

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique

## THESE

présentée à

l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger  
Département de Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

pour obtenir le diplôme de Magister en Génie Chimique  
par

**Abdelaziz CHAHBOUB**  
Ingénieur d'état, diplômé à l'USTHB

**Optimisation de l'extraction par entraînement à la  
vapeur d'eau des huiles essentielles d'*Eucalyptus  
globulus* Lab., d'*Eucalyptus camaldulensis* D. et de  
*Rosmarinus officinalis* L.**

Soutenue le 23 Juillet 1997 devant la commission d'examen

M. R. KERBACHI	Professeur à l'ENP	Président
Mme R. DERRICHE	Chargée de cours à l'ENP	Examinateur
Mme S. BOUCHTAOUI	Chargée de cours à l'ENP	Examinateur
M. E-H. BENYOUSSEF	Chargé de cours à l'ENP	Examinateur
Mme S. CHARCHARI	Docteur d'état à l'ENP	Rapporteur

# Résumé de Thèse de Magister



Ecole Nationale Polytechnique.

Département de Génie Chimique.

Laboratoire de Valorisation des Ressources Végétales Régionales.

Chercheur: M. A. CHAHBOUB (Ingénieur d'état en Génie Chimique).

Directeur de Thèse: Mme S. CHARHARI (Docteur d'état en Génie Chimique).

## ملخص

هذا العمل هو مساهمة في معرفة الزيوت الأساسية لثلاثة أنواع من البيئة النباتية الجزائرية، ممثلة في: الكالبتوس الكروي، كالبينوس "الكامالدولنسيس" و الإكليل العادي. عند القيام باستخلاصها بواسطة السحب ببخار الماء في جهاز نصف صناعي، بعض الظواهر التكنولوجية للعملية تمت دراستها. التغيرات الملحوظة على ذوبانية هذه الزيوت في الماء و تبخرها في المجال الحراري من 10 إلى 50 درجة مئوية، تم تحديدها تطبيقيا. و أخيرا، تم دراسة الشروط المثالية بواسطة طريقة التخطيط الرياضي للتجارب و طريقة الميل الأكبر، و هذا مكنتنا من الإقتراب من القيم المثلى لمختلف المتغيرات لعملية السحب بالبخار المائي للزيت الأساسي للكالبتوس الكروي.

## Abstract

The present work is a contribution to the knowledge of essential oils of three vegetable species of the algerian's flora; in the circumstances, *Eucalyptus globulus* Lab., *Eucalyptus camaldulensis* D. and *Rosmarinus officinalis* L..

At the time of their extraction by steam distillation in a pilot plant, some technological aspects of process were studied. The variations, which noticed, were attributed to a water solubility and a volatility of these oils, which the evolution between 10 and 50°C, was determined by experience.

Finally, using the methods of factorial design of experiments and steepest ascent, an optimization study was carried out in order to determine the optimal parameters of the process, applied to the essential oil of *Eucalyptus globulus* Lab..

## Résumé

Le présent travail est une contribution à la connaissance des huiles essentielles de trois espèces végétales de la flore algérienne; à savoir, *Eucalyptus globulus* Lab., *Eucalyptus camaldulensis* D. et *Rosmarinus officinalis* L..

Lors de leur extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote, certains aspects technologiques du procédé ont été étudiés. Les variations du rendement, observées, ont été attribuées à l'hydrosolubilité et à la volatilité de ces huiles, dont l'évolution dans l'intervalle de température de 10 à 50°C, a été déterminée expérimentalement.

Enfin, une étude d'optimisation a été menée par les méthodes de planification factorielle des expériences et de la plus grande pente. Elle a permis d'approcher les valeurs optimales des principaux paramètres du procédé de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus* Lab..

Aux miens

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

À tous ceux qui me sont chers

À la mémoire de mon grand père et mes  
grands mères

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Ressources Végétales Régionales du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Madame S. **CHARCHARI**, Docteur d'état en Génie Chimique.

Que Madame S. **CHARCHARI** veuille bien trouver ici l'expression de mes éminentes considérations et ma profonde gratitude, tout en apportant le témoignage de ma reconnaissance pour ses précieux conseils, son aide constante et sa bienveillante attention qu'elle n'a cessée de me prodiguer pour mener à bien ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **R. KERBACHI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de soutenance.

A Madame **R. DERRICHE**, Chargée de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger,

A Madame **S. BOUCHTAOUI**, Chargée de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger,

A Monsieur **E-H. BENYOUSSEF**, Chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger,

qui ont bien voulu accepter de juger ce travail,  
j'exprime mes respectueux remerciements.

Je remercie également Monsieur **T. AHMED-ZAÏD**, Chargé de cours et Directeur des Etudes et de la Recherche en Génie des Procédés à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour sa courtoisie et son aide spontanée.

Ce travail ne serait être achevé sans la contribution précieuse de Madame **F. YAGOUB**, Chargée de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, qui a bien voulu apporter son aide matérielle afin que je puisse réaliser à terme toutes les expériences à l'échelle semi-pilote.

Mes remerciements vont également à Monsieur **A. BENDJEMA**, Chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour avoir participé à la rédaction du résumé de thèse en langue nationale.

De même, je ne peux oublier le grand concours de Monsieur **B. MELOUANI**, Maître assistant à l'Ecole Militaire Polytechnique d'Alger, qui a contribué, lui aussi, pour la réalisation des analyses chromatographiques de quelques échantillons d'huile essentielle.

Je ne saurai comment remercier Monsieur S. SATOR, collègue en post-graduation, qui a accepté, malgré son emploi du temps chargé, de me faire, en un court laps de temps, la saisie de mon résumé de thèse. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

A Monsieur D. OUZZANE, Ingénieur d'état au Centre de Développement et de Recherche (SONATRACH), pour son aimable collaboration à accomplir l'impression du présent manuscrit. Je lui exprime ma profonde gratitude.

A Monsieur M. RAHIM, collègue en post-graduation, qui m'a apporté son plus dans le domaine Informatique et cela grâce à sa compétence et son omniprésence au centre de calcul. Je lui exprime mes sincères remerciements.

Enfin, j'associe mes remerciements à tous les enseignants de Génie des Procédés de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Je cite en particulier Mademoiselle C. BOUTEKDJIRET, Chargée de cours et Chef de Département de Génie de l'Environnement, pour m'avoir emprunté les photographies des structures exogènes de l'huile essentielle de *R. officinalis* L. Mes amis (es) de post-graduation, dont je ne peux les citer tous, ainsi que ceux de graduation, trouveront ici l'expression de mes salutations respectueuses.

## *Liste des symboles utilisés dans le texte*

- $a_o$  à  $a_{123}$  : coefficients du modèle mathématique relatif au plan factoriel  $2^3$ ,  
 $a_i$  : coefficients du modèle mathématique désignant l'interaction d'ordre 1,  
 $a_{ij}$  : coefficients du modèle mathématique désignant l'interaction d'ordre 2,  
 $a_{ijk}$  : coefficients du modèle mathématique désignant l'interaction d'ordre 3,  
 $a_{ij\dots n}$  : coefficients du modèle mathématique désignant l'interaction d'ordre n,  
 $A$  : vecteur, représenté par la matrice-colonne ( $2^k, 1$ ),  
 $b_o$  à  $b_3$  : coefficients du modèle mathématique relatif au plan d'expériences de la  
 méthode de **BOX** et **WILSON** à deux niveaux de trois facteurs,  
 $b_i$  : coefficients du modèle mathématique relatif au plan d'expériences de la  
 méthode de **BOX** et **WILSON** dans le cas général,  
 $B$  : vecteur, représenté par la matrice-colonne ( $2^k, 1$ ),  
 $d_{20}^{20}$  : densité,  
 $F$  : valeur du test de **FISHER**,  
 $F_\alpha$  : valeur critique du test de **FISHER**,  
 $i$  : facteur d'ordre  $i$ ,  
 $I$  : matrice unité ( $2^k, 2^k$ ),  
 $k, k'$  : nombre de facteurs,  
 $m$  : nombre d'essais répétitifs,  
 $m'_{HE}$  : masse d'huile primaire, g,  
 $m''_{HE}$  : masse d'huile secondaire, g,  
 $M$  : masse de matière végétale, g,  
 $M_{Inf}$  et  $M_{Sup}$  : niveaux inférieurs et supérieurs du facteur masse de matière  
 végétale, g,  
 $n$  : nombre total d'essais,  
 $p, p'$  : nombre de variantes ou de niveaux,  
 $q$  : nombre de coefficients du modèle mathématique,  
 $R_{HE}$  : rendement total en huile essentielle, %,  
 $R'_{HE}$  : rendement en huile primaire, %,  
 $R''_{HE}$  : rendement en huile secondaire, %,  
 $R_{Inf}$  : rendement inférieur en huile essentielle, %,  
 $R_{Sup}$  : rendement supérieur en huile essentielle, %,  
 $S$  : hydrosolubilité, mg/100 ml,  
 $\bar{S}$  : hydrosolubilité moyenne, mg/100ml,  
 $S_i$  : hydrosolubilité expérimentale, mg/100ml,  
 $S_r$  : déviation standard relative, %,

$S_d$ : déviation standard ou écart-type,

$S_m$ : rapport entre l'écart-type et la racine carrée du nombre total d'essais, défini

$$\text{par: } S_m = \frac{S_d}{\sqrt{n}},$$

$S_{res}^2$ : variance résiduelle,

$S_y^2$ : variance relative à la moyenne,

$t$ : temps, mn,

$t_s$ : critère de STUDENT,

$T$ : température, °C,

$T_{Inf}$  et  $T_{Sup}$ : niveaux inférieurs et supérieurs du facteur température du distillat, °C,

$v$ : volume du distillat, litres,

$v_d$ : vitesse de distillation, %,

$\bar{v}_d$ : vitesse moyenne de distillation,

$v_{dInf}$  et  $v_{dSup}$ : niveaux inférieurs et supérieurs du facteur vitesse de distillation, %,

$V$ : volatilité, g/hm<sup>2</sup>,

$\bar{V}$ : volatilité moyenne, g/hm<sup>2</sup>,

$w$ : capacité de la cucurbit, litres,

$x_1, x_2, \dots, x_n$ : différents facteurs dont dépend la grandeur d'intérêt  $y$ ,

$x_1$ : variable réduite relative à la masse  $M$  de matière végétale,

$x_2$ : variable réduite relative à la température  $T$  du distillat,

$x_3$ : variable réduite relative à la vitesse  $v_d$  de distillation,

$x_i$ : variable réduite relative au facteur  $i$ ,

$x_{i0}$ : variable réduite relative au facteur  $i$  prise au centre de l'intervalle de variation de ce dernier,

$x_{iInf}$  et  $x_{iSup}$ : niveaux inférieurs et supérieurs, exprimés en coordonnées réduites, du facteur  $i$ ,

$x_0$ : vecteur, déterminant les points de l'espace factoriel avant le pas,

$x_1$ : vecteur, déterminant les points de l'espace factoriel après le pas,

$X$ : matrice carrée ( $2^k, 2^k$ ) composée de variables réduites  $x_i$ ,

$X'$ : transposée de la matrice  $X$ ,

$y$ : grandeur d'intérêt,

$y$ : grandeur d'intérêt relative au rendement en huile primaire d'*E. globulus* Lab.,

$y_i$ : valeurs expérimentales de la grandeur d'intérêt relative au rendement en huile primaire d'*E. globulus* Lab.,

$\hat{y}$ : valeur de  $y$ , déterminée à partir de l'expression du modèle mathématique,

$\bar{y}$ : moyenne arithmétique des essais répétitifs déterminant les rendements en huile primaire d'*E. globulus* Lab.,

$Y$ : vecteur, représenté par la matrice-colonne ( $2^k, 1$ ),

$z_i$ : variable réelle du facteur  $i$ ,

$z_{i0}$ : point central de l'intervalle de variation d'un facteur  $i$  ayant pour variable réelle  $z_i$ ,

$z_{ik}$ : point de l'espace des variables réelles du facteur  $i$ , correspondant à la  $k^{\text{ième}}$  itération ,

$z_{iInf}$  et  $z_{iSup}$ : niveaux inférieurs et supérieurs, exprimés en coordonnées réelles, du facteur  $i$ .

### Lettres grecques

$\alpha$ : seuil de confiance,

$\delta$ : grandeur du pas,

$\Delta$ : intervalle de variation des rendements en huile, exprimé par  $\Delta = \frac{R_{Sup} - R_{Inf}}{2}$ ,

$\theta_i$ : pas de déplacement du facteur  $i$  vers le maximum,

$\theta_1$ : pas de déplacement du facteur masse  $M$  de matière végétale,

$\theta_2$ : pas de déplacement du facteur température  $T$  du distillat,

$\theta_3$ : pas de déplacement du facteur vitesse  $v_d$  de distillation,

$\varphi_{res}$ : degré de liberté défini par:  $\varphi_{res} = n - q$ ,

$\varphi_y$ : degré de liberté défini par:  $\varphi_y = m - 1$ ,

$\lambda_i$ : intervalle de variation du facteur  $i$ ,

$\eta_D^{20}$ : indice de réfraction.



# Liste des abréviations utilisées dans le texte

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

°C: degré CELSIUS,

CG/SM: couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse,

CPG: chromatographie en phase gazeuse,

D.: DEHNHARDT,

E.: *Eucalyptus*,

f: fonction,

FFAP: Free Fatty Acid Phase,

FID: Détecteur à ionisation de flamme,

g: gramme,

*grad*: vecteur gradient,

h: heure,

Inf: inférieur,

IC: intervalle de confiance,

L.: LINNE,

Lab.: LABILLADIÈRE,

m: mètre,

mg: milligramme,

ml: millilitre,

mm: millimètre,

mn: minute,

psi: unité de pression qui vaut  $\frac{1}{14.696}$  atmosphère,

R.: *Rosmarinus*,

Sup: supérieur,

μl: microlitre,

μm: micromètre.

*"La science est construite avec des faits comme une maison avec des pierres. Mais une collection de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison".*

**Henri POINCARÉ**  
(Nancy 1854 - Paris 1912).

# Sommaire

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Introduction* \_\_\_\_\_ 1

## *Chapitre I*

La matière végétale \_\_\_\_\_ 3

## *Chapitre II*

Les huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus* Lab., d'*Eucalyptus camaldulensis* D. et de *Rosmarinus officinalis* L. \_\_\_\_\_ 12

## *Chapitre III*

Entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus* Lab., d'*Eucalyptus camaldulensis* D. et de *Rosmarinus officinalis* L. \_\_\_\_\_ 32

## *Chapitre IV*

Optimisation de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus* Lab. \_\_\_\_\_ 46

*Conclusion* \_\_\_\_\_ 64

*Bibliographie* \_\_\_\_\_ 65

*Annexes* \_\_\_\_\_ 72

# *Introduction*

Les huiles essentielles, objet de transactions commerciales souvent importantes en valeur monétaire, représentent la matière première principale de l'industrie des parfums et de la thérapeutique moderne.

Néanmoins, la mise en œuvre de leur extraction est confrontée, entre autres, au problème de leur faible teneur dans la matière végétale. Par conséquent, des solutions technologiques, permettant la récupération aussi complète que possible d'une huile de bonne qualité, sont à rechercher même lorsqu'il s'agit du plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux, en l'occurrence, l'entraînement à la vapeur d'eau.

Cette technique extractive a gardé, au cours des siècles, son principe de base, mais la technologie et la recherche de l'optimisation de ses paramètres sont toujours d'actualité.

C'est dans ce sens, que nous avons entrepris l'étude de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus* Lab., d'*Eucalyptus camaldulensis* D. et de *Rosmarinus officinalis* L..

Les huiles essentielles de ces trois espèces, commercialisées à l'échelle internationale, sont largement étudiées. Toutefois, les travaux concernant les huiles des espèces appartenant à la flore algérienne sont rares et incomplets. D'autre part, ces huiles ont un point commun, à savoir, la présence en proportions différentes de 1,8 - cinéole, un produit à haute valeur.

Aussi, notre travail est orienté vers la recherche des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau conduisant à des rendements élevés en huile essentielle d'*Eucalyptus* riche en 1,8 - cinéole.

Parmi les paramètres intervenant dans ce procédé, nous avons porté une attention particulière à l'incidence de la température du distillat sur le rendement et la composition de l'huile. A cet effet, nous avons, au préalable, déterminé expérimentalement l'évolution, en fonction de la température, de l'hydrosolubilité et de la volatilité des huiles et de quelques-uns de leurs constituants.

Les essais d'extraction à l'échelle semi-pilote des huiles des trois espèces, effectués à différentes température du distillat, ont confirmé l'importance de ce paramètre.

L'étude analytique des huiles ainsi récupérées, menée par CPG, a permis de constater et de suivre l'évolution de la teneur de leurs principaux constituants.

Par ailleurs, une étude d'optimisation de trois paramètres, en l'occurrence, la masse de matière végétale, la température du distillat et la vitesse de distillation, a été réalisée pour l'espèce *E. globulus* Lab..

A cet effet, un plan d'expériences a été élaboré et mis en œuvre pour aboutir à un modèle mathématique décrivant l'évolution du rendement en huile, en fonction des paramètres étudiés.

Enfin, nous avons affiné l'approche des conditions optimales en faisant appel à la méthode de la plus grande pente.

# *Chapitre I*

## *La matière végétale*

<b>I.1. Classification botanique</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Description botanique</b>	<b>4</b>
<b>I.3. Lieux de végétation</b>	<b>8</b>
<b>I.4. Utilisation traditionnelle</b>	<b>9</b>
<b>I.5. Matière végétale utilisée</b>	<b>11</b>

## I.1. Classification botanique

La classification botanique [1 - 3 ] place *Eucalyptus globulus* Lab. et *Eucalyptus camaldulensis* D. dans:

Règne: VEGETAL.

Sous-règne: METAPHYTES (Organismes pluricellulaires).

Embranchement: Cormophytes (Phanérogames ou Spermaphytes).

Sous-embranchement: ANGIOSPERMES.

Classe: Dicotylédones.

Sous-classe: Archichlamydées.

Série: DIALYPETALES.

Subdivision: Caliciflores.

Ordre: Myrtales.

Famille: Myrtacées.

Tribu: Pomacées.

Sous-tribu: Pomacées vraies.

Genre: *Eucalyptus*.

Espèces: *Eucalyptus globulus* LABILLADIÈRE.

*Eucalyptus camaldulensis* DEHNHARDT.

Le nom latin, *Eucalyptus*, a été donné en raison de la forme spéciale des fleurs. Elles sont en effet fermées donc "bien couvertes", soit en grec: *Eu* = bien et *Kalyptos* = recouvrir, par référence à l'opercule qui recouvre les étamines jusqu'à qu'elles soient totalement développées [4].

On les appelle également gommiers car ils laissent exsuder, quand on incise leurs branches, un liquide gommeux très riche en matières tanniques [5].

Dans son bulletin d'octobre 1904, SCHIMMEL a dressé une table complète de toutes les variétés d'*Eucalyptus* avec leurs noms botaniques [6]. Le genre compte 200 espèces et plusieurs centaines de variétés [7] dont la plus importante est *Eucalyptus globulus* Lab. [8].

Par ailleurs, *Eucalyptus globulus* Lab. et *Eucalyptus camaldulensis* D. sont les espèces qui ont été les plus employées dans le monde pour les reboisements en *Eucalyptus* [9].

La classification botanique [1 - 3 ] place *Rosmarinus officinalis* L. dans:

Règne: VEGETAL.

Sous-règne: METAPHYTES (Organismes pluricellulaires).

Embranchement: Cormophytes (Phanérogames ou Spermaphytes).

Sous-embranchement: ANGIOSPERMES.



Classe: **Dicotylédones.**

Sous-classe: Métachlamydées.

Série: GAMOPETALES.

Subdivision: Tétracycliques, bicarpellées à ovaire supère.

Ordre: Tubiflorales.

Sous-ordre: **Verbénales.**

Famille: Labiées.

Tribu: Monardées.

Genre: *Rosmarinus*.

Espèce: *Rosmarinus officinalis* LINNE.

Le mot *Rosmarinus* provient du latin *Ros*, apparenté à *Rhus* = buisson et *Marinus* = marin [10]; dans d'autres littératures, *Rosmarinus* tenait son nom de *Ros Maris* qui signifie: écume de mer, à la fois en anglais, en allemand et en français. Dans l'imagination populaire, le nom était associé à celui de la Vierge Marie, aussi fut-il propice aux légendes et aux traditions [11]. Les noms Romarin, Common Rosmary, Oldman, Echter Rosmarin, Encensier, Rosmarine, Herbe aux couronnes, Rosismarinus, Anthos, Libanotis, Rosmarin, Iklil, Hassalban, Ayazir et Touzala lui sont aussi attribués [2, 11 - 15].

Du point de vue botanique, la famille des Labiées compte près de 3000 espèces [16]. Le genre *Rosmarinus* en compte trois grande espèces, qui sont: *Rosmarinus officinalis* L., *Rosmarinus eriocalyx* L. et *Rosmarinus tomentosus* L. [17, 18].

Lors de la révision que TURILL [19] avait effectué sur ce genre, il avait remarqué que *Rosmarinus officinalis* L. possède la plus grande variabilité. Aussi, notre travail a porté sur cette espèce car c'est la plus commune du Romarin.

## I.2. Description botanique

a) *Eucalyptus globulus* Lab. ou *arbre à fièvre* [20], connu en Australie méridionale et de la Tasmanie [21], d'où il est exclusivement originaire sous le nom de gommier bleu de Tasmanie. Il a été découvert par LABILLADIERE en 1792 et introduit en Europe par RAMEL en 1856 [22].

C'est un bel arbre ornemental qui, dans la région méditerranéenne, atteint facilement 30 à 40 mètres de hauteur et, dans son pays d'origine, s'élève à 60-80 mètres et même plus [1]. A l'âge de 4 ans, le tronc atteint une hauteur d'environ 8 mètres et un diamètre de 20 centimètres environ. A partir de 7 ans, l'arbre s'élève à une hauteur de 15 mètres et peut être considéré comme adulte [23].

Ecorce caduque se desquamant chaque année en longs rubans qui donnent à l'arbre une silhouette bien caractéristique. L'écorce fraîche qui apparaît sous ces plaques rubanées est lisse, argentée, légèrement bleutée.

Ses feuilles sont persistantes et dimorphes: les feuilles juvéniles sont opposées, circeuses, cordées, ovales à base embarrassante, bleutées à faces horizontales et mesurant 7 à 15 cm de long sur 4 à 7 cm de large; dans le type adulte, elles sont toutes isolées, alternes, pétiolées, lancéolées, à limbe coriace, mesurant 15 à 30 cm de long sur 2 à 5 cm de large, terminées en pointe, vert sombre luisant, à odeur balsamique camphrée et pendantes dans un plan vertical [10, 24].

*E. globulus* Lab. est l'une des rares espèces dont les boutons floraux se présentent dans leur majorité comme solitaires. Ils sont axillaires (rarement par 2 ou 3), soit sessiles, soit montés sur un très court pédoncule. Leur forme générale est hémisphérique, grosse en forme de toupie, angulaire, facilement distinguée des autres espèces du genre [25], dont la coiffe formée par les pétales est à courte pointe; ces boutons sont couverts d'un opercule en forme de chapeau ombellé verruqueux. L'ensemble est souvent glauque.

Le fruit est une capsule à 4 côtés. Il est très courtement pédicellé et s'ouvre en 4 valves planes; il disperse ses graines par 3 à 5 ouvertures [9, 10].

La figure I.1 suivante schématise une feuille d'*E. globulus* Lab. avec bouton et fruit.

