

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE

D'ALFA ALGERIENNE

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

Proposé par :

Pr S.E. CHITOUR

Etudié par :

Mr. M. MEZIDI

Dirigé par :

Pr. SE CHITOUR

Mlle W. KLOUCHE

PROMOTION : Juin 1991

DEDICACE

A LA MEMOIRE DE MA MERE
MON PERE
MES FRERES ET MA SOEUR
TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS(ES)

WAHIIIA

A LA MEMOIRE DE MA GRAND MERE
MON PERE ET MA MERE
MES FRERES ET SOEURS
MES COUSINS ET COUSINES
TOUS CEUX QUI ONT VU EN MOI UN AMI

MOHAMED

REMERCIEMENTS

NOUS TENONS A EXPRIMER NOS TRES VIFS ET SINCERES REMERCIEMENTS A MONSIEUR S.E.CHITOUR PROFESSEUR A L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE POUR AVOIR PROPOSE ET SUIVI CE TRAVAIL ET POUR LES PRECIEUX CONSEILS QU'ILS NOUS A APPORTES TOUT AU LONG DE CETTE ETUDE.

NOS REMERCIEMENTS VONT EN OUTRE ,A L'ADRESSE DE Mme R.DERRICHE PRESIDENT DU JURY ET Mr M.E.H.BENYOUCEF AINSI QUE Mlle C.BOUTEKDJIRET ,LES QUELS ONT BIEN VOULU NOUS HONORER DE LEUR PRESENCE DE VUE DE JUGER CE MODESTE PROJET DE FIN D'ETUDE.

SANS OMETTRE DE REMERCIER Mlle MAIZI POUR SON AIDE ET POUR SON SOUTIENT MORAL.

EN FIN QUE TOUS CEUX QUI NOUS ONT AIDE ET ENCOURAGE TROUVENT ICI UN TEMOIGNAGE DE NOTRE RECONNAISSANCE.

MEMBRES DE JURY

PRESIDENTE : M^{me} R.DERRICHE (CHARGÉE DE COURS)

EXAMINATEURS : Mr M.E.H. BENYOUCEF (MAITRE ASSISTANT)

M^{lle} C.BOUTEKDJIRET (MAITRE ASSISTANTE)

Mr B.KADIK (DIRECTEUR DE LA PROTECTION
FORESTIERE)

PROMOTEUR : Pr S.E.CHITOUR (PROFESSEUR)

Ministere de l'enseignement superieur
Ecole nationale polytechnique
Departement: Genie Chimique
Promoteur: S.E CHITOUR
Eleves ingenieurs: M.MEZIDI
W.KLOUCHE-DJEDID

وزارة التعليم العالي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
دائرة: الهندسة الكيماوية
الموجه: السيد شمس الدين شيتور
التلميذان المهندسان: محمد مزيدي
وهدية كلوش جديد

الموضوع: استخلاص الزيوت الأساسية من الحلفة الجزائرية تحليلات فيزيو-كيميائية

ملخص:

استخلص شموع الحلفة باستخدام مختلف المذيبات: الماء، البنزول، اثير الميثورول، في المرحلة الاولى تركنا الحلفة في المذيب ازمدة مختلفة بعد ذلك امكننا اختيار المذيب الملاءم. في المرحلة الثانية استعمل هذا المذيب للاستخلاص فير المتواصل. في النهاية اتممنا البحث بالجوء الى الطرق التحليلية لتحديد مكونات هذا المستخلص.

SUJET: EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES D'ALFA ALGERIENNE
----- ANALYSES PHYSICO- CHIMIQUES

RESUME:

L'EXTRACTION DE LA CONCRETE D'ALFA A ETE REALISEE PAR DIFFERENTS SOLVANTS:EAU,BENZENE,ETHER DE PETROLE,HEXANE.DANS UNE PREMIERE ETAPE NOUS AVONS ESSAYE UNE MACERATION AFROID ET A CHAUD AVEC CES SOLVANTS, PAR LA SUITE ON A CHOISI LE SOLVANT DONNANT UN BON RENDEMENT ET PRESENTANT UNE BONNE AFFINITE AVEC LA MATIERE VEGETALE.DANS UNE DEUXIEME ETAPE ON UTILISE CE SOLVANT POUR REALISER UNE EXTRACTION EN DISCONTINUE.ENFIN,DES METHODES ANALYTIQUES D'IDENTIFICATION SONT APPLIQUEES.

SUBJECT: EXTACTION OF THE ESSENTIAL OILS OF ESPERTO GRASS
----- PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

SUMARY:

THE EXTRACTION HAD BEEN MADE BY SEVERAL SOLVENTS:WATER,BENZENE,HEXANE, AND ETHER OF PETROLE.DURING THE FIRST STEP,WE HAVE TRIED MACERATION BY HOT AND COLD SOLVENTS.THE METHOD WHICH GIVES A GOOD RATIO HAS BEEN SELECTED. IN A SECOND STEP THE SOLVENT IS USED IN A DISCONTINUONS EXTRACTION. FINALLY,ANALYTICAL METHODS FOR THE IDENTIFICATION OF COMPONENTS HAD BEEN USED.

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION.....

A. PARTIE THEORIQUE.....

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ALFA.....

I.1. Historique.....

I.2. Connaissance botanique de l'alfa.....

I.3. Etude morphologique de l'alfa.....

I.4. Physiologie de l'alfa.....

I.5. Feuilles et fibres d'alfa.....

I.6. Composition chimique de l'alfa.....

I.7. Etat de la nappe alfatière dans la pays.....

I.8. Utilisation de l'alfa.....

CHAPITRE II : HUILES ESSENTIELLES.....

II.1. Historique sur les huiles essentielles.....

II.2. Généralités sur les huiles essentielles.....

II.3. Définitions.....

II.4. Composition chimique des huiles essentielles.....

II.5. Obtention des huiles essentielles.....

II.6. Fractionnement de la cire brute d'alfa.....

II.7. Utilisation des huiles essentielles.....

CHAPITRE III : EXTRACTION.....

III.1. Extraction par solvants volatils.....

III.2. Entraînement à la vapeur d'eau et
hydrodistillation.....

III.3. Enfleurage.....

III.4. Macération.....

III.5. Extraction par dioxyde de carbone
supercritique ou liquide.....

III.6. Extraction au furane 113.....

III.7. Effet d'une meilleure extraction.....

III.8. Agro-industrie des plantes en Algérie.....

B. PARTIE CARACTERISATION.....

B.I. Etude phytochimique préliminaire.....

B.II. Analyses physico-chimique de la concrete d'alfa...

B.III. Analyses élaborées.....

C. PARTIE EXPERIMENTALE.....

C.I. Etude phytochimique préliminaire.....

C.II. Extraction de concrete d'alfa par macération.....

C.III. Extraction par solvant de la concrete d'alfa.....

C.IV. Analyses physico-chimiques élaborées.....

CONCLUSION.....

ANNEXES.....

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I : Longueurs et diamètres des différentes fibres végétales.
- Tableau II : Composition chimique de l'alfa d'Espagne et d'Afrique.
- Tableau III : Teintes comparatives des différentes fibres végétales.
- Tableau IV : La teneur en cellulose de l'alfa.
- Tableau V : Résultats des tests phytochimiques préliminaires effectués sur l'alfa.
- Tableau VI : Propriétés des solvants utilisés.
- Tableau VII : Caractéristiques organoleptiques pour la macération à froid.
- Tableau VIII : Caractéristiques organoleptiques pour la macération à chaud.
- Tableau IX : Utilisation de l'eau comme solvant (macération à froid).
- Tableau X : Utilisation de l'eau comme solvant (macération à chaud).
- Tableau XI : Utilisation du benzène comme solvant (macération à froid).
- Tableau XII : Utilisation du benzène comme solvant (macération à chaud).
- Tableau XIII : Utilisation de l'éther de pétrole comme solvant (macération à froid).
- Tableau IV : Utilisation de l'éther de pétrole comme solvant (macération à chaud).
- Tableau V : Utilisation de l'hexane comme solvant (macération à froid).
- Tableau VI : Utilisation de l'hexane comme solvant (macération à chaud).
- Tableau VII : Influence du temps d'extraction sur le rendement en extrait.
- Tableau XVIII : Influence de la masse sur le rendement en concrète obtenue.

LISTE DES SPECTRES POUR I.R ET CG/MS

INFRA — ROUGE

- Spectre I : Extraction par l'hexane pour une masse de 100 grammes d'alfa et un temps de 3 heures.
Spectre II : Macération de l'alfa (60 g) dans l'hexane (300 ml) pendant 4 jours (à froid).
Spectre III : Macération de l'alfa (60 g) dans l'hexane (300 ml) pendant 2^h 30 (à chaud).
Spectre IV : Macération de l'alfa (60 g) dans le benzène (300 ml) pendant 4 jours (à froid).
Spectre V : Macération de l'alfa (60 g) dans le benzène (300 ml) pendant 3 jours (à froid).

C.G/M.S

- HEX 1 : Macération à froid de l'alfa (60 g) dans l'hexane (300 ml) pendant 4 jours.
HEX 2 : Extraction par l'hexane pour une masse de 100 g d'alfa et un temps de 3 heures.
HEX 3 : Concrete industrielle.
BZ 1 : Macération de l'alfa (60 g) dans le benzène (300 ml) pendant 4 jours (à froid).
BZ 2 : Macération de l'alfa (60 g) dans le benzène (300 ml) pendant 2^h 30 (à chaud).
ETH 2 : Macération de l'alfa (60 g) dans l'éther de pétrole (300 ml) pendant 4 jours (à froid).

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les nappes alfatières constituent un patrimoine national essentiel et précieux, leur superficie est égale à celle de la forêt dont elles constituent un complément important.

L'alfa est aussi un rempart biologique remarquable et nécessaire à la lutte contre la désertification et la sécheresse. Elle se trouve dans des zones géographiques souvent marginales et déshéritées, où les problèmes sociaux se posent avec acuité et dont la résolution revêt un caractère prioritaire.

