dans les échantillons de l'huile. En effet les ions $Cu^{(2+)}$ réagissent avec les ions CH^- provenant de KOH utilisée pour le titrage et se comportent donc comme des acides.

Ces résultats nous amènent à conclure que la composition de l'HE varie avec les conditions expérimentales, conclusion à laquelle nous avons abouti lors de l'analyse par CPG des échantillons obtenus dans différentes conditions opératoires.

De plus, en raison de la présence de cuivre dans les échantillons de l'HE, nous recommandons l'utilisation d'acier inox ou de cuivre mais étainisé comme matériaux de construction de l'appareillage.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons tenté l'approche des conditions optimales de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote de l'huile essentielle de l'*Artemisia herba-alba* Asso d'Algérie.

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

L'utilisation de ces deux méthodes a permis d'évaluer l'influence sur le rendement de l'huile des effets individuels et conjugués des paramètres étudiés. Il s'est avéré que le rendement est le plus affecté par l'effet simple de la vitesse de distillation et par l'effet conjugué de celle-ci et de la masse de matière végétale à traiter. La répartition de la plante sur des plateaux n'améliore pas le rendement et par conséquent nous déconseillons l'utilisation de ces derniers.

L'optimisation par planification des expériences a permis une meilleure approche des conditions optimales. En effet le rendement de l'huile extraite par cette méthode (6.6%) est de 100% plus élevé que celui obtenu dans les conditions de la méthode classique (3.3%). Néanmoins, à notre avis, l'exploration d'un autre espace du domaine expérimental, même s'il est limité par la capacité de l'installation, pourrait aboutir à de meilleurs résultats.

D'autre part, la planification des expériences nous a offert la possibilité d'établir un modèle mathématique pouvant décrire le comportement du système étudié en fonction des trois paramètres considérés. Cependant, il est à noter que ce modèle ne peut être généralisé car il ne tient compte que des paramètres technologiques. Or l'étude de l'influence sur le rendement de quelques paramètres liés à la matière végétale, a montré que celle-ci est considérable.

Les résultats de cette étude nous amènent à avancer les conclusions et les recommandations suivantes:

- Le rendement de l'HE évolue au cours du cycle végétal de la plante: de 0.47% pendant la période de boutonisation, il augmente jusqu'à 1.55% en pleine floraison et diminue à 0.16% après la floraison. En conséquence, nous préconisons la cueillette de la plante fleurie en vue de l'extraction de son HE.

- Les conditions climatiques, la nature du sol et en particulier la pluviométrie affectent fortement le rendement de l'huile. Ainsi dans le cas où cette plante doit être valorisée, sa culture est à envisager.

- La matière végétale doit être traitée entière car son découpage diminue le rendement de 47%.

- Le rendement de l'huile obtenu de la plante fraîche est maximal. Il diminue sensiblement lors du séchage et du stockage. Lorsque le stockage s'impose, il est préférable de conserver la plante dans des sacs en jute au lieu de l'étaler au soleil ou à l'abri du soleil.

L'analyse de l'HE effectuée en faisant appel aux différentes méthodes chromatographiques a permis l'identification de 30 constituants représentant 81% de l'huile. Outre les constituants déjà cités dans la bibliographie, cinq autres composés ont été identifiés pour la première fois dans l'HE de l'A. herba-alba Asso. Il s'agit du propionate, butyrate, isobutyrate et du tiglate de chrysanthényle et du spathulénol.

L'étude de la composition de l'HE par spectroscopie IR et par CPG a révélé une variation appréciable au cours du cycle végétal de la plante. Tandis que les cétones monoterpéniques (chrysanthénone, thuyones, camphre) se partagent la majorité dans l'huile du début de la boutonisation jusqu'à la floraison de la plante, ces constituants se trouvent en faible proportion après la floraison, période où les esters (acétates de chrysanthényle, de bornyle et de terpényle) deviennent prépondérants dans l'huile.

L'analyse des échantillons de l'huile extraite de la plante provenant de cinq régions d'Algérie a montré des différences importantes dans leur composition du point de vue quantitatif et qualitatif.

La composition des échantillons de Gardaïa, Laghouat, Bordj-Bou-Arréridj et Biskra diffère par la teneur de quatre de leurs constituants: la α -thuyone, la β -thuyone, la chrysanthénone et le camphre. L'échantillon de Aïn-Oussara, présente une composition tout à fait différente.

Seulement deux de ces échantillons peuvent être classés dans les chémotypes d'A. herba-alba Asso décrits jusqu'à présent:

- L'échantillon de Gardaïa, contenant 66% de α -thuyone, peut appartenir au chémotype à α -thuyone ($68 \pm 4\%$).

- L'échantillon de Laghouat, contenant 46% de β -thuyone, peut faire partie du chémotype à β -thuyone ($58 \pm 15\%$).

Les trois autres échantillons ne peuvent être rattachés à aucun des chémotypes connus. Ceci nous amène à proposer la définition de deux nouveaux chémotypes d'A. herba-alba Asso.

- A $25 \pm 6\%$ de α -thuyone, $16 \pm 5\%$ de chrysanthénone, $15 \pm 5\%$ de β -thuyone auquel appartiendraient les plantes de

Bordj-Bou-Arréridj et de Biskra.

- A 30% de tiglolate de chrysanthényle dans lequel se situerait la plante de Aïn-Oussara.

Cependant, en raison de l'évolution de la composition de l'HE pendant le cycle végétal de la plante, observée pour l'échantillon de Bordj-Bou-Arréridj, une telle classification devrait se faire, à notre avis, avec beaucoup de réserve et ne peut concerner qu'une période bien précise du cycle végétal.

Cette étude peut être étalée à d'autres peuplements d'A.herba-alba Asso d'Algérie et mérite d'être approfondie, car mis à part son intérêt chimiotaxonomique, elle peut s'avérer indispensable pour la valorisation de la plante.

L'analyse des fractions recueillies à des intervalles réguliers de temps pendant l'extraction de l'huile, a permis d'atteindre en partie la cinétique de l'entraînement de quelques uns de ses constituants appartenant aux différentes classes chimiques et ayant des températures d'ébullition différentes. Les résultats de cette étude ont montré que l'ordre de sortie des constituants ne suit pas leur température d'ébullition. Cette ordre est apparemment dicté par leur polarité ou éventuellement par la localisation préférentielle de certains constituants dans les dépôts exo ou endogènes. Cette dernière hypothèse reste à vérifier.

Enfin l'analyse des échantillons obtenus dans différentes conditions opératoires, a montré que celles-ci affectent la composition de l'HE. La détermination des propriétés physico-chimiques de ces échantillons a confirmé ce résultat.

Les variations du rendement et de la composition de l'HE constatées au cours de ce travail, nous amènent à la conclusion qu'il y a lieu d'envisager un compromis entre le rendement et la composition de l'huile, et en fonction de cela, faire un choix approprié concernant d'une part la matière végétale (lieu et période de végétation) et d'autre part les paramètres du procédé (durée d'extraction, vitesse de distillation et masse de matière végétale à traiter).

Ce travail n'est qu'une contribution à la recherche de nouvelles ressources d'huiles essentielles et mérite d'être approfondi, afin de permettre une éventuelle valorisation de l'*Artemisia herba-alba* Asso en Algérie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]-Paris.R.R; Moyses.H; Matière médicale, Masson, Paris 1976
- [2]-Perrot.E; Matières premières usuelles du règne végétale, Thérapeutique-Hygiène-Industries, TomeII, Masson & Cie 1943-1944
- [3]-Paris.M; Hurabielle.M; Abrégé de matière médicale, Pharmacognosie, TomeI Masson 1981
- [4]-Hurabielle.M; Malsot.M; Paris.M, Rivista Italiana, E.P.P.O.S, 6, p.296, 1981
- [5]-Jerwan.S; Dictionnaire des étudiants, Français-Arabe, p.29, Beyrouth 1972
- [6]-Paris.R; Moyses.H; Matière médicale, Tome III, pp 413-416, Masson & Cie 1971
- [7]-Trabut.L; Précis de botanique médicale, 2^{ème} Ed, Masson & Cie Paris 1988
- [8]-Gueorguiev.E; Technologie des produits aromatiques et synthétiques, pp.7-10, Plovdiv 1980
- [9]-Goryaev.M.I; Bazalitzkaya.V.S; Polyakov.P.P, Composition chimique des Armoises, pp.21-25, Alma Ata 1962
- [10]-Balnova-Tsvetkova.A; Diakov.G, Plant Science, n°2, pp.79-85, Sofia 1974
- [11]-Gildmeister.E; Hoffmann.F, Die Aterrischen Oele, TomeIII, pp.700-702, 2^{ème} Ed, 1919
- [12]-Otto.M.P; L'industrie des parfums d'après les théories de la chimie moderne, 2^{ème} Ed, Dunod, Paris 1924
- [13]-Durvelle.J.P; Fabrication des essences et des parfums, p.114, 3^{ème} Ed, 1929
- [14]-Cohen.A; Lavergne.J.P; Leblanc.A; Viallefont.P, Bull. Soc. Sci, Naturelles physiques du Maroc, 52 (1-2), 1-9, 1972
- [15]-Benjlali.B; Richard.H, Rivista Italiana, E.P.P.O.S, 2, pp.69-74, 1980
- [16]-Benjlali.B; Sarris.J; Richard.H, Science des aliments, 2, pp.515-527, 1982
- [17]-Lemberg.S; Perfumerand flavorist, Vol 7, pp.58-63 ,1982
- [18]-Publication anonyme, Parfums-Cosmétiques-Arômes, pp 35-55, 1984
- [19]-Santorini.M; Parfums-Cosmétiques-Arômes, pp.51-79, 1983
- [20]-Hurabielle.M; Malsot.M; Paris.M, Rivista Italiana, E.P.P.O.S, 6, pp.296-299, 1981
- [21]-Segal.R; Breuer.A; Feuerstein.I, Phytochemistry, Vol 19, pp.2761-62, 1980
- [22]-Feuerstein.I, Müller.D; Hobert.K; Danin.A; Segal.R, Phytochemistry, Vol 25, n°10, pp.2343-47, 1986
- [23]-Segal.R; Feuerstein.I; Danin.A, Biochemical Systematics : Ecology, Vol 15, n°4, pp.411-416, 1984

- [24]-Feuerstein.I; Danin.A; Segal.R, *Phytochemistry*, Vol 27, n°2, pp.433-434, 1988
- [25]-Yasphe.J; Segal.R; Breuer.A; Ardreich-Naftali.G, *Journal of pharmaceutical Sciences*, Vol 68,n°7, 1979
- [26]-Yasphe.J, Feuerstein.I, Barel.S; Segal.R, *Int.J.Crude Drug Res*, 25, n°2, pp.89-96, 1987
- [27]-Ross.S.A; El-Keltani.N.E; Megalla.S.E, *Fitoterapia*, 51, pp.201-205, 1980
- [28]-Hasan.S.K, *Nat. Prod. Chemistry, Proc. Int. Symp. Pack U.S. Binatt Work Shop 1st*, pp.133-153, 1986
- [29]-Al-Yahia.M.A; *Fitoterapia*, 3, pp.179-182, 1986
- [30]-Sherif.A; Hall.R.G; El-Amany.M, *Medical Hypotheses*, 23, pp.187-193, 1987
- [31]-*Quotidien Horizons*, p.8, 31 Mars 1989
- [32]-Kumanova.R; Paunkova.T; Manova.S, *Travaux Scientifiques de IPCEMP, TomeI, Partie I*, pp.181-188, Plovdiv 1985
- [33]-Khafagy.S.M; Gharbo.S.A, Sargt.M, *Planta Medica*, pp.20, 90-96, 1971
- [34]-Gomis.J.D; Marko.A.J; Leinares.J.R.U; Parareda.J.S; Sendra.J.M; Seoan.F; *Phytochemistry*, 18, p.1523, 1979
- [35]-Gordon.M.M; Donald.V.D; Zalkow.L.H, *J. Nat. Prod*, 44, pp.432-440, 1981
- [36]-Marko.A.J, *Phytochemistry*, Vol 28, n°11, pp.3121-3126, 1989
- [37]-Boutekedjiret.C, *Projet de Fin d'Etudes*, E.N.P Alger, 1987
- [38]-Benbouabdellah.H, *Projet de Fin d'Etudes*, E.N.P Alger, 1988
- [39]-Merad.O, *Projet de Fin d'Etudes*, E.N.P Alger, 1989
- [40]-Benseguini.A; Jag.M, *Thèse de Magister*, Universté de Constantine, 1986
- [41]-Rijkens.F, *Parfums-Savons-Recherches*, 12, p 272, 1969
- [42]-Bernard.T; Perineau.F; Bravo.R; Delmas.M; Gaset.A, *Information Chimie*, n°298, pp.179-184, 1988
- [43]-Teisseir.P, *Recherche*, 12, pp.54-73, 1962
- [44]-Naves.Y.R, *Rivista Italiana, E.P.P.O.S*, 57, 10, pp.548-553, 1975
- [45]-Benchabana.O; *Thèse de Magister*, INA Alger, 1979
- [46]-Blakeway.J; Sen Salerno.M, *Pour la Science*, Mai 1987
- [47]-Naves.Y.R, *Technologie des parfums naturels*, Masson, Paris 1974
- [48]-Naves.Y.R, *Les parfums naturels*, pp.1-43, Masson & Cie, Paris 1974
- [49]-Liddle.P; De Smedt.P, *Parfums-Cosmétiques-Arômes*, 42, p.37 1981
- [50]-Bocchio.E, *Parfums-Cosmétiques-Arômes*, 63, p.61, 1985

- [51]-Gueorguiev.E, Thèse de Doctorat d'Etat, Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, Plovdiv 1989
- [52]-Gueorguiev.E; Guenov.N; Lazarova.R.D; Guantchev.G.P, Rivista Italiana, E.P.P.O.A.S.S.C.A, Maggio 1978
- [53]-Rechenberg.C.V; Theorie der gewinnung und trennung der Atherischen Öle durch distillation, Miltitz Bei Leipzig, Selbsverlag Von Schimmel & Co, pp.261-317, 1910
- [54]-Gueorguiev.E, Tecnologie de production des huiles essentielles, Ed de l'ISTA, pp.61-77, Plovdiv 1988
- [55]-Guenther.E, Essential Oils, Ed R.E.Krieger 1972
- [56]-Nenov.N; Portarska.F; Zouzoulova.A; Apostolova.B, Travaux scientifiques de l'IPCP des Huiles Essentielles, VolI, PartieI, pp.51-59, Plovdiv 1985
- [57]-Trambouse.P; Wauquier.J.P, Le developpement des procédés de raffinage et pétrochimie, Ed Technip, 1975
- [58]-Boumahrat.M; Gourdin.A, Méthodes numériques appliquées, OPU Alger, 1983
- [59]-Pelissie.A, Thèse de 3^{ème} cycle, Polytechnique de Toulouse, 1978
- [60]-Pavelic.V; Sexena.U, Chem. Eng, 76, n°21, p.175, 1969
- [61]-Issadi.R, Projet de Fin d'Etudes, E.N.P Alger, 1981
- [62]-Thibaut.R, Mécanique appliquée, Ed A.De Boeck, Bruxelles 1988
- [63]-Clarke.H.T; Haynes.B, Chimie organique: Analyse qualitative et quantitative, Vuibert, Paris 1978
- [64]-Gueorguiev.E; Balinova-Tsvetkova.A, Rivista Italiana, E.P.P.O.S, L X n°5, pp.324-325, Maggio, 1978
- [65]-Dimov.N, Analyse organique, p.80, Technica, Sofia, 1984
- [66]-Browning.D.R, Chromatographie, Masson & Cie, 1971
- [67]-Tranchant.J, Manuel pratique en chromatographie en phase gazeuse, pp.21-32, Masson 1982
- [68]-Silverstein.R; Bessler.G, Identification spectrométrique des composés organiques, Masson & Cie, Gauthier-Villars, Paris, 1966
- [69]-Allinger.N; Cava.M.P; Johnson.C.R; De Jongh.C; Lebel.N.A; Stevens.C.L, Chimie organique: applications, TomeIII, Mc Graw.Hill, Ed Universitaire 1984
- [70]-Jenning.W; Shibamoto.T, Qualitatives analysis of flavour and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatographie, Academic Press, New York, 1980
- [71]-Stenhagen.E; Abrahamson.S; Mc Lafferty.F.W, Atlas of mass spectral data, Wiley Interscience, New York, 1974
- [72]-Cornu.A; Massot.R, Compillation of mass spectral data, Heyden, London, 1978
- [73]-Swigar.A.A; Silverstein.R, Monoterpènes, Aldrich Chem Cie, 1981

- [74]-Gueorguiev.E; Guenov.N; Christova.N, Plant Science, Vol XVIII, n°7, pp.95-102, Sofia, 1981
- [75]-Codignola.A, Allionia, 26, pp.89-95, 1983-1984
- [76]-Bichari.M, Projet de Fin d'Etudes, E.N.P Alger, 1989
- [77]-Guantchev.M & Coll, Petite encyclopédie chimique, Vol I et II, Ed Technica, Sofia, 1981
- [78]-Morin.P; Guenther.C; Peognon.L; Richard.H, Bull. Soc. Chim de France, pp.921-930, 1985
- [79]-Denissova.G.A; Beleaievskaya.L.M, Papiers du 2ème symposium sur les problèmes actuels de l'étude des plantes aromatiques et des huiles essentielles, Kamianev, URSS, 1970
- [80]-A.F.N.O.R, Les huiles essentielles, 2ème Ed 1986
- [81]-Wuittier.P, Raffinage et Génie Chimique, Tome I, Ed Technip 1972

ANNEXE I
DETERMINATION DU
TAUX D'HUMIDITE

DETERMINATION DU TAUX D'HUMIDITE DE LA MATIERE VEGETALE

-Appareillage : appareil de Dean et Starck

-Réactif : 200ml de xylène ou toluène

Dans un ballon de 500ml, introduire 20 à 30g de matière végétale grossièrement contusée, verser ensuite 200ml de solvant et surmonter le ballon d'un réfrigérant muni d'un tube de recette gradué.

Porter à reflux jusqu'à ce que le niveau d'eau se stabilise et que le solvant surnageant l'eau dans le tube de recette devienne limpide. Vers la fin du dosage augmenter le chauffage dans le but de récupérer toutes les gouttelettes d'eau déposées sur les parois du réfrigérant et du tube de recette. Laisser refroidir à 20°C et noter le niveau d'eau dans ce dernier.

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

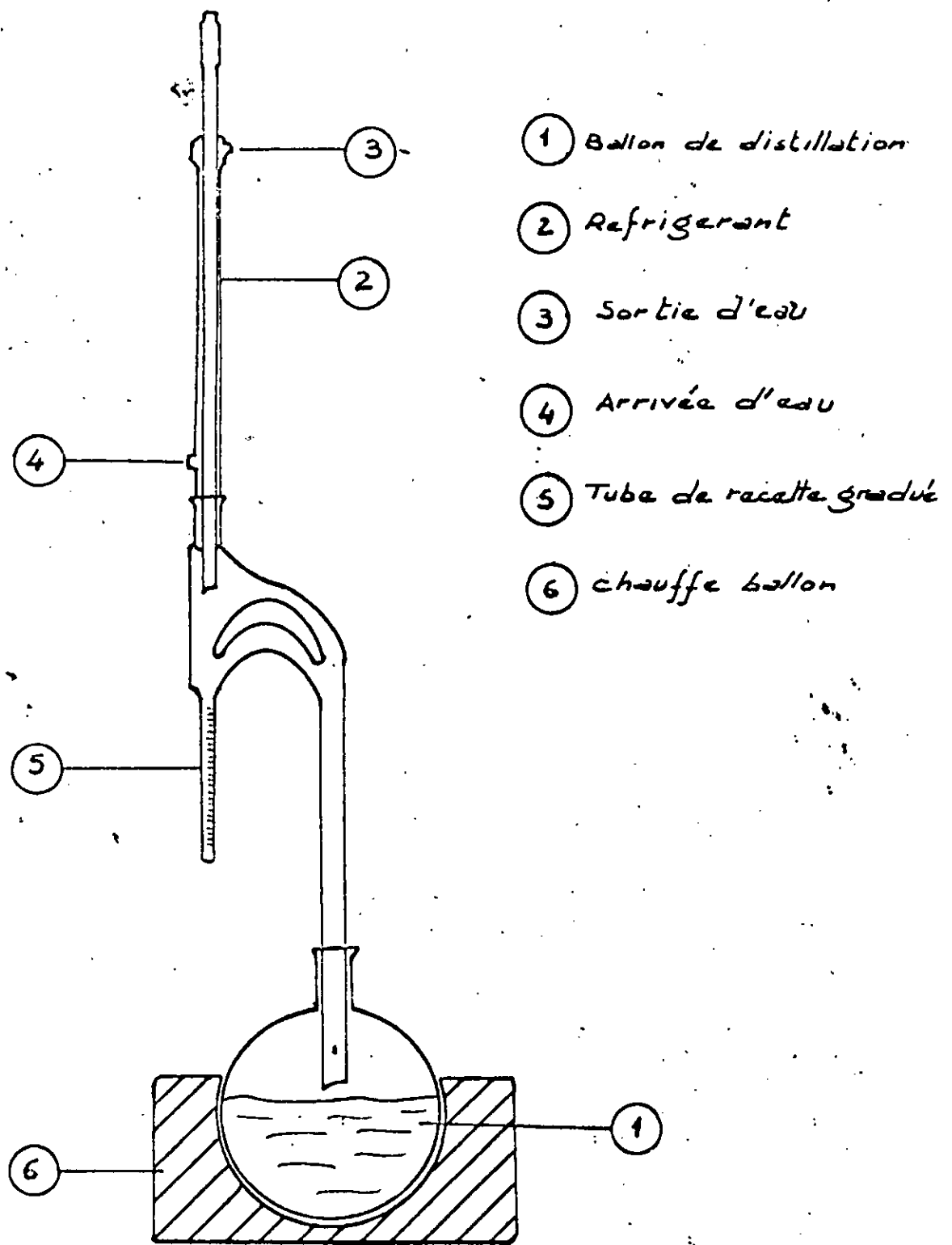
$$H = \frac{V \times 0.998}{G} \times 100$$

où: H: Teneur en eau (%).