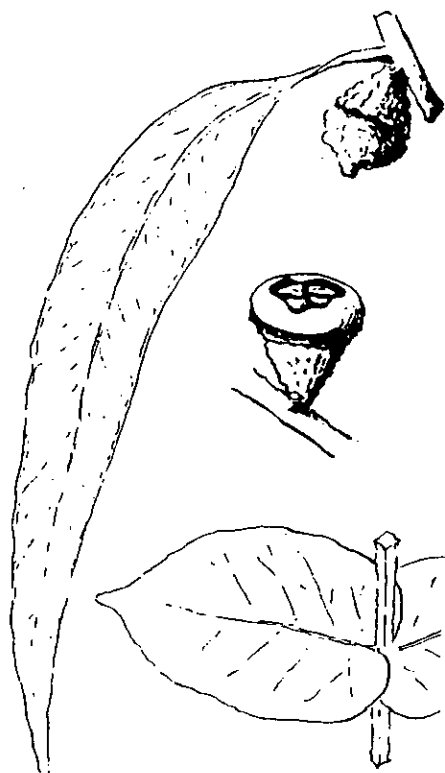


Figure I.1 - Feuille d'*E. globulus* Lab.

b) *Eucalyptus camaldulensis* D. est l'un des *Eucalyptus* les plus répandus en Australie, mais il est strictement cantonné dans les fonds de vallées susceptibles d'être plus ou moins régulièrement inondées.

En Méditerranée, il fut le premier à être décrit en 1832 où il avait été planté dans le monastère des "camaldules" de la baie de Naples [26].

C'est un arbre de 20 à 50 mètres de hauteur et pouvant atteindre 2 mètres de diamètre, à fût bien dégagé sur plusieurs mètres de hauteur et forte charpente, pouvant constituer, lorsqu'il est isolé, une cime à enveloppe globuleuse, dont le feuillage et les rameaux pendants sont perméables à la lumière [9].

Dans la partie moyenne du tronc, l'écorce est caduque. Celle à l'état frais, est de couleur claire, et a des reflets argentés qui tranchent avec ce qui reste de l'écorce de l'année précédente, dont la teinte générale s'est ternie en passant par quelques reflets tendant vers le brun rouge [9].

Les toutes premières feuilles de jeunesse, qui apparaissent aussitôt après la germination, sont opposées pour un très petit nombre de paires puis aussitôt après sont alternes comme celles des rejets de souche, pétiolées, lancéolées, glabres, vert terne, légèrement glauque passant souvent au rouge.

Les feuilles adultes sont alternes, vert terne, de la même couleur sur les deux faces, lancéolées, avec un pétiole de 1 à 3 cm environ. Elles mesurent généralement de 12 à 22 cm de long sur 0.8 à 1.5 cm de large [9].

Le fruit formé par le développement du réceptacle est ligneux, finement pédicellé, hémisphérique, ou largement turbiné et surmonté d'un disque nettement proéminent dont il est séparé par une ligne assez fine. L'ensemble peut mesurer de 5 à 6 mm de diamètre sur 7 à 8 mm de hauteur [9].

La figure I.2 suivante schématise une feuille d'*E. camaldulensis* D. avec fruits et boutons.

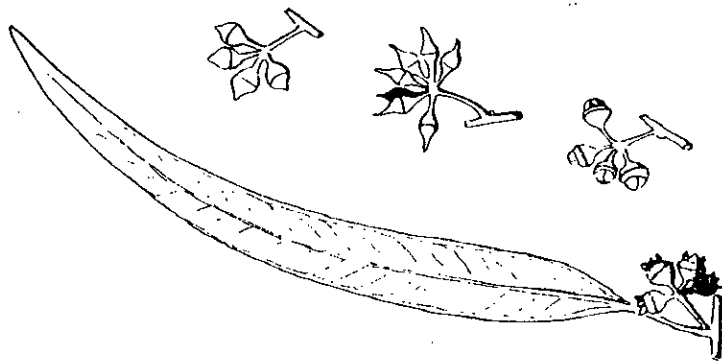


Figure I.2 - Feuille de d'*E. camaldulensis* D.

c) *Rosmarinus officinalis* L. est un arbrisseau qui peut atteindre 2 mètres de hauteur, à port touffu et buissonneux, à rameaux dressés, densément feuillés et d'un vert bronzé [27].

Habituellement considérée comme monotypique; cette plante, ligneuse et ramifiée, comporte quelque 12 formes ou variétés que certains auteurs élèvent au rang d'espèces [10]. Ses feuilles sont persistantes, opposées, très nombreuses, dures, étroites, sessiles, entières, linéaires et mesurant 1.8 à 5 cm de long sur 1.5 à 3 mm de large, gaufrées, à dessus vert sombre brillant et chagriné, dessous blanchâtres duveteux plus ou moins hispides. Ses fleurs, longues de 1 à 3 cm, sont disposées en épis courts et séries partant de l'aisselle des feuilles. Elles ont de très courtes grappes axillaires et terminales; chaque fleur a un calice purpurin, en cloche bilabée à lèvre supérieure ovale entière, lèvre inférieure à 2 lobes lancéolées; corolle bleu pâle ou blanchâtre à lèvre supérieure en casque légèrement bifide, lèvre inférieure à 3 lobes dont le médian est large et concave; 2 étamines plus longues que la corolle; ovaire supère de 2 carpelles ovales et lisses, surmonté d'un long style, courbe et bifide. Le fruit se compose de 4 nucelles brun foncé, sèches et lisses [10].

*R. officinalis* L. a des inflorescences et un calice à pilosité très courte qui contient de la pruline. Les inflorescences sont en épis très courts, à bractées squamifères, rapidement caduques, longues de 1 à 2 mm [3, 12, 28].

La figure I.3 suivante schématise un rameau fleuri de *R. officinalis* L.



Figure I.3 - Rameau fleuri de *R. officinalis* L.

### I.3. Lieux de végétation

a) *Eucalyptus globulus* Lab. est sensible au froid et à la sécheresse, il vit sous un climat très doux, régulièrement tiède et humide avec une pluviométrie relativement faible [29]. C'est un arbre qui pousse sur les sols argilo-sableux au niveau de la mer [21] et doit être planté de préférence dans les sols humides et pauvres à des profondeurs de 35 à 40 cm. Ses propriétés remarquables et excellentes en ont fait propager la culture dans presque tous les continents [20].

*E. globulus* Lab., considéré dans son sens large, est certainement l'espèce qui a été la plus répandue dans le monde.

Dans les pays méditerranéens où elle a été introduite dès le début du XIX<sup>ième</sup> siècle, c'est surtout dans la péninsule Ibérique qu'elle a fait l'objet de plantations massives; ainsi qu'au Portugal où le climat marin lui permet de donner des rendements très élevés et d'atteindre de très grandes dimensions [9].

En Afrique du Nord et notamment au Maroc, il n'en a été réalisé de plantations que sur des surfaces restreintes ou en bordure de route et en Italie, des reboisements ont été faits sur une moindre échelle [9].

b) *Eucalyptus camaldulensis* D. croît dans les territoires du nord de l'Australie et peut résister à des conditions tropicales pour autant qu'il trouve dans le sol les conditions d'humidité suffisantes.

D'après PRESCOTT, l'espèce atteint son meilleur développement sur des terrains d'alluvions auxquels les variations du niveau des eaux souterraines peuvent donner des profils très variables [30].

Dans les pays circumméditerranéens, elle a été introduite dès le début du XIX<sup>ième</sup> siècle, c'est même à cette circonstance qu'elle doit son nom latin puisqu'elle a été décrite pour la première fois par DEHNHARDT.

En Italie, l'espèce a fait l'objet de plantations et de nombreuses expérimentations.

En Espagne, des plantations industrielles ont été réalisées sur une grande échelle depuis de nombreuses années avec de remarquables succès, notamment pour la production de poteaux de mine et de bois de feu.

Au Portugal, *E. camaldulensis* D. est beaucoup moins cultivée que *E. globulus* Lab.; néanmoins, il existe plusieurs plantations bien réussies.

En Afrique du Nord par contre; *E. camaldulensis* D. a trouvé une zone d'emploi plus vaste que *E. globulus* Lab. et c'est surtout au Maroc où l'espèce a fait l'objet de reboisements sur une très vaste échelle. Il y a environ 25 000 hectares [9].

En Algérie, le genre *Eucalyptus* couvre 28 000 hectares disséminés à travers le territoire national et s'étale de l'étage bioclimatique humide à l'étage bioclimatique semi-aride [31]; alors qu'en 1954, il occupait 5855 hectares dont plus de la moitié en Oranie [32]. Cela explique le grand intérêt des pouvoirs publics en matière de reboisement dans le but de protection contre l'érosion dans les travaux de défense et restauration des sols.

c) *Rosmarinus officinalis* L. est un ornement des collines et coteaux ou des montagnes basses (500 à 1000 mètres d'altitude) où la nature du sol est calcaire, argileuse ou argileuse-limoneuse [12, 28, 33]. On le trouve dans les écotypes groupés dans l'ordre de Rosmarinetales [27].

Il affectionne les endroits secs et ensoleillés, où la pluviométrie est parfois faible et très aléatoire. Il supporte néanmoins les climats extrêmes et résiste aussi bien au gel qu'à la sécheresse. Il est donc répandu jusqu'au début du Sahara [12, 33, 34].

*R. officinalis* L. est une plante indigène qui se trouve sur tout le pourtour méditerranéen, où elle colonise la plupart des maquis et des garrigues. Tout en fleurissant toute l'année, elle donne une note particulière au paysage avec ses fleurs mellifères.

L'espèce est répandue en Espagne, en Italie, sur la côte adriatique et en Afrique du Nord; elle manque en Asie occidentale [10, 27].

#### **I.4. Utilisation traditionnelle**

a) Les propriétés remarquables d'*Eucalyptus globulus* Lab. sont appréciées à leur valeur et on se préoccupe d'en tirer partie, non seulement pour la thérapeutique, mais encore pour l'assainissement des pays marécageux [35].

En effet, les propriétés absorbantes dont il jouit, les émanations aromatiques qu'il répand autour de lui, prévoit qu'il peut jouer un rôle salubre dans les pays marécageux [36] et d'exercer une action salubre sur laquelle on avait cru pouvoir compter pour assainir les pays infestés par le paludisme [5].

*E. globulus* Lab. a également servi dans les reboisements; ses forêts donneraient en 15 ou 20 ans ce que l'on obtiendrait en 100 ou 150 ans dans les forêts ordinaires.

L'espèce a été introduite en Algérie en 1854 [10] et implantée dans la plaine marécageuse de la Mitidja pour combattre la malaria, et cela grâce à son pouvoir desséchant et aux émanations balsamiques produites par l'essence de ses feuilles. L'action desséchante de cet *Eucalyptus* doit sans doute provenir de la propriété qu'il possède de produire en très peu de temps une forte frondaison [37].

Le bois d'*E. globulus* Lab., de fibre torse, est rebuté comme poteaux de mine. Il est l'un des plus estimés pour la construction et peut servir comme combustible.

Ses feuilles sont inscrites dans toutes les pharmacopées officielles, pour être employées en infusions ou en inhalations. Les feuilles non juvéniles ont des propriétés anticatarrhales, antiphthiriasiques, antiseptiques, antispasmodiques, astringentes, fébrifuges, hémostatiques, sudorifiques et stimulantes du système nerveux. De ses feuilles, médicalement utilisées à doses convenables sous forme d'infusion, alcoolature, poudre, inhalation, fumigation notamment en cigarettes, on peut aussi extraire une teinture, une huile antiseptique, et un parfum appelé essence de Wintergreen [10].

*E. globulus* Lab. ou *Eucalyptus des pharmaciens* est la seule espèce qui a reçu autant d'attention et d'appréciation de la part des botanistes et des chimistes, en raison des propriétés intéressantes de son huile essentielle riche en 1,8-cinéole ou eucalyptol. Son essence qui est absorbable par la peau et qui s'élimine par voies pulmonaires et urinaires, est largement utilisée en médecine traditionnelle comme désinfectant des voies respiratoires et comme vermifuge. Elle peut s'en servir comme excipient pour administrer d'autres médicaments, et est très employée en médecine vétérinaire et dans les désodorisants, insecticides... [7]. Elle a fait l'objet de 200 préparations pharmaceutiques et de parfumerie [38].

b) *Eucalyptus camaldulensis* D. n'a pas pour autant retenu l'attention des botanistes et des chimistes comme *E. globulus* Lab.; néanmoins, son bois est l'un des plus appréciés des bois australiens. Il peut servir à la fabrication de meubles car il est assez dense et possède une dureté assez grande. Il peut être utilisé pour la fabrication de charpente lourde et comme blocs de pavage et bois de mine, ainsi que dans la construction des navires [9, 26].

c) *Rosmarinus officinalis* L. a été utilisée depuis longtemps à des fins très diverses.

Chez les Grecs et les Romains, les rameaux fleuris du Romarin servaient concurremment avec le laurier, comme emblème décoratif dans la pratique des cultes et dans la célébration des triomphes. Plus tard, les Arabes s'en servaient et il fait partie de 73 plantes utiles, dont la culture était prescrite dans les capitulaires de CHARLEMAGNE, en 812, et au 12<sup>ème</sup> siècle [39].

La plante a été utilisée comme encens lors des cérémonies religieuses; elle possède des condiments, des propriétés stimulantes, antispasmodiques, antiseptiques et insecticides. Elle fut utilisée en médecine contre les débilités de tout genre et sert encore en parfumerie [10].

En cuisine, le Romarin est utilisé comme aromate. Sa forte teneur en bornéol lui confère de puissantes propriétés antiseptiques qui font de lui un bactéricide de choix en conserverie. Butiné par les abeilles, il donne au miel sa forte et agréable saveur.

Son huile essentielle, fortement épileptique, rentre dans la composition de nombreux produits pharmaceutiques, vins, baumes aromatiques et cosmétiques. Elle est utilisée comme dénaturant de l'alcool destiné à la parfumerie [15, 28, 34].

Du côté médical, il a été montré que son huile essentielle a un effet tonifiant sur le cœur et provoque la transpiration et la sueur; excite l'appétit et ranime les fonctions de l'estomac. Elle est utilisée contre la dyspepsie, la jaunisse, les scrofules et les affections nerveuses hystériques, les affections de la tête, du cerveau, et de la mémoire. En usage externe, elle peut limiter les gangrènes. En revanche, elle est proscrite dans les maladies inflammatoires et son abus entraîne l'hypertension artérielle [14, 15, 28, 40, 41].

## **I.5. Matière végétale utilisée**

Nos travaux ont été effectués sur un échantillon d' *E. globulus* Lab. récolté en période de fructification, en Février 1996, aux Pins maritimes (Alger). *E. camaldulensis* D. a été récolté en période de formation des boutons floraux en Avril 1995 dans la région de Belfort (Alger). Quant à *R. officinalis* L., des lots ont été cueillis en période de floraison en Mars 1995 aux environs de Pins maritimes (Alger). Les trois espèces ont été identifiées au département botanique de l'Institut National Agronomique d'Alger. Les essais d'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau, des huiles essentielles de nos trois espèces, ont été effectués en utilisant des échantillons représentatifs de chaque lot.



## **Chapitre II**

### **Les huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus* Lab., d'*Eucalyptus camaldulensis* D. et de *Rosmarinus officinalis* L.**

**II.1 Localisation des sites producteurs d'huile essentielle dans les  
trois espèces \_\_\_\_\_ 13**

**II.2. Etude analytique des huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus*  
Lab., d'*Eucalyptus camaldulensis* D. et de *Rosmarinus officinalis*  
L. \_\_\_\_\_ 16**

**II.2.1. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques \_\_\_\_\_ 17**

**II.2.2. Composition chimique moyenne des huiles essentielles d'*E.*  
*globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L. \_\_\_\_\_ 17**

**II.2.2.1. Travaux antérieurs \_\_\_\_\_ 18**

**II.2.2.2. Conditions opératoires d'analyse des huiles essentielles des  
trois espèces par CPG et CG/SM \_\_\_\_\_ 18**

**II.3. Influence de la température sur l'hydrosolubilité et la  
volatilité des huiles essentielles et de quelques-uns de leurs  
constituants \_\_\_\_\_ 21**

**II.3.1. Hydrosolubilité des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., de  
*R. officinalis* L. et de leurs principaux constituants \_\_\_\_\_ 22**

**II.3.2. Volatilité des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., de  
*R. officinalis* L. et de leurs principaux constituants \_\_\_\_\_ 28**

Les huiles essentielles, ou encore essences naturelles, sont des substances odorantes, huileuses, inflammables et volatiles. Elles sont liquides ou semi-fluides à température ambiante et présentent de fortes odeurs et saveurs qui varient d'une huile à l'autre selon leurs états. Une huile fraîchement extraite a une odeur moins forte que celle qui a subi une oxydation.

Selon l'International Standard Organization (I. S. O.) ou l'Association Française de Normalisation (A. F. NOR.), ou encore l'American Essential Oils Committee (A. E. O. C.), le terme huile essentielle désigne des produits généralement odorants et obtenus, par entraînement à la vapeur d'eau, de végétaux ou des parties de végétaux. Le terme "huile" souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances, tandis que le terme "essentielle" reflète la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalations.

C'est une définition couramment admise aussi bien par les milieux professionnels, par les auteurs, que par les pharmacopées [42]. Aujourd'hui, si les pharmacopées attribuent le terme huile essentielle vraie aux produits obtenus par hydrodistillation des végétaux, ce terme est élargi aux produits obtenus par entraînement à la vapeur d'eau et par distillation mixte.

Les propriétés aromatiques, thérapeutiques et toxicologiques d'une huile essentielle sont étroitement liées à sa composition chimique. La recherche de la conformité de cette composition chimique, très fluctuante, à celle d'une huile essentielle de référence est la base du contrôle de la qualité, laquelle dépend un grand nombre de paramètres, qu'ils soient d'ordre naturel: origine intrinsèque (génétique, localisation, maturité), origine extrinsèque (sol, climat,...) ou d'ordre technologique, c'est-à-dire liés au mode d'exploitation du matériel végétal.

Toutefois, ces huiles ne sont pas des combinaisons chimiques bien définies, mais au contraire, des mélanges souvent très complexes de produits organiques appartenant aux classes les plus diverses. On y trouve des composés appartenant le plus souvent à la classe des terpènes et leurs dérivés oxygénés: aldéhydes, cétones, alcools, éthers, esters, acides. Les séries aliphatiques et aromatiques ainsi que des coumarines volatiles sont également représentées [43].

Selon les constituants prédominants, on peut diviser les huiles essentielles en trois catégories [44]:

- les huiles essentielles hydrocarbonées, riches en terpènes (pin, citron, ...);
- les huiles essentielles oxygénées, riches en alcools, esters, etc. (rose, menthe, ...);
- les huiles essentielles sulfurées (conifères, liiacées, ...).

Les huiles essentielles, utilisées dans la préparation des essences et des parfums, peuvent être retirées des fleurs, des bourgeons floraux, des feuilles, des tiges, des racines, des écorces, des fruits et des graines. Dans ces conditions, on comprendra bien qu'il ne puisse pas y avoir un seul procédé d'obtention des huiles essentielles, bien au contraire, les moyens les plus divers ont été mis en œuvre pour retirer, des végétaux, les essences aromatiques avec le rendement le plus élevé, tout en conservant aussi intacts que possible les parfums les plus délicats.

Jusqu'en 1840 environ, leur fabrication était du domaine de la pharmacie, avant d'être celui de la chimie industrielle. Depuis, cette industrie a pris un essor considérable. Si le parfumeur recherche dans les huiles l'effet olfactif, le pharmacien met à profit leur action thérapeutique et les diverses pharmacopées font largement mention de leurs emplois.

A l'heure actuelle, les huiles essentielles représentent la base de l'industrie alimentaire, pharmaceutique et des parfums. Elles constituent une ressource non négligeable pour bon nombre de pays puisque le marché, qui leurs est lié, est d'une extrême importance. Il est évalué de l'ordre de 300 millions de dollars US par an, depuis 1983 [45].

Les travaux qui concernent les huiles appartenant à la flore algérienne sont rares. D'autre part, les huiles essentielles de nos trois espèces végétales sont commercialisées à l'échelle internationale et possèdent en commun, à différentes proportions, le 1,8-cinéole qui est un produit de haute valeur.

C'est en ce sens que nous avons entrepris l'étude de l'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau, des huiles essentielles de ces trois espèces.

Dans un premier lieu, nous présenterons certaines caractéristiques relatives à ces huiles essentielles, à savoir:

- la localisation des sites producteurs des huiles essentielles;
- les propriétés organoleptiques et certaines propriétés physico-chimiques;
- la composition chimique.

## **II.1. Localisation des sites producteurs d'huile essentielle dans les trois espèces**

La localisation des sites producteurs d'huile essentielle dans les végétaux est nécessaire afin d'appréhender les mécanismes mis en jeu lors de son extraction. Les huiles essentielles sont élaborées exclusivement par les organes sécréteurs

des plantes [42] et sont localisées soit dans les glandes sécrétrices elles mêmes, soit elles s'accablent dans des poches ou dans des canaux intercellulaires.

Des travaux, basés sur des études microscopiques [46], ont prouvé que les parois cellulaires sont imperméables et emprisonnent les huiles essentielles aux températures ordinaires. Seule une faible quantité de composés volatils arrive à s'échapper communiquant ainsi l'odeur de la plante.

Les structures sécrétrices des huiles essentielles de nos trois espèces étant connues, nous rappellerons brièvement leurs particularités.

a) *Eucalyptus globulus* Lab. et *Eucalyptus camaldulensis* D.

Les structures sécrétrices d'*E. globulus* Lab. comme celles d'*E. camaldulensis* D. sont endogènes, situées essentiellement à l'intérieur de la feuille. La cellule sécrétrice initiale subit des transformations donnant lieu à un cloisonnement, autour duquel se forme un massif de cellules. Celles-ci, en s'écartant, laissent entre elles un méat de poche sécrétrice où elles déversent l'huile essentielle. La coupe transversale de la feuille d'*E. globulus* Lab., présentée à la figure II.1, montre que ces poches sécrétrices sont insérées entre le parenchyme palissadique et le mésophylle de la feuille [1].

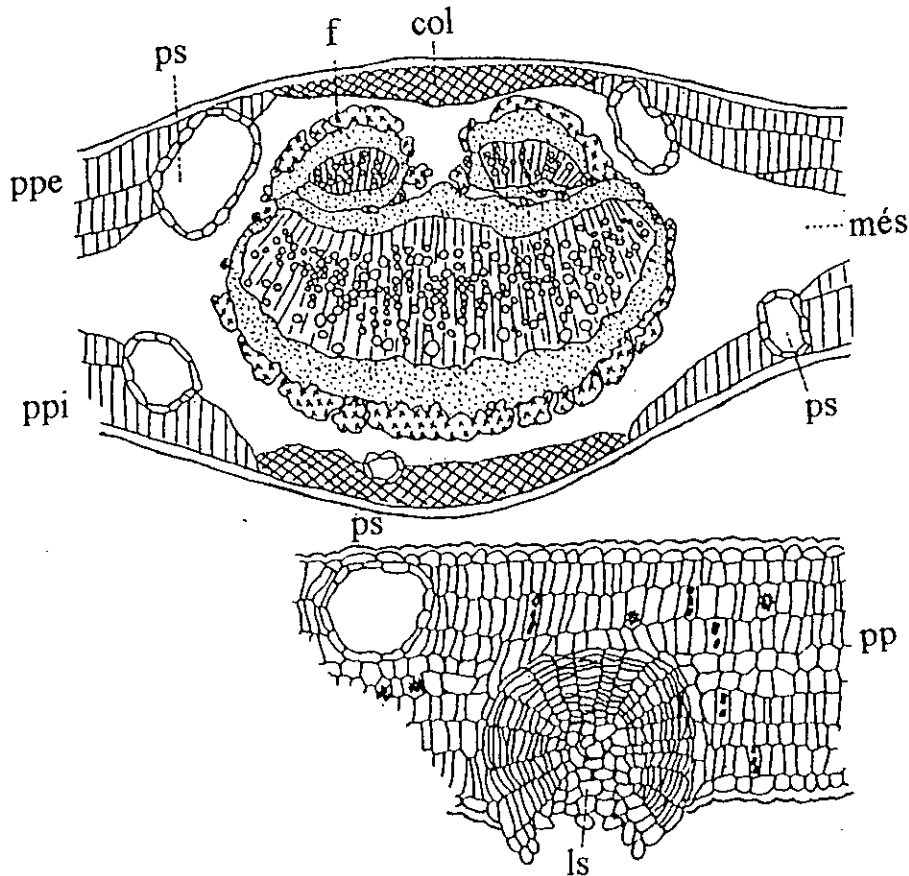


Figure II.1 - Coupe transversale du limbe d'une feuille de rameau âgé d'*E. globulus* Lab.[1].