Sur le plan économique, l'alfa représente une source de cellulose, sans commune mesure avec les autres sources, sa mobilisation optimale ne peut que réduire nos importations dans les domaines du papier et de la pâte à papier. En ce qui concerne l'économie pastorale, l'alfa est un aliment de bétail, d'une manière directe; par la consommation des pousses, ou indirecte par l'abri qu'il constitue pour protéger les espèces végétales paretables.

En dépit de leur intérêt, les zones alfatières n'ont pas pu bénéficier du progrès technique enregistré dans les différents domaines économiques du pays, mais en plus, elles ont fait l'objet d'un abandon économique total aux nombreuses pressions, qui n'ont pas manqué d'entamer fortement le capital alfatière, allant dans le sens de l'anéantissement total. Dans certaines régions, sa disparition est totale, les zones étaient jusque là considérées comme faisant partie de l'aire privilégiée de répartition et de croissance de la plante.

Il faut reconnaître que l'activité alfatière a été présentée comme une activité non lucrative pour celui qui la pratique.

Les techniques et les méthodes utilisées jusqu'à présent, se sont illustrées par leur manque d'inefficacité, bien souvent par manque de moyens. De ce fait, elles sont inappropriées, inadaptées et peu propices, à une gestion de la nappe que l'on voudrait rationnelle et prometteuse. dans l'optique d'entraîner un développement socio-économique des populations pastorales concernées.

De ces raisons, il devient nécessaire d'envisager des solutions susceptibles de mettre fin à une situation qui elle se venait à se perpétuer, risquerait d'entraîner la disparition des groupements alfatières, qui seraient remplacés par des formations de sable "dune". Ceci est déjà une réalité, puisque les manifestations de ces phénomènes ont commencé notamment, dans les wilayates de Naama et d'El-Bayadh [1].

A. PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I
GENERALITES SUR L'ALFA

1.1. HISTORIQUE

Ce mot a été francisé, les arabes le prononcent *Bedia*. Il a été transformé en "alfa". Les anglais l'appellent "Esparto-Grass", du mot latin "spartum", dont les français avaient fait sparterie, car l'alfa a servi, depuis la plus haute antiquité, à la confection d'objets de vannerie, cordes, nattes, etc... [2].

La situation géographique, l'assimilation de la main d'œuvre espagnole en Oran, qui se rapportent avec elles les méthodes employées dans ces pays pendant les siècles d'Algérie de se répandre en l'Algérie, et la débâcle de la production espagnole, qui dans les années 1900, qui elle exportait en 1900, n'a exporté en 1905 que 27.000 tonnes [3].

En 1854, vingt quatre ans après le débarquement de l'armée Française en Algérie, le bulletin de la colonisation de Février, portant la modification suivante : "le pistachier de l'Atlas acquiert dans ces contrées les proportions de nos gros chènes, mais le roi de la plantation, c'est la plante appelée l'alfa, qui croît par milliers".

En 1921, l'Administration française a fait appeler l'alfa en état d'inventaire des peuplements d'alfa de l'Algérie. L'objectif, est de préférence, les terres de l'Atlas, les monts de l'ouest, du fossé, des Béni-Chaïban, en contenant des parcelles plus ou moins étendues.

Dans le tableau suivant, nous donnons les superficies de quelques contrées :

Djebel Nador :	515.000 ha
Telagh :	61.000 ha
Aflou :	146.000 ha
El Aricha :	400.000 ha
Macheria :	406.000 ha
El Bayadh :	971.000 ha
<hr/>	
Total :	2.259.000 ha

Le Tell, dans l'Algérie, l'alfa n'est abondante que dans le Tell en est dépourvu. La superficie d'alfa en Algérie, dans l'Algérie, est de 2.259.000 ha, dans l'Algérie, de 349.000 et 46.000 ha. L'Est Algérien est le domaine le plus pauvre en alfa. Les plus riches superficies sont celles de Tébessa, avec 112.121 ha, 64.361 ha pour les zones, Menchela 34.500 ha. Plus au sud, il existe des peuplements importants, mais plus à l'ouest.

En Algérie, la première expédition d'alfa est faite en 1807, sur un navire anglais, et entre 1807 et 1837, le pays exportait 1.020.000 tonnes [4].

L'exploitation de l'alfa a été réglementée par arrêtés du gouverneur général du 20 Août 1904 et 14 Mai 1908, qui en interdisent la cueillette aux époques suivantes :

du 16 Janvier au 16 Mai dans le Tell
du 1 Mai au 1 Juillet sur les Haut plateaux [3].

Mais depuis cinquante ans, le commerce des feuilles de cette herbacée s'est considérablement développé, depuis que les anglais l'utilisent comme matière en papeterie, et est de ce fait, devenue une richesse nationale importante. L'Algérie, seule, en exportant annuellement plus de 100.000 tonnes [2].

En 1921, en vue de l'exploitation alfaière, on donnait les chiffres complets des différentes régions de l'Algérie. Dans le même esprit, F. Boudy (1950) [4], en utilisant des données statistiques, estimait que la superficie de la steppe à l'alfa, était de 4.000.000 ha pour l'Algérie, 1.350.000 ha pour la Tunisie, 2.200.000 ha pour le Maroc et 500.000 pour la Libye (Figure 1).

La production de l'alfa, soumise à divers facteurs, a cependant fortement baissé, par rapport au passé, de 100.000 tonnes en 1977, à 50.000 tonnes en 1983; la crise que traverse l'économie de notre pays, par suite du renchérissement de l'importation de la pâte à papier, il convient alors de mener des actions susceptibles d'accroître la production de l'alfa [5].

1.2. CONNAISSANCE BOTANIQUE DE L'ALFA

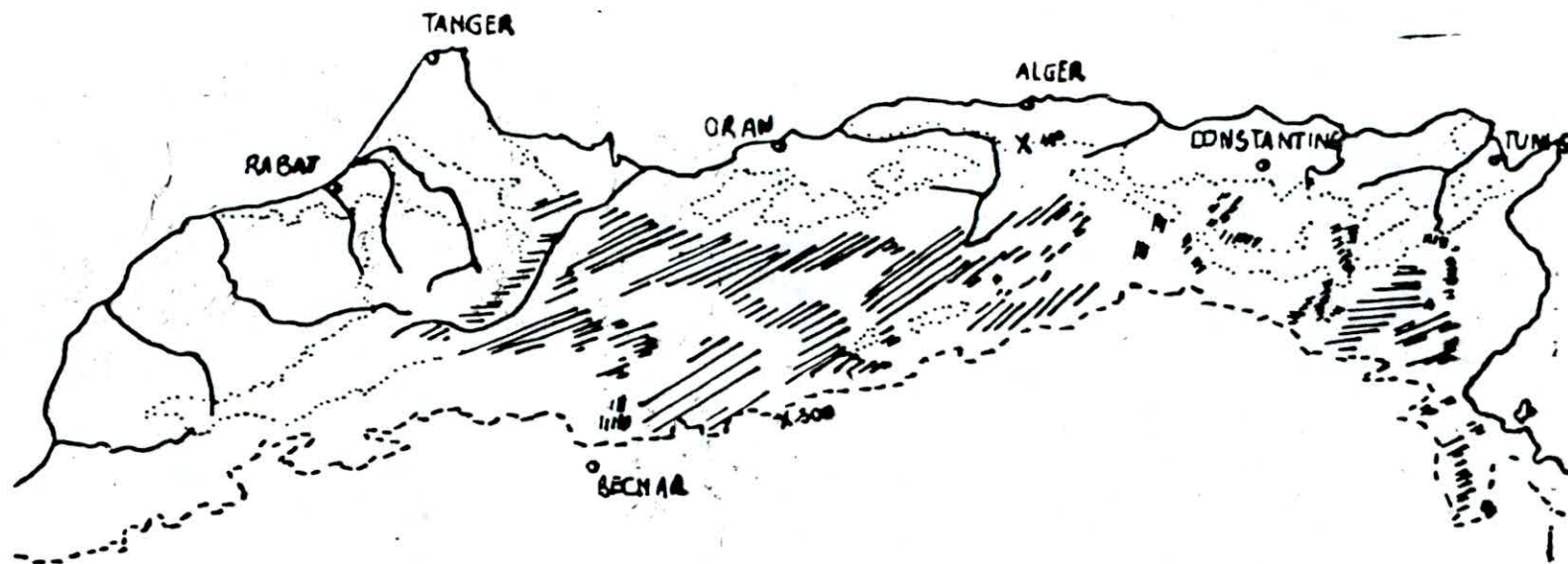
De nos jours encore, le document de référence, quant à l'approche botanique, reste celui de L. Frabul (1889), dont l'étude sur l'alfa est de plus complétée.

Quelques années auparavant, Bastide (1877), donnait les caractéristiques suivantes : "Parmi les styques si nombreuses, le plus important, pour ses usages économiques, est à coup sur, la stipa tenacissima de Linné [4], qui est une graminée vivace que l'on rencontre dans les régions arides et semi-arides à l'Est de l'Egypte, sur les Haut plateaux d'Afrique du Nord [6,7].

L'alfa appartient à la famille des graminées, et plus des diploides, genre stipa, *Stipa tenacissima*. Ce genre comprend outre l'alfa, 200 autres espèces dont sept en Algérie.

La *stipa tenacissima* possède deux synonymes :

Heterochloa tenacissima, Funtb
Styracanthra tenacissima, Iran et Kup [5].



X- INDICE XÉROTHERMIQUE

..... Courbe 100

----- Courbe 300

 Nappe alfatière

Echelle: 1/10.000.000

FIGURE 1 Carte de répartition de l'alfa en Afrique du Nord (D'après LACOSTE .1955)

Avant *Stipa Tenacissima* Linné, cette espèce est appelée:

- *Spartum Herba Plini*, par Cléopâtre.
- *Spartum Pline*, par Pinax.
- *Gramen Spartum Panacula Comosa* par Baulin.

L'alfa (figure 2), est actuellement une espèce bien connue [4]. On distingue deux espèces d'alfa, l'une qui n'est pas ou peu employée: l'alfa égyptienne, en arabe *ten'ra*, botaniquement, *Lygeum spartum* et l'alfa vraie, le *Stipa tenacissima* [2].