V: Volume d'eau (ml).

G: Masse de matière végétale (g).

0.098: Masse volumique de l'eau à 20°C.

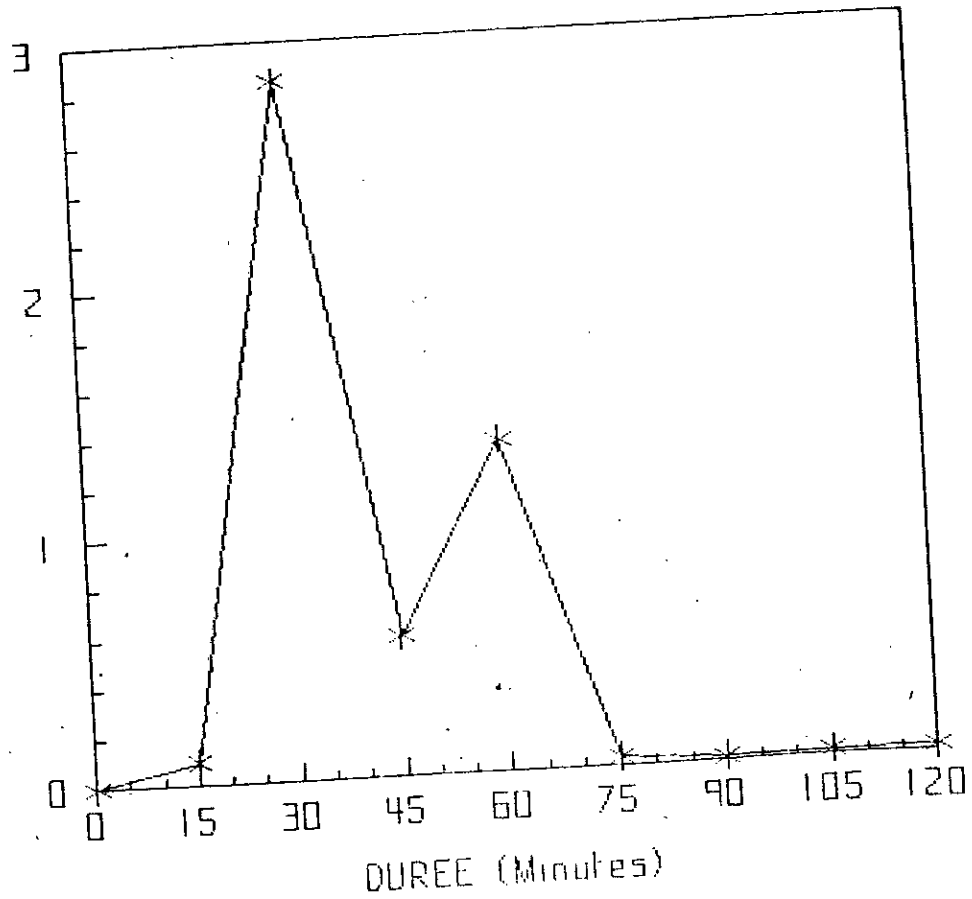


APPAREIL DE DEAN ET STARCK

**ANNEXE II
COURBES DE
DISTILLATION
OBTENUES PAR LA
PLANIFICATION DES
EXPERIENCES**

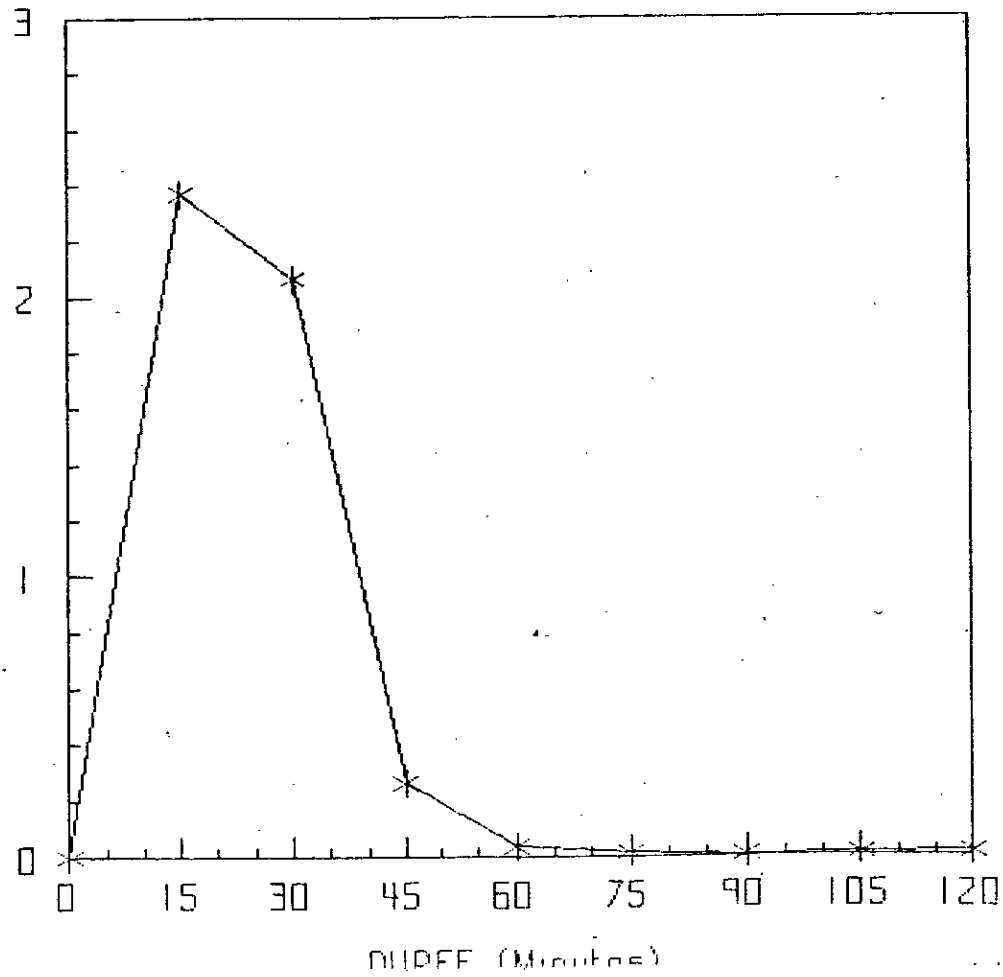
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (0,0,0)

MASSE D'HE (0.0001 gr)



COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (+ 1, + 1, + 1)

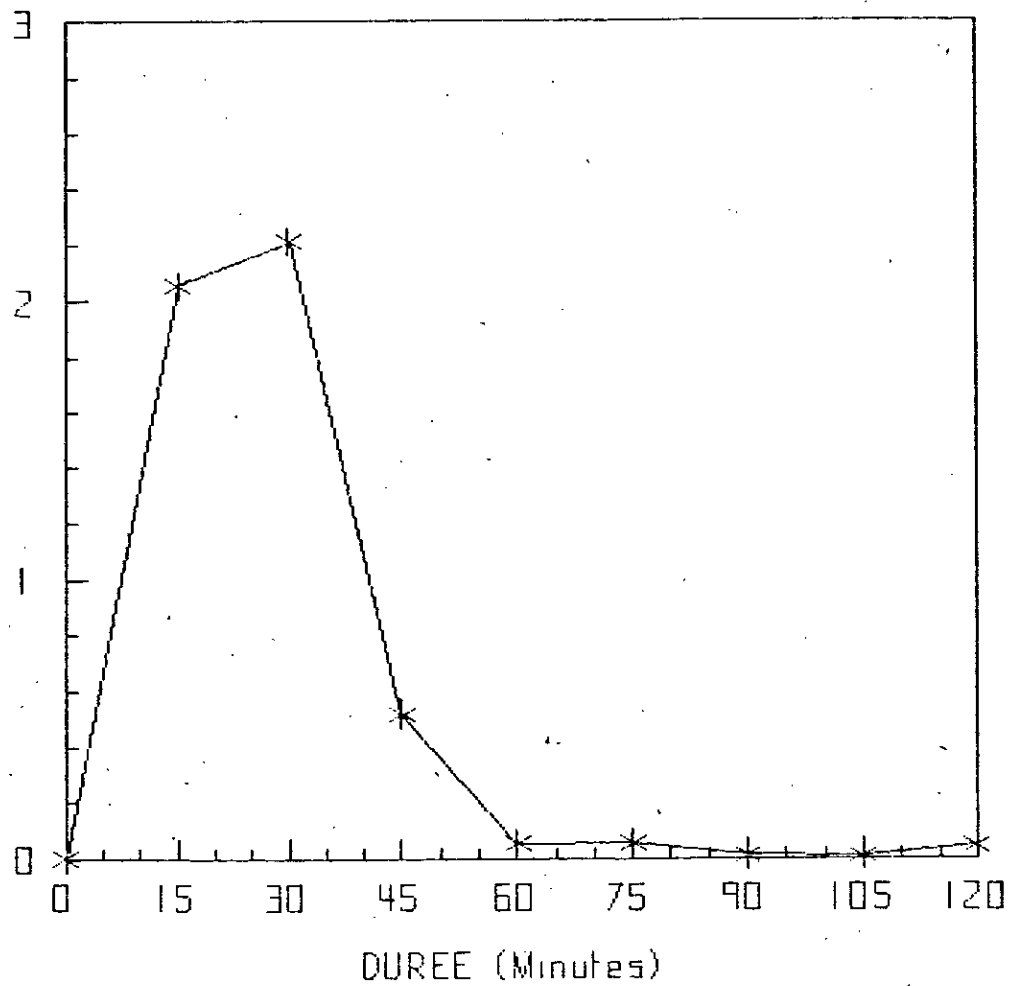
MASSE D'HE (0.0001 gr)



—*

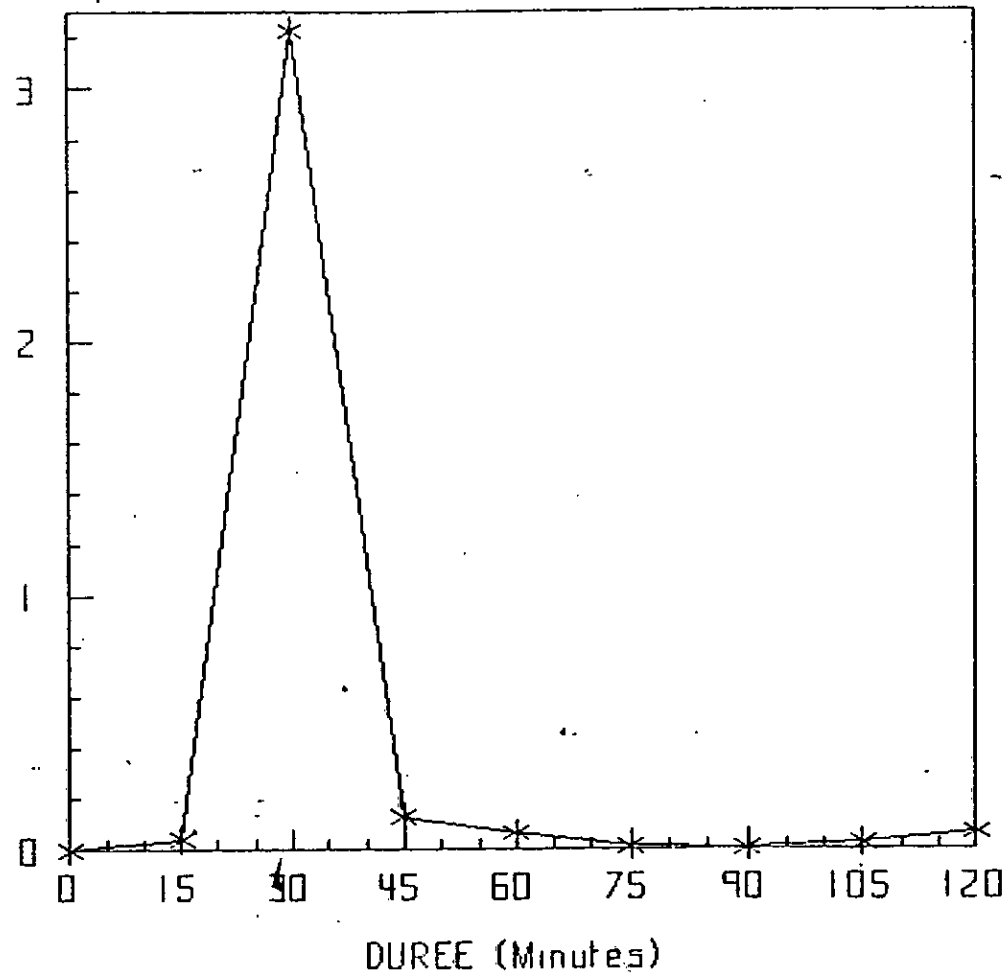
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (+1,+1,-1)

MASSE D'HE (0.0001 gr)



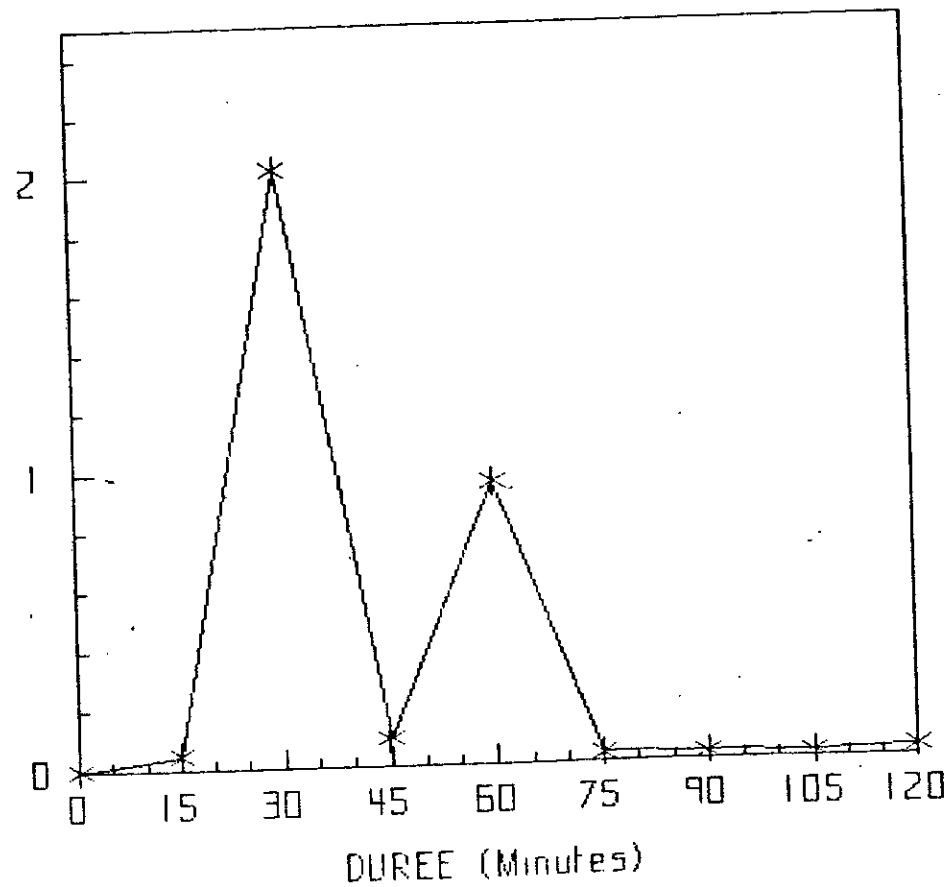
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (+ 1, - 1, + 1)

MASSE D'HE (0.0001 gr)



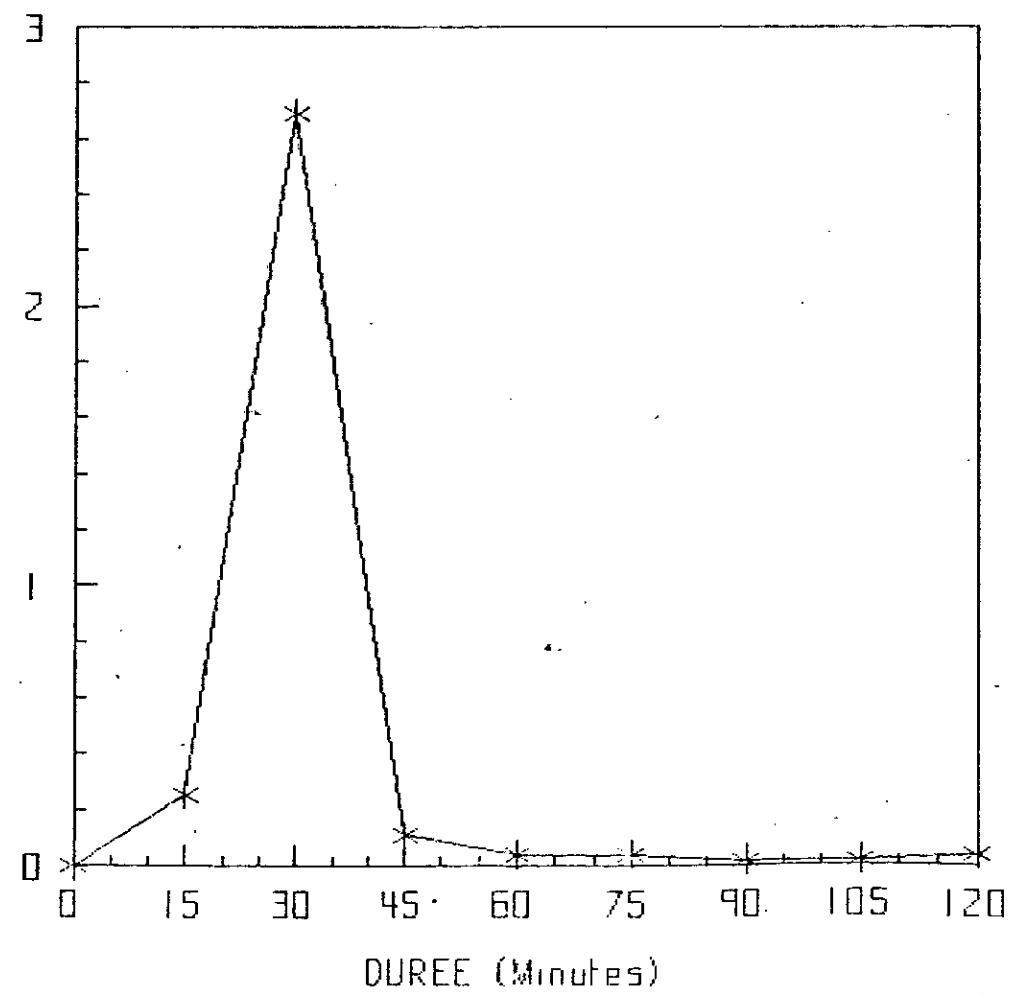
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (+ 1, - 1, - 1)

MASSE D'HE (0.0001 gr)