## Légende de la figure II.1

col: collenchyme,  
 més: mésophylle,  
 ps: poche sécrétrice,  
 ls: lenticelle subéreuse,  
 f: îlots fibreux périlibériens,  
 ppe: parenchyme palissadique de la face supéro-externe à 3 assises,  
 ppi: parenchyme palissadique de la face inféro-interne avec mésophylle entre ces deux couches.

b) *Rosmarinus officinalis* L.

Du point de vue histologique, l'huile essentielle de *R. officinalis* L. est produite par des poils sécréteurs bi- et pluricellulaires [47]. Ils sont constitués d'un pied monocellulaire, surmonté de 8 à 16 cellules sécrétrices, longilignes et écartées l'une de l'autre dans leurs extrémités supérieures, formant ainsi une sorte de creuset. L'ensemble est recouvert d'une cuticule épaisse. L'huile essentielle, sécrétée par ces cellules, s'accumule dans le creuset et fait gonfler la cuticule. Les poils sécréteurs sont situés à la surface des feuilles et des fleurs et peu sur les tiges [48].

Les photographies des figures II.2 et II.3 suivantes, réalisées à l'aide d'un microscope photonique modèle Leitz Wetzlar [49], confirment bien la structure sécrétrice exogène de l'huile essentielle du Romarin.



Figure II.2 - Poils sécréteurs bicellulaires de *R. officinalis* L. (Gr: 100X) [49].



Figure II.3 - Poils sécréteurs pluricellulaires de *R. officinalis* L. (Gr: 100X) [49].

## II.2. Etude analytique des huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus* Lab., d'*Eucalyptus camaldulensis* D. et de *Rosmarinus officinalis* L.

L'analyse qualitative et quantitative des huiles essentielles fait appel à plusieurs techniques en raison de la complexité de leur composition. En effet, en plus de leur diversité chimique, les composants sont présents en proportions très variables; on y trouve ceux qui sont majoritaires et d'autres qui sont présents à l'état de traces. Si, au début, les investigations ont eu pour but l'identification des constituants majoritaires, actuellement, les études s'orientent de plus en plus vers la recherche des constituants mineurs mais intéressants sur le plan olfactif ou présentant une activité pharmacologique particulière [50, 51].

Cependant, les analyses chimiques ne suffisent pas à elles seules à caractériser totalement la qualité d'une huile essentielle. Il est nécessaire d'évaluer aussi leurs propriétés physico-chimiques afin de vérifier qu'elles répondent aux normes internationales (A. F. NOR., I. S. O., etc.). Selon PEYRON [52]: "Les buts recherchés dans les analyses des huiles essentielles étant multiples, les méthodes et les moyens mis en oeuvre en dépendent. Dans un cas, on cherchera la composition chimique, partielle ou totale, la plus complète d'une huile essentielle; dans un autre, on contrôlera la qualité et la pureté".

Aussi, nous présenterons les résultats de l'évaluation expérimentale de certaines propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de nos trois espèces végétales, ainsi que leurs compositions chimiques, déterminées par CPG et CG/SM.

### II.2.1. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques

Les valeurs moyennes de la densité et de l'indice de réfraction des huiles essentielles des trois espèces végétales, déterminées par les méthodes normalisées [53], sont regroupées dans le tableau II.1 suivant.

**Tableau II.1- Propriétés physico-chimiques et organoleptiques des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L.**

Espèces	Densité, $d_{20}^{20}$	Indice de réfraction, $\eta_D^{20}$	Couleur
<i>E. globulus</i> Lab.	0.925	1.4675	Jaune clair
<i>E. camaldulensis</i> D.	0.918	1.4663	Jaune clair
<i>R. officinalis</i> L.	0.883	1.4748	Jaune foncé

Il est à noter que les densités et les indices de réfraction de nos échantillons sont proches des valeurs de référence données par les normes A. F. NOR. [53] pour *E. globulus* Lab. et *R. officinalis* L. et de celles données par GUENTHER [23] pour *E. camaldulensis* D.

Du point de vue organoleptique, nous avons constaté que les échantillons des huiles essentielles restituent l'odeur caractéristique de l'espèce, dont ils sont issus.

### II.2.2. Composition chimique moyenne des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L.

L'étude chimique des composants des huiles essentielles remonte au 19<sup>ème</sup> siècle et a permis de découvrir un certain nombre d'hydrocarbures isomères, de formule  $C_{10}H_{16}$ , et qui furent appelés terpènes (se référant à l'essence de térébenthine). On découvrit aussi des terpènes oxygénés surtout des alcools et des cétones, ainsi que d'autres constituants volatils des plantes qui contiennent des squelettes en  $C_{15}$ ,  $C_{20}$  ou en  $C_{30}$ . La nomenclature a pour base une "unité terpénique" en  $C_{10}$ .

$C_{10}$  : Monoterpènes,  $C_{15}$  : Sesquiterpènes,  $C_{20}$  : Diterpènes,  $C_{30}$  : Triterpènes [54].

Il y a un siècle, on pensait que la formule développée  $C_{10}H_{16}$  pouvait être retrouvée en accordant deux molécules d'isoprène  $C_5H_8$  à la suite l'une de l'autre. Cependant, on n'a jamais pu détecter d'isoprène dans un organisme vivant. Le véritable précurseur universel de tous les terpènes est l'acide mévalonique, connu que depuis 1956 [54].

La composition chimique des huiles essentielles varie au sein d'un même genre, mais aussi d'une espèce à une autre. Les conditions climatologiques et géologiques: pluviométrie, hygrométrie, température, altitude, ensoleillement et nature du sol, affectent souvent la biosynthèse des produits volatils. Par conséquent, différentes races chimiques ou chémotypes ont été définis sur la base de la composition chimique de l'huile essentielle [12].

### II.2.2.1. Travaux antérieurs

La composition chimique des huiles essentielles de nos trois espèces végétales a fait l'objet de plusieurs études. Nous exposerons brièvement les principaux résultats obtenus.

#### a) *E. globulus* Lab.

Depuis la première analyse sur l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab. effectuée par CLÖEZ [55] en 1870, plusieurs travaux [56-62] ont été menés et ont permis d'élucider la nature de la quasi-totalité des composants de l'huile essentielle de cette espèce. Tous ces travaux mentionnent le 1,8-cinéole, un éther oxyde dont l'odeur rappelle celle du camphre et de la menthe, comme étant le composé majoritaire de l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab..

#### b) *E. camaldulensis* D.

A notre connaissance, peu d'études ont été menées sur l'huile essentielle de cette espèce. Néanmoins, dans un récent travail, MEKLATI et coll. [62], utilisant comme méthode d'analyse la CG/SM et la CPG couplée à l'infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IR-TF), ont pu identifier 60 composés dans l'huile essentielle d'*E. camaldulensis* D. d'Algérie, dont 10 furent cités pour la première fois dans la littérature. Parmi les composés majoritaires de cette huile, on trouve le trans-pinocamphone, le p-cymène et le 1,8-cinéole.

#### c) *R. officinalis* L.

Cette espèce a reçu beaucoup d'attention puisque son huile essentielle fut déjà connue par les Arabes du moyen âge, qui l'utilisaient en médecine traditionnelle [63]. Les travaux concernant l'huile essentielle de *R. officinalis* L. sont nombreux [64-80] et font état d'une grande variabilité de sa composition chimique.

Parmi les composés prédominants dans l'huile essentielle de *R. officinalis* L., le plus souvent sont cités: l' $\alpha$ -pinène, le phellandrène, le camphre, le 1,8-cinéole et le bornéol.

### II.2.2.2. Conditions opératoires d'analyse des huiles essentielles des trois espèces par CPG et CG/SM

Les analyses qualitatives et quantitatives, des huiles essentielles d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L. ont été effectuées, par CPG, à l'aide d'un chromatographe Hewlett Packard HP 5710, muni d'un détecteur FID et relié à un intégrateur-enregistreur HP 339A. Une colonne capillaire, de type FFAP, a été utilisée.



Les coefficients de réponse du détecteur FID ont été supposés égaux pour tous les composés.

Quant à *E. globulus* Lab., les analyses, par CPG, ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe de type Pye Unicam, série 304 Philips. Il est muni d'un détecteur FID et relié à un intégrateur-enregistreur PU 4840 Computing Integrator Philips. Une colonne capillaire, de type PEG 20 M, a été utilisée.

L'analyse qualitative de l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab., a été complétée par CG/SM en utilisant un instrument Hewlett Packard, composé d'un chromatographe HP 5890, série II et d'un détecteur de masse HP 5971A.

L'identification des divers constituants a été menée en comparant successivement leurs grandeurs de rétention et leurs spectres de masse à ceux d'étalons authentiques et ceux cités dans la littérature [81-83].

Les conditions opératoires générales d'analyse par CPG et par CG/SM sont regroupées dans le tableau II.2 suivant.

**Tableau II.2 - Conditions opératoires générales d'analyse des huiles essentielles des trois espèces.**

Conditions opératoires d'analyse	CPG	CG/SM*
<b>Colonne</b>		
• Phase stationnaire	FFAP, PEG 20 M*	Ultra 2 (5% méthyl-phényl silicone)
• Nature	Silice fondue	Silice fondue
• Longueur, m	25	25
• Diamètre intérieur, mm	0.20	0.32
• Epaisseur du film, $\mu\text{m}$	0.25	0.52
<b>Température, °C</b>		
• Injecteur	200	200
• Détecteur FID	300	-
• Colonne	60 (4 mn), 60-250 à 4°C/mn	60 (8 mn), 60-220 à 2°C/mn
<b>Gaz vecteur</b>	Hydrogène	Helium
• Pression d'entrée, psi	3.5	25
• Débit, ml/mn	0.6	2
<b>Volume injecté, <math>\mu\text{l}</math></b>	0.2	Fuite 1/100

\* relatif à *E. globulus* Lab.

Les résultats obtenus pour l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab. figurent dans le tableau II.3 suivant. Pour ceux des deux autres espèces, ils sont donnés en pages 43 et 44.

**Tableau II.3 - Identification, par CG/SM, des constituants de l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab.**

N°	Nom	Temps de rétention, mn	Teneur, %
1	$\alpha$ -pinène	6.35	19.7
2	camphène	8.30	tr
3	$\beta$ -pinène	9.27	tr
4	phellandrène	10.00	tr
5	1,8-cinéole	12.53	63.6
6	$\gamma$ -terpinène	13.78	tr
7	$\alpha$ -terpinolène	15.69	tr
8	linalol	16.69	tr
9	$\alpha$ -alcool fenchylique	17.19	tr
10	$\alpha$ -campholène aldéhyde	18.31	tr
11	camphre	19.18	tr
12	bornéol	20.86	tr
13	$\alpha$ -terpinéol	21.29	tr
14	terpinen-4-ol	22.00	tr
15	myrténol	23.12	tr
16	acétate de sabinyl	23.82	tr
17	carvéol	25.06	tr
18	trans-verbénol	25.71	tr
19	époxyde de phellandrène	26.34	tr
20	pulégone	26.75	tr
21	delta (7) menthénone	27.01	tr
22	pipéritone	27.48	tr
23	trans-géranol	27.87	tr
24	citral	28.83	tr
25	acétate de bornyle	29.76	tr
26	oxyde de caryophyllène	30.09	tr
27	alloocymène	30.81	tr
28	carvacol	31.09	tr
29	thymol	31.47	tr
30	non identifié	31.98	tr
31	oxyde de l' $\alpha$ -pinène	33.76	tr
32	non identifié	34.54	6.9
33	engénol	34.75	tr

N°	Nom	Temps de rétention, mn	Teneur, %
34	acétate de néryle	35.42	tr
35	$\delta$ -cadinène	35.54	tr
36	3,7-guaiadiène	36.02	tr
37	$\beta$ -farnesène	36.80	tr
38	calarène	37.01	tr
39	$\alpha$ -gurjunène	37.90	tr
40	caryophyllène	38.46	tr
41	$\gamma$ -cadinène	39.04	tr
42	$\alpha$ -élemène	39.24	tr
43	aromadendrène	39.93	2.5
44	$\beta$ -selinène	40.08	tr
45	$\alpha$ -humulène	40.67	tr
46	alloaromadendrène	41.17	tr
47	$\gamma$ -gurjunène	41.90	tr
48	érémosphylène	42.71	tr
49	isolongifolène	42.87	tr
50	phényl-éthyl-2-méthyl butyrate	43.43	1.5
51	épiglobulol	47.39	1.3
52	guaïol	47.75	tr
53	spathuléol	48.51	tr
54	globulol	49.10	3.9
55	non identifié	49.41	tr
56	"	49.51	tr
57	"	49.96	tr
58	"	50.77	tr
59	"	51.18	tr
60	véridiflorol	52.92	tr

tr < 1 %

### II.3. Influence de la température sur l'hydrosolubilité et la volatilité des huiles essentielles et de quelques-uns de leurs constituants

Lors de la mise en oeuvre de l'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles; deux propriétés physico-chimiques ont attiré notre attention en raison de leur influence sur la récupération complète de l'huile essentielle des eaux de distillation. Ces deux propriétés sont l'hydrosolubilité et la volatilité.

En effet, lorsqu'on augmente la température du distillat, la densité de l'huile essentielle diminue plus rapidement que celle de l'eau, ce qui entraînera une

meilleure séparation des deux phases. Cependant, la variation de la température du distillat affecte l'hydrosolubilité et la volatilité des huiles essentielles et il faut en tenir compte pour le choix d'une température convenable [84].

Par conséquent, la connaissance de l'évolution de ces propriétés, en fonction de la température, permettra de maîtriser l'un des paramètres de ce procédé, à savoir, la température du distillat.

### **II.3.1. Hydrosolubilité des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., de *R. officinalis* L. et de leurs principaux constituants**

Les huiles essentielles ne sont pas miscibles dans l'eau et ne s'y dissolvent qu'en très faible proportion. Cependant, malgré cette faible hydrosolubilité, elles communiquent à l'eau, après un contact plus ou moins prolongé, leurs odeurs souvent intenses.

Le terme d'hydrosolubilité  $S$ , des huiles essentielles, désigne aussi bien la solubilité colloïdale de l'huile que la solubilité moléculaire de ses constituants. La compétition entre ces deux types de solubilité est à l'origine de trois cas de comportement des huiles essentielles dans l'eau, en fonction de la température, rapportés dans la littérature [85-87].

- l'hydrosolubilité  $S$  demeure constante dans un intervalle assez large de température; c'est le cas, par exemple, de l'huile de *Foeniculum officinale*;
- l'hydrosolubilité  $S$  diminue, puis augmente avec l'élévation de la température (cas des huiles de menthe et de lavande);
- l'hydrosolubilité  $S$  augmente, puis diminue lorsque la température augmente (cas de l'huile essentielle de cannelle).

La détermination expérimentale de l'hydrosolubilité d'une huile essentielle consiste à mesurer sa concentration dans l'eau, à l'issue d'un contact intime suffisamment long entre les deux phases et à une température constante. Elle est exprimée en milligrammes d'huile dans 100 millilitres d'eau (mg/100ml).

Nous avons procédé à la détermination de l'hydrosolubilité des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et de *R. officinalis* L. en adoptant le protocole expérimental proposé par GUEORGUIEV [86].

Dans une ampoule à décanter sont introduits l'huile et l'eau dans le rapport volumique 1/25. Après agitation rigoureuse, l'ampoule est placée dans un bain thermostaté à une température fixe pendant quatre heures. Les deux phases sont ensuite séparées par décantation. L'huile solubilisée dans la phase aqueuse est récupérée par extractions successives à l'éther diéthylique. La masse d'huile solubilisée est rapportée à 100 ml d'eau.

Les mesures de concentration d'huile solubilisée dans l'eau ont été effectuées respectivement à 10, 20, 30, 40 et 50°C. Pour chacune de ces températures, les essais relatifs à l'hydrosolubilité d'*E. globulus* Lab. et *R. officinalis* L. ont été répétés trois fois.

Pour quelques-uns des essais, le temps de contact entre l'eau et l'huile a été prolongé jusqu'à 48 heures. Les valeurs d'hydrosolubilité ainsi déterminées se sont révélées du même ordre de grandeur que celles estimées pour une durée de contact de quatre heures.

La reproductibilité des résultats est exprimée par la déviation standard relative  $S_r$ , en %, définie par la relation (1) suivante.

$$S_r = \frac{S_d}{\bar{S}} \times 100 \quad (1)$$

Dans cette relation;  $S_d$  désignant la déviation standard ou écart-type, s'écrit selon la formule (2) suivante.

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (S_i - \bar{S})^2}{m-1}} \quad (2)$$

où  $\bar{S}$  est la valeur moyenne d'hydrosolubilité déterminée à l'issue de  $m$  essais répétitifs et  $S_i$  la valeur d'hydrosolubilité déterminée expérimentalement lors du  $i^{\text{ème}}$  essai. Toutes les deux sont exprimées en mg/100 ml.

Les valeurs moyennes d'hydrosolubilité  $\bar{S}$  de nos deux huiles et celles de la déviation standard relative  $S_r$  sont regroupées dans le tableau II.4 ci-dessous.

**Tableau II.4- Hydrosolubilité  $\bar{S}$  des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et de *R. officinalis* L. à différentes températures T.**

T (°C)	<i>E. globulus</i> Lab.		<i>R. officinalis</i> L.	
	$\bar{S}$ mg/100 ml	$S_r$ (%)	$\bar{S}$ mg/100 ml	$S_r$ (%)
10	355	0.84	275	2.59
20	209	1.91	240	1.80
30	253	0.39	244	7.50
40	293	6.95	248	0.40
50	332	2.50	251	4.90

Les résultats obtenus, illustrés à la figure II.4, montrent que chacune de nos huiles présente une valeur minimale d'hydrosolubilité correspondant à une température de 20°C.

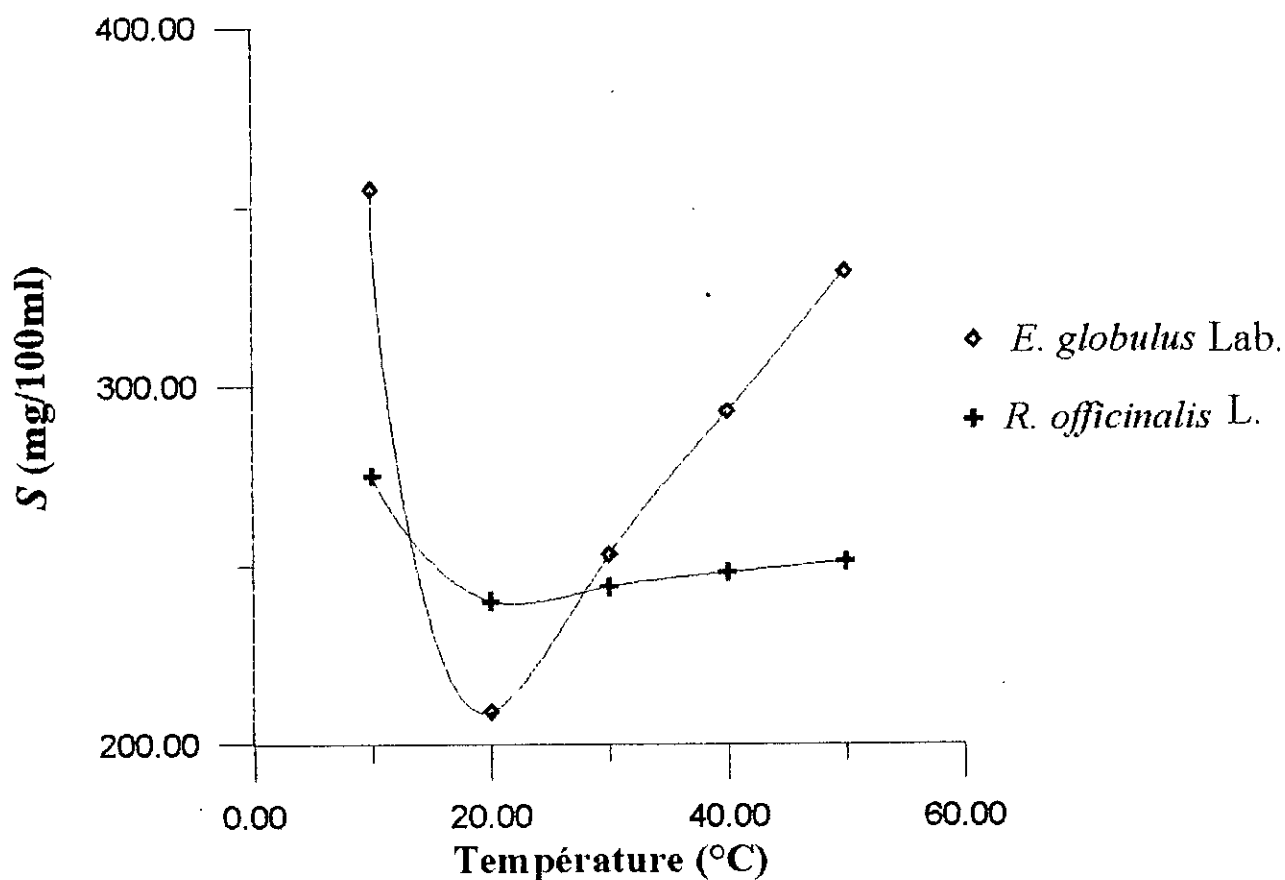


Figure II.4 - Variation de l'hydrosolubilité  $S$  des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et de *R. officinalis* L. en fonction de la température  $T$ .

Par ailleurs, suivant ce même protocole expérimental, nous avons déterminé l'hydrosolubilité de quelques-uns des constituants de nos huiles, appartenant aux différentes classes chimiques :

- 1,8 - cinéole, un éther monoterpénique;
- bornéol, un alcool cyclique;
- linalol, un alcool à chaîne ouverte;
- camphre, une cétone monoterpénique;
- camphène, un hydrocarbure monoterpénique.

L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5 suivant.

Tableau II.5 - Hydrosolubilité  $\bar{S}$  du 1,8 - cinéole, du bornéol, du linalol, du camphre et du camphène à différentes températures T.

T (°C)	1,8 - cinéole		Bornéol		Linalol		Camphre		Camphène	
	$\bar{S}$ mg/100 ml	$S_r$ (%)	$\bar{S}$ mg/100 ml	$S_r$ (%)	$\bar{S}$ mg/100 ml	$S_r$ (%)	$\bar{S}$ mg/100 ml	$S_r$ (%)	$\bar{S}$ mg/100 ml	$S_r$ (%)
10	464	6.08	236	1.13	-	-	222	1.14	56	0.08
20	358	6.50	189	2.69	194	2.11	284	1.94	161	1.00
30	395	4.42	133	2.13	179	1.22	198	2.83	227	1.84
40	442	6.80	219	3.67	269	1.61	150	3.95	263	0.38
50	502	4.08	380	2.19	367	1.08	151	2.49	306	1.04

Les résultats sont représentés graphiquement aux figures II.5, II.6 et II.7 suivantes.