L'alfa vraie, est une plante vivace à rhizome très rameux, formant des touffes denses et compactes et homogènes, mais devenant circulaires par développement des rameaux anciens du centre; généralement par 2/3 au sommet des rameaux, chacun de 10 à 15 centimètres, feuillés, recouverts par les graminées l'épave de 4 à 5 feuilles, qui naissent sur les nœuds des ramifications inférieures si bien que la chaume ne présente que de nouilles dans toute sa partie émergée.

La partie supérieure du chaume dans les touffes à de nombreux rameaux latéraux, ramifié sur les nœuds en panicle lâche épilète, l'épave de 4 à 5 centimètres, l'inférieur fertile semblable à celle-ci, l'épave de 4 à 5 centimètres de hauteur. La fleur est protégée par deux glumes longues, la glume supérieure est de 10 centimètres, dorsalement, porte une arête supérieure et une arête inférieure plus fine [5,11].

Cette plante espèce, de couleur vert foncé, présente sous l'aspect d'une touffe à de 10 centimètres de diamètre en moyenne, composée de 10 à 15 touffes atteignant parfois un mètre de long, servant à protéger les tomates et potaillons d'un côté de la surface évaporante [8].

Le rhizome forme un réseau dense, ramifié dans les trente premières centimètres de profondeur, peut atteindre quatre vingt à cent centimètres de diamètre.

Le développement de la touffe est dû à la formation d'un rhizome au niveau des nœuds des ramifications de la touffe, avec une élévation par rapport à la touffe, de 10 à 15 centimètres, qui contribue à protéger la touffe contre l'érosion, contribue à protéger la touffe contre l'érosion [6,10].

1.3. ETUDE MORPHOLOGIQUE DE L'ALFA

La touffe d'alfa est une touffe à rhizome ramifié à de 10 centimètres de diamètre, ramifié sur les nœuds des ramifications de la touffe, de 10 à 15 centimètres, qui contribue à protéger la touffe contre l'érosion, contribue à protéger la touffe contre l'érosion [6,10].

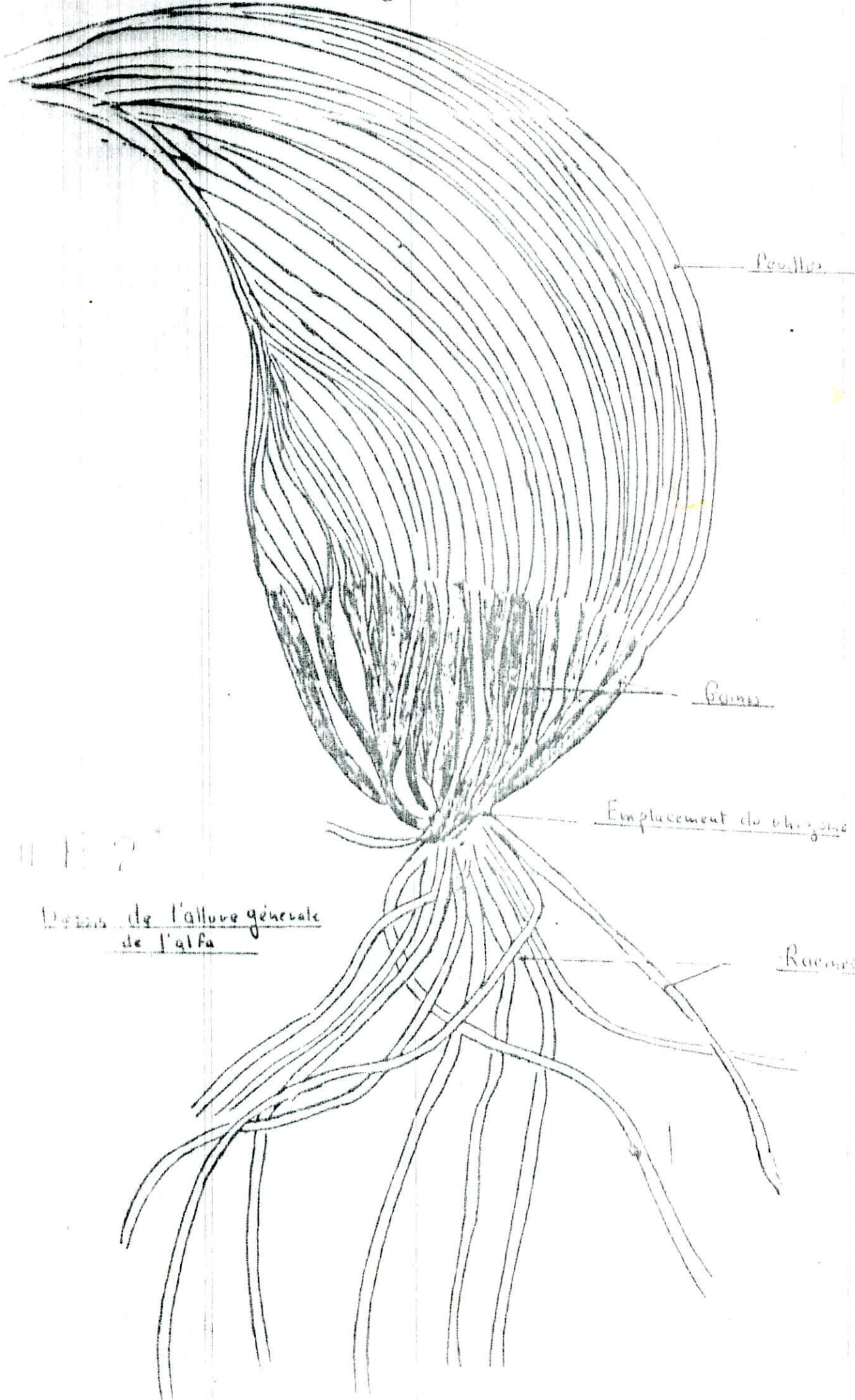


FIGURE 2

Dessin de l'allure générale
de l'alfa

Pailles

Gaines

Emplacement de l'origine

Racines

Des racines adventives plus courtes, naissent constamment sur le rhizome, formant un réseau très intriqué au dessous de la souche [11].

Les feuilles de l'alfa sont persistantes, elles durent au moins deux ans, tout en prenant un aspect dur, jonciforme (figure 3).

La floraison a lieu en Mai-Juin, selon les années, les germinations, sans être totalement absentes, sont rares et nécessitent des conditions bien déterminées, sous couvert forestier.

Les racines de l'alfa sont du type fasciculé, très souvent munies de radicules, qui contribuent à l'infiltration profonde dans le sol [8].

A la loupe, le limbe apparait sur toute sa longueur replié dans le sens longitudinal, sur sa face supérieure, formant ainsi une gouttière [5]. Le limbe d'alfa est recherché pour la quantité et la qualité des fibres cellulosiques qu'il contient [11].

I.4. PHYSIOLOGIE DE L'ALFA

L'alfa rentre dans la catégorie des végétaux, toujours verts et parmi les graminées dans le groupe physiologique des graminées de steppes [4]. L'alfa subit deux périodes de vie ralentie dans la même année : le froid hivernal qui ralentit la plante durant trois à quatre mois, et la saison sèche, à peu près, la même période.

Sa période de végétation dure 4 à 5 mois [12], la phase de végétation reste courte, il faut qu'elle soit bien remplie et si la plante doit en perdre au début une bonne part pour former ses feuilles, il ne resterait que quelques semaines pour son accroissement et les réserves nécessaires à sa floraison.

Les phases de végétation sont les suivantes :

- Aux premiers jours de printemps, les feuilles persistantes entrent en activité et profitent des premières températures utiles [4]. Du point de vue thermique, la température minimale moyenne nécessaire à sa photosynthèse, se situe entre 16 et 25°C, une moyenne estimale supérieure à 25°C, pendant quatre mois, est néfaste à l'alfa. Elle supporte les basses températures jusqu'à -19°C [10].

Les jeunes feuilles ébauchées depuis l'automne sortent des graines de nouvelles innovations se font. C'est la période maximum d'intensité biologique.