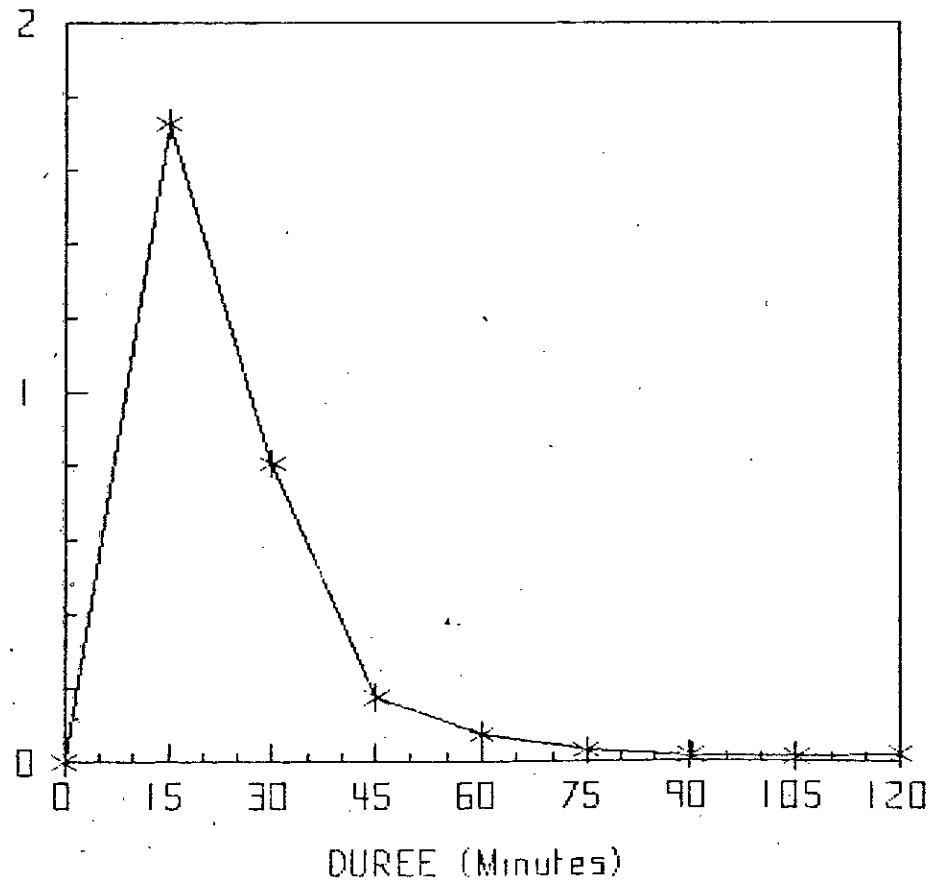
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (- 1,+ 1,+ 1)

MASSE D'HE (0.0001 gr)



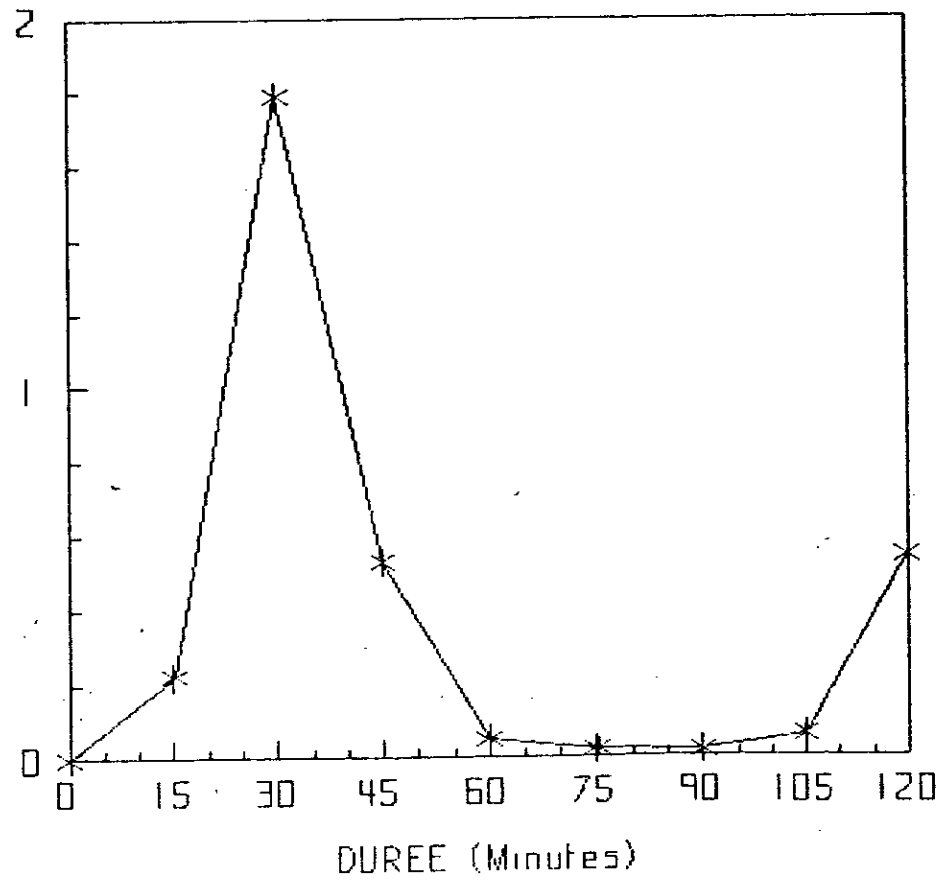
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (-1,+1,-1)

MASSE D'HE (0.0001 gr)



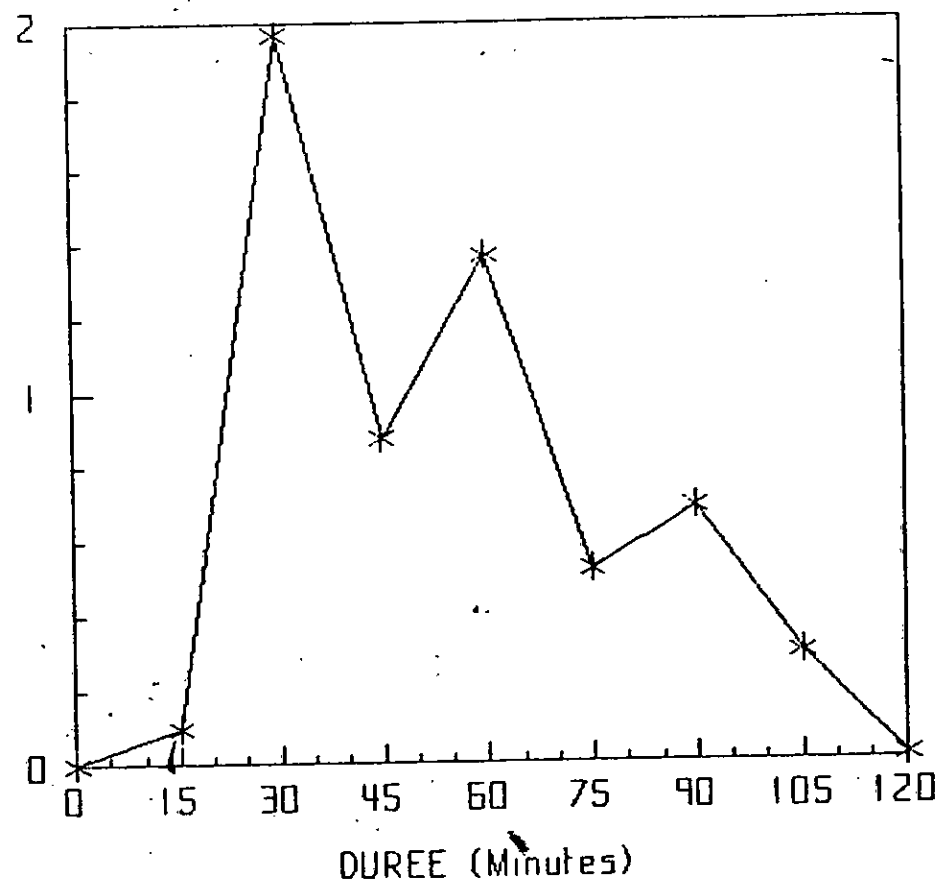
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (-1,-1,+1)

MASSE D'HE (0.0001 gr)

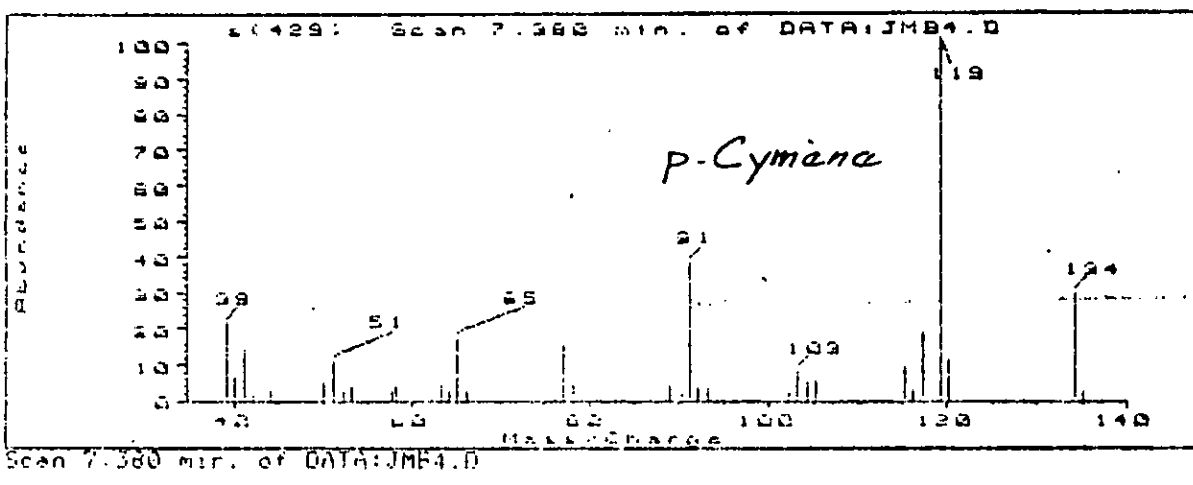
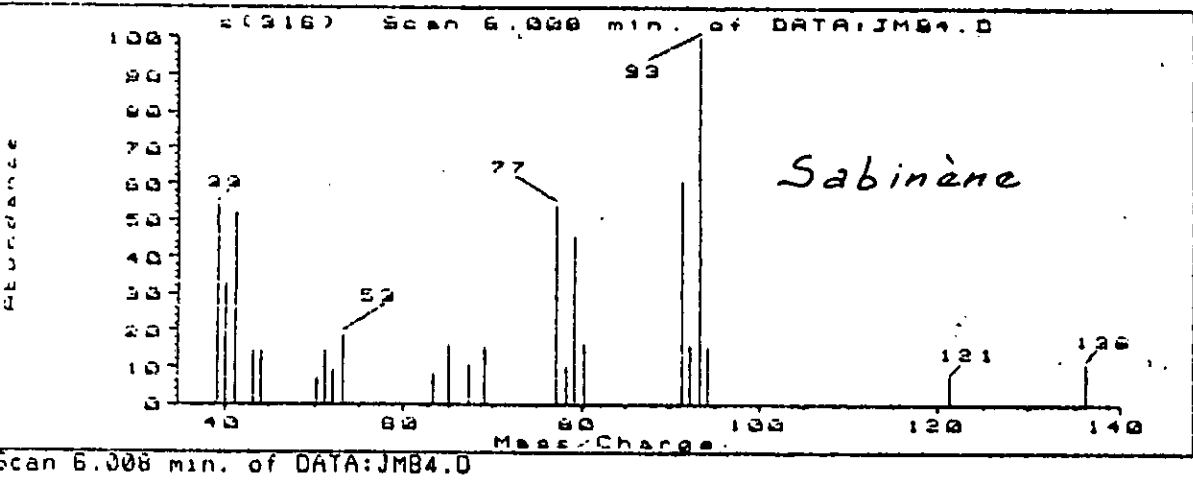
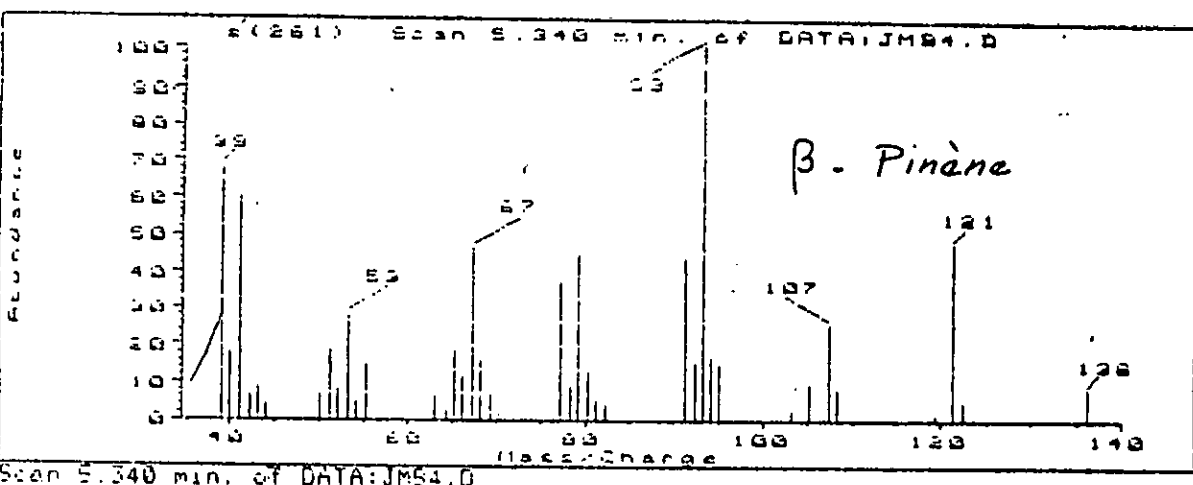
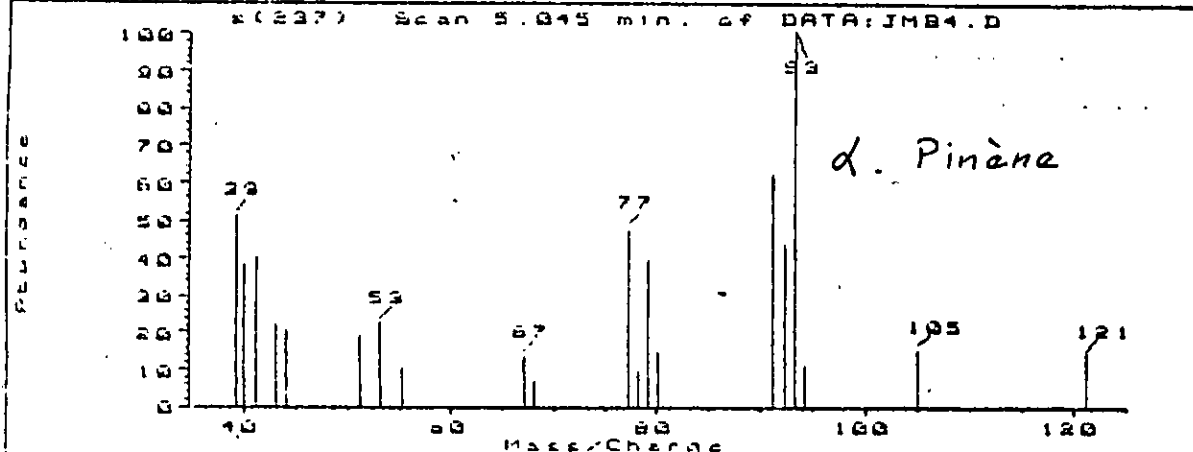


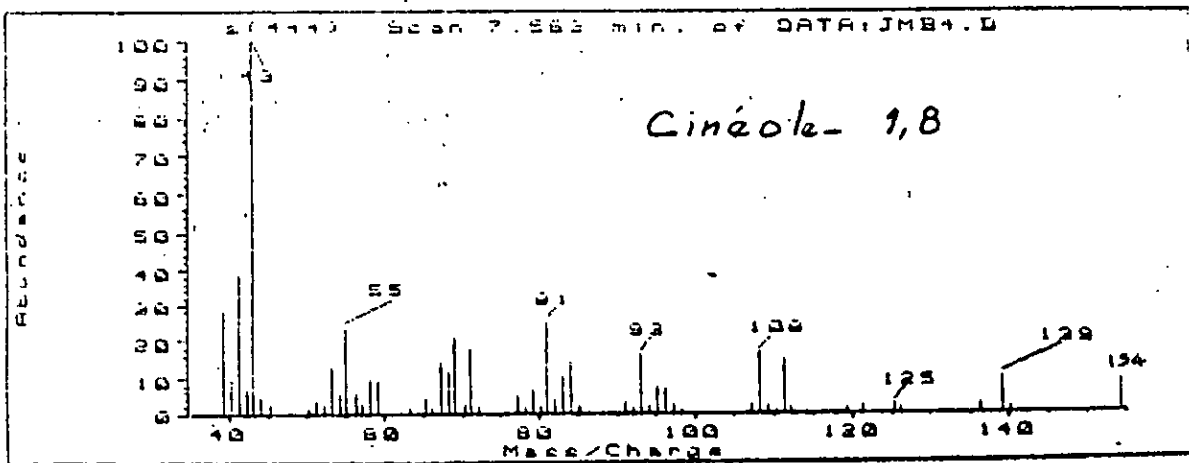
COURBE DE DISTILLATION
EXPERIENCE (-1,-1,-1)

MASSE D'HE (0.0001 gr)