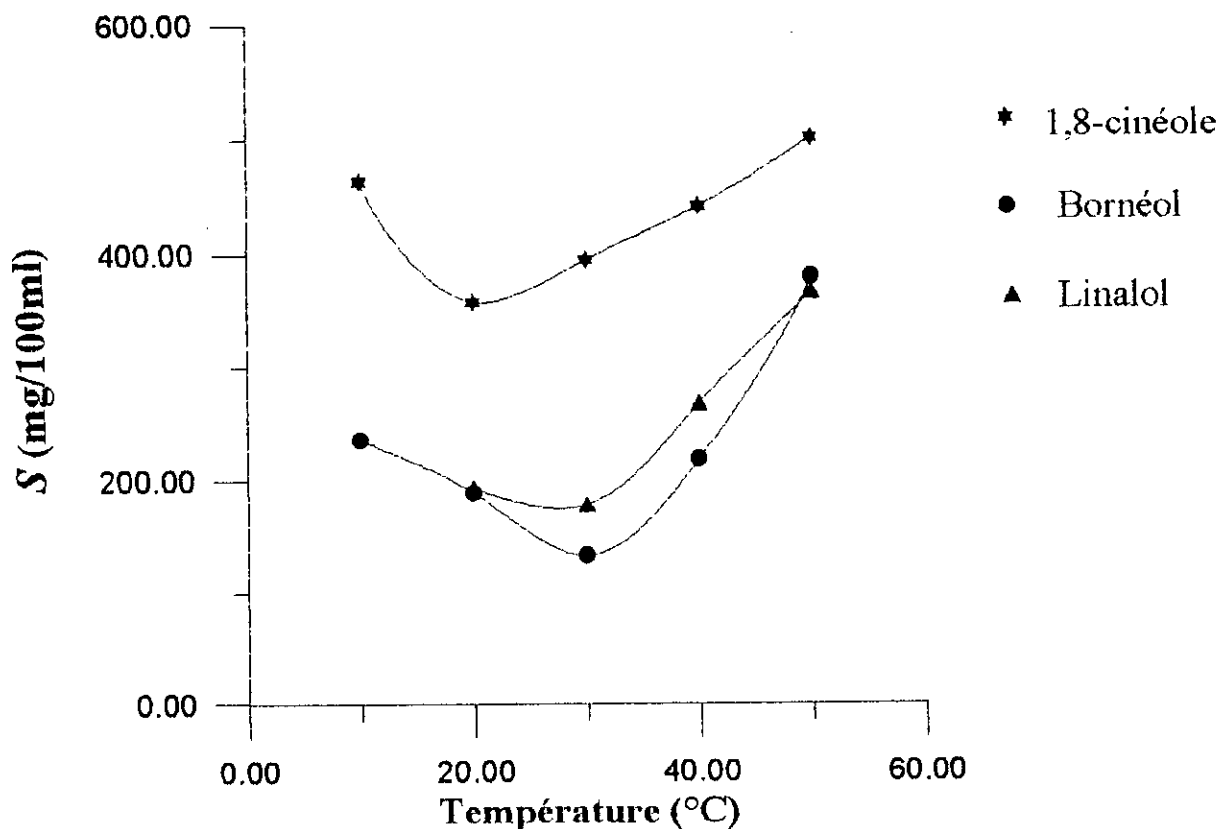


Figure II.5 - Variation de l'hydrosolubilité  $S$  du 1,8-cinéole, du bornéol et du linalol en fonction de la température T.

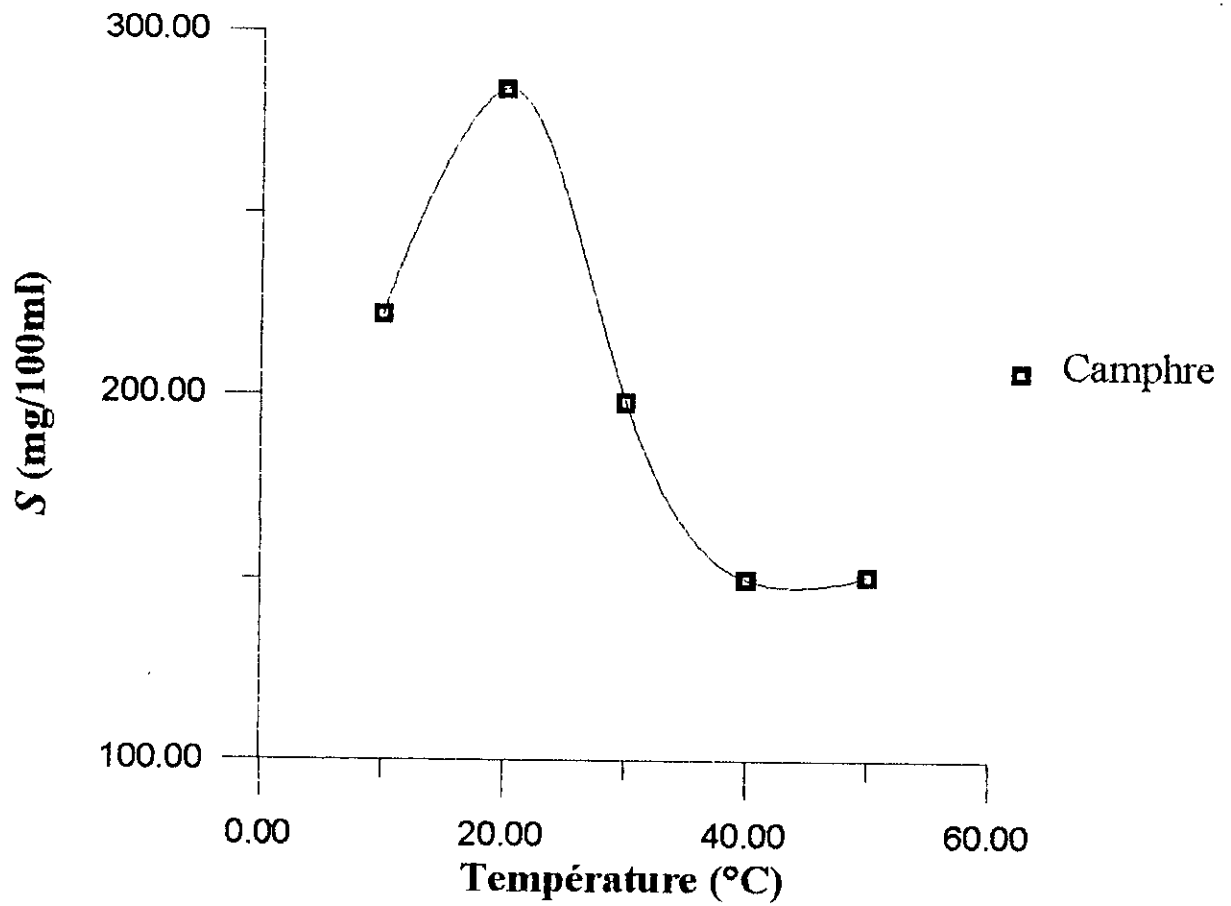
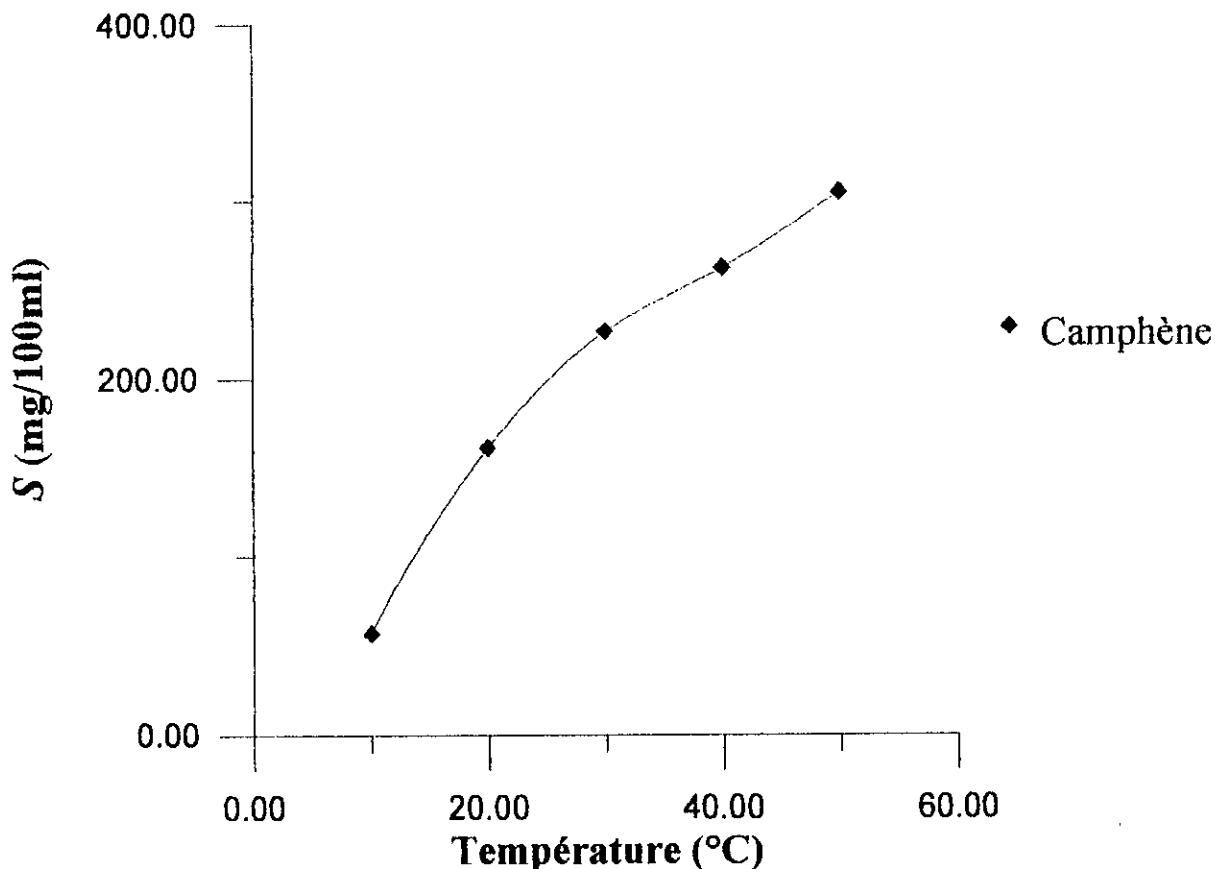


Figure II.6 - Variation de l'hydrosolubilité  $S$  du camphre en fonction de la température  $T$ .





**Figure II.7 - Variation de l'hydrosolubilité  $S$  du camphène en fonction de la température  $T$ .**

L'examen des allures des courbes des figures II.4, II.5, II.6 et II.7 permet de formuler les principales conclusions de cette étude.

- 1) La solubilité dans l'eau des huiles et des composés étudiés varie en fonction de la température de manière différente. Nous observons trois cas de comportement dans l'intervalle de température étudié:
  - l'hydrosolubilité, des huiles, du 1,8 - cinéole, du bornéol et du linalol présente une valeur minimale à 20°C pour les huiles essentielles et pour l'éther, et à 30 °C pour les deux alcools;
  - l'hydrosolubilité du camphre (cétone) présente une valeur maximale à 20 °C;
  - l'hydrosolubilité du camphène (hydrocarbure) augmente avec l'élévation de la température.

La présence d'un minimum ou d'un maximum d'hydrosolubilité peut être attribuée à la propriété de certains composés et de leurs mélanges de former dans l'eau des solutions colloïdales et moléculaires. Ces deux types d'hydrosolubilité sont affectés de manière différente par la température.

Généralement, la solubilité moléculaire augmente avec l'élévation de la température. Quant à la solubilité colloïdale, elle peut être favorisée ou défavorisée par l'élévation de la température. Il existe, par ailleurs, une valeur de température, à laquelle la concentration micellaire atteint une valeur critique. Au delà de cette valeur interviennent la coalescence des micelles, la disparition du colloïde et l'hydrosolubilité moléculaire [88].

- 2) L'hydrosolubilité est apparemment liée à la polarité des molécules. En effet, à 20 °C, les plus solubles dans l'eau sont le 1,8 - cinéole (éther) et le camphre (cétone), viennent ensuite les alcools: le bornéol et le linalol et enfin, le camphène (hydrocarbure).

### II.3.2. Volatilité des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., de *R. officinalis* L. et de leurs principaux constituants

L'évaporation des huiles essentielles augmente avec l'élévation de la température et dépend également de la durée de son action, de la surface d'évaporation et enfin de la composition chimique de ces huiles. Elle est appréciée par un critère de volatilité  $V$  exprimant la masse d'huile, en grammes, évaporée en une heure par unité de surface ( $\text{g/h m}^2$ ) [85].

Selon la valeur de  $V$  à 20°C, les huiles essentielles sont réparties en quatre catégories [48]:

- huiles très volatiles:  $V \geq 30 \text{ g/h m}^2$  (cas de l'huile de fenouil);
- huiles de volatilité moyenne:  $V = 10 \text{ à } 30 \text{ g/h m}^2$  (huile de menthe);
- huiles peu volatiles:  $V = 5 \text{ à } 10 \text{ g/h m}^2$  (huile de lavande);
- huiles non volatiles:  $V < 5 \text{ g/h m}^2$  (huile de rose).

Aussi, l'évaluation expérimentale de la volatilité de nos huiles et de quelques-uns de leurs constituants a été déterminée en adoptant le protocole expérimental suivant.

Un gramme de substance, pesé avec une précision de 0.0001 g, est introduit dans un cristalliseur de forme cylindrique, de 3.5 cm de diamètre et 3 cm de hauteur, muni d'un couvercle rodé. Le cristalliseur, contenant l'huile sans son couvercle, est placé dans un bain thermostaté, respectivement à 10, 20, 30, 40 et 50°C. La masse de substance évaporée est déterminée par pesée et rapportée à l'unité du temps et de surface.

Les échantillons des huiles essentielles de *R. officinalis* L. et d'*E. globulus* Lab. ont été maintenus à une température fixée, respectivement pendant deux et trois heures, temps correspondant à la durée de leur entraînement à la vapeur d'eau.

Trois à six essais répétitifs ont été effectués pour chacune des substances étudiées et pour chaque température.

Les tableaux II.6 et II.7 suivants regroupent respectivement les valeurs expérimentales moyennes  $\bar{V}$  de volatilité et de la déviation standard  $S_r$ , des huiles essentielles de *R. officinalis* L. et d'*E. globulus* Lab., et des composés purs.

**Tableau II.6 - Volatilité  $\bar{V}$  des huiles essentielles de *R. officinalis* L. et d'*E. globulus* Lab. à différentes températures T.**

T (°C)	<i>R. officinalis</i> L.		<i>E. globulus</i> Lab.	
	$\bar{V}$ g / h m <sup>2</sup>	$S_r$ (%)	$\bar{V}$ g / h m <sup>2</sup>	$S_r$ (%)
10	18.16	0.61	3.85	0.72
20	21.41	1.87	50.57	1.22
30	118.36	1.80	175.63	0.27
40	233.96	3.09	288.69	0.17
50	330.11	1.09	311.85	0.08

**Tableau II.7 - Volatilité  $\bar{V}$  du 1,8 - cinéole, du bornéol, du linalol, du camphre et du camphène à différentes températures.**

T (°C)	1,8 - cinéole		Bornéol		Linalol		Camphre		Camphène	
	$\bar{V}$ g / h m <sup>2</sup>	$S_r$ (%)	$\bar{V}$ g / h m <sup>2</sup>	$S_r$ (%)	$\bar{V}$ g / h m <sup>2</sup>	$S_r$ (%)	$\bar{V}$ g / h m <sup>2</sup>	$S_r$ (%)	$\bar{V}$ g / h m <sup>2</sup>	$S_r$ (%)
10	2.56	4.38	-	-	-	-	-	-	-	-
20	41.37	1.37	0.29	7.42	0.38	6.07	0.63	3.38	15.88	0.66
30	152.60	0.53	1.51	1.55	11.20	1.83	10.60	0.45	89.13	0.14
40	327.30	0.54	5.91	1.97	43.70	0.20	29.26	0.84	258.98	0.44
50	519.69	0.01	13.47	0.78	89.38	0.47	70.12	0.21	321.38	0.27

Les courbes représentant la variation de la volatilité, en fonction de la température, des huiles essentielles de *R. officinalis* L. et d'*E. globulus* Lab. d'une part et de quelques-uns de leurs constituants d'autre part, sont illustrées respectivement par les figures II.8 et II.9 suivantes.

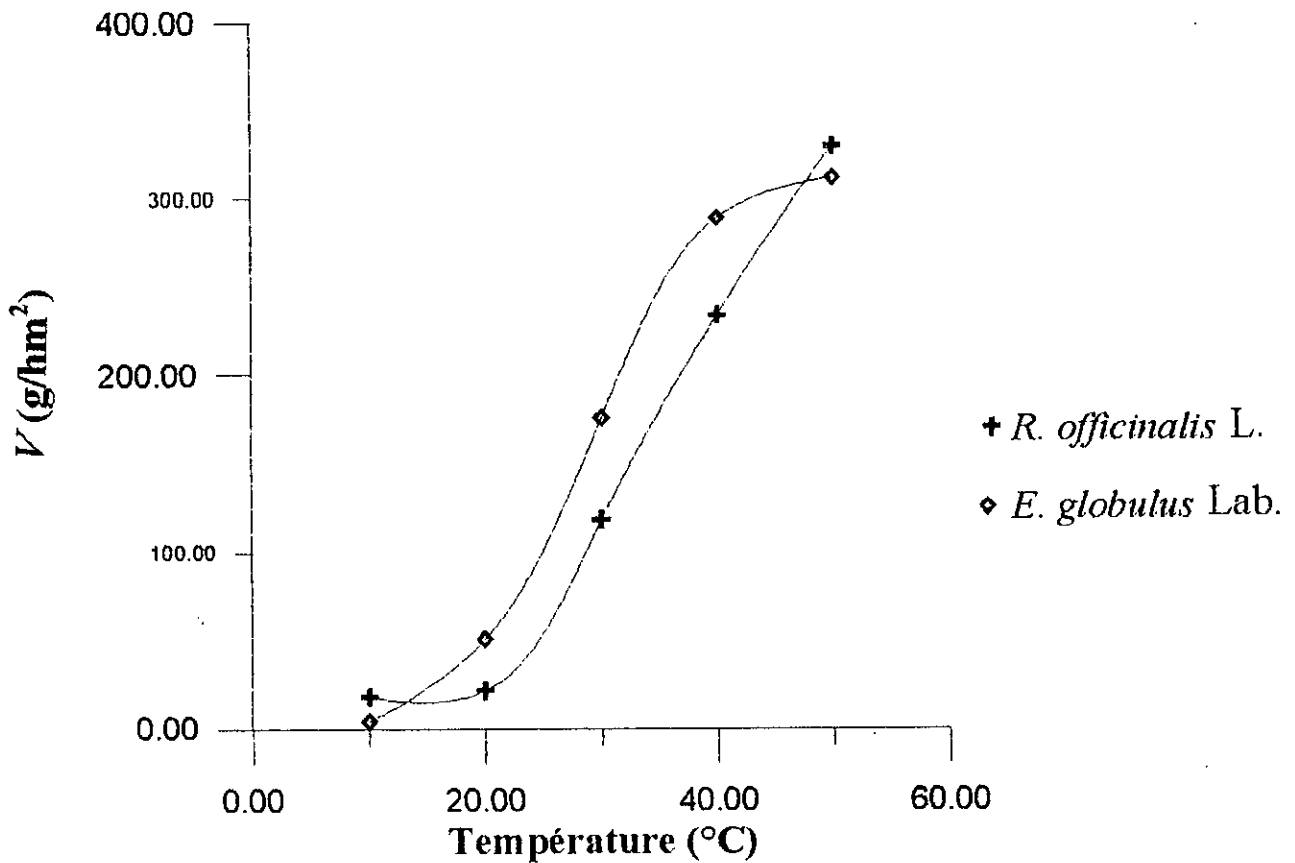


Figure II.8 - Variation de la volatilité  $V$  des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et de *R. officinalis* L. en fonction de la température  $T$ .

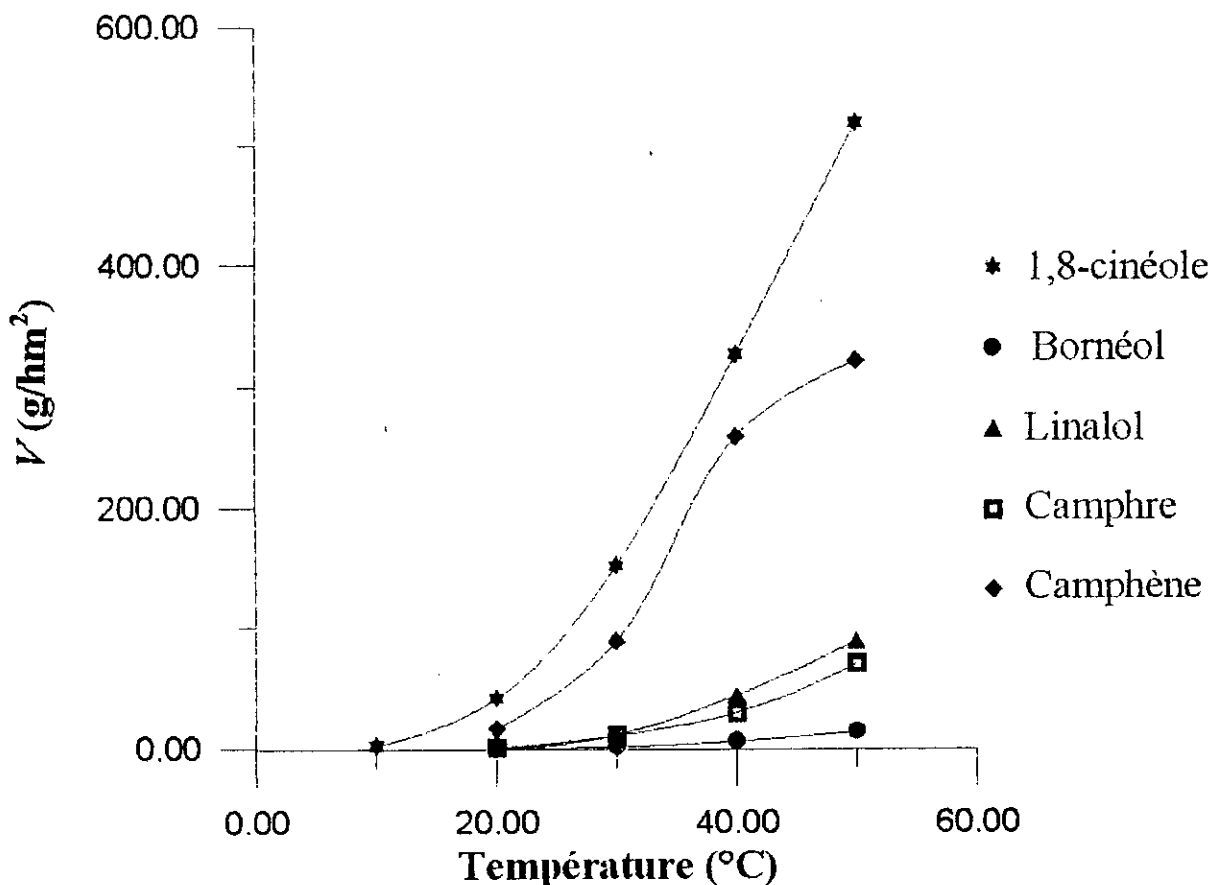


Figure II.9 - Variation de la volatilité  $V$  du 1,8-cinéole, du bornéol, du linalol, du camphre et du camphène à différentes températures  $T$ .

L'examen des allures des courbes ci-dessus montre que la volatilité aussi bien des huiles que des composés purs est une fonction croissante de la température.