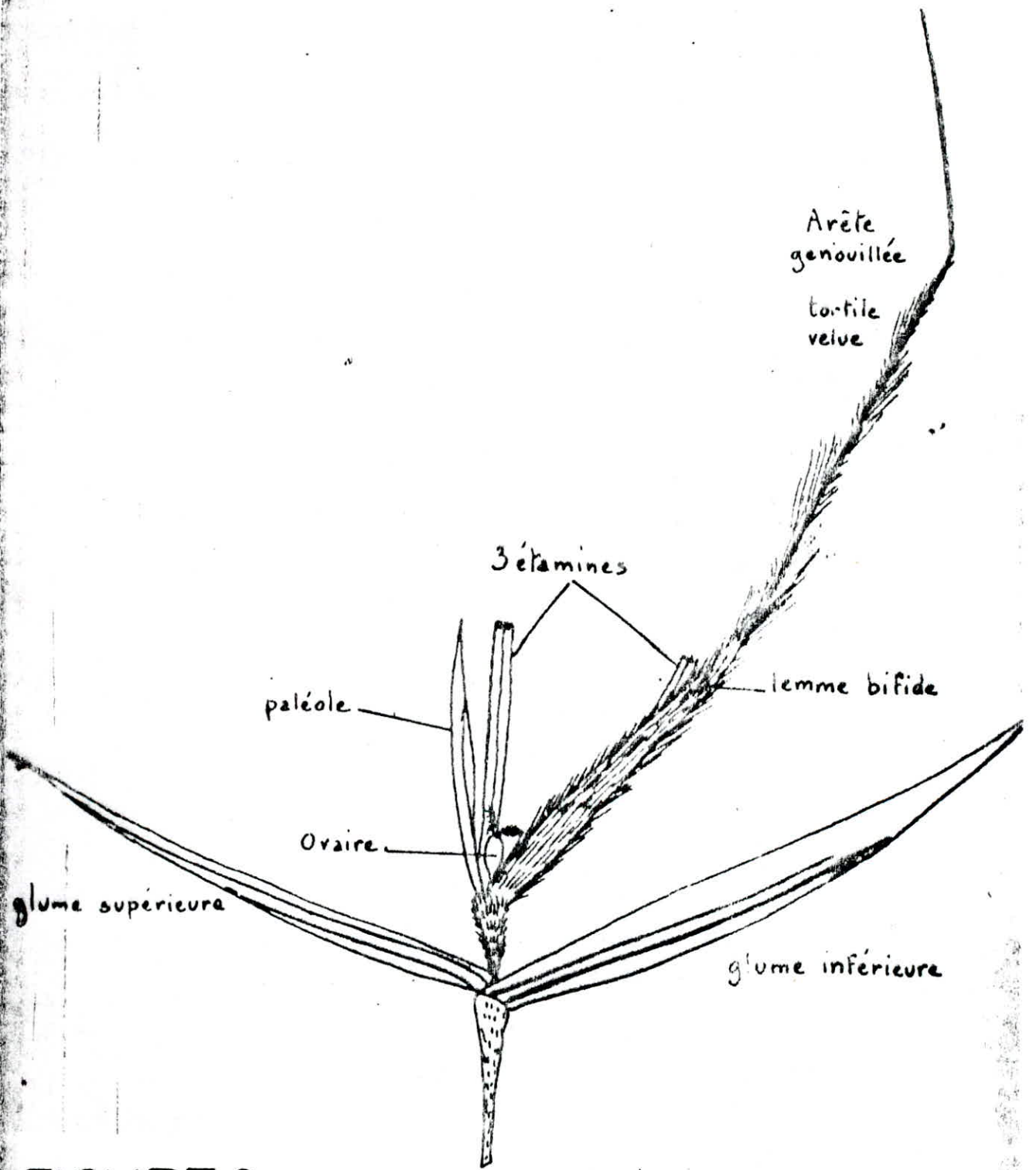


FIGURE 3 Epillet de *Stipa tenacissima* L.

- Pendant le période estivale, la plante vit au ralenti, évite les pertes d'eau, la feuille s'enroule, devient jonciforme et les stomates réduisent leur ouverture. Ce repos persistera jusqu'aux premières pluies d'automne [4].

I.5. FEUILLES ET FIBRES D'ALFA

De toute la plante, les feuilles seules sont utilisées aussi bien pour la sparterie que pour la papeterie. Aussi est-ce de cette seule partie de la plante dont nous nous occuperons. Ces feuilles jonciformes de deux à trois millimètres de diamètre, et de vingt cinq à soixante centimètres de longueur, du point de désarticulation à la pointe, contiennent de 42 à 50% de cellulose et fournissent des fibres fines, régulières et soyeuses. Ces fibres ont 1,5 mm de longueur et 0,12 mm à 0,13 mm de diamètre. Elles sont terminées en pointes arrondies. Le canal central est très étroit et peu apparent. Ce sont des fibres corticales de faisceaux fibro-vasculaires, que la coloration à la phénolsafranine rend très visible dans les coupes [2].

Les fibres de l'alfa sont longues, souples et résistantes, très riche en cellulose, leur incorruptibilité est à toute épreuve, au point de rester intactes, après une longue immersion [3]. Les fibres sont dissociées complètement par des produits chimiques alcalins, ces fibres se feutrent facilement et fournissent une excellente pâte à papier, employée pure ou mélangée à la pâte chiffons ou de bois. Le papier d'alfa a, pour le même poids, beaucoup plus d'épaisseur que tout autre papier. Il convient très bien pour les éditions de luxe et des gravures [2,3]. Les longueurs et les diamètres des différentes fibres végétales sont données dans le tableau I.

Fibres	Longueurs (mm)	Diamètres (mm)
Alfa	1.500	0,013
Chanvre	22.000	0,019
Lin	30.000	0,017
Ramie	200.000	0,040
Phormium	3.000	0,014
Coton	36.000	0,030

Tableau I : Longueurs et diamètres des différentes fibres végétales.

Les fibres d'alfa donnent avec le chlorure de zinc iodé, une coloration bleue, et avec l'iode et l'acide sulfurique une coloration jaune [3].

I.6. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ALFA

La composition chimique des feuilles d'alfa est variable suivant les régions et la nature du sol. Hugo Müller, donne les moyennes suivantes, représentées dans le tableau II.

	Alfa d'Espagne	Alfa d'Afrique
Cellulose	48,25	46,80
Graisse et cire	2,07	2,62
Extrait aqueux	10,19	9,81
Matières pectiques	26,39	29,30
Eau	9,38	8,80
Cendre	3,75	3,67
Total	100,00	100,00

Tableau II : Composition chimique de l'alfa.

Les teintes comparatives que prennent les différentes fibres végétales à l'iodé sulfurique et au chlorure de zinc iodé, sont données dans le tableau ci-dessous :

Fibres végétales	Iode et acide sulfurique	Chlorure de zinc iodé
Alfa	jaune brun	bleue
Chanvre	bleu verdâtre	bleue violet
Lin	jaune brun	jaune d'or intense
Ramie	bleue	bleue
Phormium	jaune intense	jaune brun
Coton	brune	brun rouge
Paille	jaune clair	bleue
Jute	bleue	jaune

Tableau III : Les teintes comparatives des différentes fibres végétales.

La teneur en cellulose de l'alfa est très variable suivant les régions, la nature du sol et l'altitude comme l'indique le tableau suivant :

Les nappes alfatières occupent une surface non négligeable de la partie Nord du pays. Cette superficie s'est retrécie puisqu'il semble qu'à l'origine, elle occupait dix sept millions d'hectars, aujourd'hui, elle atteint difficilement les quatre millions d'hectars.

L'alfa n'a pas fait d'étude sécifiant sa biologie et elle était considérée comme une espèce résistante et rustique, l'évolution actuelle montre qu'il n'en est rien, puisqu'on constate que pratiquement, toutes les nappes ont regréssé sa disparition par une exploitation anarchique et minière, a accentué le phénomène d'érosion et de desertification, élément essentiel de l'équilibre pastoral et de la lutte contre la desertification.

L'alfa joue un rôle de premier plan, du point de vue économique et industriel, son remplacement est impossible, même par la forêt, puisqu'elle occupe le dernier bastion de résistance, aux facteurs de desertification à l'alfa succède souvent le désert.

Quoiqu'il en soit, l'alfa est une ressource à développer dans le cadre de la rationalisation, de la gestion des zones steppiques [12].

1.7.1. Facteurs de dégradation des nappes

1.7.1.1. Facteurs climatiques et édaphiques

L'alfa, plante typiquement xérophile, ne supporte pas la stagnation de l'eau et l'humidité atmosphérique. Elle est abondant entre les isohyètes 200 et 400 mm, et trouve son optimum à l'isohyète 250 mm.

Elle présente une grande résistance au froid ($T = -19^{\circ}\text{C}$) et redoute l'humidité prolongée. L'action de la chaleur influe sur la constitution anatomique, les expositions sèches et chaudes favorisent le développement des tissus fibreux.

L'alfa atteint des altitudes élevées jusqu'à 1800 m, dans l'Atlas Saharien, en réalité, l'alfa est adaptée aux climats excessifs mais ne peut supporter des périodes de repos végétatif très longues ou trop fréquentes au cours des années, elle est soumise ainsi à des crises d'affaiblissement qui provoquent sa régression lente [12].

Le sol argileux des dépressions ne convient pas à l'alfa. Son terrain préféré, paraît être un sol léger, formé de silice avec peu d'argile, et recouvert de menues pierrailles calcaires, mais l'alfa craint avant tout les lieux inondés, où l'eau séjourne plus ou moins longtemps après une pluie, ainsi que l'humidité persistante.

Pour L.Trabut et Berbigier (1953) [4], "Les conditions climatiques et thermiques ne suffisent pas à elles seules à assurer une bonne végétation de la plante, et les caractères de sol peuvent, s'ils sont défavorables, interdirent le développement des touffes.

L'alfa exige un sol à bonne perméabilité et un bon drainage [4]. Le facteur édaphique joue un rôle moins décisif dans la répartition des nappes alfatières, que le facteur climatique; néanmoins, il influe dans une très large mesure sur la composition floristique de ces nappes, quelque soit leur nature.

Les sols mal drainés, ne conviennent pas à l'alfa, qui ne peut subsister que sur les terrains perméables ou assez déclinés, pour les eaux ne séjournent pas [10]. La présence de l'alfa est donc liée en premier, à une pluviométrie assez basse "inférieure à 600 mm de pluie par an" [11]. A l'exception des sols hydromorphes et halomorphes, les steppes à alfa se développent sur tous les types de sol, elles tolèrent même le gypse. Cependant, elles sont plus répandues sur les sols à accumulation calcaire [10].

I.8. UTILISATION DE L'ALFA

L'alfa croît spontanément dans les régions les plus arides, et spécialement dans les stations sèches, depuis le bord de la mer, jusqu'à une altitude de 1800 mètres [2].

Malgré la diversité des utilisations de l'alfa, des débouchés actuelles restent apparemment très limités : la vannerie utilise une très faible partie de la production dans le domaine textile, la fibre naturelle alfa est trop grossière et ne peut concurrencer le Jute ou le Lin. "Seul un traitement chimique complexe permettrait de récupérer la cellulose de l'alfa, et d'utiliser dans les fibres artificielles".

Dans le domaine de la pâte à papier et des panneaux de fibre, l'alfa doit faire face à la concurrence du bois [12]. En effet, cette espèce doit être menacée, car elle est précieuse à plusieurs titres. Plante extrêmement rustique, supportant toutes les irrégularités du climat steppique, l'alfa constitue dans les zones déshéritées qu'elle peuple :

- Une ressource non négligeable par sa récolte, son utilisation fourragère "jeunes feuilles, épis", sa transformation en fourrage concentré et ces multiples utilisations artisanales : corde, filets, etc...
- Un adjuvant précieux dans la lutte contre la dégradation et la stérilisation des sols.
- Une matière première pour la fabrication du papier [10].