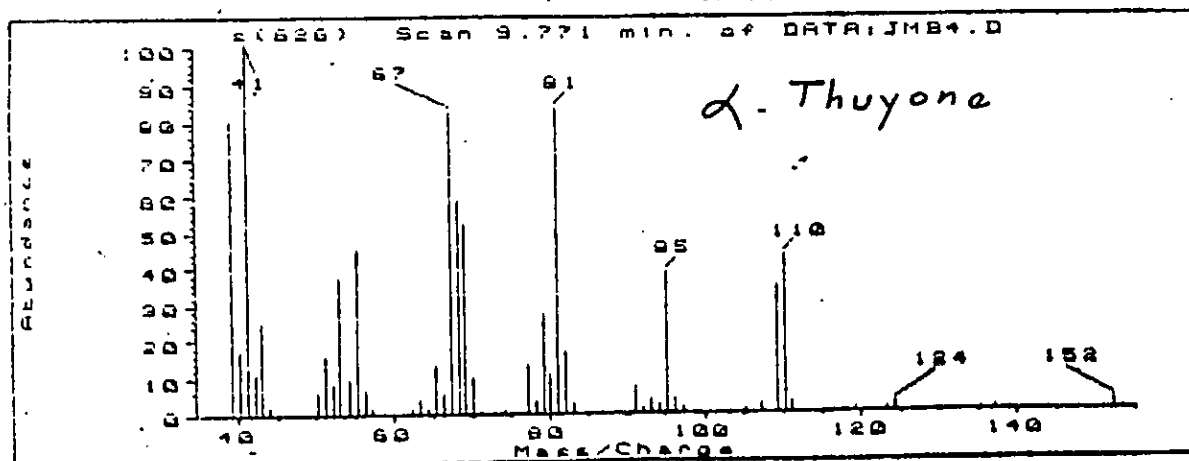


**ANNEXE III
SPECTRES DE MASSE
DES CONSTITUANTS
IDENTIFIES**

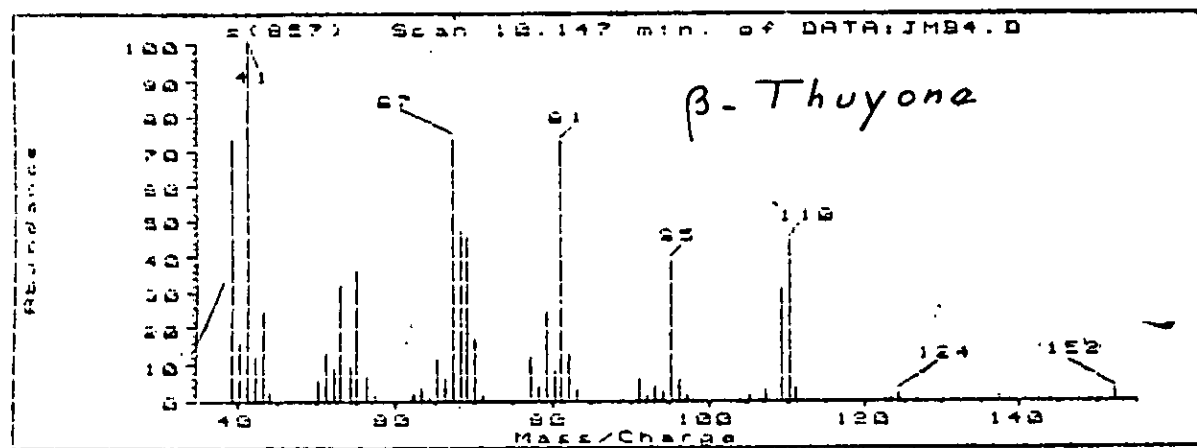




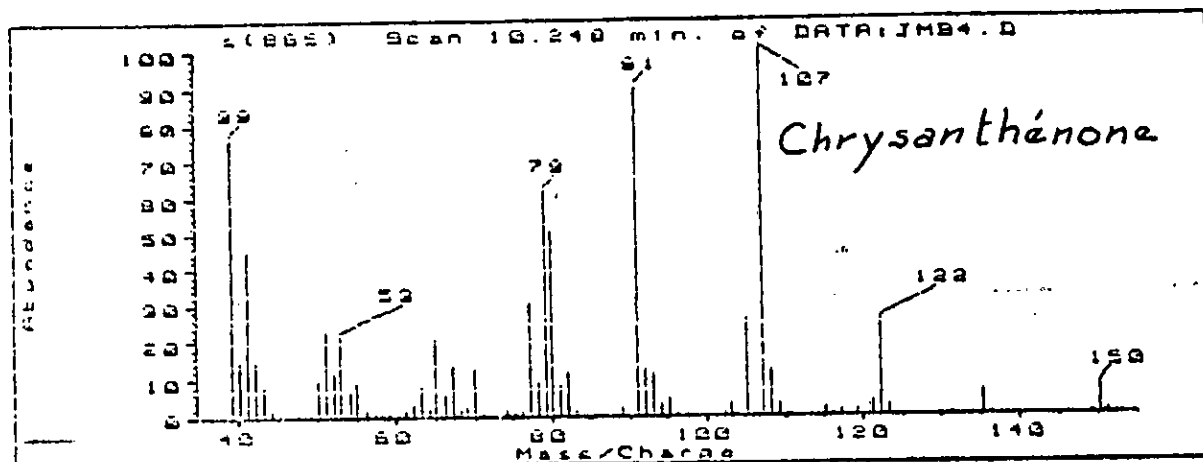
Scan 7.563 min. of DATA:JMB4.D



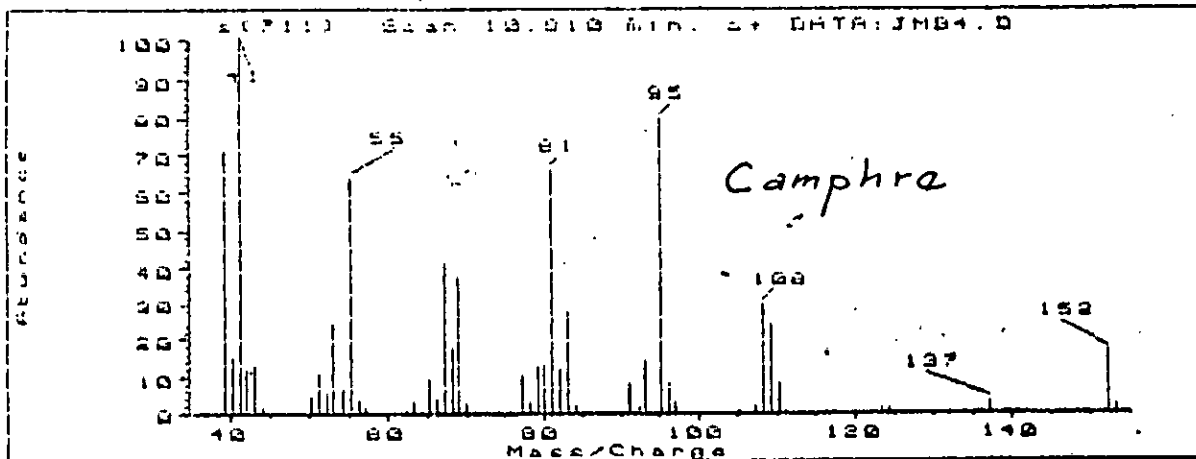
Scan 9.771 min. of DATA:JMB4.D



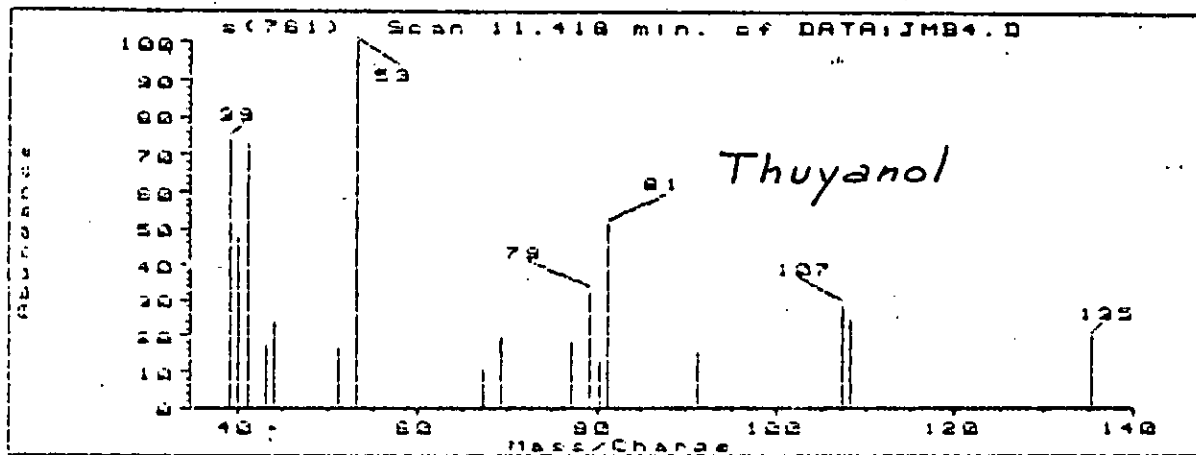
Scan 10.147 min. of DATA:JMB4.D



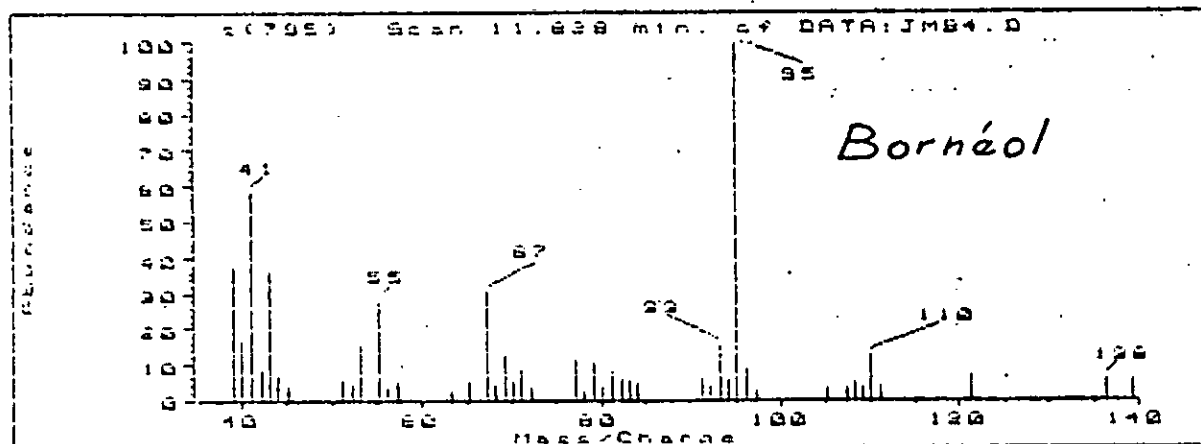
Scan 10.248 min. of DATA:JMB4.D



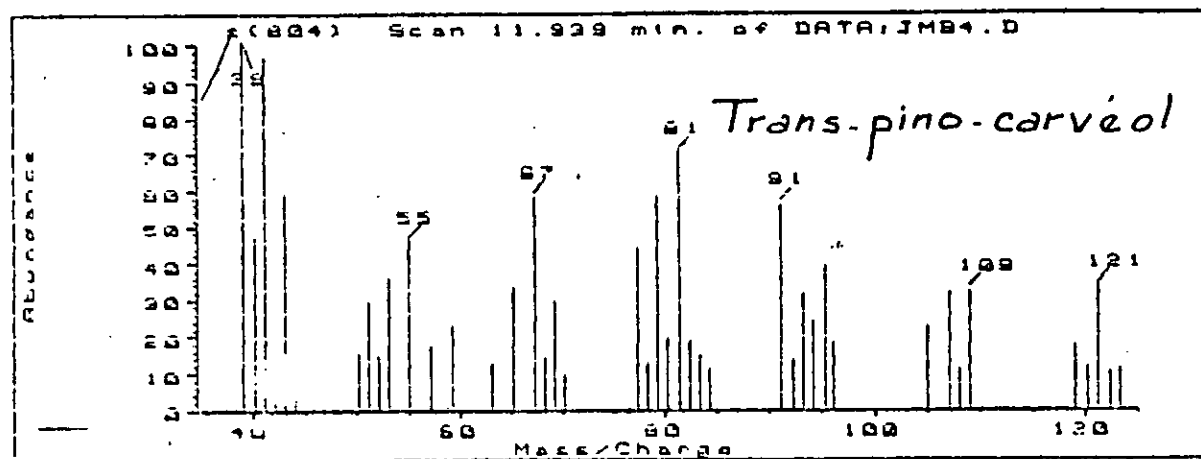
Scan 10.810 min. of DATA:JMB4.D



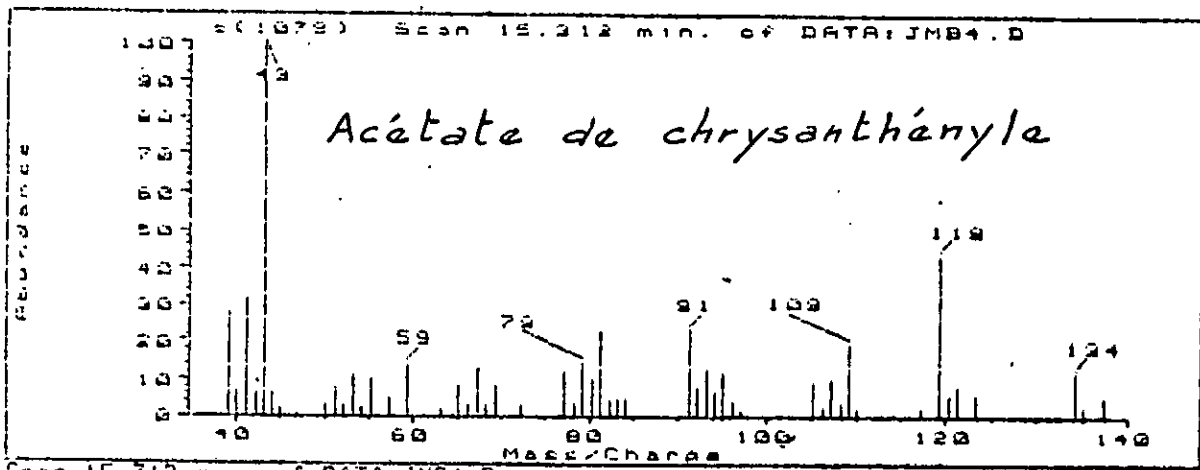
Scan 11.416 min. of DATA:JMB4.D



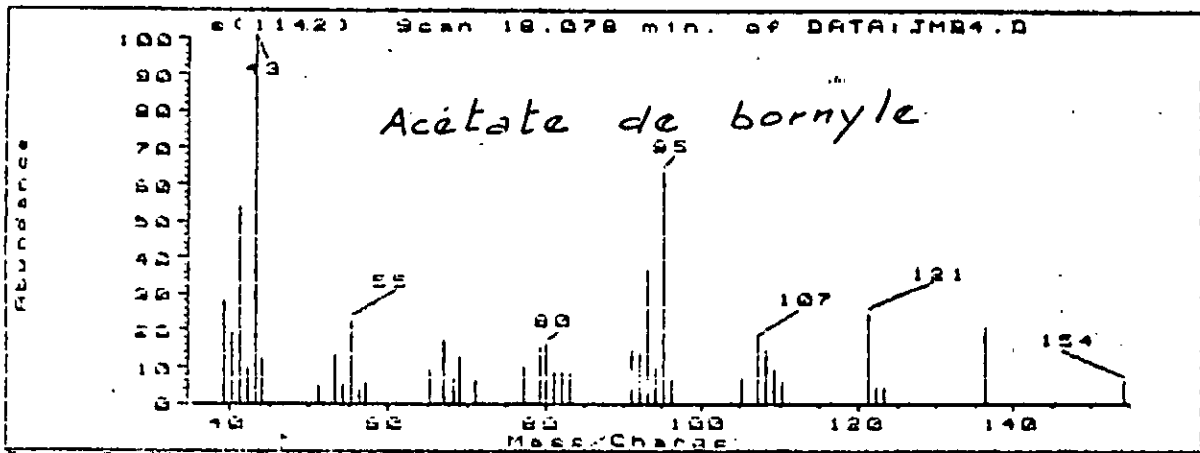
Scan 11.828 min. of DATA:JMB4.D



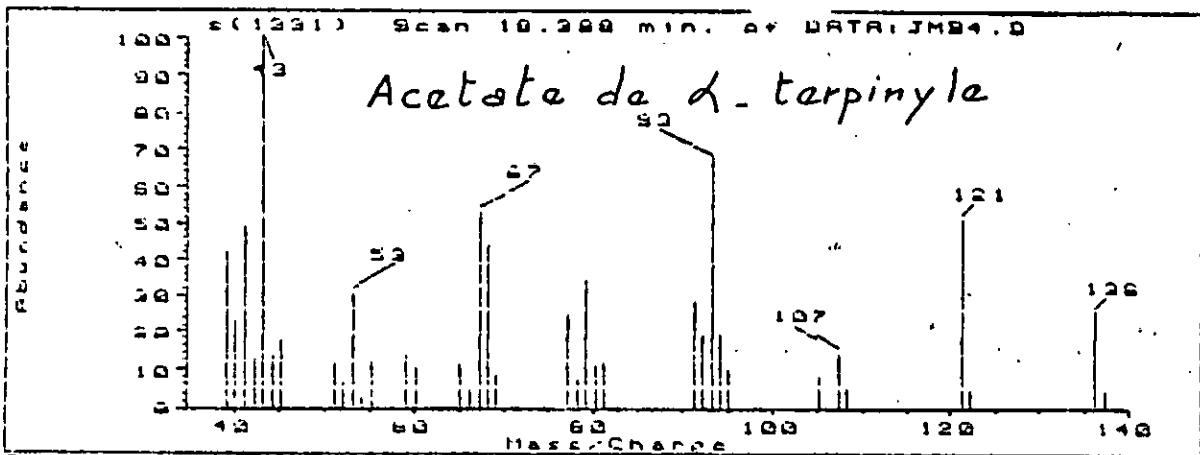
Scan 11.939 min. of DATA:JMB4.D



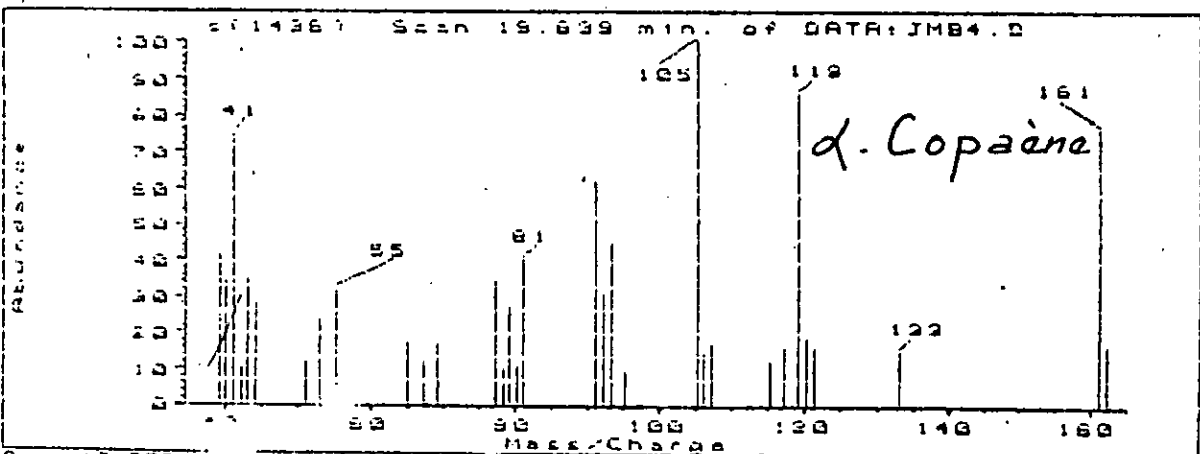
Scan 15.312 min. of DATA:JMB4.D



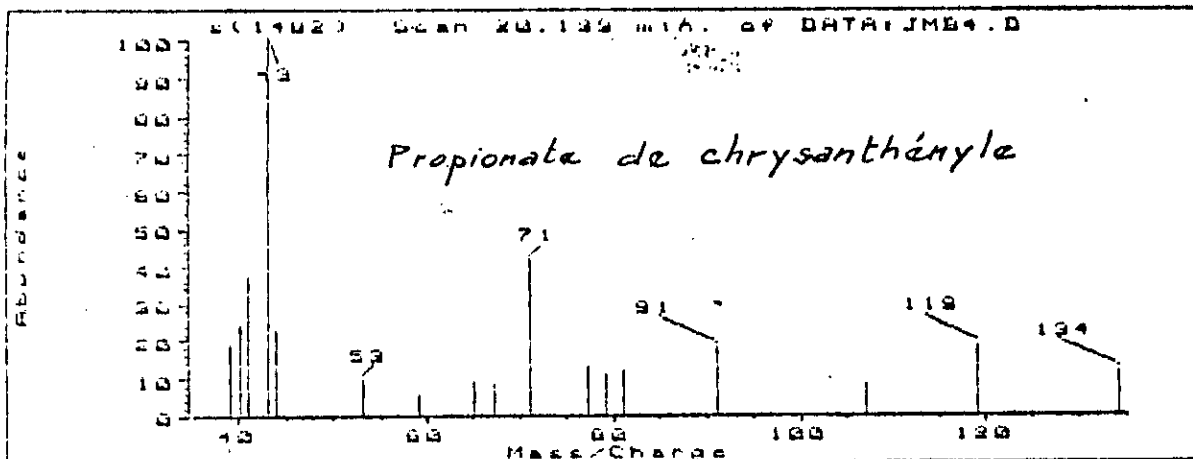
Scan 16.078 min. of DATA:JMB4.D



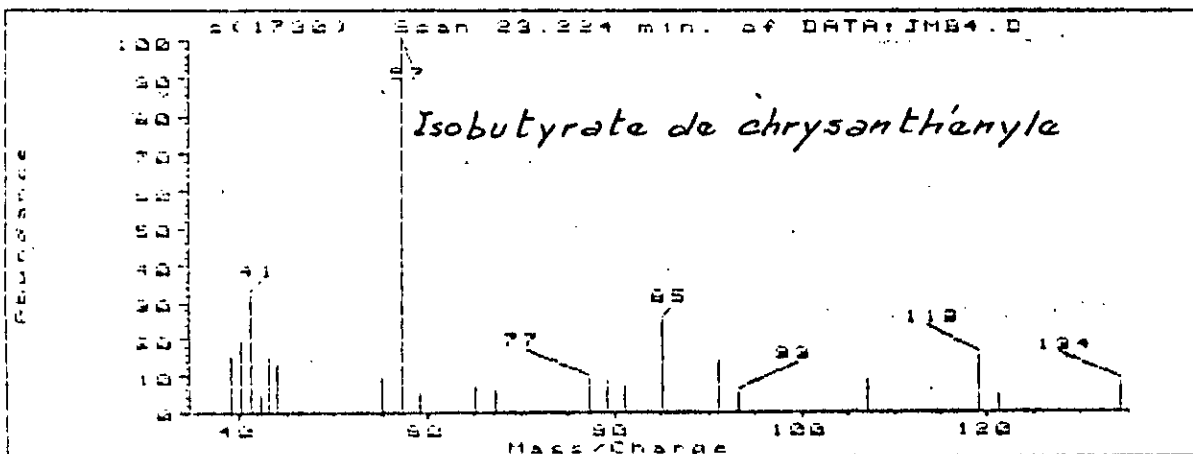
Scan 18.268 min. of DATA:JMB4.D



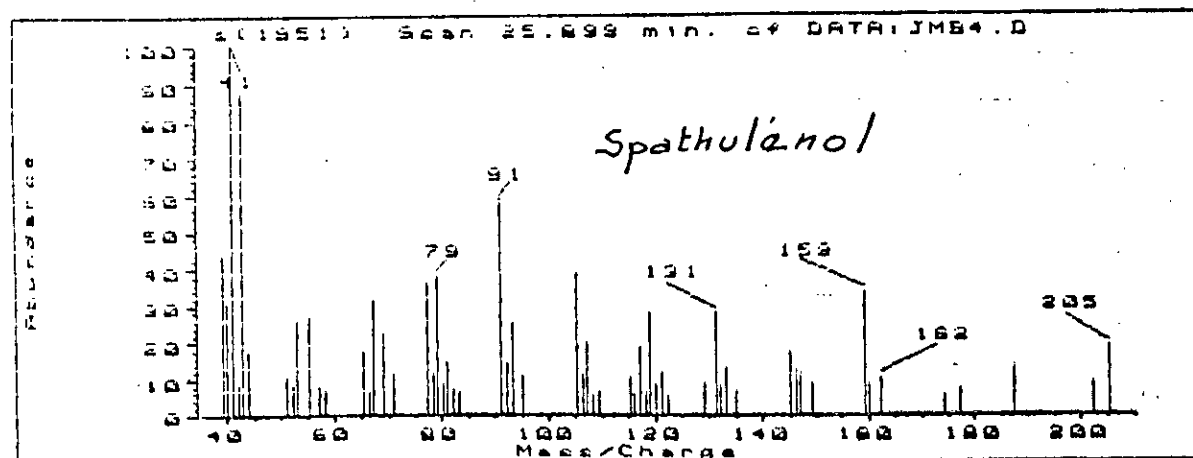
Scan 19.639 min. of DATA:JMB4.D



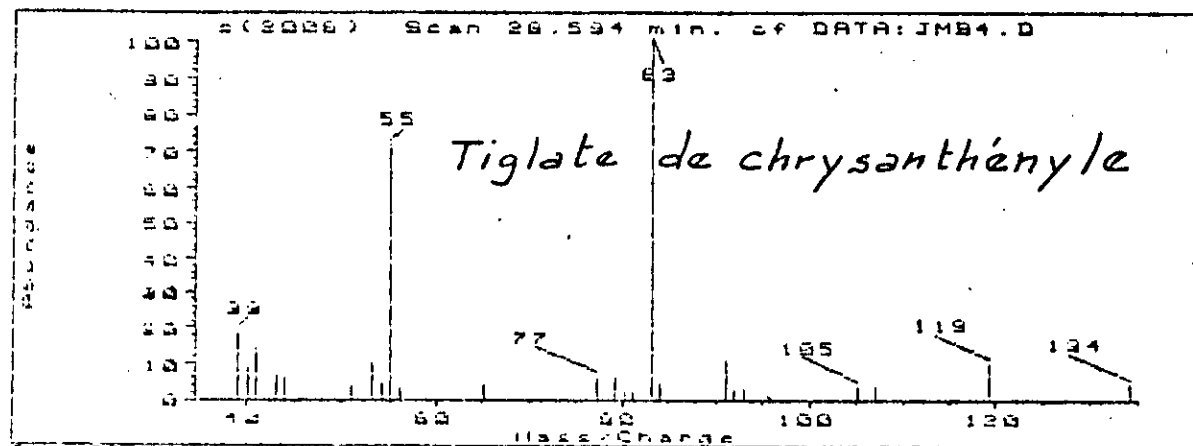
Scan 20.199 min. of DATA:JMB4.D



Scan 23.224 min. of DATA:JMB4.D



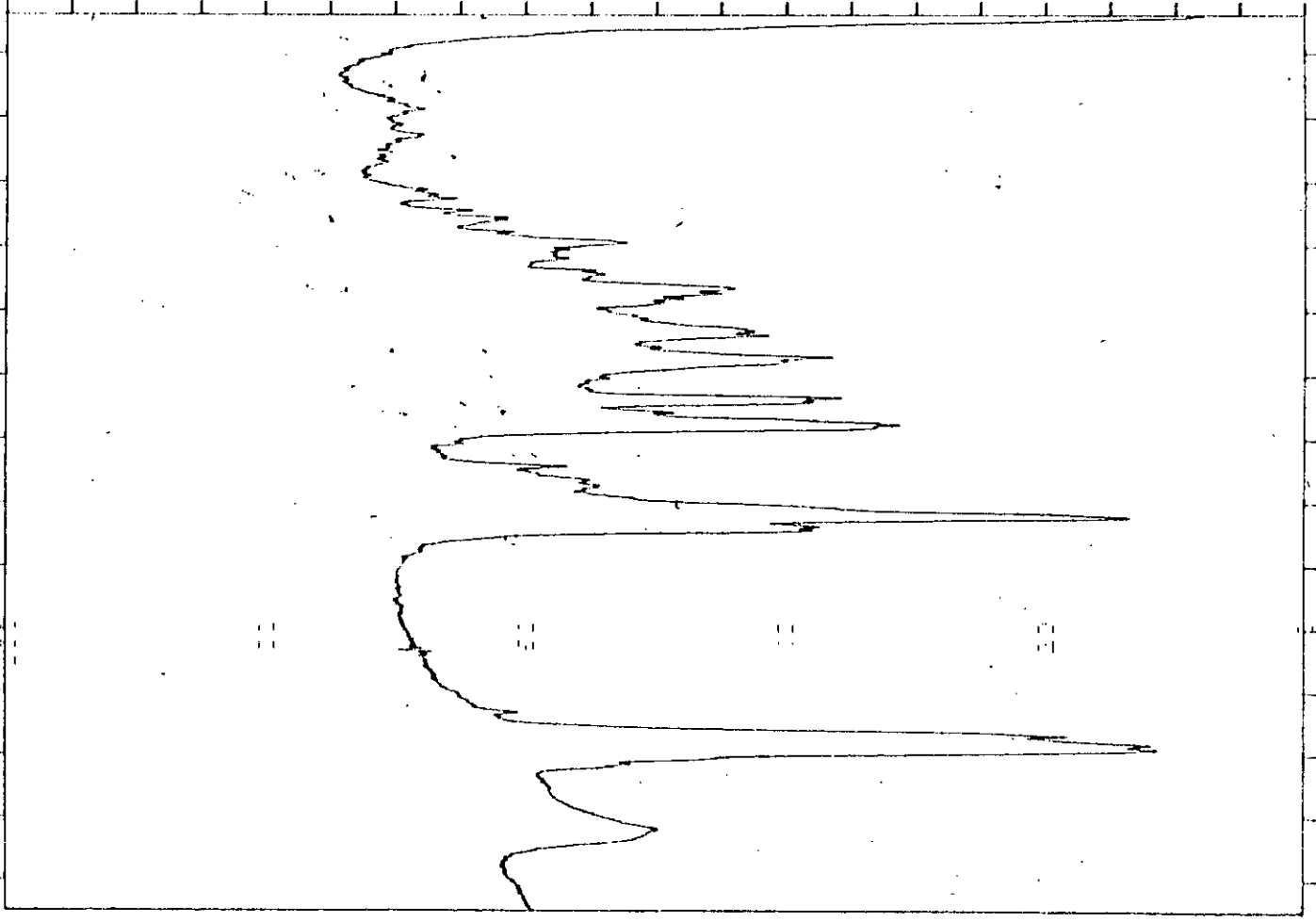
Scan 25.899 min. of DATA:JMB4.D

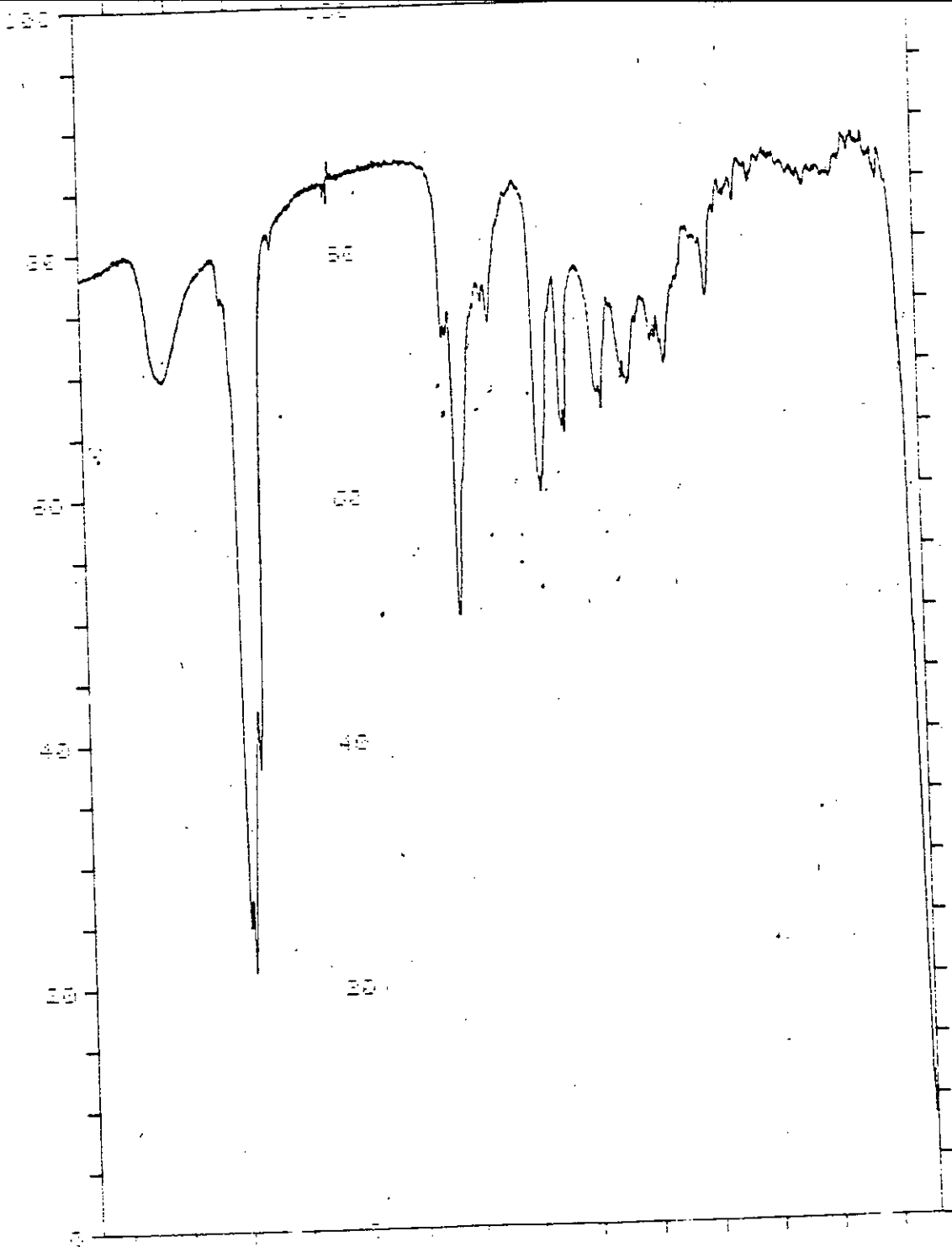


Scan 26.594 min. of DATA:JMB4.D

ANNEXE IV
SPECTRES IR DE