La volatilité des composés purs diminue dans l'ordre 1,8-cinéole, camphène, linalol, camphre, bornéol. Il est intéressant de noter que la volatilité du 1,8-cinéole, à 20°C, est environ 16 fois plus importante qu'à 10°C.

Par ailleurs, en se référant à la valeur de la volatilité à 20°C, on peut classer l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab. dans la catégorie des huiles très volatiles ( $V > 30$  g/h m<sup>2</sup>) [48]. L'huile essentielle de *R. officinalis* L. fait partie des huiles de volatilité moyenne ( $V = 10$  à 30 g/h m<sup>2</sup>) [48].

Les résultats de cette étude laissent entrevoir l'importance de l'incidence de la température du distillat sur la récupération des huiles essentielles lors de l'entraînement à la vapeur d'eau.

# Chapitre III

## ***Entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles d'Eucalyptus globulus Lab., d'Eucalyptus camaldulensis D. et de Rosmarinus officinalis L.***

<b>III.1. Mode de récupération des huiles essentielles par la vapeur d'eau</b>	<b>32</b>
<b>III.2. Paramètres intervenant dans le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau</b>	<b>34</b>
<b>III.2.1. Rendement en huile essentielle</b>	<b>34</b>
<b>III.2.2. Vitesse de distillation</b>	<b>34</b>
<b>III.2.3. Durée d'extraction</b>	<b>34</b>
<b>III.2.4. Température du distillat</b>	<b>34</b>
<b>III.3. Description de l'installation semi-pilote</b>	<b>35</b>
<b>III.4. Protocole expérimental d'extraction</b>	<b>37</b>
<b>III.5. Détermination expérimentale de la durée d'extraction</b>	<b>37</b>
<b>III.6. Optimisation de la la température du distillat lors de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles d'<i>E. globulus</i> Lab., d'<i>E. camaldulensis</i> D. et de <i>R. officinalis</i> L.</b>	<b>39</b>

L'extraction des huiles essentielles remonte à la plus haute antiquité puisque les Chinois, les Indiens, les Perses et les Egyptiens savaient retirer les substances aromatiques des plantes et les utilisaient lors des sacrifices et l'embaumement [89].

Il faudra attendre le début du 16<sup>ième</sup> siècle pour voir **PARACELSE**, le génial alchimiste et médecin suisse, s'intéresser à l'extraction des principes actifs des drogues. Il appela "quintessence" (quinta essentia) l'extrait d'une drogue contenant, sous la forme la plus concentrée, l'ensemble des principes actifs [4].

Plus tard, on a trouvé que l'entraînement à la vapeur d'eau est une meilleure méthode de préparation des huiles essentielles, dont une soixantaine était connue par les pharmaciens en 1592 [54].

Ce procédé est incontestablement le plus employé pour l'extraction des huiles essentielles, car il présente les avantages suivants:

- il permet avec un matériel et une main d'œuvre relativement restreinte de traiter de grandes quantités de matières premières à la fois et de produire une quantité d'essence considérable;
- il fournit directement une essence très pure;
- il donne en général d'excellents rendements [45].

Cependant, nous ne pouvons pas l'appliquer dans tous les cas, car:

- certaines substances odorantes sont altérées à la température d'ébullition de l'eau;
- certains constituants des essences étant solubles dans l'eau et ne se retrouveront pas dans l'essence ou, tout au moins, n'y seront que partiellement représentés. Il en résultera que l'essence obtenue par entraînement à la vapeur d'eau n'aura pas toujours exactement l'odeur de la matière première [44].

### **III.1. Mode de récupération des huiles essentielles par la vapeur d'eau**

Le mode de récupération de l'huile, par entraînement à la vapeur d'eau, est basé sur le fait que la plupart des composés, odorants, volatils, sont susceptibles d'être entraînés par aérosols de vapeur d'eau, du fait de leurs points d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe.

En réalité, l'extraction de l'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau est un processus de transfert de matière beaucoup plus complexe. Ceci est dû au

fait que les dépôts de l'huile essentielle 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 une condition nécessaire pour que l'extraction de l'huile ait lieu.

Plusieurs travaux ont tenté d'expliquer les phénomènes qui régissent l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau, dont les plus importants sont ceux de **VON ROCHENBERG** repris par **GUENTHER** dans son ouvrage sur les huiles essentielles.

Selon **VON ROCHENBERG** [90] et **GUENTHER** [46], le mode de récupération des matières odorantes de végétaux, au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, fait intervenir deux processus: l'osmose et la diffusion libre.

En effet, durant une distillation, la vapeur pénètre, par effet d'osmose, dans les tissus de la plante et solubilise une partie des huiles essentielles contenues dans les glandes sécrétrices. Cette solution aqueuse, chargée de composés terpéniques, diffuse ensuite à travers les membranes cellulaires pour atteindre la surface extérieure où l'huile sera vaporisée et entraînée sous forme d'azéotrope par la vapeur d'eau.

Un autre travail [91] a confirmé l'existence de ces deux processus selon l'état des sites de stockage des huiles essentielles. En effet, lorsque les sites de stockage des huiles essentielles du végétal sont intacts, le phénomène d'osmose sera observé et la vitesse d'extraction sera lente; par contre, lorsque leurs parois cellulaires sont détruites, c'est la diffusion libre qui intervient et régit donc la vitesse d'extraction.

Par conséquent, le phénomène de diffusion influe directement sur la cinétique d'extraction, et constitue l'étape limitante du processus d'entraînement à la vapeur d'eau.

Aussi, il s'en suit que si l'huile essentielle de la plante est contenue dans les glandes sécrétrices exogènes, les parois cellulaires seront facilement détruites sous l'action de la température et de la pression de vapeur d'eau. Les différents constituants de l'huile essentielle seront récupérés rapidement et sortiront dans l'ordre croissant de leurs volatilités relatives à leurs points d'ébullition. Par contre, si l'huile essentielle de la plante est contenue dans les glandes sécrétrices endogènes, les parois cellulaires constitueront un obstacle au passage de l'huile essentielle. L'extraction, très lente, sera régie par un phénomène d'osmose et les constituants de l'huile essentielle sortiront dans l'ordre de leurs solubilités croissantes. Ainsi, les composés oxygénés et polaires (alcools, cétones,...) seront récupérés avant les hydrocarbures monoterpéniques [92].



## III.2. Paramètres intervenant dans le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau

### III.2.1. Rendement en huile essentielle

Le rendement en huile essentielle  $R_{HE}$ , exprimé en %, est estimé par le rapport des masses des huiles essentielles et de la matière végétale séchée.

### III.2.2. Vitesse de distillation

La vitesse de distillation  $v_d$ , exprimée en %, est définie par le volume de distillat recueilli en une heure, dans un appareil de distillation de capacité 100 litres [48]. Elle est exprimée par la relation (3) suivante.

$$v_d = \frac{v.60}{t.w} \times 100 \quad (3)$$

où  $v$  désigne le volume du distillat, en litres,  $t$  la durée d'extraction, en minutes et  $w$  la capacité de la cucurbit, en litres.

### III.2.3. Durée d'extraction

La durée d'extraction  $t$  dépend de l'état physique de la plante (fraîche, séchée, broyée), de la localisation des sites producteurs des huiles essentielles dans les végétaux, de la composition de l'huile essentielle et de la vitesse  $v_d$  de distillation.

Du point de vue théorique, le temps nécessaire pour la récupération, aussi complète que possible, de l'huile essentielle, contenue dans la matière végétale, est extrêmement long. Toutefois, en pratique, l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, est arrêtée au moment où il n'y a plus de gouttes d'huile essentielle dans le receveur du distillat. Cependant, cela ne signifie pas que la totalité de l'huile, à cet instant, est totalement récupérée. Pour des raisons économiques de plus, l'extraction peut même être arrêtée avant la fin réelle du processus si la qualité de l'huile essentielle, obtenue au-delà d'un certain temps, ne correspond pas à celle exigée par les normes internationales, ou bien, lorsque sa valeur est inférieure au coût de fonctionnement de l'appareillage.

### III.2.4. Température du distillat

La température du distillat dans le receveur est un paramètre à prendre en considération lors de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles, car elle affecte aussi bien leur hydrosolubilité que leur évaporation. En effet, les résultats de l'étude relative à l'incidence de la température sur l'hydrosolubilité et la volatilité, de nos huiles et de leurs constituants, laissent espérer une amélioration du rendement en huile, dans le cas, où pendant l'entraînement à la vapeur d'eau, la température du distillat est maintenue à une valeur permettant

un compromis entre les pertes d'huile dues à sa solubilité dans l'eau et à son évaporation.

En ce qui concerne notre travail, nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L. à l'échelle semi-pilote, dans le but d'optimiser notamment la température du distillat lors de leur entraînement à la vapeur d'eau.

### III.3. Description de l'installation semi-pilote

L'installation semi-pilote d'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau, est schématisée à la figure III.1. C'est une installation classique comportant une chaudière, un alambic et un condenseur.

La chaudière, qui sert à générer de la vapeur, est un bac métallique de forme cylindrique ayant 0.40 m de diamètre et 1 m de hauteur. Elle est surmontée à sa partie supérieure d'une conduite de vapeur, commandée par une vanne et une soupape de sécurité. Le niveau d'eau dans la chaudière est contrôlé à l'aide d'un tube en verre fixé le long de la paroi latérale du bac. Afin de minimiser les pertes de chaleur, la surface latérale de la chaudière est recouverte de liège d'une épaisseur de 6 mm.

Le chauffage est réalisé par un brûleur à gaz placé au-dessous du bac.

L'alambic d'extraction est constitué de deux parties: l'une cylindrique en cuivre, de capacité 12.66 litres, appelée cucurbite, l'autre conique ou chapiteau se prolongeant, à sa partie supérieure, par une conduite, nommée "col de cygne". Elle se termine, à sa partie inférieure, par une calotte hémisphérique, munie de robinet pour l'évacuation des eaux de condensation à l'intérieur de l'alambic. Un cylindre à fond perforé, utilisé comme support de la matière végétale, peut être inséré à l'intérieur de la cucurbite. La liaison entre la cucurbite et le chapiteau est assurée par une bride, munie d'un joint étanche en caoutchouc.

La vapeur, produite par la chaudière, est introduite dans l'alambic avec une pression supérieure à la pression atmosphérique à travers une conduite placée au-dessous de la charge.

Le condenseur est un échangeur de chaleur, servant à refroidir et à condenser les vapeurs d'eau et d'huile venant de l'alambic. C'est un cylindre en cuivre relié au "col de cygne" et ayant pour dimensions 0.53 m de hauteur et 0.11 m de diamètre. Il est constitué de deux tubes concentriques, de diamètres différents. Dans le tube intérieur s'écoule le distillat à contre courant de l'eau de refroidissement, circulant dans le tube extérieur. Le distillat (huile essentielle + eau), est récupéré dans un récipient.

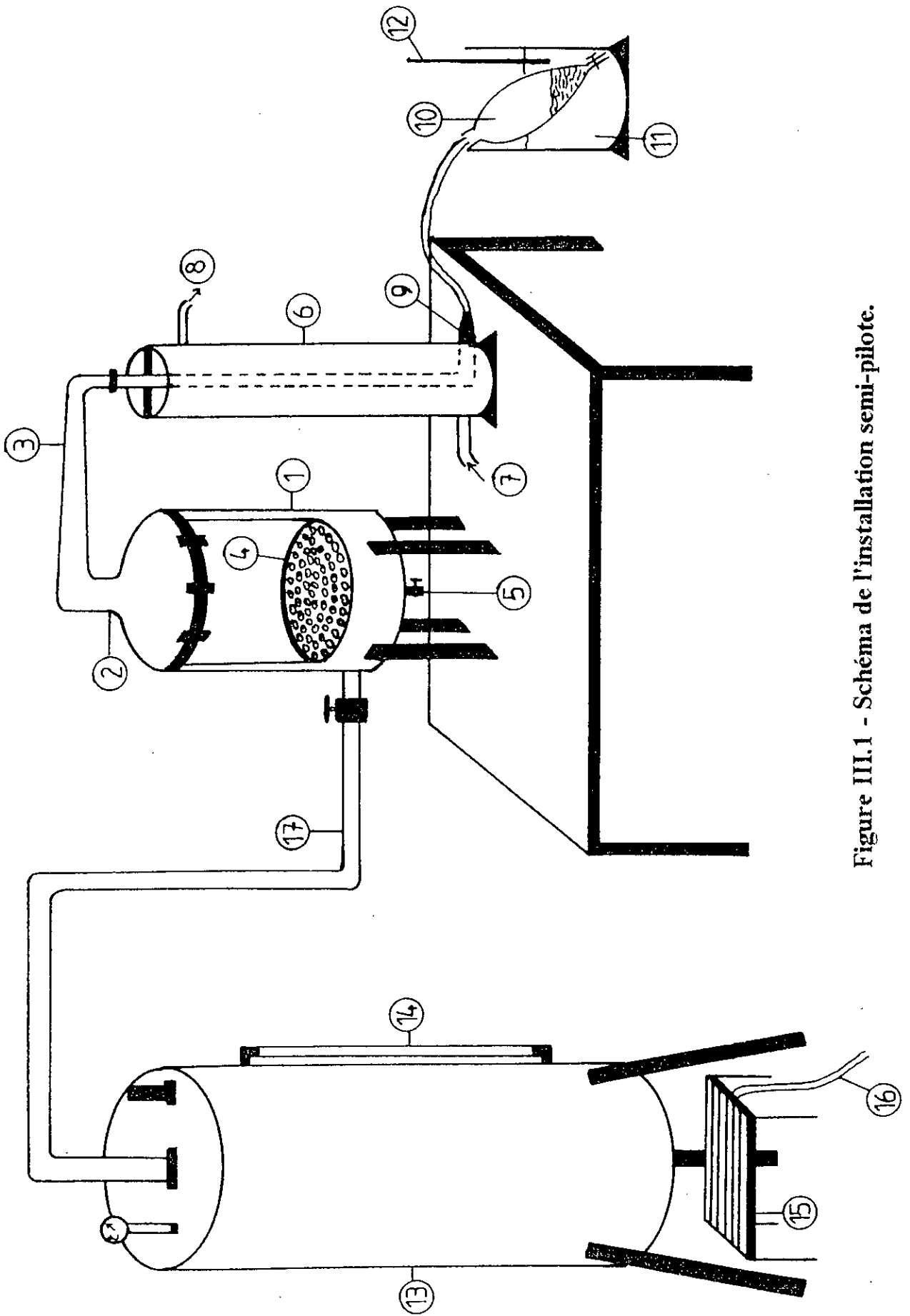


Figure III.1 - Schéma de l'installation semi-pilote.

### Légende de la figure III.1

1. Alambic.
2. Chapiteau.
3. Col de cygne.
4. Support de la matière végétale.
5. Purge.
6. Condenseur.
7. Entrée d'eau de refroidissement.
8. Sortie d'eau de refroidissement.
9. Sortie du distillat.
10. Ampoule à décanter.
11. Bain thermostaté.
12. Thermomètre.
13. Chaudière.
14. Indicateur de niveau d'eau.
15. Brûleur.
16. Tuyau de gaz.
17. Conduite de vapeur d'eau.

### III.4. Protocole expérimental d'extraction

La matière végétale, préalablement pesée, est introduite et répartie uniformément à l'intérieur de la cucurbitte afin d'éviter le tassement. Un échantillonnage des lots de chacune des trois espèces a été effectué pour traiter, lors des essais, des échantillons représentatifs.

Aussi, pour éliminer l'influence sur le rendement en huile des paramètres autres que le paramètre étudié, nous avons utilisé, pour chaque série d'essais, un lot de même espèce d'origine et de période de végétation identiques, conservé dans les mêmes conditions et ayant le même taux d'humidité. Ce dernier a été contrôlé, avant l'extraction, par la méthode de DEAN et STARK [48].

Lors de l'extraction, le flux ascendant de vapeur traverse la masse de matière végétale et entraîne avec lui l'huile essentielle. Les vapeurs sont refroidies et condensées. Le distillat est récupéré, à la sortie du condenseur, dans un récipient, placé dans un bain thermostaté à température fixe.

L'huile est ensuite récupérée, par décantation (huile primaire), dans un tube à essais taré, puis pesée.

Les eaux résiduelles sont extraites trois fois successivement à l'éther diéthylique, afin de récupérer, si nécessaire, l'huile solubilisée ou huile secondaire.

### III.5. Détermination expérimentale de la durée d'extraction

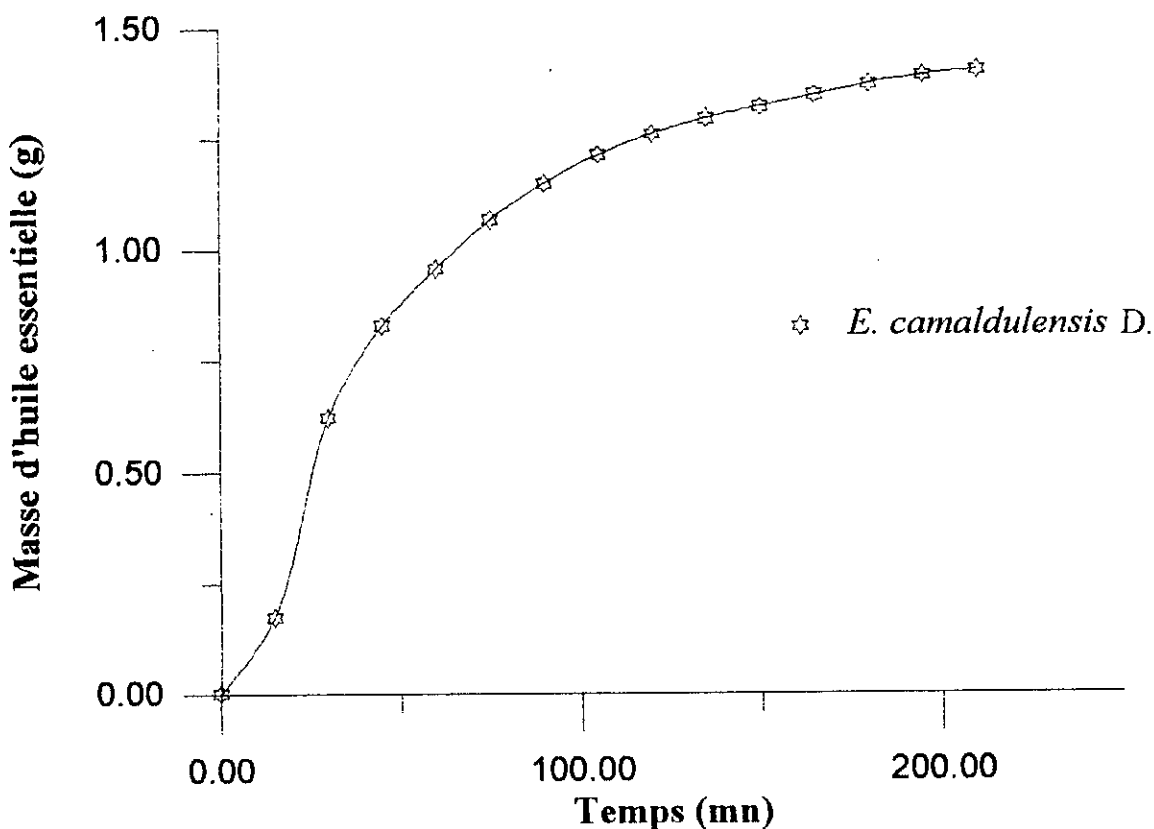
La durée d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et de *R. officinalis* L. a été déterminée expérimentalement lors des études antérieures [93, 94] et évaluée respectivement à 3 et à 2 heures.

La détermination de la durée d'extraction d'*E. camaldulensis* D. a été effectuée, selon le protocole expérimental décrit auparavant, dans les conditions opératoires suivantes:

- masse de matière végétale: 500 grammes,
- température du distillat: 20°C,
- vitesse de distillation: 6.37%.

Au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, des fractions d'huile primaire ont été récupérées toutes les quinze minutes et leurs masses déterminées. Les essais ont été menés jusqu'à la fin réelle du processus.

La courbe, présentée à la figure III.2, montre l'évolution de la masse d'huile primaire d'*E. camaldulensis* D. en fonction du temps.



**Figure III.2 - Evolution de la masse d'huile essentielle, récupérée au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, en fonction du temps  $t$ .**

Cette courbe (figure III.2), appelée courbe de distillation, montre que la fin réelle du processus de récupération de l'huile intervient au terme de 3 heures 30 minutes. Ce résultat est tout à fait attendu, car la structure sécrétrice de cette espèce est endogène.

### III.6. Optimisation de la température du distillat lors de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L.

Afin de déterminer la température optimale du distillat lors de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de nos trois espèces, nous avons fait appel à la méthode classique d'optimisation. Cette méthode consiste à faire varier le paramètre étudié, en gardant les autres constants et à estimer l'influence de sa variation sur la réponse du système.

Les essais d'extraction ont été réalisés à l'échelle semi-pilote en fixant la température du distillat respectivement à 10, 20, 30, 40 et 50°C. Les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants pour l'ensemble des expériences.

Les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau de chacune des trois espèces sont regroupées dans le tableau III.1 suivant.

**Tableau III.1. Optimisation de la température du distillat. Conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L.**

Espèce	<i>E. globulus</i> Lab.	<i>E. camaldulensis</i> D.	<i>R. officinalis</i> L.
Masse de matière végétale, g	500	500	500
Vitesse de distillation, %	6.38 ± 0.12	6.37 ± 0.04	6.00 ± 0.11
Durée d'extraction, h	3	3	2
Taux d'humidité de la matière végétale, %	49.90	56.39	46.41

Trois essais répétitifs ont été réalisés pour chacune des trois espèces à la même température du distillat, en prenant la précaution d'utiliser des échantillons représentatifs du matériel végétal.

Les rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  et secondaire  $R''_{HE}$  ont été estimés en % par rapport à la masse  $M$  de la matière végétale séchée, par les relations (4) et (5) suivantes.

$$R'_{HE} = \frac{m'_{HE}}{M} \times 100 \quad (4)$$

$$R''_{HE} = \frac{m''_{HE}}{M} \times 100 \quad (5)$$

où  $m'_{HE}$  et  $m''_{HE}$  désignent respectivement les masses d'huile primaire et secondaire.

Par ailleurs, nous avons estimé l'intervalle  $\Delta$  de variation des rendements obtenus lors des essais répétitifs, autour de la valeur moyenne, par l'expression (6) suivante.

$$\Delta = \frac{R_{Sup} - R_{Inf}}{2} \quad (6)$$

où  $R_{Sup}$  et  $R_{Inf}$  désignent respectivement les valeurs supérieures et inférieures des rendements obtenus lors des essais répétitifs.

Enfin, nous avons calculé le rapport entre le rendement en huile secondaire  $R''_{HE}$  et le rendement total en huile  $R_{HE}$ . Les résultats obtenus figurent dans les tableaux III.2, III.3 et III.4 suivants.

**Tableau III.2 - Rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  et secondaire  $R''_{HE}$  obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. globulus* Lab. à différentes températures du distillat.**

T (°C)	$R'_{HE} \pm \Delta(\%)$	$R''_{HE} \pm \Delta(\%)$	$R''_{HE}/R_{HE}(\%)$
10	1.25 ± 0.02	0.04 ± 0.00	3.10
20	1.02 ± 0.01	0.004 ± 0.000	0.39
30	0.83 ± 0.01	0.02 ± 0.00	2.35
40	0.46 ± 0.02	0.03 ± 0.00	6.12
50	0.39 ± 0.06	0.08 ± 0.02	17.02

**Tableau III.3 - Rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  et secondaire  $R''_{HE}$  obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. camaldulensis* D. à différentes températures du distillat.**

T (°C)	$R'_{HE} \pm \Delta(\%)$	$R''_{HE} \pm \Delta(\%)$	$R''_{HE}/R_{HE}(\%)$
10	0.26 ± 0.03	0.05 ± 0.01	16.13
20	0.14 ± 0.01	0.02 ± 0.00	12.50
30	0.06 ± 0.00	0.02 ± 0.00	25.00
40	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.00	33.34
50	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.00	40.00

Tableau III.4 - Rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  et secondaire  $R''_{HE}$  obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau de *R. officinalis* L. à différentes températures du distillat.