Quoique l'alfa soit employée plus particulièrement dans la fabrication du papier, on l'utilise aussi pour la vannerie, la corderie, la sparterie, le tissage, la broserie, la chapellerie et pour la confection des nattes et tapis [3].

L'alfa est une plante dont les intérêts sont multiples puisque c'est la seule matière première qui, par la qualité de ces fibres "souplesse, finesse, résistance", permet de satisfaire une grande partie des besoins de l'industrie nationale du papier.

Dès 1889, Trabut met en relief le rôle écologique joué par l'alfa, qui empêche le sol de se raviner, régularise les cours d'eau, facilite la pénétration de l'eau sous la terre.

Cette plante est un matériau précieux dans la lutte contre la dégradation et la stérilisation des sols. Son rôle est capital contre l'avancée du désert. D'autre part, l'alfa est utilisée pour l'alimentation du bétail et la promotion de l'artisanat [5].

Le secteur de la steppe et de l'alfa doit être redynamisé et ses ressources exploitées rationnellement, son intégration au processus de développement économique et social du pays, suppose l'élaboration et la mise en place d'un programme cohérent et réaliste visant à sa protection, sa mise en valeur et son développement [14].

CHAPITRE II
HUILES ESSENTIELLES

II.1. HISTORIQUE SUR LES HUILES ESSENTIELLES

On sait depuis l'antiquité que les constituants odorants des plantes peuvent être concentrés sous forme d'huiles essentielles, par chauffage modéré de la matière végétale.

L'huile essentielle est une matière volatile contenant l'odeur totale d'une substance aromatique. Plus tard, on a trouvé que l'entraînement à la vapeur est une meilleure méthode de préparation des huiles essentielles, dont une soixantaine étaient déjà connues des pharmaciens.

En 1592 [15], les huiles essentielles ont été connues très anciennement. On les obtenait à cette époque par des méthodes très primitives. L'invention de la distillation par les arabes, au VIII^e-X^e siècle, a développé de façon révolutionnaire, l'art de l'extraction de ce type de produit. D'ailleurs, c'est à eux que revient le mérite d'être les premiers à pouvoir distiller l'alcool, qui est devenu par la suite, un excellent solvant pour l'extraction des produits naturels, à partir des plantes. Après, il y avait la première apparition témoin des huiles essentielles, et ceci au XIII^e siècle, par Arnold De Villandva, qui a introduit les eaux thérapeutiques et les différentes huiles essentielles.

Au XVI^e siècle, un article a été publié à Strasbourg, décrivant la distillation en générale et la production des huiles essentielles de Terebentine Rosmary.

Au XVIII^e siècle, les pharmaciens utilisèrent ces produits à cause de l'effet thérapeutique de certaines herbes, connues depuis longtemps. Avec le développement de la science moderne, la technologie des huiles essentielles a connue de nouvelles méthodes d'extraction et d'analyse [16].

Dès le XVIII^e siècle, on commença à contrôler les falsifications des huiles essentielles. C'est à cette époque que, Féminis, créa "l'eau admirable", qui devient "l'eau de cologne".

Le XIX^e siècle, vit apparaitre les premières analyses. On sait depuis 1818, que tous les hydrocarbures terpeniques présentent une proportion constante de cinq atomes de carbone, pour huit d'hydrogènes.

L'appellation de "terpene" est due à Kekule, en 1866, et l'année d'après, on prépare, pour la première fois, l'aldéhyde benzoïque par un procédé chimique.

Autrefois considérées comme des espèces définies, les essences livrent peu à peu leur secrets depuis l'avènement de la chimie organique. A la fin du XIX^e siècle, on sait maintenant, toutefois, que ce sont des mélanges de nombreux

composants : terpenes, alcools, esters, aldéhydes, cétones et phénols, généralement incolores, il en est des colorées: en rougeâtre : essence de cannelle, en bleu : essence de camomille, en vert : essence d'absinthe [17].

Au cours du dernier siècle, l'importance acquise par les huiles essentielles et la mise au point de techniques d'analyse perfectionnées, permirent une connaissance approfondie de la composition et des propriétés des huiles essentielles, et leur emploi ne se borna plus à la médecine, qui était la principale utilisatrice de ces substances [18].

En plus de leur valeur commerciale, les huiles essentielles ont été à l'origine de nombreuses découvertes scientifiques, en vue d'élucider leur constitution : Otto Wallach, découvrit en 1877, la règle isoprenique", relative aux constituants des huiles essentielles, cette hypothèse biogénétique lui valut de recevoir le prix Nobel en chimie, en 1910.

Léopold Ruzicka reçut également le prix Nobel de chimie en 1939, pour mise en évidence des polyterpenes, composants importants des huiles essentielles [19].

II.2. GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES

Les huiles essentielles sont très répandues dans le règne végétal, elles se rencontrent surtout dans les phanérogames, mais quelques cryptogames, en renferment également.

Dans la plupart des cas, les essences se trouvent toutes formées dans les différents organes de la plante, les feuilles, les fleurs, les fruits, les tiges ou les racines. Elles sont alors localisées soit dans les glandes des poils sécréteurs, soit dans des réservoirs intercellulaires. Il arrive fréquemment que la composition de l'essence d'une même plante soit très variable selon qu'elle est extraite de l'un ou l'autre organe de cette plante, il s'en suit que ces produits ont également des propriétés fort différentes, mais il arrive souvent que les essences provenant d'une même partie de plante, accusent entre elles des différences notables, dues à l'état de maturité, aux conditions climatiques ou encore à la nature du sol, même si ces conditions sont identiques, il est possible parfois, d'obtenir des essences de caractère différent, s'il l'on apporte quelques modifications au procédé d'extraction.

On connaît maintenant plus de 3000 types d'huiles essentielles, identifiées à partir d'un grand nombre d'espèces naturelles, dont plus de 100 ont été déjà commercialisées [16].

II.3. DEFINITIONS

Les huiles essentielles, connues également sous le nom d'essences naturelles ou encore huiles volatiles, sont des substances odorantes, volatiles, incolores ou jaunâtre, inflammables, s'altérant à l'air en résinifiant, et que certaines plantes renferment en proportions parfois considérables [18].

Les huiles essentielles sont ordinairement liquides, à la température ordinaire, quelques unes sont solides ou en partie cristallisées.

Les essences fraîchement extraites, ont généralement une odeur moins forte que celles qui ont subi, pendant quelques temps, l'action de l'oxygène de l'air, d'où il serait permis de conclure que l'oxydation de l'essence ou d'un de ces éléments influe sur la formation, ou du moins sur l'intensité d'émanation du parfum. Mais lorsque l'oxydation atteint un certain degré, le parfum s'altère, perd sa finesse [18,20].

Cette définition est adoptée par l'International Standard Organisation (I.S.O), comme par l'Association Française de Normalisation (A.F.N.O.R), ou l'American Essential Oils Committee (A.E.O.C). C'est une définition couramment admise aussi bien par les milieux professionnels, par les auteurs, que par les pharmacopées.

Les huiles essentielles diffèrent autant par leur composition que par leur propriétés physiques, beaucoup d'entre elles contiennent plusieurs éléments liquides, quelques unes sont des solutions de corps solides dans différents liquides. Ces derniers, lorsqu'on les expose à une basse température, laissent souvent déposer la plus grande partie de leur constituants solides, dans ce cas, on désigne le solide sous le nom de stearoptène, et le liquide sous le nom d'éleoptène [20].

II.4. COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES

L'étude des huiles essentielles a commencé il y a un siècle. Les composés volatils des huiles essentielles, usuellement, contiennent 15 atomes de carbone au moins [18]

Les huiles essentielles sont des mélanges plus ou moins complexes, dont les constituants jouent, au point de vue parfum, des rôles d'inégale importance, les uns contribuent puissamment à l'arôme de l'huile, d'autres à l'harmonie du mélange. Il en est qui sont complètement inodores ou peu odorants, ont un rôle tout à fait efficace. Enfin, certains corps constituent des facteurs négatifs, qu'il y a intérêt à éliminer [21].

Les huiles essentielles sont constituées principalement de carbone (huile de citron), d'hydrogène et d'oxygène (camphre), et occasionnellement, d'azote et de soufre (huile d'amande amère) [18]. Les principaux constituants de ces huiles sont les hydrocarbures terpeniques $(C_{10}H_{16})_n$, dont les plus fréquents les terpenes proprement dits, $C_{10}H_{16}$. Les sesquiterpeniques, $C_{15}H_{24}$, sont moins répandues.

On trouve aussi des constituants plus intéressants, comme les alcools et les esters, tels que les phénols et esters de phénols, ainsi que les aldéhydes et cétones [22].

Les propriétés parfumantes, aromatisantes, thérapeutiques et toxicologiques d'une huile essentielle, sont étroitement liées à sa composition chimique, à celle d'une huile essentielle de la conformité de cette composition chimique, à celle d'une huile essentielle de référence, est la base de contrôle de la qualité.

Les huiles essentielles sont définies à la fois d'après:

- la matière végétale d'où elle provient
- leur mode d'obtention
- leur composition chimique [24].

Sous le rapport de leur composition élémentaire, on les divise en :

1. Essences hydrocarbonées

C'est à dire riches en terpenes. Exemple : essence de citron. Ce sont les plus nombreux.

2. Essences sulfurées

Beaucoup d'essences sont un mélange d'hydrocarbure et de substances oxygénées, et on y retrouve la plupart des fonctions chimiques des matières organiques : des carbures d'hydrogène ou terpenes, comme le thymène, des alcools comme le géraniol, des aldéhydes comme l'essence d'amande amère, des esters comme le linalyle, des cétones comme le carvone, des phénols comme l'eugénol [17].

3. Essences oxygénées

Ce sont généralement toutes les essences solides. Exemple : essence de rose [17].