L'HUILE ESSENTIELLE
EN FONCTION DE LA
PERIODE DE
VEGETATION

H.E.B.S.A. Novembre 88.



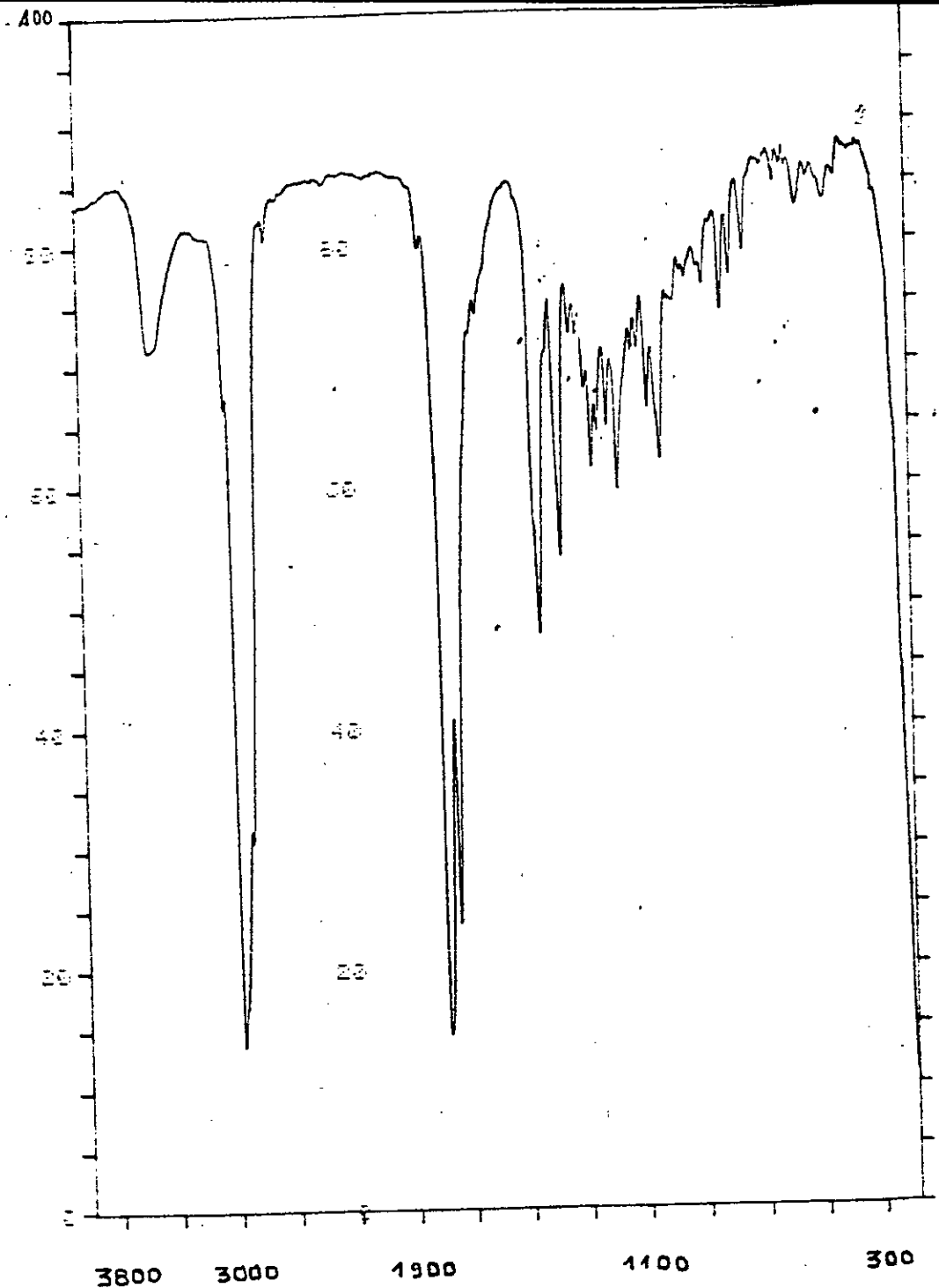


DATE
 SAMPLE H.E. Bordj. Bou. Arrenidj
 Décembre 88
 OPERATOR
 REPLOTTED SPECTRUM
 SCAN MODE
 NOISE FILTER
 RESOLUTION 4.0
 ORIGINATE MODE
 RANGE 4000.0 - 100.0
 WAVE. SCALE 0.20

PEAK THRESHOLD 0.27

Wavenumber (cm⁻¹)	Transmittance (%)
3473.0	99.91
2987.0	99.78
2929.0	99.78
2871.0	97.75
1784.0	73.72
1741.0	69.04
1600.0	74.00
1458.0	89.50
1389.0	84.70
1146.0	86.01
1100.0	88.06
1061.0	78.01
887.0	78.00
800.0	84.74
700.0	84.07

Pleine floraison: Décembre 88



DATE
 SAMPLE No. 6.B.A. Mai 89
 OPERATOR
 REPLOTTED SPECTRUM
 SCAN MODE
 NOISE FILTER
 RESOLUTION 16.0
 ORDINATE MODE
 RANGE 4000.0- 100.0
 RESC. SCALE 0.20

Début de boutonisation: Mai 89

DATE

SAMPLE H6. 88A. Juin 89

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 1

NOISE FILTER 1

RESOLUTION 10.0

ORIGINATE MODE 1 AT

RANGE 4000.0-100.0

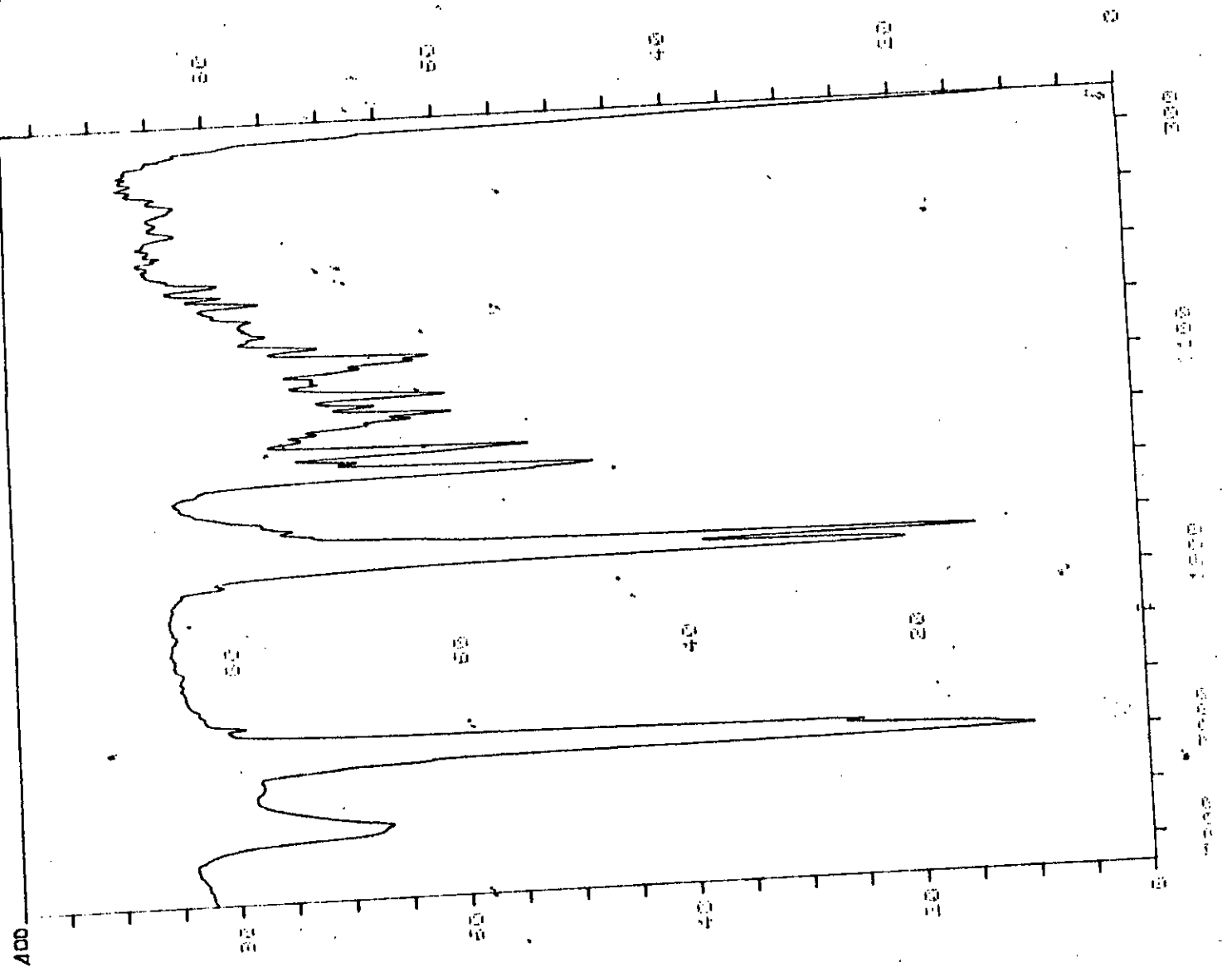
WEGG. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 AT

CH-1

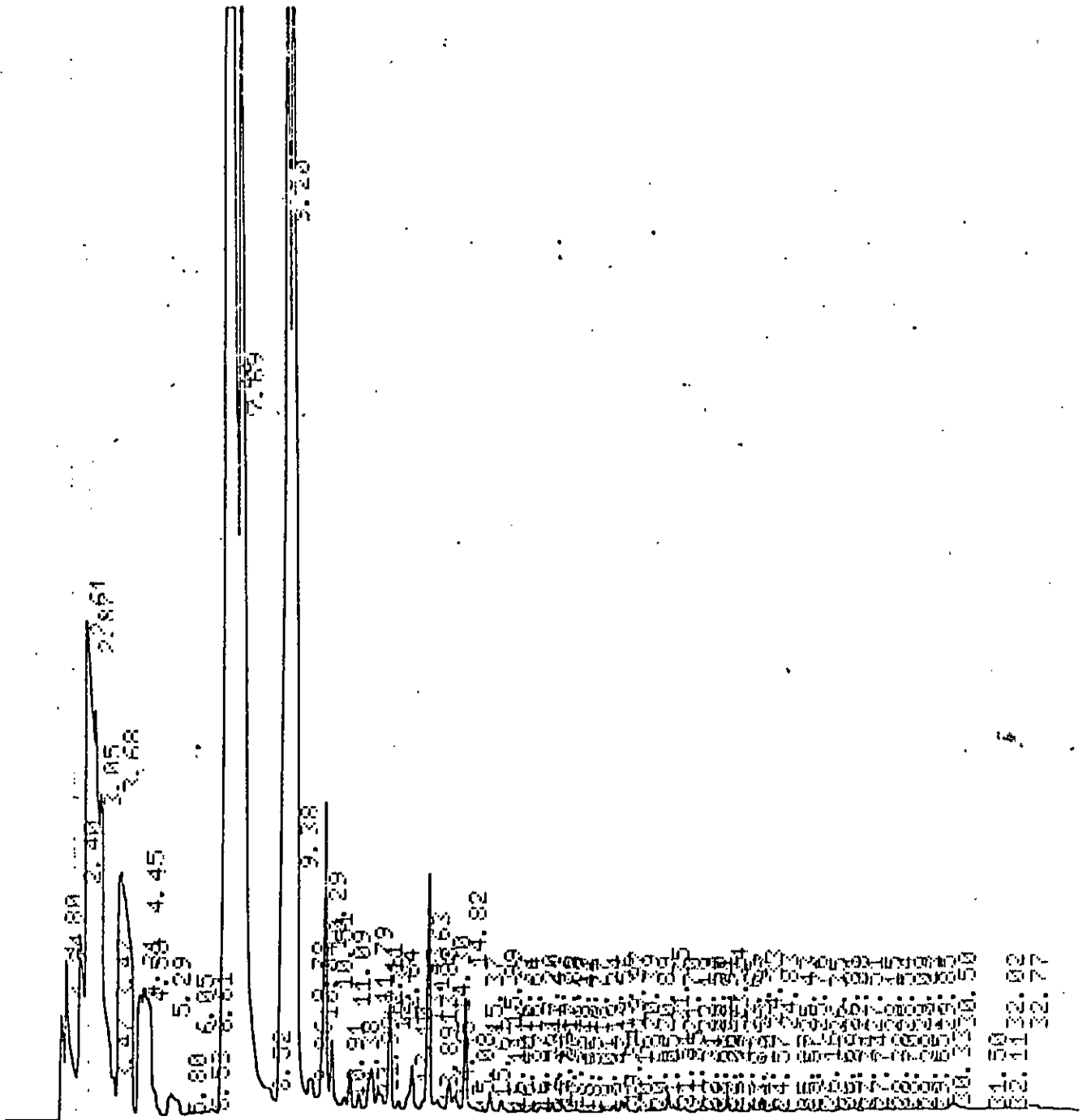
CH-1	AT
1775.0	55.47
1550.0	10.91
1782.0	28.59
1745.0	14.32
1445.0	47.52
1372.0	53.01
1242.0	59.65
1210.0	56.28
1172.0	60.92
1122.0	71.10
1028.0	61.57
955.0	70.57
937.0	75.42
818.2	75.95
785.9	79.14
747.0	79.42
555.0	82.55
462.0	82.89