T (°C)	$R'_{HE} \pm \Delta(\%)$	$R''_{HE} \pm \Delta(\%)$	$R''_{HE} / R'_{HE} (\%)$
10	$0.68 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	5.56
20	$0.91 \pm 0.00$	$0.01 \pm 0.00$	1.09
30	$0.66 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.00$	5.71
40	$0.61 \pm 0.02$	$0.07 \pm 0.01$	10.29
50	$0.53 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.00$	7.02

La figure III.3 suivante illustre bien les variations du rendement primaire  $R'_{HE}$  en fonction de la température du distillat.

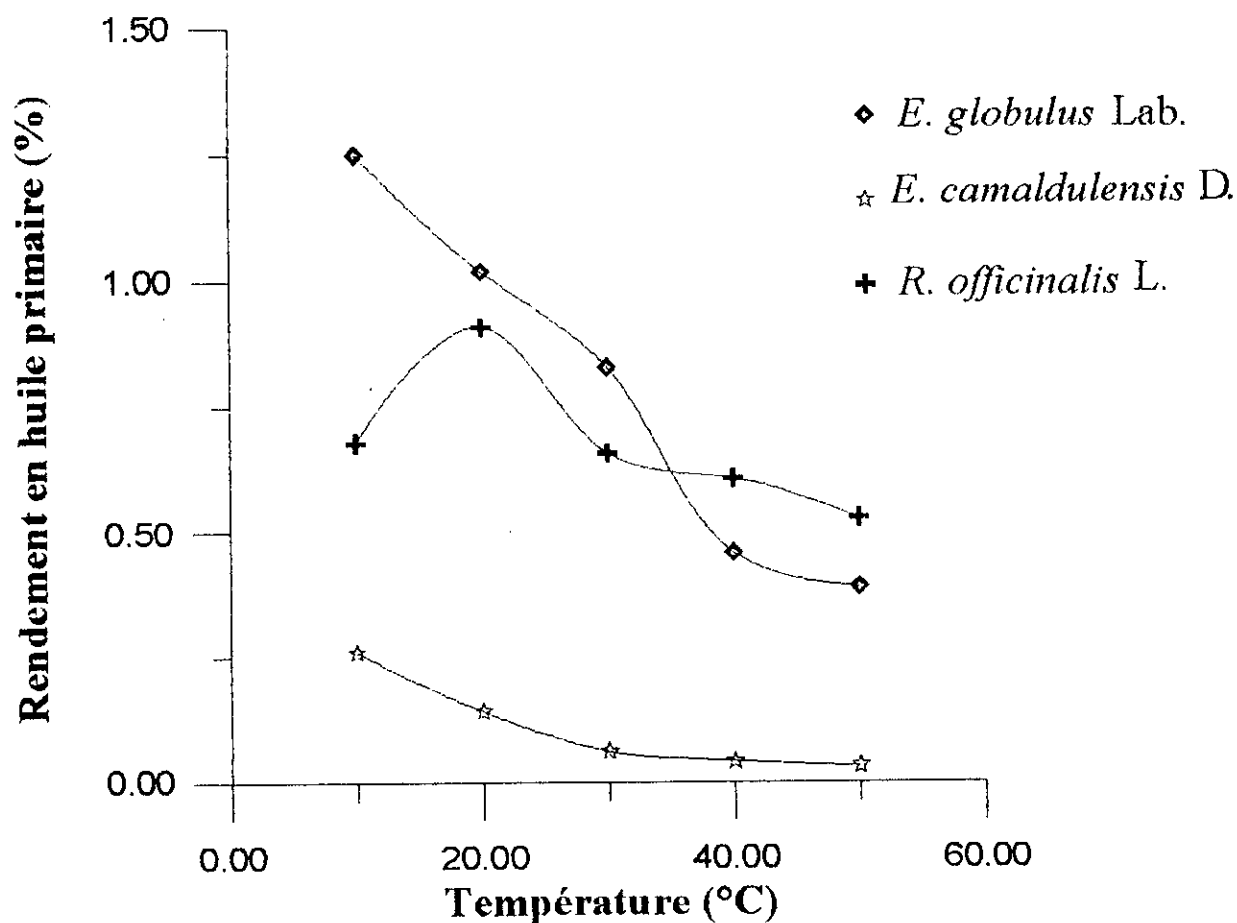


Figure III.3 - Variation du rendement primaire  $R'_{HE}$  des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L. en fonction de la température T.



L'examen de ces résultats montre que les meilleurs rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  d'*E. globulus* Lab. et d'*E. camaldulensis* D. sont obtenus lors des essais pour lesquels la température T du distillat est de 10 °C.

D'autre part, on constate que le rendement minimal en huile secondaire est obtenu pour une température du distillat de 20 °C. On peut conclure, alors, que la volatilité de ces huiles affecte plus que leur hydrosolubilité le rendement en huile primaire. En effet, l'allure décroissante des courbes donnant la variation du rendement en huile primaire  $R'_{HE}$  d'*E. globulus* Lab. et d'*E. camaldulensis* D., en fonction de la température, suggère que les pertes en huile sont dues, en plus grande partie, à son évaporation. Par contre, la courbe donnant le rendement en huile primaire  $R'_{HE}$ , relative à *R. officinalis* L., présente un maximum, correspondant à la température de 20°C pour laquelle l'hydrosolubilité de l'huile est minimale.

Les rapports  $R'_{HE}/R_{HE}$  correspondants aux températures optimales du distillat pour les huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et de *R. officinalis* L. sont faibles. Par conséquent, le traitement supplémentaire des eaux de distillation, en vue de récupérer l'huile secondaire, peut être évité.

En revanche, l'huile secondaire représente 16.13 % de l'huile totale d'*E. camaldulensis* D. récupérée à T = 10 °C. Dans ce cas, un traitement des eaux de distillation peut s'avérer nécessaire si la valorisation de l'huile secondaire est économiquement justifiée ou si ces eaux sont polluantes.

Les résultats de cette étude nous permettent de recommander le maintien de la température du distillat, lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et d'*E. camaldulensis* D. à 10 °C et à 20 °C pour *R. officinalis* L..

Par ailleurs, nous avons analysé, par CPG, l'ensemble des échantillons d'huile primaire et secondaire, afin d'évaluer l'influence de la température du distillat sur la composition de l'huile essentielle.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux III.5 et III.6 suivants, respectivement pour *E. camaldulensis* D. et *R. officinalis* L..

Tableau III.5 - Teneur relative, en %, des principaux constituants dans les huiles primaires et secondaires d'*E. camaldulensis* D., récupérés à différentes températures T du distillat.

Température T du distillat, °C	Huile primaire					Huile secondaire				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
$\alpha$ -pinène	3.82	2.42	1.09	tr	-	0.90	0.58	0.28	0.05	-
$\alpha$ -phellandrène	5.47	5.20	1.91	1.37	-	2.49	1.75	1.03	0.34	-
$\alpha$ -terpinène	13.71	14.14	8.51	7.23	-	8.97	6.98	6.18	3.01	-
Limonène	0.88	0.72	0.29	0.31	-	0.63	0.24	0.21	0.10	-
1,8-cinéole	29.91	19.56	12.59	9.75	3.45	19.58	8.43	7.59	3.73	6.24
Camphre	0.56	0.82	1.23	1.05	0.16	0.80	0.77	1.18	0.86	-
Linalol	0.49	1.77	2.13	2.56	1.31	1.93	1.91	2.19	1.86	-
Bornéol	1.40	1.44	1.95	2.02	3.26	1.85	1.22	2.04	1.60	1.51
Acétate de bornyle	1.15	0.73	0.49	1.23	1.85	0.54	1.02	0.88	0.88	0.90
Terpinen-4-ol	1.93	2.19	2.41	2.61	3.07	2.78	2.10	2.95	2.06	3.30
$\alpha$ -terpinéol	0.40	0.45	0.69	0.63	1.13	0.30	0.44	0.28	0.46	2.33
$\beta$ -caryophyllène	3.18	6.41	5.18	0.87	10.92	4.10	6.71	4.90	7.04	11.29
Globulol	17.45	18.77	27.84	34.83	42.48	28.31	24.80	33.55	29.96	45.53

tr < 0.01%

Tableau III.6 - Teneur relative, en %, des principaux constituants dans les huiles primaires et secondaires de *R. officinalis* L., récupérés à différentes températures T du distillat.

Température T du distillat, °C	Huile primaire					Huile secondaire				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
$\alpha$ -pinène	10.37	12.76	13.12	9.49	0.43	3.45	4.38	4.91	1.51	0.56
Camphène	3.07	3.52	3.83	2.52	-	tr	1.46	1.52	0.44	0.27
$\beta$ -pinène	2.04	2.19	1.94	1.84	-	tr	0.82	0.83	0.30	0.39
Sabinène	2.61	2.79	2.87	2.71	-	4.04	1.43	1.20	0.47	0.15
$\Delta^3$ carène	1.21	1.17	1.13	0.99	0.26	0.82	0.51	0.43	tr	tr
$\alpha$ -phellandrène	12.21	11.35	10.54	10.94	1.72	0.61	5.88	4.50	1.94	2.50
Myrcène	0.94	0.41	0.74	0.66	0.24	0.42	0.72	0.54	0.65	0.22
Limonène	2.40	2.29	2.46	1.93	0.51	tr	1.21	1.05	0.36	0.52
1,8-cinéole	6.57	6.28	6.17	6.15	1.33	3.50	3.52	2.75	1.22	1.96
p-cymène	1.58	1.41	1.41	1.33	0.49	0.50	0.77	0.58	0.24	0.47
Camphre	10.37	10.41	10.47	9.08	7.74	13.49	6.94	5.10	6.15	7.08
Bornéol	3.96	3.65	3.68	3.16	0.68	5.61	3.81	1.61	3.15	3.64
Acétate de bornyle	2.20	3.60	3.87	4.29	4.89	2.41	7.79	7.37	3.47	1.33
Terpinen-4-ol	11.43	7.79	3.05	5.42	15.87	9.42	9.72	6.61	6.15	14.29
$\beta$ -caryophyllène	3.73	4.22	3.92	3.56	6.48	2.96	4.39	1.86	1.24	6.32
Humulène	2.39	4.43	3.88	5.25	8.71	7.71	7.83	7.67	6.15	8.36

tr < 0.01%

La composition chimique de ces huiles s'est révélée être fortement influencée par la température du distillat. De manière générale, la teneur des monoterpènes et du 1,8-cinéole, dans les huiles primaires et secondaires, diminue avec l'augmentation de la température du distillat. Elle est plus élevée dans les huiles primaires.

En revanche, les teneurs des sesquiterpènes:  $\beta$ -caryophyllène et humulène et de leurs dérivés: globulol, ainsi que celle d'acétate de bornyle et de terpinen-4-ol atteignent leurs valeurs maximales dans les huiles récupérées à une température du distillat de 50°C.

Par ailleurs, on note que la teneur en camphre dans les huiles primaires augmente avec l'élévation de la température du distillat jusqu'à 30°C, puis diminue. Le même comportement est observé pour l' $\alpha$ -pinène dans l'huile essentielle de *R. officinalis* L.

Parmi les teneurs des différents constituants, observées en fonction de la température du distillat, celle du 1,8-cinéole et du globulol, dans l'huile essentielle d'*E. camaldulensis* D., varient d'une manière importante. Aussi, la teneur du 1,8-cinéole, estimée à 29.91% dans l'huile primaire qui est récupérée à une température du distillat de 10°C, diminue à 19.56% dans l'huile obtenue à une température du distillat de 20°C et ne représente que 3.45% dans l'huile obtenue pour une température du distillat de 50°C. Ce comportement de 1,8-cinéole est à attribuer à la variation de sa volatilité en fonction de la température, que nous avons déterminé précédemment.

Enfin, notons que la variation de la teneur du 1,8-cinéole dans l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab. est très peu affectée par la variation de la température du distillat entre 10 et 20°C; puisqu'elle passe de 52.8% à 10°C, jusqu'à 48.4% à 20°C. Ce comportement est observé pour l' $\alpha$ -pinène, dont la teneur passe de 22.2% à 10°C jusqu'à 21.4% à 20°C.

# Chapitre IV

## *Optimisation de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle d'Eucalyptus globulus Lab.*

<b>IV.1. Optimisation par planification des expériences</b>	<b>46</b>
IV.1.1. Plan factoriel complet des expériences à deux niveaux de trois facteurs	48
IV.1.2. Etablissement du modèle mathématique	51
IV.1.3. Vérification de la validité du modèle mathématique	54
IV.1.4. Détermination de l'extremum de l'équation du modèle mathématique	56
<b>IV.2. Optimisation par la méthode de BOX et WILSON</b>	<b>56</b>
IV.2.1. Elaboration du plan d'expériences et établissement du modèle mathématique	59
IV.2.2. Approche expérimentale des conditions optimales de l'entraînement à la vapeur d'eau d'huile essentielle d' <i>E. globulus</i> Lab.	62

L'optimisation est un ensemble de techniques permettant de trouver les valeurs des variables qui rendent optimale une fonction de réponse, appelée aussi fonction objectif.

Sur le plan mathématique, cela correspond à la recherche des extremums, c'est-à-dire des maximums ou des minimums, de fonctions à plusieurs variables. Dans le domaine des sciences appliquées, il s'agit en général de trouver l'optimum de la réponse d'opérations industrielles ou d'expériences de laboratoire [95].

En industrie chimique, on fait appel le plus souvent aux méthodes d'optimisation qui permettent, avec le moindre coût, de maximiser le rendement de fabrication d'un produit fini ou semi-fini.

De très nombreuses méthodes d'optimisation sont citées dans la littérature et dans les ouvrages spécialisés. Toutefois, en ce qui concerne le domaine de l'expérimentateur, certaines techniques ont été élaborées dans le but de donner une possibilité rationnelle de déterminer les optimums de fonctionnement du système physique étudié.

Selon la nature du phénomène physique, les techniques d'optimisation devant être utilisées ne seront pas les mêmes. Une méthode d'optimisation impliquant l'établissement d'un modèle mathématique empirique sous forme de corrélation puis son traitement pour obtenir l'optimum, est dite méthode indirecte; elle est utilisable dans le cas où l'on ne connaît pas suffisamment le phénomène pour en avoir un bon modèle physique. L'autre méthode est celle qui s'intéresse à connaître les conditions de fonctionnement optimal et n'utilise aucune représentation mathématique; elle est appelée méthode directe.

Aussi, afin de déterminer les conditions opératoires d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau conduisant au meilleur rendement en huile primaire  $R'_{HE}$  d'*E. globulus* Lab., nous avons procédé à l'optimisation de trois paramètres expérimentalement accessibles. Il s'agit de la masse  $M$  de matière végétale à traiter, de la température  $T$  du distillat et de la vitesse  $v_d$  de distillation. A cet effet, nous avons fait appel aux méthodes d'optimisation dites indirectes, à savoir, la planification des expériences et la méthode de la plus grande pente qui sont d'usage courant en recherche industrielle et dans l'art de l'ingénieur.

## IV.1. Optimisation par planification des expérience

Jusqu'aux travaux de FISHER [96], il était admis que la seule manière de rendre compte de l'effet d'un facteur ou d'un paramètre sur un résultat

expérimental était de faire varier ce facteur en maintenant constants tous les autres, lesquels étaient ensuite étudiés selon le même processus.

Par opposition à cette méthode d'étude d'un seul facteur à la fois, la planification des expériences, en faisant varier de façon raisonnée l'ensemble des facteurs, permet d'obtenir le maximum d'information sur le comportement du système et d'établir le modèle mathématique adéquat moyennant un nombre d'essais restreint [97].

La planification des expériences consiste à élaborer un programme, fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser, pour étudier le comportement d'un système; elle constitue un puissant outil d'investigation scientifique. Les principaux avantages d'une telle méthode sont les suivants [98]:

- a) Les objectifs de l'essai sont souvent exprimés d'une manière globale.
- b) Il est possible d'identifier les sources de fluctuation et d'apprécier l'effet des interactions entre les variables étudiées.
- c) Le nombre d'essais requis pour atteindre un but fixé peut être estimé avec une meilleure précision, et est en général réduit, par rapport aux méthodes classiques.
- d) Elle permet d'estimer la variabilité résiduelle. Par variabilité résiduelle on entend le fait que deux expériences traitées identiquement, ne donnent pas des résultats identiques.
- e) A partir d'un même investissement, cette méthode permet d'aboutir à un plus grand nombre d'information.
- f) Enfin, l'effort total pour atteindre un objectif spécifié (en particulier de fiabilité) est généralement réduit.

La planification des expériences dont l'application la plus générale pour les modèles formels est la planification factorielle. Pour chaque facteur on fixe des niveaux de variation, puis on construit un schéma expérimental factoriel en combinant, les uns par rapport aux autres, ces différents niveaux.

La structure générale de l'ensemble des objets intervenant dans une expérience factorielle est représentée le plus souvent par une expression du type:  $p^k p'^{k'} \dots$ , où  $p, p', \dots$  désignent les nombres de variantes ou de niveaux des différents facteurs, qualitatifs ou quantitatifs, et  $k, k', \dots$  les nombres de facteurs correspondants. Dans ces conditions, la somme:  $k + k' + \dots$ , correspond au nombre total de facteurs, et le produit:  $p^k p'^{k'} \dots$ , est égal au nombre total d'objets [99].

On parlera, par exemple, d'une expérience factorielle  $2^2 3^2$  lorsque deux facteurs possèdent chacun deux niveaux et, simultanément, deux autres facteurs possèdent chacun trois niveaux, le nombre total d'objets étant égal à 36.

On notera à ce propos que, dans les expériences à plus de deux facteurs, le nombre de variantes ou de niveaux de chacun des facteurs dépasse rarement 3 [99].

Dans le cas particulier où chaque facteur ne possède que deux niveaux de variation, un schéma expérimental complet comportera  $2^k$  essais pour  $k$  facteurs. Il est clair que le nombre d'essais à réaliser devient important au-delà de 4 ou 5 facteurs. Ainsi, une expérimentation préliminaire portant sur 10 facteurs à deux niveaux nécessite  $2^{10} = 1024$  combinaisons pour une répétition. En dehors de la difficulté ou de l'impossibilité à réaliser des expériences d'une telle taille, il faut souligner le coût élevé de ces 1024 essais.

Mis à part cet inconvénient, l'expérimentation factorielle permet de mettre en évidence le rôle de chaque facteur en calculant son effet principal, mais aussi l'existence d'interaction entre facteurs, en évaluant leurs effets d'interaction.

#### IV.1.1. Plan factoriel complet des expériences à deux niveaux de trois facteurs

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Les premiers résultats obtenus grâce à ces plans peuvent être complétés par de nouvelles expériences permettant d'atteindre le degré de précision et d'information recherchée [104].

Lorsque la planification des expériences concerne des facteurs indépendants de nature, et par conséquent d'unités de mesure différentes; les variables réelles sont remplacées par des variables réduites adimensionnelles, dont les valeurs évolueront dans un même intervalle.

Soit  $z_{i0}$  le point central de l'intervalle de variation d'un facteur réel  $z_i$ .

Le passage des variables réelles  $z_i$  aux variables réduites  $x_i$  est donné par la formule (7) suivante.

$$x_i = \frac{z_i - z_{i0}}{\lambda_i} \quad (7)$$

où  $\lambda_i$  est l'intervalle de variation du facteur  $i$ .



$\lambda_i$  peut être déterminé par la relation (8) suivante.

$$\lambda_i = |z_{iInf} - z_{io}| = |z_{iSup} - z_{io}| \quad (8)$$

où  $z_{iInf}$  et  $z_{iSup}$  désignent respectivement les valeurs inférieures et supérieures de la variable réelle  $z_i$ .

Notons que le passage des variables réduites  $x_i$  aux variables réelles  $z_i$  peut s'effectuer en utilisant la relation (9) suivante.

$$z_i = \lambda_i x_i + z_{io} \quad (9)$$

Les valeurs limites des variables réduites, allant de  $-1$  à  $+1$ , encadrent ainsi le domaine expérimental qui, dans un repère orthonormé est représenté par un hypercube à  $k$  dimensions.

Dans notre cas  $k = 3$ , car nous avons varié trois facteurs, appelés également paramètres et qui sont la masse  $M$  de matière végétale, la température  $T$  du distillat et la vitesse  $v_d$  de distillation.

Le nombre total d'essais est égal  $2^3$  objets ou modalités. Le 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux.

La représentation géométrique d'un plan  $2^3 = 8$  est de forme cubique; où chacun des 8 sommets correspond à un essai réalisé durant l'expérimentation. La figure IV.1 suivante donne l'image géométrique du plan factoriel  $2^3$ .

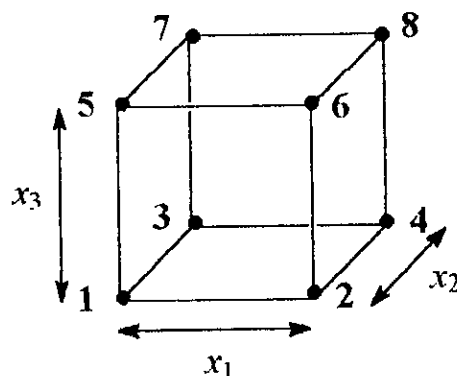


Figure IV.1 - Représentation géométrique d'un plan factoriel  $2^3$ .

Nous avons fixé pour les trois facteurs les valeurs réelles inférieures (Inf) et supérieures (Sup) qui figurent dans le tableau IV.1 suivant.

**Tableau IV.1 - Valeurs des trois facteurs en coordonnées réelles.**

	Inf	Moyenne	Sup
$M$ (g)	300	500	700
$T$ (°C)	10	30	50
$v_d$ (%)	5	6	7

Soit en coordonnées réduites, respectivement les valeurs qui figurent dans le tableau IV.2 suivant.

**Tableau IV.2 - Valeurs des trois facteurs en coordonnées réduites.**

	Inf	Moyenne	Sup
$x_1$	-1	0	+1
$x_2$	-1	0	+1
$x_3$	-1	0	+1

Le point  $(0, 0, 0)$ , exprimé en coordonnées réduites, est la moyenne arithmétique des coordonnées réduites de chacun des trois facteurs, soit  $[(x_{1Inf} + x_{1Sup})/2, (x_{2Inf} + x_{2Sup})/2, (x_{3Inf} + x_{3Sup})/2]$ . Ce point correspond à l'essai  $[(M_{Inf} + M_{Sup})/2, (T_{Inf} + T_{Sup})/2, (v_{dInf} + v_{dSup})/2]$  en coordonnées réelles. Il n'est rien que le centre de gravité du cube représenté dans la figure IV.1.

Par la suite, nous avons réalisé les 8 essais programmés, et évalué les rendements  $R_{HE}$  en huile primaire. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.3 suivant.

**Tableau IV.3 - Optimisation par planification des expériences  $2^3$ . Conditions opératoires des essais programmés et rendements en huile primaire  $R_{HE}$  obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. globulus* Lab.**

Sommet du cube	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$R_{HE}$
1	-1	-1	-1	0.500
2	+1	-1	-1	0.830
3	-1	+1	-1	0.147
4	+1	+1	-1	0.749
5	-1	-1	+1	0.125
6	+1	-1	+1	0.834
7	-1	+1	+1	0.124
8	+1	+1	+1	0.374

Nous avons utilisé les valeurs de ce tableau pour élaborer un modèle mathématique.