L'étude chimique des composants des huiles essentielles au XIX^e siècle, a permis de découvrir un certain nombre d'hydrocarbures isomères, de formule $C_{10}H_{16}$, et qui furent appelés terpenes. On découvrit aussi des terpenes oxygénés,

surtout des alcools et des cétones, ainsi que d'autres constituants volatils des plantes qui contiennent des squelettes en C_{15} , C_{20} , C_{30} ou C_{40} [15].

II.4.1. Les terpenes

L'établissement de la structure des terpenes de plus en plus nombreux, révèle que pratiquement, tous peuvent être considérés comme résultant de la condensation d'unités identiques de même squelette que l'isoprène C_5H_8 . Cette constatation conduisit à la formulation de la règle isoprénique, selon laquelle tous les terpenes peuvent être théoriquement décomposés en unités isopréniques. Quelques exceptions à cette règle sont connues, on pense qu'il s'agit de substance dérivant dans la plante de terpenes, soit par la perte d'un ou de plusieurs atomes de carbone, soit par une transposition par carbocations [15].

On sait maintenant que les terpenes ne sont pas vraiment formés dans la nature, à partir de l'isoprène, qui n'a jamais été détecté dans un organisme vivant. Le véritable précurseur universel de tous les terpenes est l'acide mévalonique qui n'est connu que depuis 1956 [16].

II.4.2. Les sesquiterpenes [15]

Ce sont des composés à 15 atomes de carbone, constitués de trois éléments isopréniques : $C_{15}H_{22}$, $C_{15}H_{24}$ et $C_{15}H_{26}$. On les trouve dans diverses essences naturelles, en vue d'élucider la constitution des sesquiterpeniques, qui conduit non seulement à la découverte de nouvelles réactions, mais aussi à la détection de nouveaux systèmes aromatiques.

II.4.3. Diterpenes

Ce sont des composés à 20 atomes de carbone, afin d'améliorer la qualité. Les extraits bruts peuvent être modifiés, la première tentative dans ce sens, fût faite par Haersel Depirna qui, en 1876, introduisit dans le commerce, l'essence de carvi brevetée. Par la suite, le mot "brevetée" fût remplacé par celui de "déterpénée", et c'est sous ce nom que sont connues la plupart des essences concentrées du commerce. La déterpénation a en effet un double avantage, non seulement, elle élimine les hydrocarbures dont l'odeur, généralement faible et souvent désagréable, mais encore elle augmente considérablement la solubilité dans l'alcool dilué, car les terpenes sont ceux qui se dissolvent le moins bien dans les alcools à bas titre [20].

II.4.4. Triterpenes

Les triterpenes, comprennent six éléments isopreniques et sont aliphatiques ou polycycliques [15].

II.4.5. Tetraterpenes

Ce sont des composés à 20 atomes de carbone, hydrocarbures colorés et importants du point de vue biochimique, ils sont très répandus dans les légumes et les graisses animales. Ces substances contiennent une chaîne à double liaison conjuguée, responsables de leur couleur. Le lycopène, colorant rouge de la tomate et les autres fruits et aliphatiques, sa structure est apparentée à celle des carotènes, pigments qui confèrent à la couleur orangée, et se trouvent aussi dans l'herbe et les feuilles vertes [25].

II.5. OBTENTION DES HUILES ESSENTIELLES

Les huiles essentielles sont généralement obtenues par entraînement à la vapeur d'eau des plantes ou de certaines parties de la plante, elles peuvent être également obtenues par enfleurage ou par extraction par les solvants volatils [23]. Donc différents procédés d'extraction des huiles essentielles de la plante existent. Parmi eux, deux principales méthodes admises par la pharmacopée, ainsi que par A.F.N.O.R et I.S.O.

- L'entraînement à la vapeur, consiste à envoyer de la vapeur d'eau dans un alambic où est placée la plante. Les composés volatils sont entraînés puis recueillis sous forme de distillats, l'huile est séparée par décantation (voir chapitre III).

- L'extraction par solvant, en laissant la plante en contact avec le solvant pendant un temps bien défini, on récupère l'huile solubilisée, que l'on séparera par distillation [15]. La composition d'une huile essentielle n'est pas toujours la même, puisqu'elle varie selon le mode d'obtention, la durée de distillation et la partie de la plante à extraire [21].

Le matériel végétal qui va subir l'extraction n'est pas toujours traité immédiatement. Des modifications morphologiques et chimiques dues à l'action de l'air, du soleil, de l'échauffement en tas, peuvent se produire et être néfaste par la qualité de l'huile essentielle [19].

II.6. FRACTIONNEMENT DE LA CIRE BRUTE D'ALFA

Des recherches ont été faite par L.Savidan sur la constitution de la concrete d'alfa, qui est un produit excessivement coloré. Tout d'abord, il a essayé d'éliminer

les colorants par divers adsorbants, agissant sur la solution : tous retiennent une masse importante de cire. Il a tenté alors de faire des cristallisations fractionnées : aucun solvant ne donne satisfaction dans toute la cire et peu soluble à froid et forme des gels.

La dissolution sélective permet mieux de séparer les matières non cireuses. L'acétone s'est montrée la plus efficace, en faisant couler l'acétone froide sur une colonne de cire finement pulvérisée.

Les résultats obtenus pour une masse de cire de 50 grammes, sont notés dans le tableau ci-dessous :

Q (cm ³)	50	100	150	250	350	1850	2600
m/100 (g/100 cm ³)	5,78	3,57	1,76	1,035	0,27	0,087	0,035

où Q : quantité totale ayant traversée la colonne.
m/100 : masse de produit dissoute dans chaque fraction rapportée à 100 cm³.

L'indice de saponification passe de 152 pour la première fraction à 100 pour la dernière. L'épuisement de la colonne à l'acétone froide a été utilisée comme un moyen de débarrasser le produit brut de la fraction représentant 15 à 20% de l'ensemble. Cette fraction se présente comme une résine très visqueuse, intensément colorée en vert foncé. Le traitement, ensuite par d'autres solvants, il a obtenu des résultats assez satisfaisants, notamment avec l'éther de pétrole, qui en extrait une fraction principalement paraffinique.

La saponification est effectuée sur une matière traitée préalablement à l'acétone, qui doit être ensuite très complètement éliminée. Toutes les séparations par décantation après addition d'eau au produit saponifié, se sont révélées impossibles à cause de la solidité des émulsions.

L.Savidan a donc séché le mélange par évaporation sous vide. Le mélange pulvérisé, est traité par de l'éther de pétrole puis par de benzène à froid, puis à chaud. Le mélange des sels de potassium n'est pas dissous, il est repris et traité par l'eau acidulée, puis par l'acide sulfurique. La vapeur d'eau entraîne les fractions volatiles des acides libérés. Elles contiennent vraisemblablement des phénols et de l'acide butyrique, qui a été caractérisé. Les produits entraînés sont extraits à l'éther. La solution etherée ainsi acidifiée, est reprise par l'éther. La solution etherée ainsi obtenue est séchée

après avoir chassé le solvant, on a caractérisé l'acide par alcalimétrie, on révèle la présence d'une masse moléculaire qui suggère l'existence d'acide butyrique : 94 au lieu de 89, théorique, à côté d'une faible quantité d'acides supérieurs. Elle est confirmée par l'odeur du produit et de son ester méthylique.

Une autre méthode de séparation a été également employée, le passant par l'ester méthylique. La teneur de la cire d'alfa en acide butyrique est de l'ordre de 0,5%. Des recherches sont en cours sur les autres constituants [13].

II.7. UTILISATION DES HUILES ESSENTIELLES

L'usage des parfums remonte à la plus haute antiquité. On utilise les huiles essentielles en parfumerie, dans la savonnerie, amande amère, en médecine : camphre, dans les arts pour composer les vernis, dissoudre des couleurs, dans la fabrication des conserves alimentaires [26].

Les essences constituent elles-mêmes d'excellents dissolvants, elles dissolvent les résines, les matières grasses, l'alcool, le soufre, etc..., en différentes proportions.

La connaissance de ces proportions est importante pour l'étude des falsifications des essences et pour leur emploi dans la préparation des parfums [20].

Certaines huiles ont des propriétés antiseptiques :

- au niveau respiratoire : eucalyptus, pin,...
- au niveau des voies urinaires : huile de buchu.

D'autres huiles agissent au niveau du tube digestif, comme cholérétiques "sauge", ou remèdes carminatifs "menthe". D'autres encore sont à usage externe, comme anti-inflammatoire cicatrisant : lavande, romarin,...

La toxicité des huiles essentielles est connue pour certaines essences seulement lorsqu'elles sont absorbées seules, comme médicaments à usage interne. Elles sont utilisées aussi en cosmétologie, comme base de certains parfums : rose, jasmin,... [27].

CHAPITRE III
EXTRACTION

III.1. EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

III.1.1. Introduction

L'extraction par un solvant volatil est employée lorsque la plante traitée ne donne pas d'huile essentielle, par entraînement à la vapeur d'eau, ou lorsque ce traitement donne un produit ayant une note différente de celle de l'huile essentielle [9], chaque solvant extrayant de façon spécifique certains constituants, on choisira, en fonction du principe à extraire ou des législations applicables, le solvant adéquat. C'est ainsi que seront utilisées :

- **Le benzène** : dans le cas des masses et de beaucoup de produits utilisés en parfumerie.
- **L'hexane** : pour l'ensemble des produits floraux frais : rose, jasmin.
- **Les alcools** : dans le cas des cacaos, des vanilles.
- **L'eau** : notamment dans le cas des thés et cafés avec l'utilisation des solvants chlorés, quand il s'agit d'éliminer des alcaloïdes, caféine et théobromine [28].

L'extraction par solvants volatils, est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées, l'épuisement de la matière végétale s'effectue tant à froid qu'à chaud au moyen de solvants organiques, particulièrement dans les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, on opère le plus souvent à température ambiante, ce qui ne provoque aucune modification ou altération dans les structures moléculaires composant la part aromatique extraite [29].

Pour ce type d'extraction, le solvant dissout également diverses substances lourdes, notamment des cires. Après distillation du solvant, on obtient une masse appelée concrète, celle-ci est traitée par l'alcool, qui dissout l'huile essentielle, et laisse les cires insolubles pour donner un absolue. La distillation de l'alcool permet la récupération de l'huile essentielle [21].