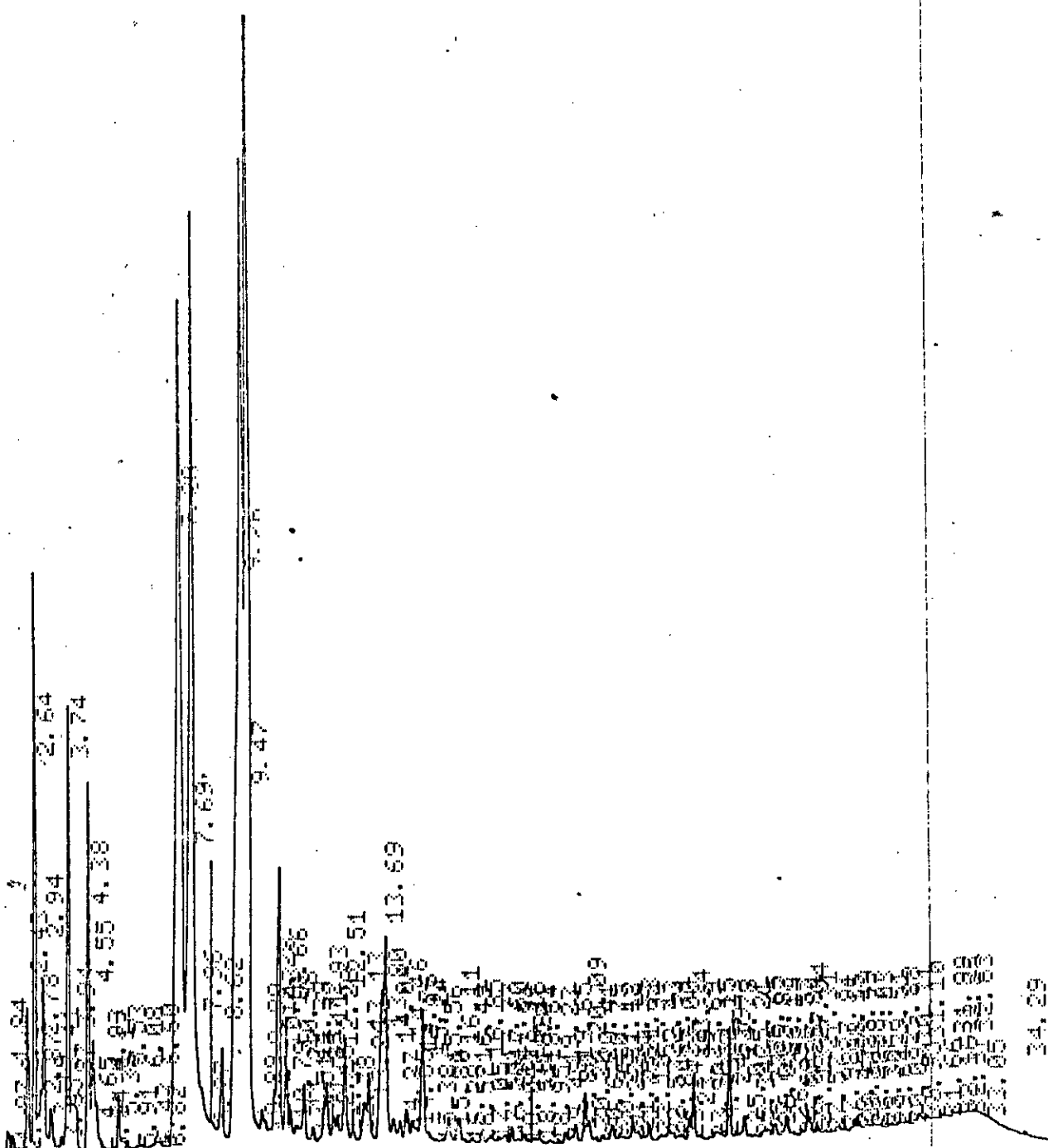
Début de boutonisation: Juin 89



**ANNEXE V
CHROMATOGRAMMES
SUR COLONNE
CAPILLAIRE PEG.20M
DE L'HUILE
ESSENTIELLE EN
FONCTION DE LA
PERIODE DE
VEGETATION**

CHANNEL A INJECT 18/07/19 01:17:34

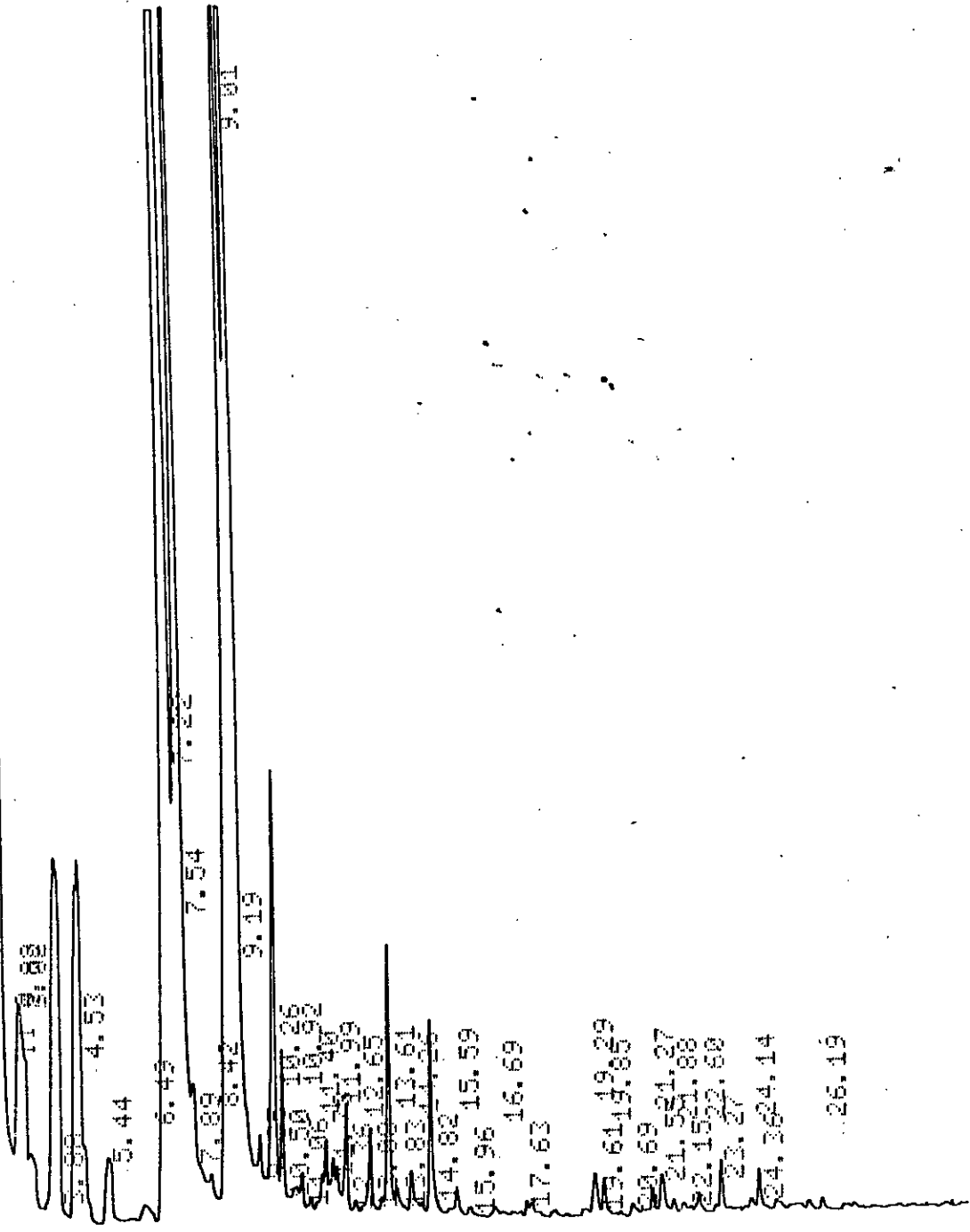




Début de floraison: Novembre 88

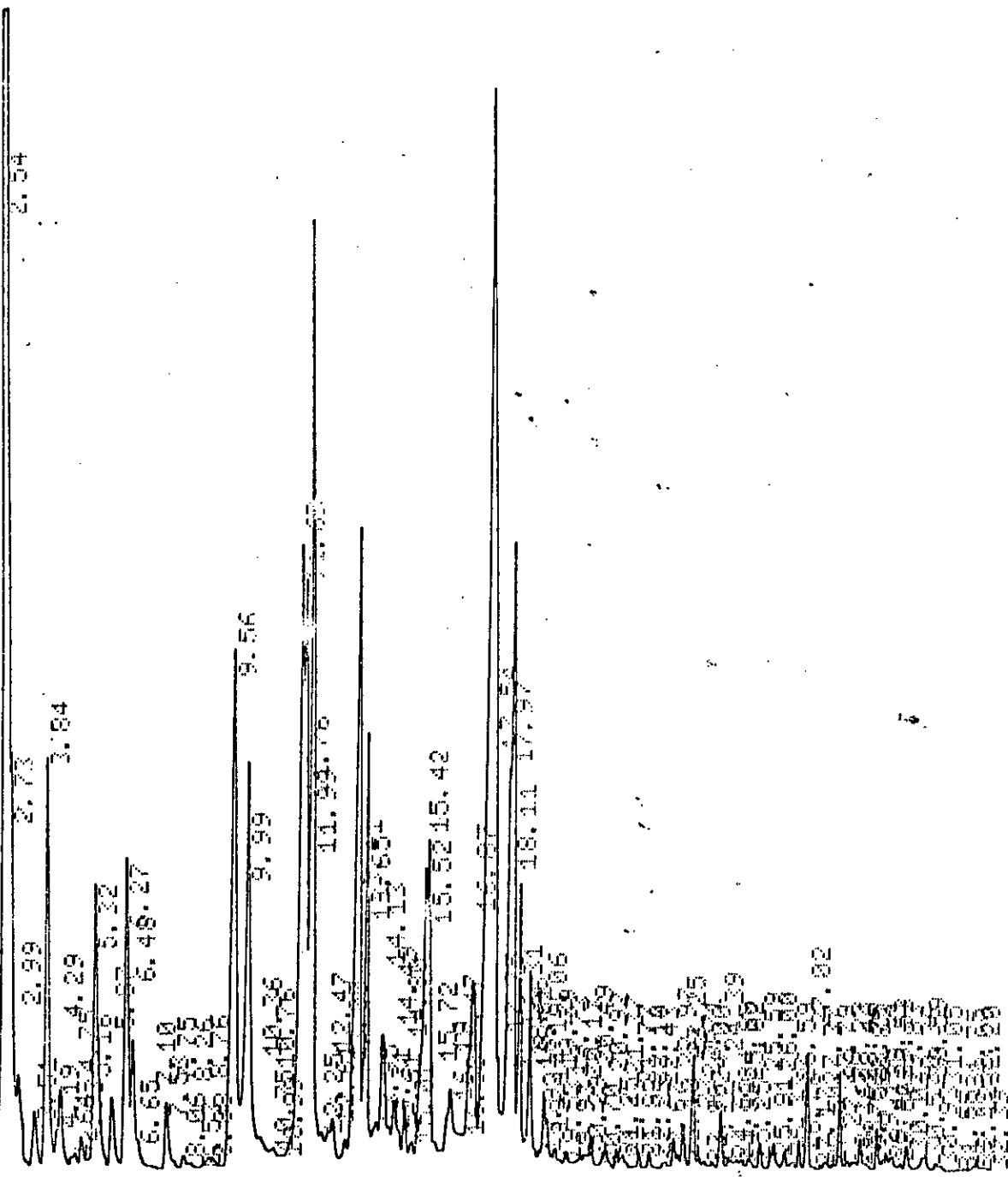
CHANNEL A INJECT 21/01/19 11:01:39

AT 3211 1



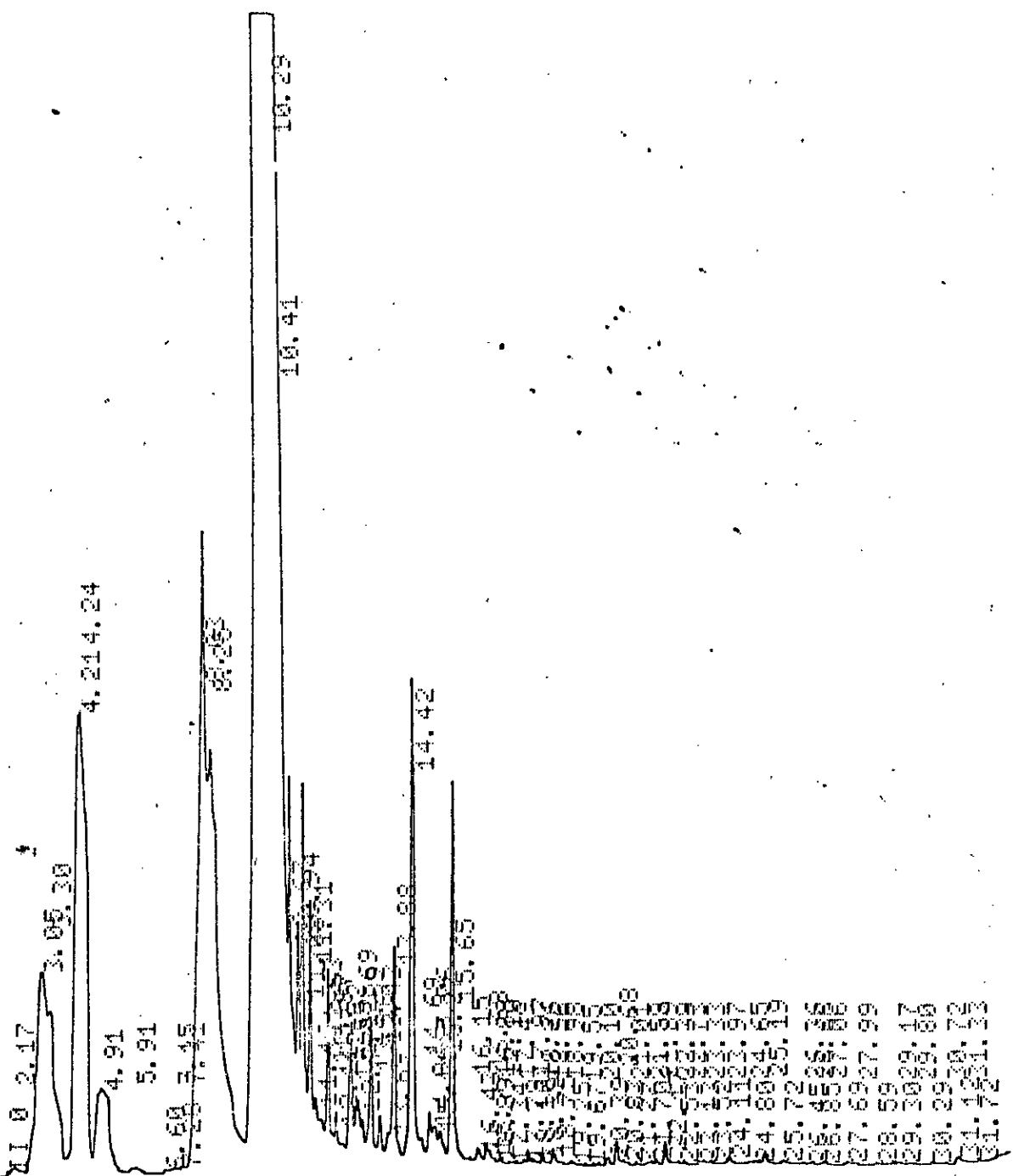
Pleine floraison: Décembre 88

CHANNEL A INJECT 14/03/19 10:52:59



Fin de floraison:Janvier 89

111

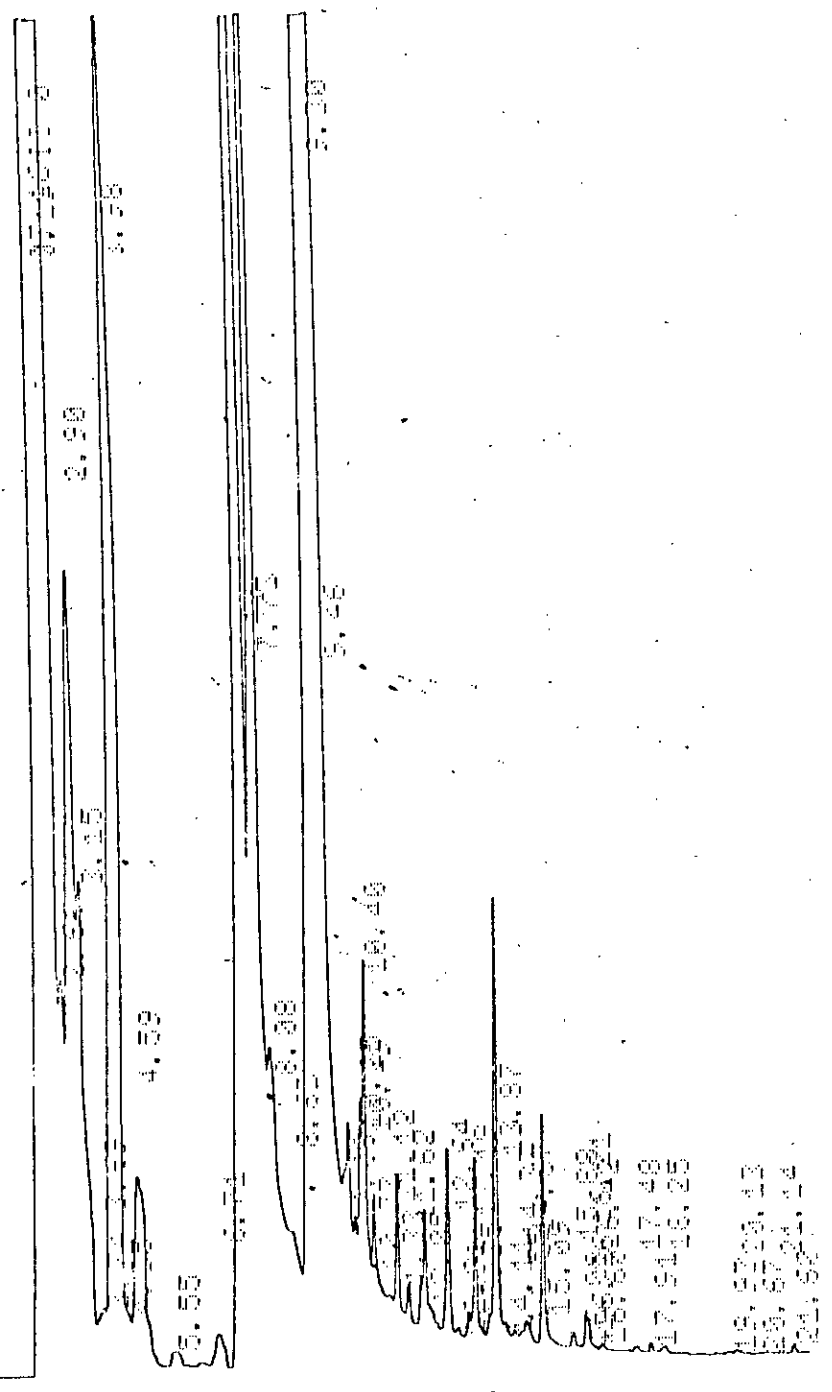


Début de boutonisation: Mai 89

15/11/89

CHANNEL 8 INJECT 15/11/89 11:30:38

RT 641 1



ANNEXE VI
CHROMATOGRAMMES
SUR COLONNE
CAPILLAIRE PEG.20M
DES FRACTIONS DE
L'HUILE ESSENTIELLE

995 999 1002 1000PT EVAL:

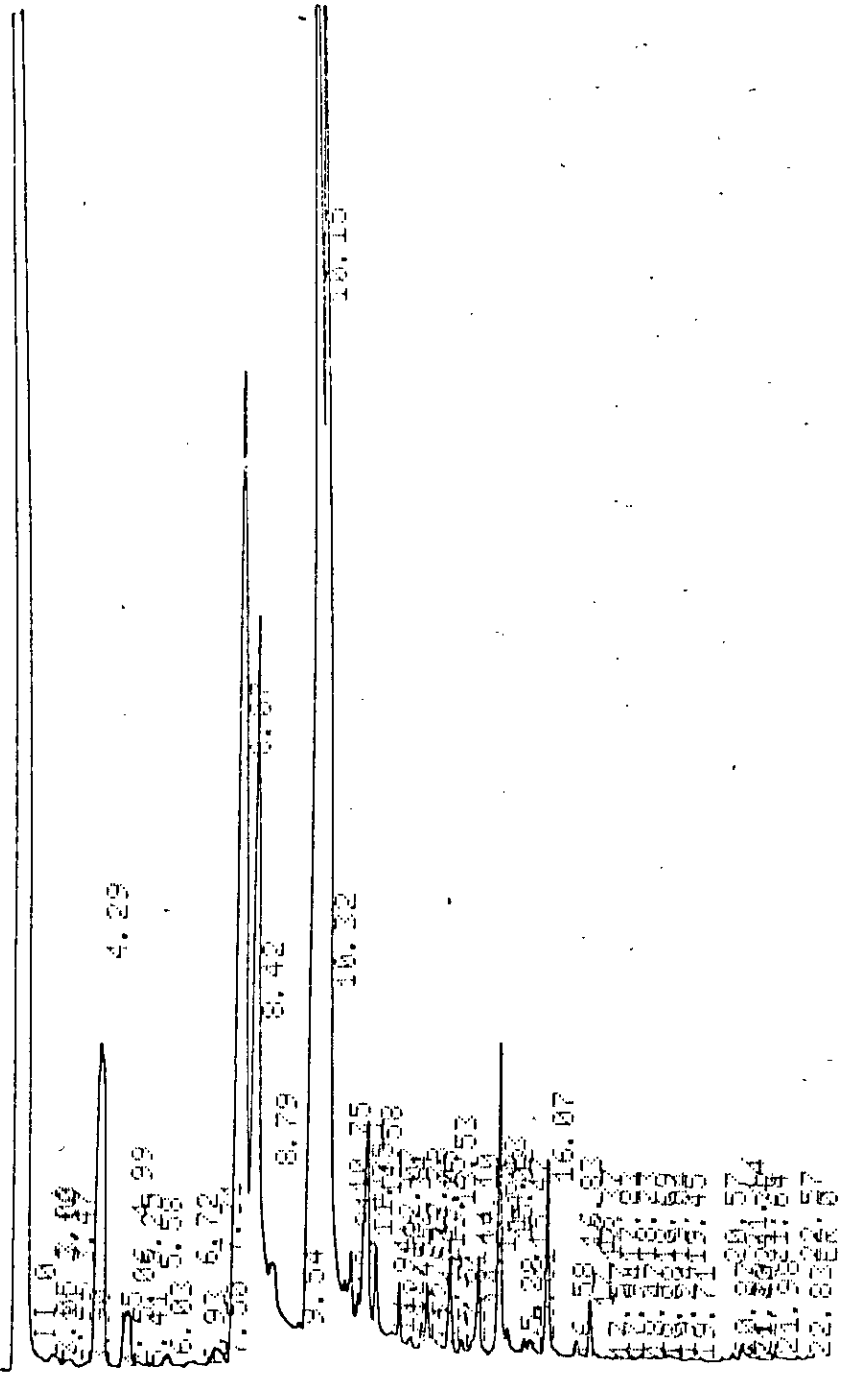
T= 79.

T EVAL: 10

T= 20. 10

HRINEL R INJECT 03/12/89 16:40:40

II 1



968

03/12/89 16:40:40 CH= "R" PS= 1.

Fraction obtenue à 15mn

TOTAL 100.

13807044

1002 1000PT EVAL:

PT= 36. 30'

CHANNEL A INJECT 03/12/89 11:02:11

II 1

11.9 2.98

12.37 3.31

4.21

5.4688 4.91

5.97 6.06

6.80 7.25

8.59

13.13

10.40.31

10.45.51

11.00

11.15

11.30

11.45

11.60

11.75

11.90

12.05

12.20

12.35

12.50

13.05

13.20

13.35

13.50

13.65

13.80

13.95

14.10

14.25

14.40

14.55

15.10

15.25

15.40

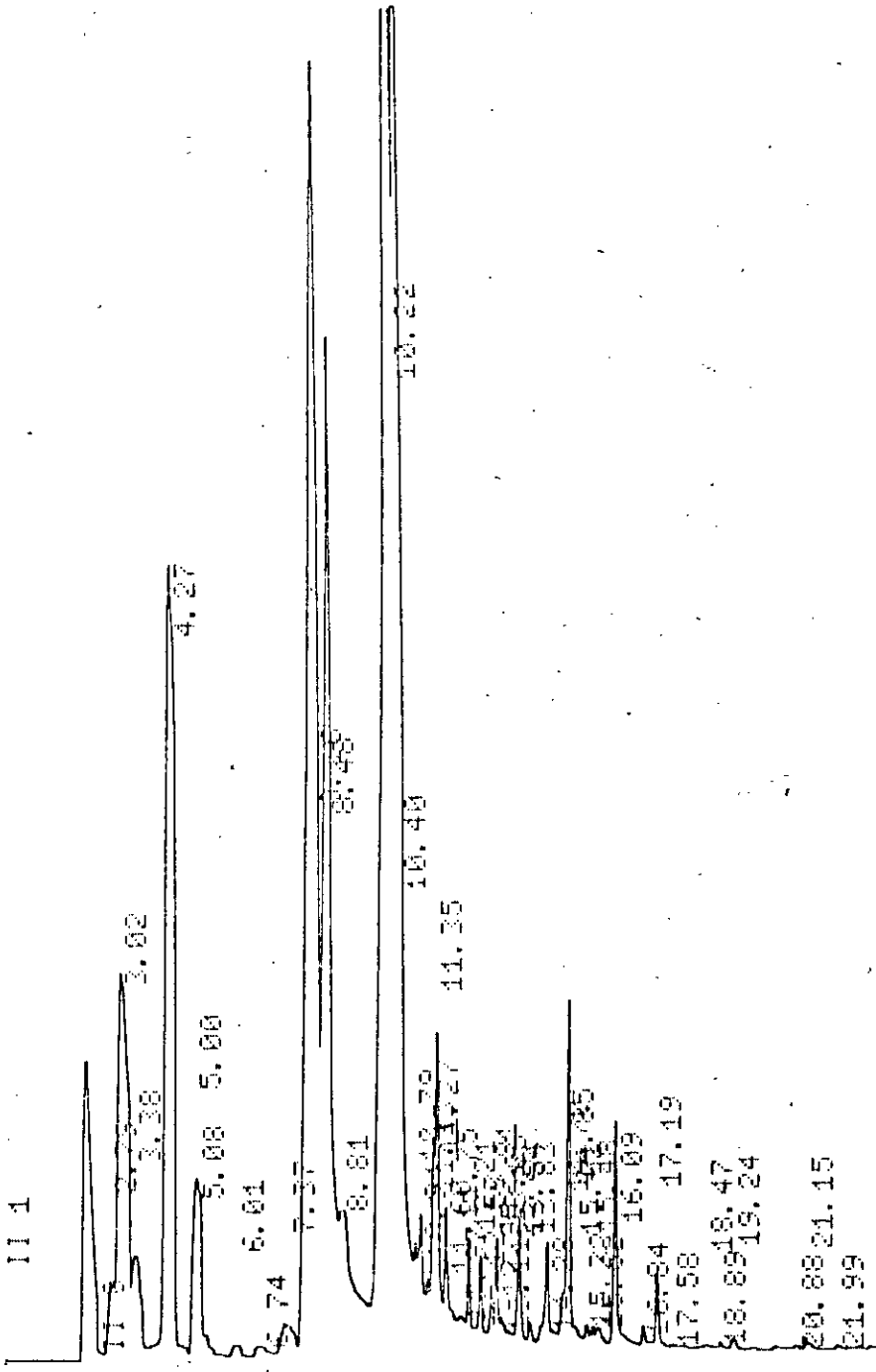
Fraction obtenue à 30mn

082

03/12/89 11:02:11 CH= "A" PS= 1.

1006 1004 1001 999 1001 1000PT EVAL:
PT= 175.
PT EVAL:
PT= 150. 45

CHANNEL A INJECT 03/12/89 17:11:29

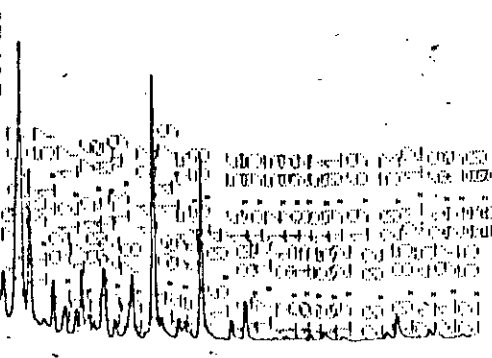
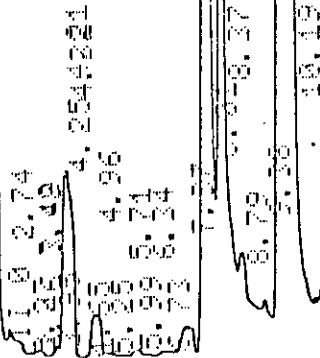


Fraction obtenue à 45mn

997 999 1000PT EVAL:
PT= 12. 607

CHANNEL A INJECT 03/12/89 14:39:49

11 1



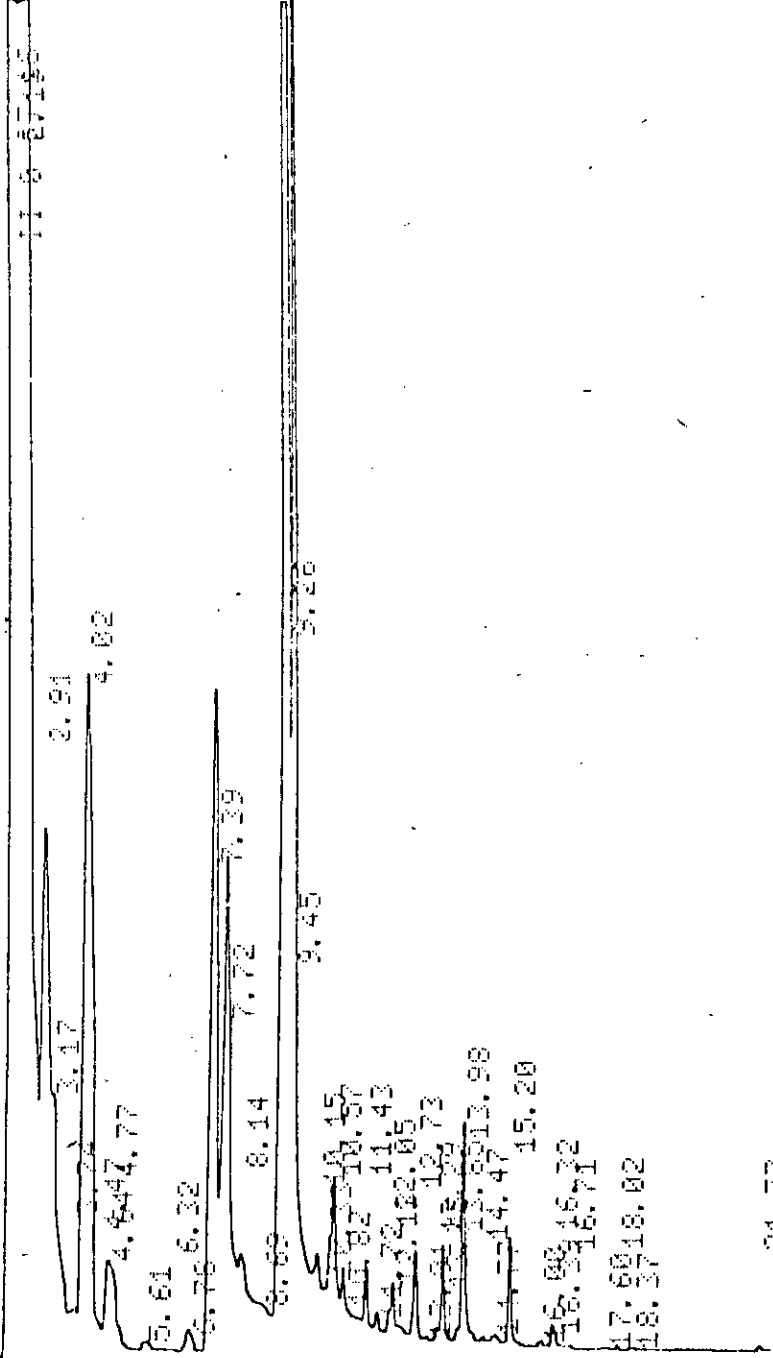
Fraction obtenue à 60mn

**ANNEXE VII
CHROMATOGRAMMES
SUR COLONNE
CAPILLAIRE PEG.20M
DE L'HUILE
ESSENTIELLE OBTENUE
PAR PLANIFICATION
DES EXPERIENCES**

1000 999 999 999 998 1000 1001 999 1000 999 1001 1000 1001
1000PT EVAL:
RT= 18.

CHANNEL R INJECT 12/14/89 15:38:43

II 1



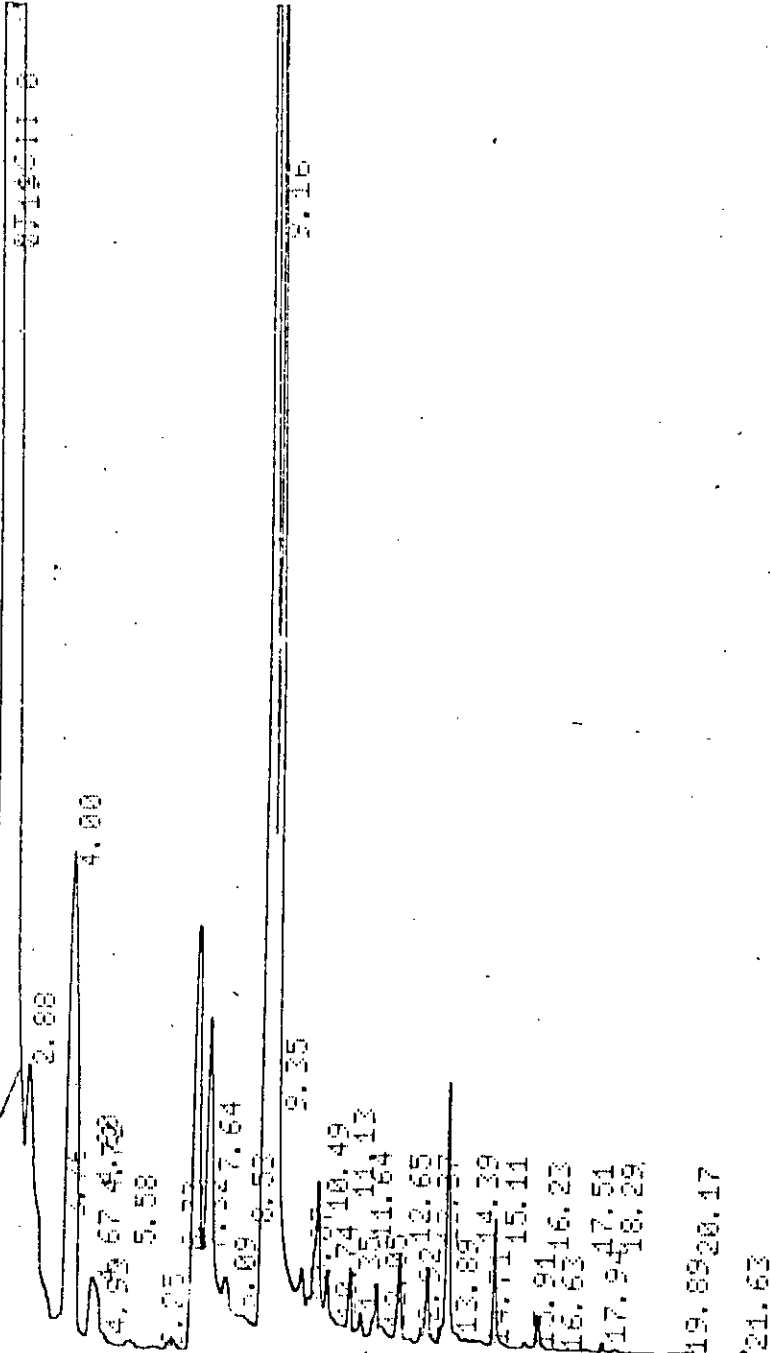
Expérience I (+1,+1,+1)

139

12/14/89 15:39:43 CH= "R" PS= 1.

CHANNEL A INJECT 15/11/89 12:05:18

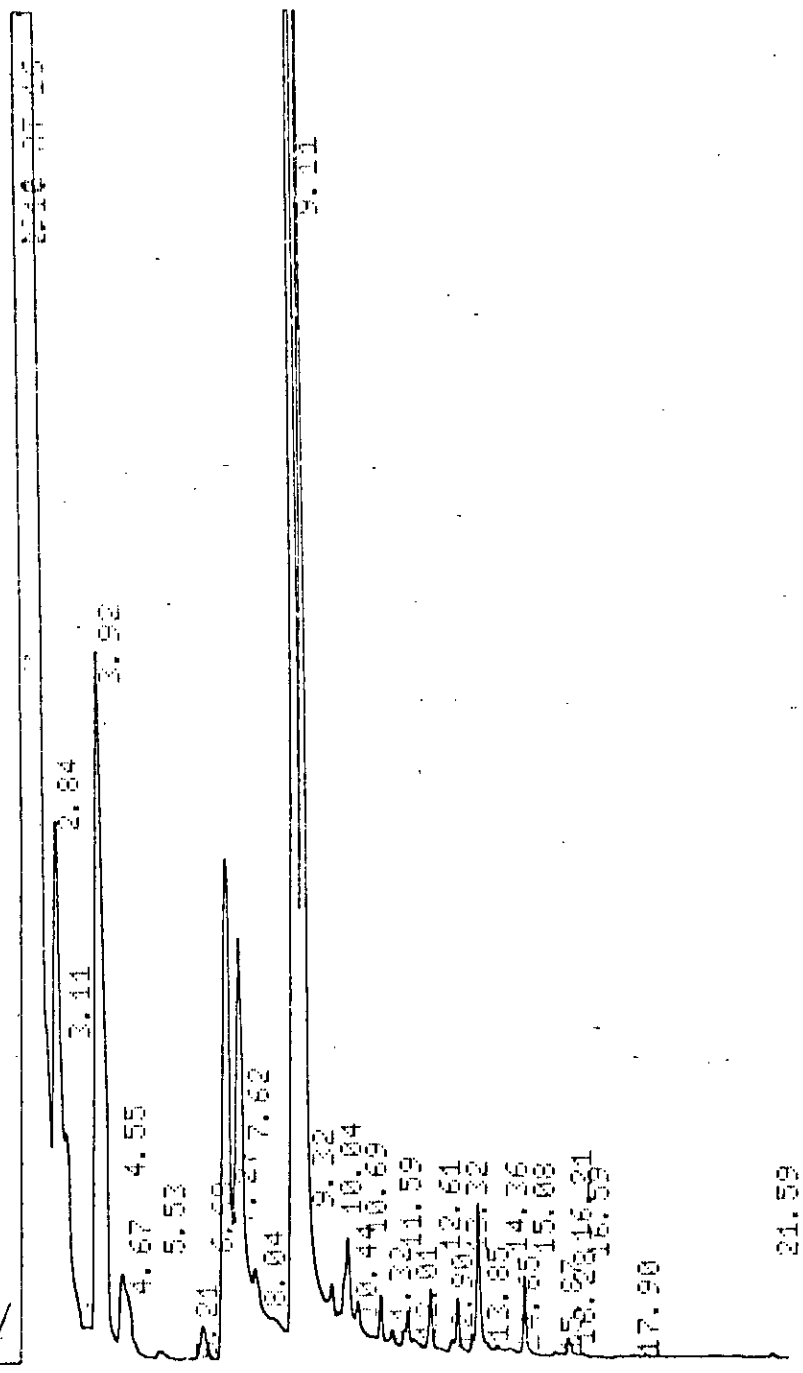
RT 641 1



996 997 997 996 999 1001 1000FT EVAL:
PT= 24.