**IV.1.2. Etablissement du modèle mathématique**

En absence d'informations sur le mécanisme exact du phénomène étudié, l'équation du modèle mathématique utilisée, dans la plupart des cas, s'écrit sous la forme générale suivante.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \tag{10}$$

où y est la grandeur à laquelle on s'intéresse, appelée la réponse ou la grandeur d'intérêt,

$x_1, x_2, \dots, x_n$  représentent les variables sur lesquelles on peut agir, appelées facteurs,

f est la fonction mathématique qui représentera le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux  $x_i$ . Dans le cas des plans d'expériences, cette fonction est de forme polynomiale [100].

Le modèle mathématique que nous avons adopté est un polynôme prenant en compte la moyenne, les effets de chaque facteur et toutes les interactions entre les facteurs pris deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, ..., k à k.

Un tel polynôme peut s'écrire sous la forme suivante.

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ijl} x_i x_j x_l + \dots + a_{ij\dots k} x_i x_j \dots x_k \tag{11}$$

Ce modèle mathématique contient  $2^k$  coefficients qui sont les inconnues. L'ensemble des résultats d'un plan  $2^k$  conduit donc à un système de  $2^k$  équations à  $2^k$  inconnues que l'on peut écrire sous la forme matricielle suivante.

$$Y = XA \tag{12}$$

où le vecteur Y, ayant pour composantes les réponses de chacun des essais, est représenté par une matrice-colonne ( $2^k, 1$ ),

le vecteur A, ayant pour composantes la moyenne, les effets des facteurs et toutes les interactions, est représenté par une matrice-colonne ( $2^k, 1$ ); ces composantes sont les inconnues que l'on cherche à déterminer,

X est une matrice carrée ( $2^k, 2^k$ ) composée de -1 et +1 suivant les valeurs des niveaux  $x_i$ .

Dans notre cas  $k = 3$ , le modèle mathématique est la fonction polynomiale suivante.

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3. \tag{13}$$

où  $a_0$  est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude, considérée comme la moyenne des huit réponses,

$a_1, a_2$  et  $a_3$  sont respectivement les effets principaux des facteurs  $x_1, x_2$  et  $x_3$ . Ils donnent le poids des variables  $x_1, x_2$  et  $x_3$  sur la réponse,

$a_{12}, a_{13}$  et  $a_{23}$  sont respectivement les mesures de l'interaction d'ordre 2 des facteurs  $(x_1$  et  $x_2)$ ,  $(x_1$  et  $x_3)$  et  $(x_2$  et  $x_3)$ . Ils montrent comment l'influence d'une variable sur la réponse est modifiée par la valeur de l'autre variable,

$a_{123}$  est l'interaction d'ordre 3, désignant l'interaction globale des trois variables  $x_1, x_2$  et  $x_3$  prises ensemble.

La détermination de ces facteurs nécessite la résolution de l'équation (12) qui prend la forme matricielle suivante.

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_{12} \\ a_{13} \\ a_{23} \\ a_{123} \end{pmatrix} \quad (12 \text{ bis})$$

La matrice  $X$  comporte une colonne +1, et sept colonnes ayant chacune autant de signes positifs que de signes négatifs. Si l'on multiplie signe à signe deux quelconques de ces huit colonnes et que l'on additionne les produits, on trouve zéro. On dit que la matrice est orthogonale. Cette propriété est très importante car, dans ce cas, l'inverse de  $X$  est égal à la transposée de  $X$  divisée par le nombre de lignes  $n$ . En effet, d'après HADAMARD [100], on a, pour ce type de matrice, la relation (14) suivante.

$$X' . X = nI \quad (14)$$

avec  $n$  égal à 2 ou multiple de 4 et  $I$  représentant la matrice unité.

Le calcul des inconnues de  $A$  s'effectue à partir de l'expression (12), en tenant compte de la relation (14).

$$\begin{aligned} X' . Y &= X' . X . A \\ \text{soit } X' . Y &= nI . A \\ \text{d'où } A &= 1/n . X' . Y \end{aligned} \quad (15)$$

Cette équation (15) est valable pour tous les plans factoriels complets. Chaque élément du vecteur  $A$  est déterminé par les relations suivantes.

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (16)$$

$$a_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_j y_i \quad (17)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i,j=1}^n x_i x_j y_i \quad (18)$$

La résolution de l'équation (15) a conduit, dans notre cas, au système matriciel suivant.

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_{12} \\ a_{13} \\ a_{23} \\ a_{123} \end{pmatrix} = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0.500 \\ 0.830 \\ 0.147 \\ 0.749 \\ 0.125 \\ 0.834 \\ 0.124 \\ 0.374 \end{pmatrix} \quad (19)$$

La détermination des inconnues  $a_i$  a permis d'exprimer la variation du rendement en huile primaire  $y$ , obtenu lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. globulus* Lab., en fonction des variables réduites de masse de matière végétale  $x_1$ , de température du distillat  $x_2$  et de vitesse de distillation  $x_3$ , par la l'équation (20) suivante.

$$y = 0.460 + 0.236x_1 - 0.112x_2 - 0.096x_3 - 0.023x_1x_2 + 0.003x_1x_3 - 0.003x_2x_3 - 0.091x_1x_2x_3 \quad (20)$$

Les valeurs des coefficients de cette équation nous permettent d'évaluer l'influence sur le rendement en huile primaire  $y$  d'*E. globulus* Lab., des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leurs interactions.

Nous remarquons que le rendement est très peu affecté par les interactions d'ordre 2 des facteurs 1 et 3 d'une part, et des facteurs 2 et 3 d'autre part. Par conséquent, nous avons négligé ces deux termes de l'équation (20) après avoir effectué un test de **STUDENT** et confirmé leur effet négligeable.

Le modèle mathématique corrigé s'écrit

$$y = 0.460 + 0.236x_1 - 0.112x_2 - 0.096x_3 - 0.023x_1x_2 - 0.091x_1x_2x_3 \quad (21)$$

### IV.1.3. Vérification de la validité du modèle mathématique

Le modèle mathématique ne peut être utilisé que s'il est adéquat. Il est donc nécessaire de vérifier que les valeurs de la réponse ou de la grandeur d'intérêt, calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement. Toutefois, des différences peuvent apparaître pour deux raisons [101]:

- le modèle mathématique est inadéquat: soit il ne tient pas compte d'un facteur qui influe fortement la grandeur d'intérêt, soit le degré du polynôme choisi est insuffisant ou excessif;
- l'erreur expérimentale est importante.

Dans ce cas, on doit estimer la qualité de l'approximation donnée par le modèle mathématique, exprimée par la variance résiduelle  $S_{res}^2$ , et la comparer à la variance  $S_y^2$  relative à la dispersion des résultats autour de leur moyenne [102].

La détermination de  $S_y^2$  nécessite un certain nombre  $m$  d'essais répétitifs.

$S_{res}^2$  et  $S_y^2$  sont exprimées par les relations (22) et (23) suivantes.

$$S_{res}^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y})^2}{\varphi_{res}} \quad (22)$$

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(y_i - \bar{y})^2}{\varphi_y} \quad (23)$$

où  $y_i$  désignent les valeurs expérimentales de la réponse ou de la grandeur d'intérêt,

$\hat{y}$  désigne la valeur de  $y$  calculée à partir de l'expression du modèle mathématique,

$\bar{y}$  désignant la moyenne arithmétique d'essais répétitifs, est déterminée par la formule (24) suivante.

$$\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_i \quad (24)$$

où  $m$  est le nombre d'essais répétitifs.

$\varphi_{res}$  et  $\varphi_y$  sont les degrés de liberté, définis par les expressions (25) et (26) suivantes.

$$\varphi_{res} = n - q \quad (25)$$

$$\varphi_y = m - 1 \quad (26)$$

où  $n$  est le nombre total d'essais et  $q$  le nombre de coefficients du modèle mathématique.

Dans le cas où la valeur de la variance résiduelle  $S_{res}^2$  est supérieure à celle de la variance  $S_y^2$  relative à la moyenne et l'écart entre ces deux valeurs n'est pas important, on peut considérer que le modèle est adéquat.

L'écart entre  $S_{res}^2$  et  $S_y^2$  est apprécié par le test statistique de **FISHER**. Ce test consiste à comparer la valeur du rapport  $F = \frac{S_{res}^2}{S_y^2}$  à la valeur critique  $F_\alpha(\varphi_1, \varphi_2)$  qui figure dans les tables statistiques et correspondant à un seuil de confiance  $\alpha$  et aux degrés de liberté  $\varphi_1 = \varphi_{res} = n - q$  et  $\varphi_2 = \varphi_y = m - 1$ . Le modèle serait adéquat si la condition (27) suivante est satisfaite.

$$F(\varphi_{res}, \varphi_y) \leq F_\alpha(\varphi_1, \varphi_2) \quad (27)$$

Afin d'estimer la variance  $S_y^2$  relative à la dispersion des résultats autour de la moyenne, nous avons réalisé trois essais répétitifs dans les conditions opératoires, correspondant au point de l'espace des variables réelles, ayant pour coordonnées: [  $M = 500\text{g}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $v_d = 6\%$ ]; soit au point  $x_{io}$  de l'espace des variables réduites, ayant pour coordonnées: [  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 0$ ,  $x_3 = 0$ ]. La variance résiduelle  $S_{res}^2$  et celle relative à la moyenne  $S_y^2$  ont été calculées respectivement par les relations (22) et (23) pour  $n = 9$ ,  $q = 6$  et  $m = 3$ ; soit  $\varphi_{res} = 9 - 6 = 3$  et  $\varphi_y = 3 - 1 = 2$ .

Le rapport des équations (22) et (23) a été évalué à 11.296, soit  $F(3, 2) = 11.296$ .

La valeur critique du test de **FISHER**, figurant dans les tables statistiques, pour un seuil de confiance de 0.95 (seuil qu'on adopte en Génie Chimique), ou bien à un risque de 0.05, pour les nombres de degré de liberté  $\varphi_1 = 3$  et  $\varphi_2 = 2$ , est égale à 19.164, soit  $F_\alpha(3, 2) = 19.164$  [103].

Nous constatons que la condition (27) est remplie puisque  $F(3, 2) < F_{\alpha}(3, 2)$ . Par conséquent, le modèle mathématique corrigé (21) donnant la variation du rendement en huile primaire  $y$ , obtenu lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. globulus* Lab., en fonction des variables réduites  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$ , est adéquat.

#### IV.1.4. Détermination de l'extremum de l'équation du modèle mathématique

L'analyse mathématique de l'équation (21) montre qu'elle possède un extremum. Pour calculer l'optimum de cette fonction, nous avons résolu le système (28) suivant, composé de trois équations, en annulant respectivement ses dérivées partielles par rapport à  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$ .

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx_1} = 0.236 - 0.023x_2 - 0.091x_2x_3 = 0 \\ \frac{dy}{dx_2} = -0.112 - 0.023x_1 - 0.091x_1x_3 = 0 \\ \frac{dy}{dx_3} = -0.096 - 0.091x_1x_2 = 0 \end{cases} \quad (28)$$

La résolution de ce système d'équations nous a fournit deux solutions, correspondantes aux deux points de l'espace des variables réduites, situés tous les deux en dehors du domaine d'étude, en l'occurrence:  $[x_1 = +0.707, x_2 = -1.491, x_3 = -1.992]$  et  $[x_1 = -0.707, x_2 = +1.491, x_3 = +1.486]$ . On retiendra la solution qui nous donne le maximum du rendement en huile. Ce maximum correspond au point ayant pour coordonnées:  $[x_1 = +0.707, x_2 = -1.491, x_3 = -1.992]$ . Soit, au point:  $[M = 642\text{g}, T = 0.2^\circ\text{C}, v_d = 4\%]$ .

L'essai réalisé dans ces conditions opératoires a fourni un rendement en huile primaire de 1.31%. Cette valeur du rendement, obtenue expérimentalement, est nettement supérieure à la valeur 0.818, calculée à partir de l'équation du modèle mathématique (21). Ceci nous amène à conclure d'une part, que le modèle mathématique n'est valable que dans le domaine d'étude et ne peut être extrapolé; d'autre part, nous suggère à rechercher un éventuel maximum en dehors de ce domaine.

A cet effet, nous avons entrepris une recherche exploratoire, en faisant appel à une variante de la méthode de la plus grande pente, mise au point par **BOX** et **WILSON** [104].

#### IV.2. Optimisation expérimentale par la méthode de BOX et WILSON

La méthode de la plus grande pente (descente) fut utilisée la première fois par **CAUCHY** [105]. Cette méthode a subit de très nombreuses modifications, en



raison de sa lenteur, et sert de base aujourd'hui à toutes les méthodes modernes [106].

La méthode de la plus grande pente, ou méthode du gradient, permet de résoudre les problèmes multidimensionnels dans lesquels le comportement du système est souvent ignoré.

Le problème peut être formulé de la manière suivante. Etant donné une grandeur d'intérêt  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  de formule analytique connue et dépendant de plusieurs facteurs  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Le but est de trouver en un nombre minimal d'étapes les valeurs  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de façon que la valeur de  $y$  qui en résulte soit un extremum [107].

Pour atteindre le plus rapidement l'extremum, deux conditions *sine qua non* se posent.

- a) trouver la bonne direction vers l'extremum,
- b) se diriger vers l'extremum le plus rapidement possible.

Ces conditions peuvent être formulées, en d'autres termes, de la manière suivante.

a') comment éviter, en vue d'obtenir la bonne direction, le fastidieux travail de tester toutes les directions des  $360^\circ$ ,

b') une fois la meilleure direction est trouvée, comment minimiser le nombre de pas de déplacement pour atteindre l'extremum [107].

La résolution de ce problème a vu la mise en œuvre de plusieurs variantes de cette méthode dont la plus utilisée, dans le domaine expérimental [108], est celle de **BOX** et **WILSON**.

En pratique, la méthode de **BOX** et **WILSON** présente les étapes suivantes [101]:

1) on choisit un point initial  $z_{i0}$ , du domaine à explorer, à partir duquel s'effectuera le déplacement vers l'extremum,

2) le point initial  $z_{i0}$  est pris comme centre de l'espace factoriel et un plan d'expériences est élaboré,

3) les résultats des expériences programmées sont utilisés pour établir un modèle mathématique de forme linéaire.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i \quad (29)$$

où  $y$  désigne la grandeur d'intérêt,

$b_0$  et  $b_i$  sont les coefficients du modèle mathématique,

$x_i$  désignent les variables réduites des facteurs étudiés  $z_i$ .

Les coefficients  $b_i$  peuvent être considérés comme étant les composantes du vecteur gradient en direction de l'extremum,

4) le déplacement vers l'extremum s'effectue avec un pas, proportionnel aux composantes du gradient, en utilisant la formule (30) suivante.

$$x_1 = x_0 + \delta \text{ grad } y \quad (30)$$

où  $x_0$  et  $x_1$  sont respectivement les vecteurs, déterminant les points de l'espace factoriel situés avant et après le pas,

$\delta$  est un nombre positif qui détermine la grandeur du pas.

Le signe "+" est utilisé lorsqu'on cherche un maximum et le signe "-", un minimum.

La formule (30) permet de déterminer les composantes du vecteur  $x_1$

$$x_{i1} = x_{i0} + \delta b_i \quad (31)$$

Au coefficient du  $i^{\text{ème}}$  facteur, correspond la  $i^{\text{ème}}$  composante du gradient.

En coordonnées réelles, l'expression (31) devient

$$z_{i1} = z_{i0} + \delta b_i \lambda_i \quad (32)$$

où  $z_{i0}$  et  $z_{i1}$  sont respectivement les  $i^{\text{èmes}}$  coordonnées des points avant et après le pas,

$\lambda_i$  est l'intervalle de variation du  $i^{\text{ème}}$  facteur,

le produit  $\delta b_i \lambda_i$ , que l'on note par  $\theta_i$ , est appelé pas de déplacement vers l'extremum relatif au facteur  $i$ .

L'expression (32) s'écrit alors

$$z_{ik} = z_{ik-1} + \theta_i \quad (33)$$

Le déplacement dans la direction du gradient s'effectue avec un pas choisi pour chacun des facteurs en fonction du produit  $b_i \lambda_i$ . Néanmoins, lorsque les coefficients  $b_i$  de certains termes du modèle (29) s'avèrent insignifiants, il est nécessaire d'augmenter les intervalles de variation de ces facteurs.

L'approche de l'extremum se traduit par une décroissance de la surface  $y = f(x_i)$ . Par conséquent, la différence entre deux valeurs successives de  $y$  diminue. Dans le cas où l'on s'intéresse à la recherche d'un maximum, les valeurs expérimentales de la grandeur d'intérêt  $y$  augmentent dans la direction du

gradient. Si l'on constate que la valeur de  $y$  au point  $z_{ik}$  est inférieure à celle évaluée au point  $z_{ik-1}$  précédent, on peut déduire que le maximum est dépassé. Dans ce cas précis, le point  $z_{ik-1}$  sera pris comme nouveau point initial et une nouvelle procédure de recherche du maximum sera entamé.

### IV.2.1. Elaboration du plan d'expériences et établissement du modèle mathématique

L'optimisation expérimentale par la méthode de **BOX** et **WILSON** a consisté en la mise au point d'un programme fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser, afin d'aboutir à un modèle mathématique linéaire.

Dans notre cas où le nombre de variables est trois, en l'occurrence, la masse  $M$  de matière végétale, la température  $T$  du distillat et la vitesse  $v_d$  de distillation, l'équation du modèle mathématique prend la forme suivante.

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \quad (34)$$

où par  $y$  est désigné le rendement en huile primaire  $R'_{HE}$ ,

$x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  désignent les variables réduites, respectivement la masse  $M$  de matière végétale, la température  $T$  du distillat et la vitesse  $v_d$  de distillation,

$b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  sont les coefficients du modèle mathématique.

La détermination des quatre coefficients  $b_i$  nécessite quatre essais dont les conditions opératoires sont définies par les coordonnées des quatre sommets du cube délimitant le domaine d'étude, où se projettent les quatre arêtes de chacune des six faces, comme le montre la figure IV.2 suivante.

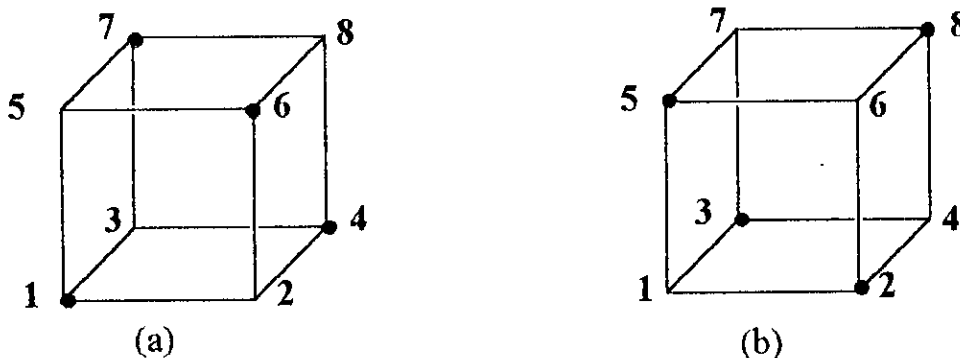


Figure IV.2 - Représentation graphique de l'élaboration des plans d'expériences par la méthode de **BOX** et **WILSON**.

Cela correspond, pour chacune des figures 2a et 2b, à une matrice (appelée également bloc) contenant autant de signes "+" que de signes "-".

Le tableau IV.4 regroupe les conditions opératoires, dans l'espace des variables réduites, des deux plans ou blocs d'expériences possibles.

**Tableau IV.4- Optimisation expérimentale par la méthode de BOX et WILSON. Blocs d'expériences.**

Bloc	Sommet du cube	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1 (figure 2a)	1	-1	-1	-1
	6	+1	-1	+1
	7	-1	+1	+1
	4	+1	+1	-1
2 (figure 2b)	5	-1	-1	+1
	2	+1	-1	-1
	3	-1	+1	-1
	8	+1	+1	+1

L'évaluation des coefficients  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  nécessitera la résolution du système matriciel (35) suivant.

$$Y = X \cdot B \quad (35)$$

où  $Y$  et  $B$  sont les vecteurs représentés par une matrice-colonne ( $2^k, 1$ ),  
 $X$  est la matrice ( $2^k, 2^k$ ).

La matrice  $X$ , correspondante au bloc 1 ou au bloc 2, est orthogonale. Ceci permet, en tenant compte des relations (14) et (15) précédentes, la détermination des composants  $b_i$  du vecteur  $B$  par la formule (36) suivante.

$$B = 1/n \cdot X' \cdot Y \quad (36)$$

Les valeurs des coefficients  $b_i$ , qu'elles soient évaluées à partir du bloc 1 ou du bloc 2, sont du même ordre de grandeur.

Aussi, nous avons retenu le bloc 1 et évalué les coefficients  $b_i$  du modèle linéaire. L'expression mathématique de ce modèle s'écrit sous la forme (37) suivante.

$$y = 0.552 + 0.240 x_1 - 0.115 x_2 - 0.072 x_3 \quad (37)$$

Les valeurs des coefficients  $b_i$  ainsi évaluées ont été utilisées pour la détermination du pas  $\theta_i$ , relatif à chacun des facteurs, par la relation (38) suivante.

$$\theta_i = \delta b_i \lambda_i \quad (38)$$

Le choix du  $\delta$  doit tenir compte du fait qu'un grand pas affecte la précision de la détermination de l'extremum recherché, alors qu'avec un petit pas, le nombre d'essais nécessaires sera élevé. Nous avons attribué à  $\delta$  une valeur voisinant l'unité ( $\delta \approx 1$ ) identique pour les trois facteurs.

Dans ce cas, si les valeurs des pas  $\theta_i$ , relatives à la masse  $M$  de matière végétale à traiter ( $\theta_1 = 50\text{g}$ ) et de la température  $T$  du distillat ( $\theta_2 = -2.5^\circ\text{C}$ ) excèdent la précision de mesure, le pas  $\theta_3$  de vitesse  $v_d$  de distillation, estimé à  $-0.072$ , en est largement inférieur, en raison de la valeur négligeable du coefficient  $b_3$ . Aussi, nous avons été amenés à modifier l'intervalle de variation  $\lambda_3$  et de lui attribuer la valeur de l'intervalle de confiance de la vitesse  $v_d$  de distillation. Ce dernier est défini par l'expression (39) suivante.

$$\bar{v}_d - t_s \cdot S_m < \bar{v}_d < \bar{v}_d + t_s \cdot S_m \quad (39)$$

où  $\bar{v}_d$  est la vitesse moyenne de distillation,

$t_s$  désigne le critère de la loi de **STUDENT** et  $S_m$ , la valeur de l'écart-type  $S_d$  rapportée à la racine carrée du nombre total d'essais  $n$ , soit:

$$S_m = \frac{S_d}{\sqrt{n}} \quad (40)$$

L'intervalle qui englobe 95% des valeurs de cette distribution et qui correspond à deux fois son écart-type est atteint pour une valeur de  $t$ , figurant dans les tables statistiques et notée  $t_{(0.05, \varphi_y)}$  où  $\varphi_y$  est le nombre de degrés de liberté défini par la relation (26).

La valeur limite du critère de **STUDENT** correspondante aux 15 essais répétitifs, que nous avons réalisé, et qui n'a que 5 chances sur 100 d'être dépassée, est de  $t_{(0.05, 14)} = 2.145$  [103].

La vitesse  $v_d$  de distillation variera dans l'intervalle suivant.

$\bar{v}_d \pm t_{(0.05, 14)} \cdot S_m$ , soit  $v_d = 6.52 \pm 0.134$ , d'où l'intervalle de confiance (IC) est: IC = 0.268.

$$\begin{array}{r} 0,268 \\ 0,134 \\ \hline 0,134 \end{array}$$

Aussi, en prenant en considération la valeur de l'IC, nous avons fixé le pas pour la vitesse  $v_d$  de distillation, à  $\theta_3 = -0.3$ .