III.1.2. Facteurs favorisant l'extraction par solvant

Les facteurs qui ont favorisés l'utilisation des solvants pour l'extraction des huiles essentielles sont :

1. La haute température d'ébullition des huiles essentielles qui rend difficile leurs obtention par distillation directe, à partir des plantes, elle conduit à des résultats décevant dans la plupart des cas.
2. La faible teneur de certaines plantes en huile essentielle, limite l'utilisation de l'expression.

3. Les solvants permettent l'extraction des antioxygénés et des colorants naturels avec des huiles essentielles [30].

III.1.3. Mécanisme de l'extraction par solvants

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

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

- Pénétration du solvant dans le tissu végétal
- Dissolution des substances s'y trouvant.
- Transfert de la matière extraite à travers les membranes cellulaires.
- Diffusion de la matière extraite de la surface du végétal vers le solvant non saturé [31].

III.1.4. Choix du solvant

Le choix d'un solvant pour l'extraction repose sur plusieurs paramètres :

- **Sélectivité** : la quantité du solvant utilisée est intimement liée à sa sélectivité.
- **Température d'ébullition** : doit être la plus basse possible pour deux raisons :
 - * Facilité d'évaporation du solvant : ce qui diminue le temps de distillation.
 - * Permettre la séparation du solvant sans exposer la substance extraite à une température élevée [32].
- **Inertie chimique** : absence de réactions chimiques avec les constituants de la substance à extraire et appareillage
- **Sécurité de manipulation** : elle dépend du point d'éclair, l'inflammabilité et la toxicité du solvant.
- **Prix du solvant et possibilité de recyclage** [33].

III.1.5. Séparation des huiles essentielles du solvant

L'étape de séparation du solvant qui suit l'extraction est primordiale, pour l'élimination de ce dernier, qui reste sous forme de traces dans l'extrait. Plusieurs travaux de recherches ont été effectués dans ce domaine pour aboutir à des meilleures techniques de séparation du solvant dont quelques unes sont appliquées à l'échelle industrielle.

Certains auteurs préconisent l'utilisation d'un solvant partiellement soluble dans l'eau, pour pouvoir le récupérer par extraction liquide-liquide, et ceci à l'aide de l'eau qui est sélective pour l'huile essentielle n'est pas aisée [30].

D'autres auteurs suggèrent l'utilisation d'un solvant à bas point d'ébullition comme l'hexane, qui peut être séparé par distillation fractionnée.

Une troisième méthode a été utilisée, elle consiste à remplacer les solvants ordinaires par des hydrocarbures fluores qui ont des températures d'ébullition basses, ce qui facilite leur séparation. En plus, ils sont atoxiques et ininflammables, mais ils ont deux inconvénients principaux :

- nécessitent une installation spéciale : travail sous pression
- effets néfastes sur l'environnement : destruction de la couche d'ozone [30].

III.2. ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

III.2.1. Introduction

Depuis toujours, l'extraction des huiles essentielles contenant la majeure partie des arômes d'une plante est pratiquée selon une technologie inchangée à ce jour.

La distillation par entraînement à la vapeur est une technique de séparation dans laquelle la vapeur d'eau est en contact directe avec le mélange à séparer (constituants volatils de la plante). Il s'agit de vaporiser une substance en faisant passer de la vapeur d'eau dans un mélange d'eau et de cette substance [34].

Le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau est basé sur le fait que la plupart des composés odorants contenus dans les végétaux sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition, relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Ils ne sont donc pas solubilisés dans l'eau [35].

L'hydrodistillation, variante de cette méthode, ce terme par abus de langage, est généralement employé pour qualifier ce qui est en fait un entraînement à la vapeur d'eau.

III.2.2. Utilisation de la distillation à la vapeur

On utilise de la vapeur d'eau en raison de son apport d'énergie, de son bas prix et de sa disponibilité.

Cette méthode est surtout utilisée dans le cas où :

- Le mélange à distiller est thermiquement instable ou pouvant réagir avec d'autres composés à la température d'ébullition.
- Le mélange à distiller est constitué de deux liquides de point d'ébullition élevé.
- Le mélange contient un constituant volatil.
- Le liquide à distiller est non miscible dans l'eau.

III.2.3. Principe de la distillation à la vapeur

Un système d'eau et d'huile forme un liquide à deux phases. La pression de la phase vapeur est maintenue constante, soit en reliant la phase vapeur à l'atmosphère, soit par contrôle judicieux, pour maintenir la pression réduite ou élevée. Ceci nous ramène à la discussion de la distillation des liquides hétérogènes, qui prévoit que la pression totale exercée par un tel mélange, est due à la somme des pressions partielles des vapeurs [18].

Tout se passe comme si chaque substance se vaporisait seule, indépendamment de l'autre. Ainsi, la pression partielle de chaque substance est égale à sa pression de vapeur à la température d'ébullition.

$$P_e = P_{e^0} \quad \text{avec} \quad P = P_e + P_L$$

$$P_L = P_{L^0}$$

- P : pression totale
 P_e : pression partielle de l'eau
 P_{e^0} : pression de vapeur d'eau
 P_{L^0} : pression de vapeur du liquide
 P_L : pression partielle du liquide

Le mode d'extraction des essences le plus généralement employé, est la distillation avec l'eau ou la vapeur d'eau. En effet, bien que le point d'ébullition des essences soit supérieur à 100°C, elles se vaporisent facilement avec la vapeur d'eau lorsqu'il s'agit d'extraire les essences des plantes ou parties de plante.

La distillation par la vapeur est plus rapide, les vapeurs d'essence restent moins longtemps en contact avec les vapeurs d'eau, parce qu'à mesure que celles-ci pénètrent dans les plantes, elles en chassent celles qui y ont pénétré auparavant [19].

L'essence recueillie n'est pas identique à celle contenue dans la plante, certains composants peuvent être plus ou moins soustraits par dissolution dans l'eau, d'autres risquent de subir une transformation au cours de la distillation [24].

III.3. ENFLEURAGE

Cette technique est utilisée pour les organes végétaux particulièrement fragiles, que sont les fleurs [21], utilisant la propriété que les graisses absorbent très facilement les émanations parfumées des plantes, sans interrompre complètement la vie de la fleur [20]. En raison du prix élevé de cette matière première et de l'importance de la main d'oeuvre, celle-ci n'est quasiment plus pratiquée.

Cette technique consiste à mettre les pétales en contact avec un corps gras, à température ambiante. Au bout de quelques jours, le saindoux ou l'axonge, généralement utilisés, sont saturés en essence végétale. Ces fleurs sont par la suite renouvelées jusqu'à l'obtention d'une pommade, qui sera traitée par de l'éthanol absolu dans lequel les corps gras sont peu solubles. L'évaporation de l'alcool, nous donne les composés extraits par la fraction éthalonique [21].

III.4. MACERATION

Qui n'est autre qu'une extraction à chaud par un corps gras [20], ce qui a pour effet d'augmenter leur pouvoir absorbant. C'est une opération rapide, de sorte qu'elle s'applique aux fleurs, qui cessent leur activité physiologique de développement, au moment de leur cueillette [21].

Les fleurs à épuiser restent en contact pendant 12 à 48 heures et sont renouvelées 10 à 15 fois jusqu'à l'obtention du parfum : parfum de violette, parfum de rose, ... [20], avant l'avènement du procédé d'extraction au moyen de solvants volatils [21].

III.5. EXTRACTION PAR DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE OU LIQUIDE

Ce procédé d'extraction utilise le dioxyde de carbone sous deux états : liquide ou supercritique. Cette technique est surtout utilisée dans l'industrie des arômes et des parfums, est basée sur le fait que certains gaz, notamment le dioxyde de carbone, dans des conditions de pression dites critiques ou supercritiques, présentent un pouvoir de dissolution d'une grande importance, vis à vis des huiles essentielles, des arômes, des colorants naturels, etc...

Au delà du point critique ($T_c = 31,4^\circ\text{C}$, $P_c = 73$ bars), le dioxyde de carbone ne peut plus être liquifié, il est en état, dit supercritique. Ses qualités dissolvantes sont plus ou moins sélectives, selon la température, la pression, et la nature des solutés.

Il est possible également de jouer sur la pression et le taux d'hydratation de la matière extraite pour séparer, certes, une huile essentielle d'un extrait végétal. Mais aussi un composé odorant particulier d'une huile essentielle. L'extraction par gaz à l'état supercritique ou liquide, conduit à une composition à laquelle la normalisation n'a pas encore attribué d'appellation précise [35].

III.6. EXTRACTION AU FURANE 113

L'application du concept de raffinage végétal, que définissent Bernard et coll, mais à l'instar du raffinage pétrolier, comme une séparation séquencée sans dégradation des différents constituants d'une plante, à l'extraction d'huiles essentielles, leur a permis de mettre au point une technologie originale d'extraction dont les coproduits sont:

- Le support solide constitué de polysaccharides.

Le principe de ce procédé d'extraction se compose de trois étapes :

1. Extraction proprement dite, qui permet une double valorisation du végétal en une seule étape. Comme le furane 113, entraîne également l'eau, ce qui nous permet de récupérer, à la fin de cette étape, un réseau végétal sec.
2. Recyclage du solvant : cette seconde étape produit une concrete.
3. Séparation de l'huile essentielle : elle peut être réalisée par simple entraînement à la vapeur des composés aromatiques [35].

III.7. EFFET D'UNE MEILLEURE EXTRACTION

Une meilleure extraction, permet toujours d'obtenir une huile essentielle de haute qualité, sans provoquer des dégradations à certains composants très volatils, existant sous forme de traces, car un arôme naturel est un ensemble complexe et équilibré de substances, et cet équilibre, est faussé par la perte totale ou partielle d'un ou de plusieurs constituants.

L'arôme se trouve déformé, tout particulièrement les corps les plus volatils, qui sont indispensables pour donner à l'arôme sa vie et sa fraîcheur. Or l'obtention de la même huile qui se trouvait dans la matière brute et jusqu'à nos jours, est une tâche très délicate et reste un vœu très cher pour les génies chimistes et les botanistes.