CHANNEL 8 INJECT 00:53:15

PT 641 1



127

Expérience III (+1,+1,-1)

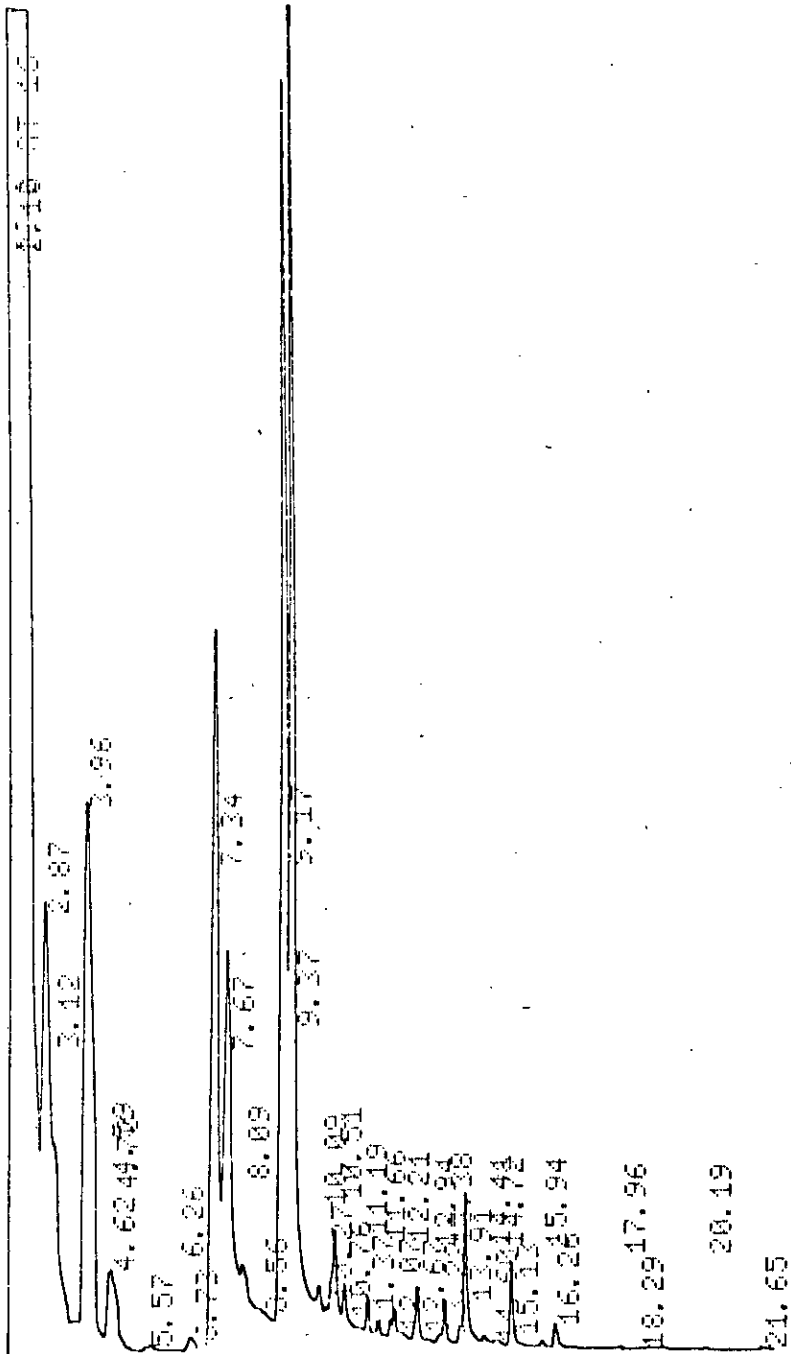
00:53:15 CH="A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

996 996 994 1000 1000 1001 1000PT EVAL:
PT= 15.

CHANNEL A INJECT 02:06:00

PT 6444 b



02:07:00 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3

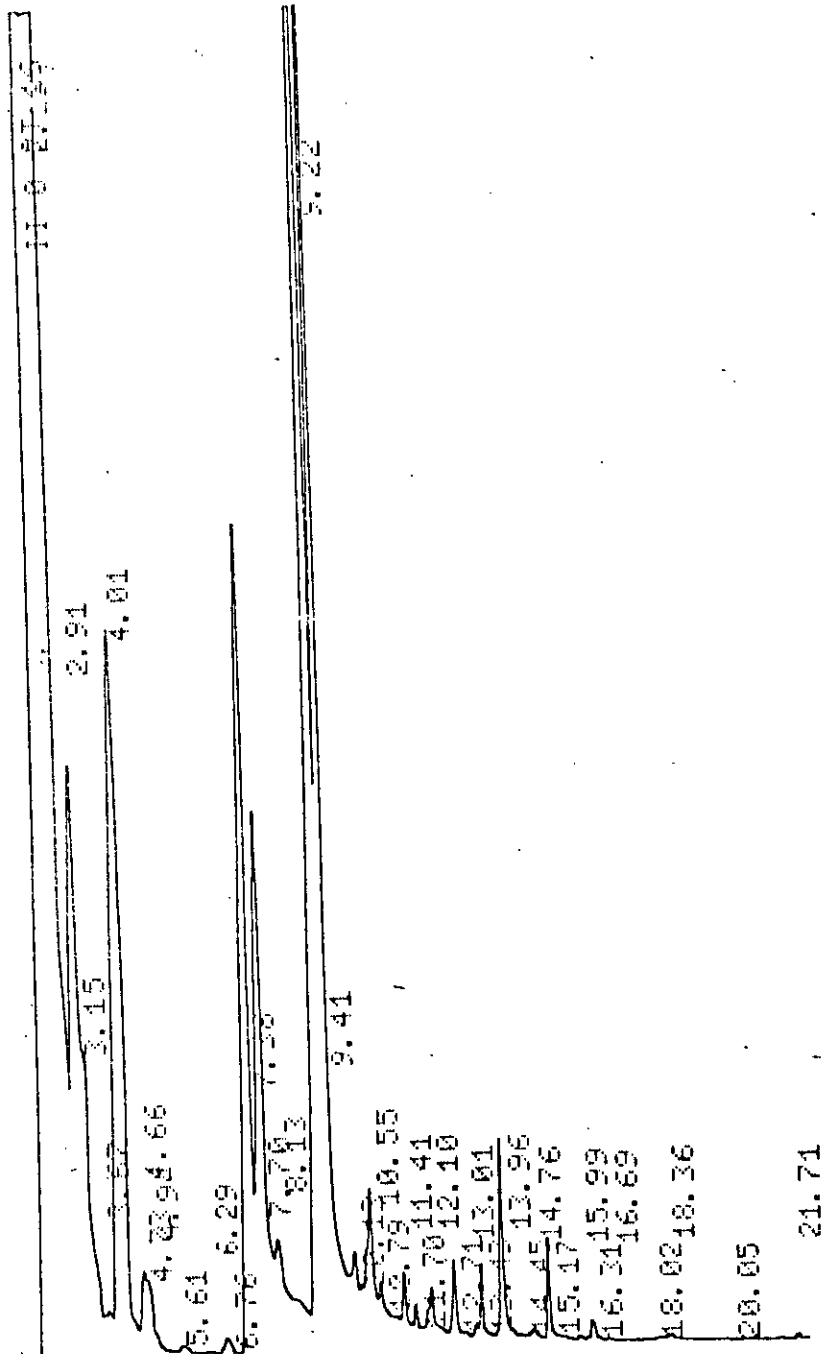
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	5.013	2.87	77088 02

Expérience IV (-1,+1,-1)

998 997 4001 1001 1001 1001FT EVAL:
PT= 14.

CHANNEL A INJECT 12/11/89 14:39:24

11 1



12/11/89 14:39:24 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3

PEAK# AREA% RT AREA BC

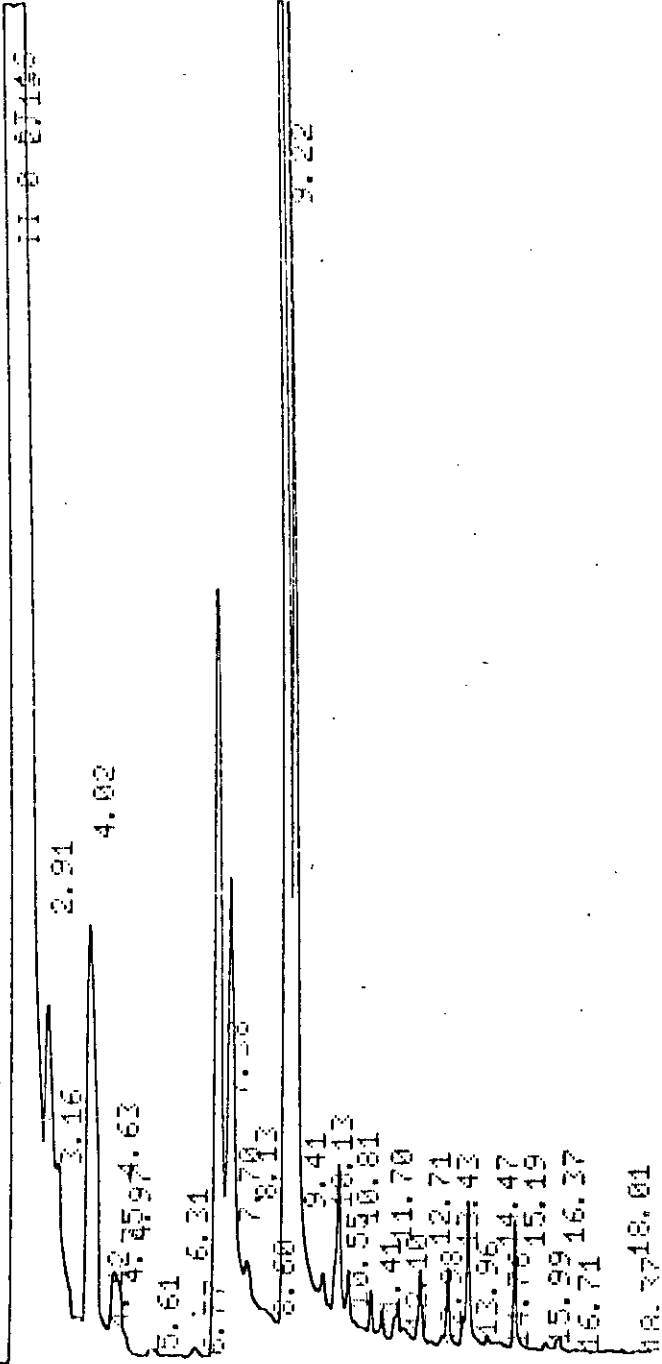
1 5.19 2.04 107007 00

Expérience V (+1,-1,+1)

999 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000PT EVAL:
PT= 22.

CHANNEL A INJECT 12/14/89 15:09:06

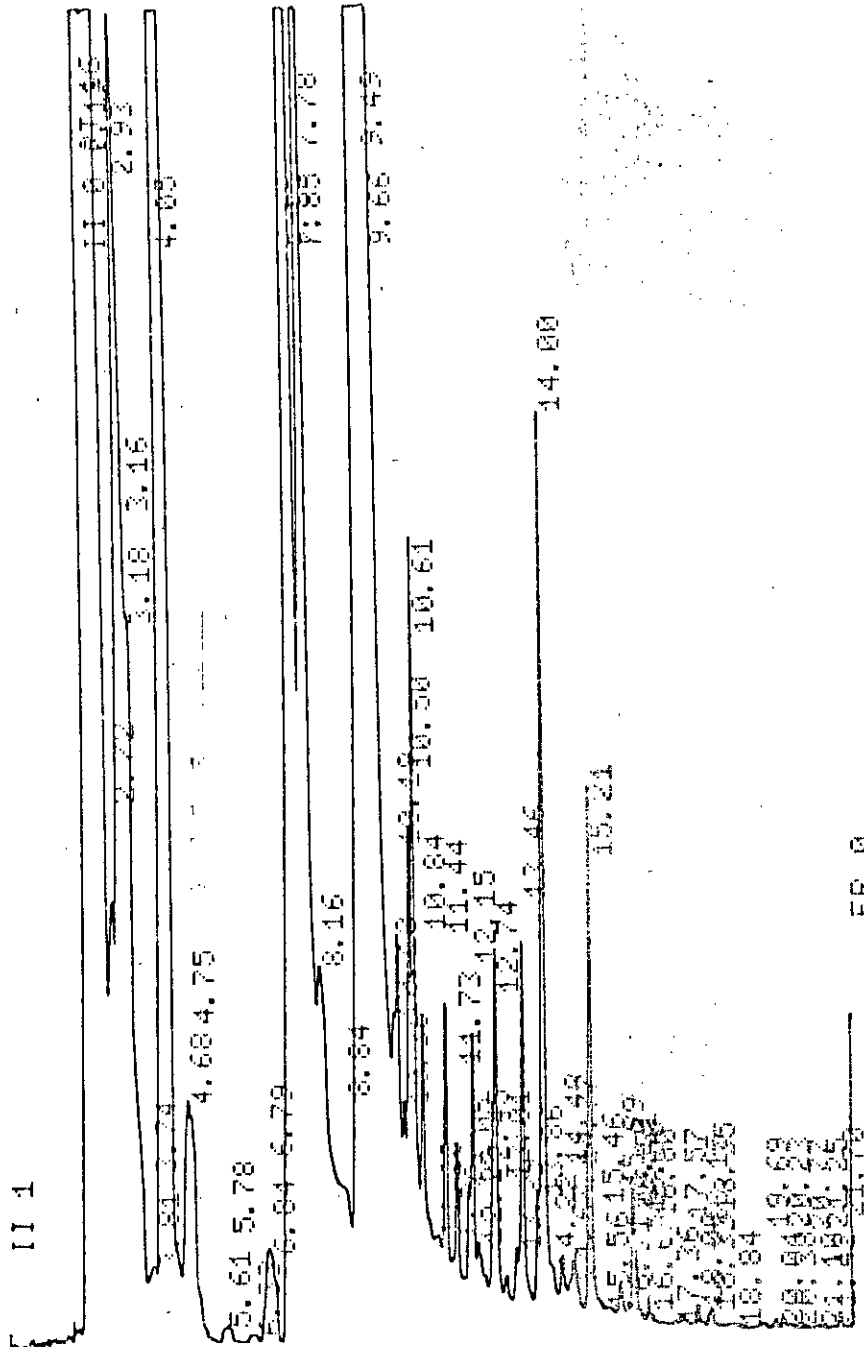
II 1



12/11/89 13:35:07

END OF DIALOG
1009 1009 1013 1006 1005 1002 1001 1002 1002 1001PT EVA
L:
PT= 13.

CHANNEL A INJECT 12/11/89 13:35:07

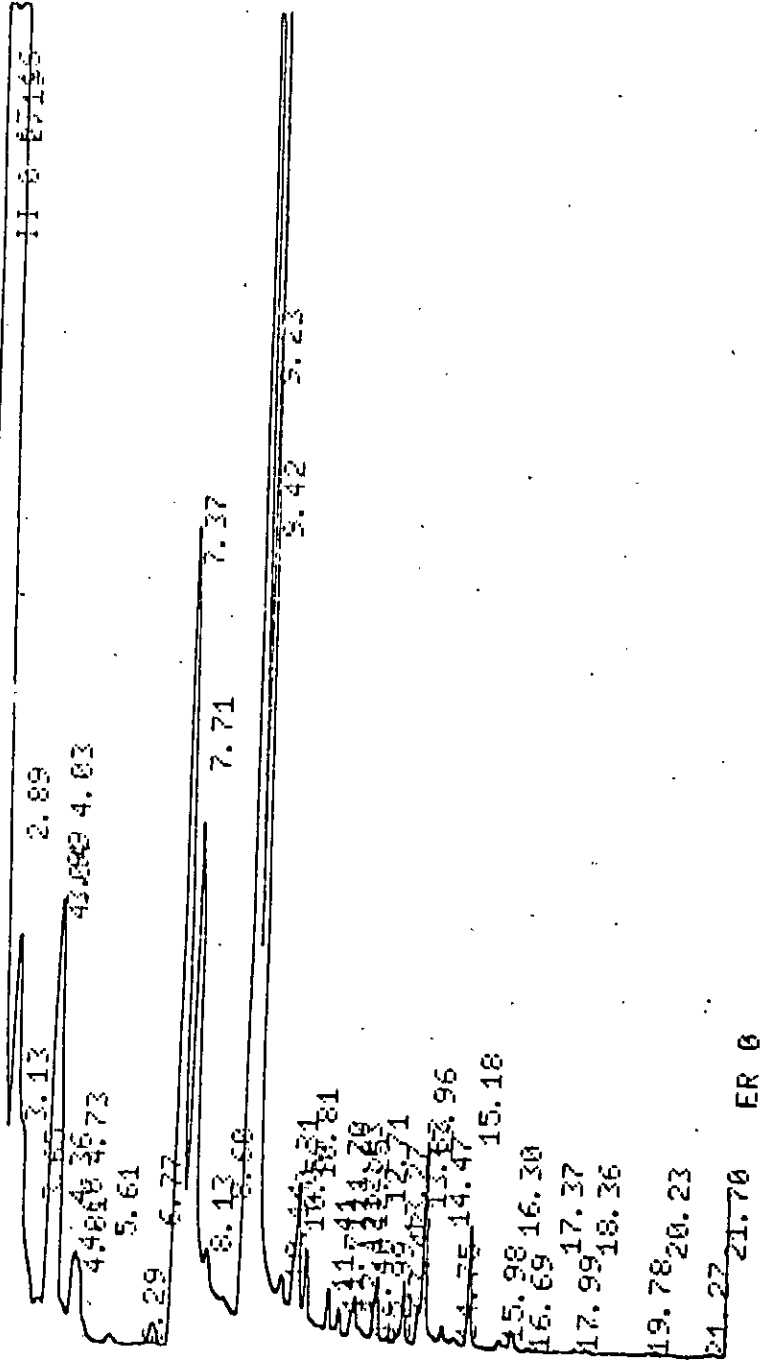


ER 0

12/11/89 13:35:07 CH= "A" PS= 1.

CHANNEL A INJEC 12/11/89 14:07:35

11 1



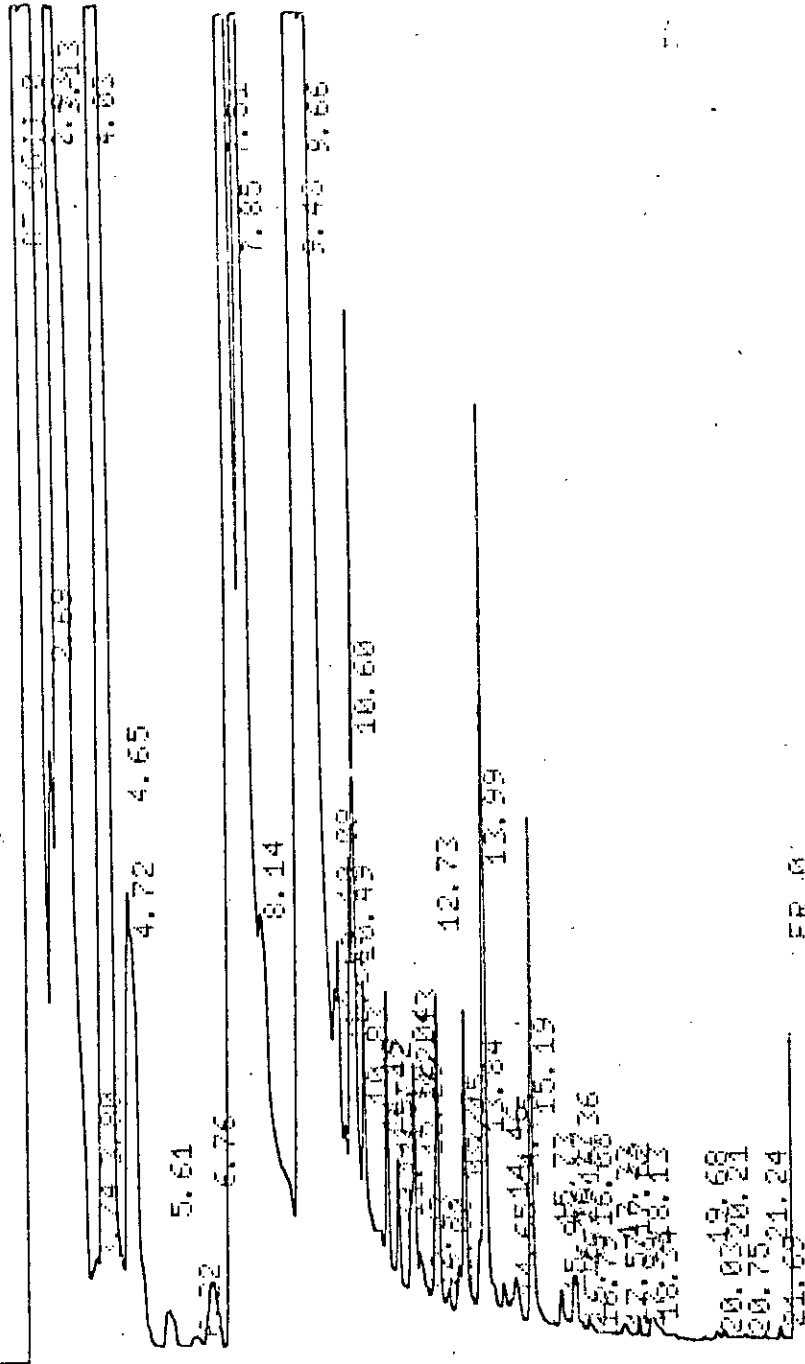
Expérience VIII (-1, -1, -1)

12/11/89 14:07:35 CH= "A" PS= 1.

1002 1002 1001 1002 1002PT EVAL:
FT= 12.

CHANNEL R INJECT 15/11/89 14:14:33

FT 64 II 1



Expérience X (0,0,0)

ER 0

15/11/89 14:14:33

CH= "R" PS= 1.