### IV.2.2. Approche expérimentale des conditions optimales de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab.

La progression vers un éventuel optimum local a été effectuée à partir d'un point initial  $z_{1,0}$  ayant pour coordonnées: [ $M = 300\text{g}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $v_d = 6\%$ ].

Le choix de ce point devrait, à notre avis, nous permettre d'approcher le voisinage du point de l'espace des variables réelles pour lequel un rendement maximal a été obtenu lors de la planification  $2^3$ .

Le tableau IV.5 suivant regroupe les conditions opératoires relatives au point initial  $z_{1,0}$  et aux points des essais programmés, ainsi que les rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  d'*E. globulus* Lab. obtenus lors des essais réalisés.

**Tableau IV.5 -Optimisation expérimentale par la méthode de BOX et WILSON. Essais programmés et réalisés à partir du point initial  $z_{1,0}$ .**

Variables réduites	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
Variables réelles	$M$ (g)	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$v_d$ (%)	$R'_{HE}$ (%)
Point initial, $z_{1,0}$	300	20	6	
Pas, $\theta_i$	50	-2.5	-0.3	
<b>Essais programmés et réalisés*</b>				
1	300	20.0	6.0	-
2	350	17.5	5.7	-
3*	400	15.0	5.4	0.473
4	450	12.5	5.1	-
5*	500	10.0	4.8	0.567
6	550	7.5	4.5	-
7*	600	5.0	4.2	1.144
8	650	2.5	3.9	-
9*	700	0.0	3.6	1.282

Parmi les essais programmés, nous n'avons réalisé que ceux qui correspondent au double du pas  $\theta_i$ .

Les résultats des essais réalisés montrent une amélioration du rendement en huile primaire  $R'_{HE}$  d'*E. globulus* Lab., mais pour des valeurs de température  $T$  du distillat proches de  $0^\circ\text{C}$ . Etant donné que le maintien de la température à cette valeur pose de problèmes sur le plan expérimental et peut, en outre, ne pas

être justifié sur le plan économique, nous avons choisi un nouveau point initial  $z_{2,0}$ .

Ce nouveau point  $z_{2,0}$  n'est rien d'autre que le centre de l'espace factoriel, tel que suggéré par [101]. Ce point correspond, du point de vue géométrique, au centre de gravité du cube qui donne l'image d'un plan d'expériences  $2^3$ . Il a pour coordonnées: [ $M = 500\text{g}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $v_d = 6\%$ ].

Suivant la même procédure, nous avons programmé des essais et réalisé certains d'entre eux.

Le tableau IV.6 suivant regroupe les conditions opératoires relatives au point initial  $z_{2,0}$  et aux points des essais programmés, ainsi que les rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  d'*E. globulus* Lab. obtenus lors des essais réalisés.

**Tableau IV.6 - Optimisation expérimentale par la méthode de BOX et WILSON. Essais programmés et réalisés à partir du point initial  $z_{2,0}$ .**

Variables réduites	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
Variables réelles	$M$ (g)	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$v_d$ (%)	$R'_{HE}$ (%)
Nouveau point initial, $z_{2,0}$	500	30	6	
Pas, $\theta_i$	50	-2.5	-0.3	
<b>Essais programmés et réalisés*</b>				
1*	500	30.0	6.0	0.960
2	550	27.5	5.7	-
3	600	25.0	5.4	-
4	650	22.5	5.1	-
5	700	20.0	4.8	-
6	750	17.5	4.5	-
7*	800	15.0	4.2	1.042
8*	850	12.5	3.9	1.310
9*	900	10.0	3.6	0.977

La recherche en direction de la plus grande pente par la méthode de **BOX** et **WILSON** à partir du point  $z_{2,0}$  a permis de localiser un point dans l'espace des variables réelles, ayant pour coordonnées: [ $M = 850\text{g}$ ,  $T = 12.5^\circ\text{C}$ ,  $v_d = 3.9\%$ ] pour lequel le rendement en huile primaire  $R'_{HE}$  d'*E. globulus* Lab. est de même ordre de grandeur que celui considéré comme maximal lors de l'optimisation par planification des expériences. Cependant, les conditions opératoires correspondantes à ce point sont nettement plus avantageuses.

Par ailleurs, la teneur en 1,8-cinéole, évaluée par CPG de l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab. obtenue dans ces conditions, est de même ordre de grandeur, soit 64.5%.

# *Bibliographie*



- [1] **E. PERROT**  
"Matières premières usuelles du règne végétale"  
Masson & Cie, Tome 1, Paris, 1943-44.
- [2] **J. A. BATTANDIER, L. TRABUT**  
"Flore de l'Algérie, Les dicotylédones"  
Adolphe Jourdan, Alger, 1888-90.
- [3] **P. QUEZEL, S. SANTA**  
"Nouvelle flore de l'Algérie"  
Editions du CNRS, Tome 2, Paris, 1962-63.
- [4] **P. DURAFFOURD**  
"Les huiles essentielles et la santé"  
La maison du bien-être, Paris, 1987.
- [5] **J. GOLSE**  
"Précis de Matière Médicale"  
G. Doin & Cie, Paris, 1955.
- [6] **M. P. OTTO**  
"L'industrie des parfums"  
Dunod, Paris, 1924.
- [7] **R. R. PARIS, H. MOYSE**  
"Matière médicale"  
Masson, Tome II, 2<sup>ième</sup> édition, Paris, 1981.
- [8] **T. BASSIRI**  
"Introduction à l'étude des parfums d'origine naturelle et de synthèse"  
Masson & Cie, Paris, 1960.
- [9] **ANONYME**  
"Les Eucalyptus dans les reboisements"  
FAO, Paris, 1958.
- [10] **E. SOMON**  
"Arbres, Arbustes et Arbrisseaux en Algérie"  
OPU, Alger, 1987.
- [11] **A. ROLET**  
"Les plantes à parfum et les plantes aromatiques"  
J. B. Baillière & Fils, Paris, 1930.
- [12] **N. T. BENISTON, W. S. BENISTON**  
"Fleurs d'Algérie"  
Entreprise Nationale du Livre, Alger, 1984.
- [13] **E. PERROT**  
"Plantes médicinales de France"  
Saint-Aubin d'Ecrosville, Tome 1, Paris, 1928.
- [14] **C. COLIN**  
"Dictionnaire des herbes et des épices"  
Denoël, Paris, 1963.

- [15] Y. MAHMOUDI  
"Connaissance des plantes naturelles les plus utilisées en Algérie"  
Maison du Livre ANES, Blida, 1994.
- [16] M. MASRE  
"Matière médicale végétale"  
Centre de Documentation Universitaire, Fascicule IV, Paris, 1961.
- [17] J. L. ROSUA  
"El-Complejo *Rosmarinus Eriocalyx-Tomentosus*, en la peninsula Iberica"  
Anales Jardin Botanico de Madrid; 37 (2), 587-595, 1981.
- [18] J. AMARAL, M. L. ROCHA  
"*Rosmarinus* L. in Flora Europea"  
T. G. Tutin, Cambridge, 1972.
- [19] W. TURILL  
"The genus *Rosmarinus*"  
Kew Bull.; 105-108, 1920.
- [20] E. GILDEMEISTER, F. HOFFMAN  
"Les huiles essentielles"  
Schimmel & Cie, Tome 3, Miltitz près Leipzig, 1916.
- [21] N. LETREUCH-BELAROUCI  
"Les reboisements en Algérie et leurs perspectives d'avenir"  
Thèse de Doctorat en sciences agronomiques, Gemblow, Belgique, 1981.
- [22] E. GILDEMEISTER, F. HOFFMAN  
"Les huiles essentielles"  
Schimmel & Cie, Tome 1, Miltitz près Leipzig, 1912.
- [23] E. GUENTHER  
"The essential oils"  
R. E. Krieger Publishing Company, Vol. IV, Malabar, Florida, 1950.
- [24] M. MASRE  
"Matière médicale végétale"  
Centre de Documentation Universitaire, Fascicule III, Paris, 1961.
- [25] L. TRABUT  
"Précis de botanique médicale"  
Masson, Paris, 1898.
- [26] P. BOUDY  
"Economie Forestière Nord-Africaine"  
Larose, Tome II, Fascicule I, Paris, 1950.
- [27] R. ROL, M. JACAMON  
"Flore des arbres, arbustes et arbrisseaux"  
La maison rustique, Tome 3, Paris, 1968.
- [28] A. S. GUBB  
"La flore algérienne, Naturelle et Acquise"  
Adolphe Jourdan, Alger, 1913.

- [29] **A. SEIGUE**  
"La forêt circumméditerranéenne et ses problèmes"  
Maisonneur & Larose, Paris, 1985.
- [30] **A. METRO**  
"L'écologie des Eucalyptus. Son application au Maroc"  
Mémoires de la société des sciences naturelles du Maroc, 1949.
- [31] **A. NEDJAH**  
"Sylviculture et production des Eucalyptus"  
INRF, Journée sur les Eucalyptus, Alger, 27/10/1987.
- [32] **P. BOUDY**  
"Economie Forestière Nord-Africaine"  
Larose, Tome IV, Paris, 1955.
- [33] **A. GALLAIS, H. BANNEROT**  
"Amélioration des espèces végétales cultivées"  
Edition de l'INRA, Paris, 1992.
- [34] **E. PERROT**  
"La culture des plantes médicinales"  
J. B. Baillière & Fils, Paris, 1947.
- [35] **P. FOURNIER**  
"Le livre des plantes vénéneuses de France"  
P. Lechevalier, Tome II, Paris, 1948.
- [36] **J. P. DURVELLE**  
"Fabrication des essences et des plantes à parfum"  
J. Fritsch, Paris, 1893.
- [37] **A. ZIMMERMANN**  
"Der Pflanzer, 9, 107, 1913.
- [38] **L. BEZANGER-BEAUQUESNE**  
"Les plantes dans la thérapeutique moderne"  
Edition révisée Maloine, Paris, 1986.
- [39] **M. PLATEARI**  
"Liber de simplici medicina"  
Cité dans CHOULANT, Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin  
etc., Leipzig, 1841
- [40] **J. CLEMENT**  
"La santé par les plantes; comment se soigner, comment se guérir"  
Baudouin, Paris, 1979.
- [41] **R. MAIRE**  
"Contribution à l'étude de la flore de l'Afrique du Nord"  
Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nor.; N°23, 163-222, 1932.
- [42] **Y. R. NAVES**  
"Technologie et chimie des parfums naturels"  
Masson & Cie, Paris, 1974.

- [43] F. RIJKINS  
Parf. Sav. Rech.; **12**, 272, 1969.
- [44] H. TATU  
"L'industrie moderne des parfums"  
J. B. Baillière & Fils, Paris, 1932.
- [45] T. BERNARD  
Thèse de Doctorat; INP, Toulouse, 1988.
- [46] E. GUENTHER  
"The essential oils"  
R. E. Krieger Publishing Company, Vol. I, Malabar, Florida, 1950.
- [47] E. PERROT  
"Matières premières usuelles du règne végétal"  
Masson & Cie, Tome 2, Paris, 1943-44.
- [48] E. GUEORGUIEV  
"Produits aromatiques naturels et synthétiques"  
Edition de l'Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, Plovdiv,  
Bulgarie, 1980.
- [49] E-H. BENSALAH, R. RAHIM  
"Projet de Fin d'Etude", Département de Génie Chimique  
ENP, Alger, 1995.
- [50] Y. R. NAVES  
Parf. Cosmét. Sav.; **9**, 200-202, 1966.
- [51] P. J. TEISSIERE  
"Chimie des substances odorantes"  
Technique et documentation, Lavoisier, Paris, 1991.
- [52] L. PEYRON  
"III<sup>ème</sup> Congrès International des huiles essentielles"  
Plovdiv, Bulgarie, 26-28 Mai 1968.
- [53] A. F. NOR.  
"Huiles Essentielles"  
Editions A. F. NOR., 4<sup>ème</sup> Edition, Paris, 1992.
- [54] N. L. ALLINGER et Coll.  
"Chimie organique"  
Ediscience / Mc Graw Hill, Vol. III, Paris, 1976.
- [55] CLÖEZ  
Comptes rendus; **70**, 687, 1870.  
ou Liebigs Annalen; **154**, 372, 1870.
- [56] A. ZOLA, J. P. LEVANDA  
Parf. Cosm. Arômes; **7**, 31, 1976.
- [57] H. NISHIMURA, M. CALVIN  
J. Agri. Food Chem.; **27**, 432, 1979.
- [58] R. CHENNOUFI  
Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris Sud, 1975.

- [59] **M. N. BOELENS**  
Perfumer and Flavorist; **9**, 1, Dec.-Jan. 1985.
- [60] **D. GARCIA MARTIN**  
Thesis Doctoral, Fac. Cienc. Quim. Univ. Complutense, Madrid, 1977.
- [61] **J. CARDOSO DO VAL, A. PROENCA DA CUNHA**  
Bol. Fac. Farm. Univ. Coimbra; **31**, 238, 1972.
- [62] **Y. FOUJIL-CHERIF, A. BAALIOUAMER, B. Y. MEKLATI**  
Rivista Italiana Eppos Decimo Numero, 3-15, Luglio 1993.
- [63] **L. LECLERC**  
"Traité des simples de Ibn-El-Beïthar"  
Imprimerie Nationale, Paris, 1877-1883.
- [64] **H. POURRAT, J. LE MEN**  
Ann. Pharm. Franç.; **2**, 190-192, 1953.
- [65] **C. H. BRIESKORN et Coll.**  
Arch. Pharm.; **285**, 290-296, 1953.
- [66] **S. BALANSARD**  
Thèse Pharm.; Université de Marseille, 1953.
- [67] **M. L. SCARPATI, O. ORIENTE**  
Ricerca. Sci.; **28**, 2329-2333, 1958.
- [68] **C. H. BRIESKORN, A. FUCHS**  
Chem. Ber.; **95**, 3034-3041, 1962.
- [69] **C. H. BRIESKORN et Coll.**  
J. Org. Chem.; **29**, 2293-2298, 1964.
- [70] **C. H. BRIESKORN, H. J. DOMLING**  
Arch. Pharm.; **300**, 1042-1044, 1967.
- [71] **C. H. BRIESKORN, H. J. DOMLING**  
Arch. Pharm.; **302**, 641-649, 1969.
- [72] **C. H. BRIESKORN, L. KABELITZ**  
Phytochemistry; Vol. 10, N°12, 3194-3204, 1971.
- [73] **J. SENDRA, O. SEIDL, J. MIEDZOBRODZKA, J. ZIEBA**  
Dissert. Pharm. Pharmacol.; Vol. 21, N°2, 185-191, 1969.
- [74] **R. GRANGER, J. PASSET, M. ARBOUSSET**  
Bull. Tech. Gattefosse SFPA; **66**, 25-26, 1971.
- [75] **B. G. SKRUBIS**  
Flav. Indust.; Vol. 571, N°3, 566-568, 1972.
- [76] **V. E. HARTMANN et Coll.**  
Parf. Cosm. Arôm.; **36**, 33-40, 1980.
- [77] **R. S. FARAG, H. SALEM, A. Z. BADEI, D. E. HASSANEIN**  
Fette Seifen Anstrich; Vol. 60, 69-72, 1986.
- [78] **A. O. TUCKER, M. J. MACIARELLO**  
Flav. Frag. J.; **1**, 137-142, 1986.

- [79] **E. HETHELYI, P. KAPOSÍ, Z. S. KERNOCZI, J. DOMONKOS**  
Acta. Pharm. Hung.; **57**, 159-169, 1987.
- [80] **G. FOURNIER et Coll.**  
Plan. Médi. Phyto.; T: 23, 180-185, 1989.
- [81] **Y. CHRETIEN-BESSIERE**  
Bull. Soc. Chim. Fran.; 2018, 1968.
- [82] **A. A. SWIGAR, R. SILVERSTEIN**  
Monoterpènes, Aldrich Chem. Comp. Inc.; Milwaukee, 1981.
- [83] **E. VERNIN, J. METZGER**  
Perfumer and Flavorist, Vol. 11, Oct.-Nov. 1986.
- [84] **E. GUEORGUIEV**  
"Technologie de la production des huiles essentielles"  
Editions de l'Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, Plovdiv,  
Bulgarie, 1988.
- [85] **E. GUEORGUIEV, S. STILIANOV, N. GUENOV**  
"IX<sup>th</sup> International Congress of Essential Oils"  
Essential Oils Technical Paper, Book I, 80-83, 13 to 17 March, Singapor,  
1983.
- [86] **E. GUEORGUIEV**  
Thèse de Doctorat, Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, Plovdiv,  
Bulgarie, 1988.
- [87] **S. CHARCHARI**  
Thèse de Doctorat d'état, Département de Génie Chimique  
ENP, Alger, 1994.
- [88] **D. A. FRIDRIKHSBERG**  
"A course in colloid chemistry"  
Mir, Moscou, 1984.
- [89] **LAROUSSE**  
Encyclopédie Larousse, Tome 4, 1961.
- [90] **C. VON ROCHENBERG**  
"Theorie der gewinning und trennung der ätherischen öle durch destillation"  
Selbot-Verlag Von Shimmel; 418-441, 1910.
- [91] **N. N. GOKHALE, Y. MASADA**  
International Congress of Essential Oils; **7**, 242, 1977.
- [92] **J. GARNERO**  
Rivista Italiana. EPPOS; **58**, 105, 1976.
- [93] **S. BOUCHTAOUI**  
Thèse de Magister, Département de Génie Chimique  
ENP, Alger, 1992.
- [94] **N. E-H. BENHABILES**  
Thèse de Magister, Département de Génie Chimique  
ENP, Alger, 1995.

- [95] **A. DELACROIX, C. PORTE**  
Techniques de l'Ingénieur, P 225, 1987.
- [96] **R. A. FISHER**  
"The Design of Experiments"  
Oliver and Boyd, London, 1935.
- [97] **M. FEINBERG, C. DUCAUZE**  
Analisis, Vol. 8, N°5, 185-190, 1980.
- [98] **P. CHAPOUILLE**  
"Planification et analyse des expériences"  
Masson & Cie, Paris, 1973.
- [99] **P. DAGNELIE**  
"Principes d'expérimentation"  
Les presses agronomiques de Gembloux, Belgique, 1981.
- [100] **J. GOUPY**  
Techniques de l'Ingénieur, P 230, 1992.
- [101] **I. VOUTCHKOV, H. YONTCHEV**  
"Planification et analyse des expériences"  
Technica, Sofia, Bulgarie, 1979.
- [102] **H. S. MICKLEY, T. K. SHERWOOD, C. E. REED**  
"Applied mathematics in chemical engineering"  
Mc Graw-Hill Book Company, 2<sup>ème</sup> Edition, New York, 1957.
- [103] **A. ROSENGARD**  
"Probabilités et statistiques en recherche appliquée"  
Dunod, Paris, 1972.
- [104] **G. E. P. BOX, K. B. WILSON**  
J. R. Statist., B. (GB), 13, 1, 1951.
- [105] **A. L. CAUCHY**  
Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 25, 536-538, 1847.
- [106] **C. LEMARECHAL**  
Techniques de l'Ingénieur, R 7210, 1983.
- [107] **L. PUN**  
"Introduction à la pratique de l'optimisation"  
Dunod, Paris, 1972.
- [108] **D. J. FINNEY**  
"An Introduction to the Theory of Experimental Design"  
The University of Chicago Press, Chicago, 1976.

# *Annexes*

## *Annexe I*

Liste des tableaux \_\_\_\_\_ 72

## *Annexe II*

Liste des figures \_\_\_\_\_ 74

## *Annexe III*

Spectre CG/SM de l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab. \_\_\_\_\_ 76



## Liste des tableaux

- Tableau II.1 - Propriétés physico-chimiques et organoleptiques des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L. \_\_\_\_\_ 17
- Tableau II.2 - Conditions opératoires générales d'analyse des huiles essentielles des trois espèces \_\_\_\_\_ 19
- Tableau II.3 - Identification, par CG/SM des constituants de l'huile essentielle d'*E. globulus* Lab. \_\_\_\_\_ 20
- Tableau II.4 - Hydrosolubilité  $\bar{S}$  des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab. et de *R. officinalis* L. à différentes températures T \_\_\_\_\_ 23
- Tableau II.5 - Hydrosolubilité  $\bar{S}$  du 1,8-cinéole, du bornéol, du linalol, du camphre et du camphène à différentes températures T \_\_\_\_ 25
- Tableau II.6 - Volatilité  $\bar{V}$  des huiles essentielles de *R. officinalis* L. et d'*E. globulus* Lab. à différentes températures T \_\_\_\_\_ 29
- Tableau II.7 - Volatilité  $\bar{V}$  du 1,8-cinéole, du bornéol, du linalol, du camphre et du camphène à différentes températures T \_\_\_\_ 29
- Tableau III.1 - Optimisation de la température du distillat. Conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L. \_\_\_\_\_ 39
- Tableau III.2 - Rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  et secondaire  $R''_{HE}$  obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. globulus* Lab. à différentes températures T du distillat \_\_\_\_ 40
- Tableau III.3 - Rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  et secondaire  $R''_{HE}$  obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d'*E. camaldulensis* D. à différentes températures T du distillat 40
- Tableau III.4 - Rendements en huile primaire  $R'_{HE}$  et secondaire  $R''_{HE}$  obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau de *R. officinalis* L. à différentes températures T du distillat \_\_\_\_ 41

Tableau III.5 - Teneur relative, en %, des principaux constituants dans les huiles primaires et secondaires d' <i>E. camaldulensis</i> D. récupérées à différentes températures T du distillat _____	43
Tableau III.6 - Teneur relative, en %, des principaux constituants dans les huiles primaires et secondaires de <i>R. officinalis</i> L. récupérées à différentes températures T du distillat _____	44
Tableau IV.1 - Valeurs des trois facteurs en coordonnées réelles _____	50
Tableau IV.2 - Valeurs des trois facteurs en coordonnées réduites _____	50
Tableau IV.3 - Optimisation par planification des expériences 2 <sup>3</sup> . Conditions opératoires des essais programmés et rendements en huile primaire $R'_{HE}$ obtenus lors de l'entraînement à la vapeur d'eau d' <i>E. globulus</i> Lab. _____	50
Tableau IV.4 - Optimisation expérimentale par la méthode de BOX et WILSON. Blocs d'expériences _____	60
Tableau IV.5 - Optimisation expérimentale par la méthode de BOX et WILSON. Essais programmés et réalisés à partir du point initial $z_{1,0}$ _____	62
Tableau IV.6 - Optimisation expérimentale par la méthode de BOX et WILSON. Essais programmés et réalisés à partir du point initial $z_{2,0}$ _____	63

- Figure III.2 - Evolution de la masse d'huile essentielle, récupérée au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, en fonction du temps  $t$  38**
- Figure III.3 - Variation du rendement primaire  $R'_{HE}$  des huiles essentielles d'*E. globulus* Lab., d'*E. camaldulensis* D. et de *R. officinalis* L. en fonction de la température T \_\_\_\_\_ 41**
- Figure IV.1 - Représentation géométrique d'un plan factoriel  $2^3$  \_\_\_\_\_ 49**
- Figure IV.2 - Représentation graphique de l'élaboration des plans d'expériences par la méthode de BOX et WILSON \_\_\_\_\_ 59**

File : C:\HPCHEM\1\DATA\POLY-1.D  
 Operator : AZOUG  
 Acquired : 9 Jul 96 3:25 pm using AcqMethod AZ.M  
 Instrument : \* URMTP \*  
 Sample Name: echantillon d'eucalyptol  
 Misc Info : 60(8)/2/220(30) - ultra2(25m, 0,32mm, 0,52um)  
 Vial Number: 1