De même, la possibilité de pouvoir synthétiser des compositions identiques au naturel, fait partie des objectifs du chimiste aromaticien.

De même que pour l'extraction, l'analyse de la qualité de l'huile essentielle, reste une oeuvre de longue durée, même en utilisant les méthodes les plus modernes de séparation et l'identification, parce qu'une analyse très poussée d'une huile essentielle, permet toujours d'identifier à côté des constituants majeurs, déjà connus, d'autres qui apportent leur contribution à la formation du bouquet spécifique, même s'ils existent en très petites proportions.

Ce procédé d'obtention de l'huile essentielle, intervient de façon déterminante dans sa composition. A ce titre, les procédés d'extraction par les solvants volatils : benzène, hexane, sont toujours préférables pour l'obtention des extraits végétaux.

L'huile essentielle dans sa composition, diffère tant qualitativement que quantitativement, du contenu végétal volatil [32].

III.8. AGRO-INDUSTRIE DES PLANTES EN ALGERIE

L'Algérie, de même que la plupart des pays méditerranéens, a une vocation certaine pour la production des huiles essentielles et des concrètes, on peut attribuer cette situation privilégiée, à de nombreux facteurs :

- Richesse et diversités des sols.
- Pluviométrie favorable.
- Clémence de la température.
- Luminosité du ciel.

Aussi, cette industrie créée, il y a de cela un siècle, s'est développée ces dernières années.

Pour extraire de nombreux produits naturels, on utilise aujourd'hui des solvants volatils, qui respectent les constituants les plus fragiles, et donnent des produits olfactivement plus ressemblants à la matière première. De plus, les solvants extraient un certain nombre de produit non volatils : cires, résines et pigments, qui diluent les matières premières odorantes et facilitent la récupération de ces produits quand ils sont en très faible quantité.

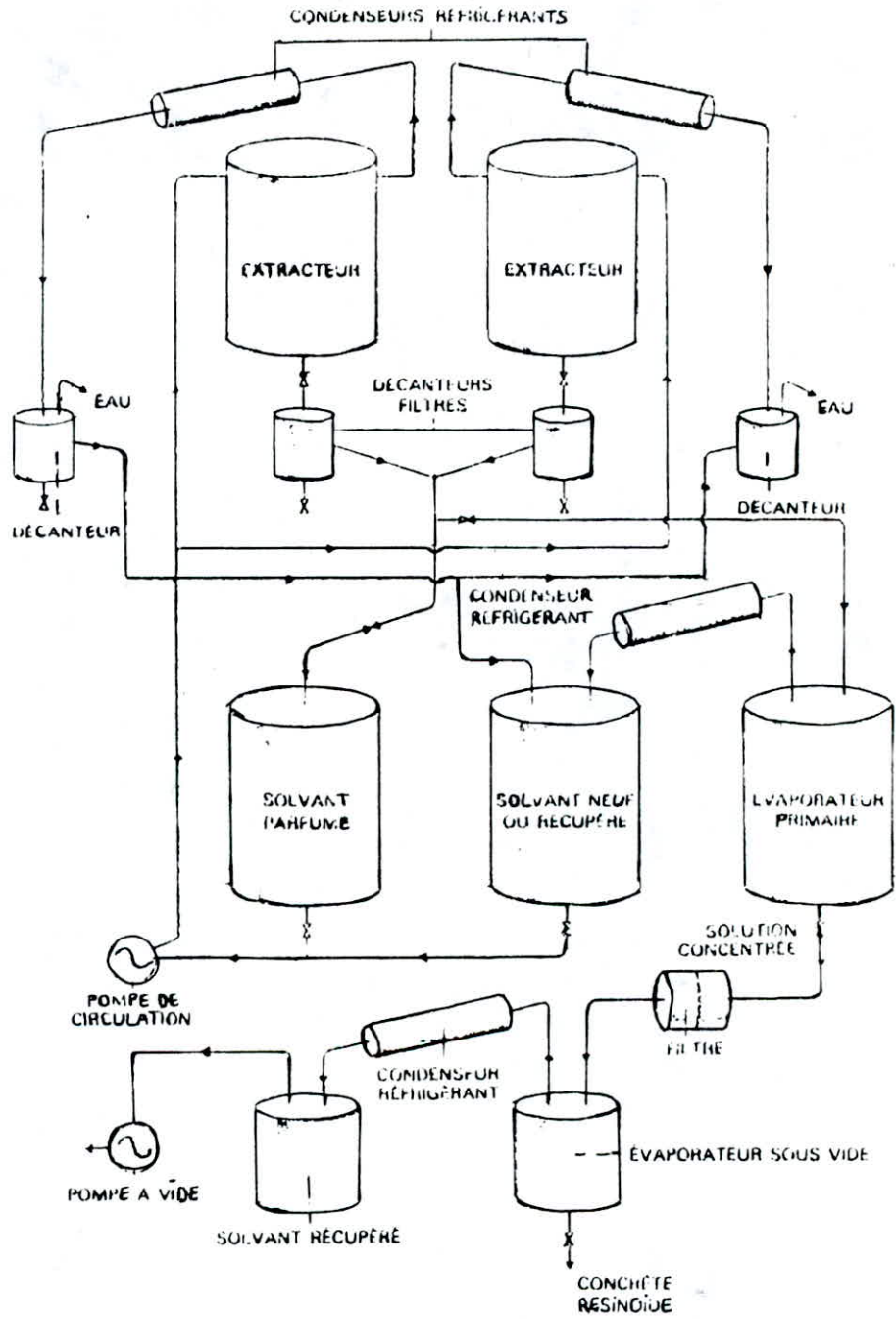
Le principe de cette extraction consiste à faire macérer la matière première avec le solvant à froid ou à chaud, afin de faire passer les substances odorantes dans le solvant. On soutire ensuite la solution parfumée et on l'évacue à travers un décanteur filtré vers un évaporateur primaire, où l'on distille le solvant, simultanément, un nouveau solvant est placé sur la matière première.

La répétition de l'épuisement de la matière première permet par la suite, d'injecter la vapeur pour distiller la matière végétale égouttée, afin de récupérer la totalité du solvant. La vapeur d'eau entraîne le solvant dans un col de cygne et dans le condenseur réfrigérant, monté sur l'extracteur.

Le distillat passe à travers le décanteur et est évacué dans l'évaporateur primaire, on parachève l'élimination du solvant en distillant d'abord à pression atmosphérique, puis à basse pression.

Finalement, un produit liquide est obtenu à chaud et solide ou pâteux à froid : c'est l'essence concrète (Figure 4).

Ces produits d'extraction par solvants ont un grand avantage, à savoir leur odeur presque naturelle, même s'il y en a une perte en solvant, celle-ci reste insignifiante, comparée au prix de l'absolue récupéré [9].



B. PARTIE CARACTERISATION

B.I. ETUDE PHYTOCHIMIQUE PRELIMINAIRE

Avant d'entamer une étude de la composition chimique d'une plante, il est nécessaire de faire d'abord des tests phytochimiques préliminaires, afin de déterminer les différentes classes des composés s'y trouvant.

Ces tests sont qualitatifs, basés sur des réactions colorées, caractéristiques des groupements fonctionnels.

Comme la composition chimique d'une même espèce dépend de plusieurs paramètres, tels que : le période de la cueillette, la région où elle se développe, l'ensoleillement, la pluviométrie et le sol.

B.I.1. Recherche des tanins

Les tanins sont des substances polyphénoliques de structure variée, de saveur astringente, ayant la propriété de tanner la peau. Cette aptitude est liée à leur propriété de se combiner aux protéines. Leur poids moléculaire est compris entre 500 et 3000. Ils sont très répandus dans le règne végétal.

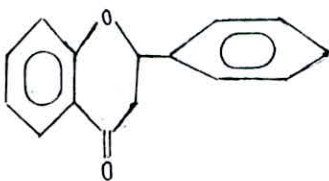
D'après la constitution chimique des différents tanins, nous pouvons distinguer deux groupes :

- Les tanins hydrolysables qui sont des polyesters de glucides et d'acides phénols. Nous distinguons les tanins galliques et éllagiques, selon la nature des acides phénols.
- Les tanins condensés, dont la structure est voisine de celle des flavonoïdes. Ils sont formés de deux ou plusieurs molécules de flavanne-3-ols "catechols ou catechines", ou de flavanne-3-4 diols.

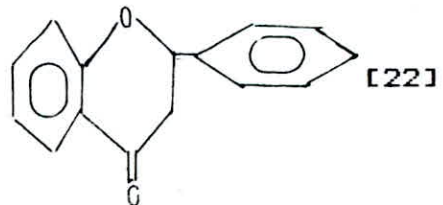
La recherche des tanins est faite sur le décocté, par la réaction utilisant comme colorant, le chlorure ferrique [22].

B.I.2. Recherche des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des pigments jaunes, en général polyphénoliques. Ils sont très répandus chez les végétaux. Ils se présentent souvent sous forme d'hétérosides ou flavonosides dont les génines sont des dérivés du flavone,



et du flavonol



[22]

B.I.3. Recherche des quinones libres

Les quinones sont des dicétones cycliques conjugués. Ce sont des agents d'oxydation doux. Elles sont toutes colorées.

- Les paraquinones sont généralement jaunes ou oranges.
- Les orthoquinones sont plus foncées, souvent rouges.

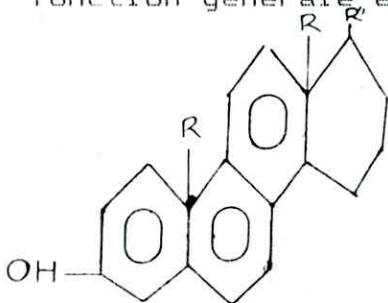
Les quinones constituent la catégorie la plus importante des dicétones dans la nature [22].

B.I.4. Recherche des stérols et des terpènes

Les terpènes sont des hydrocarbures constitués d'unité identique en C_5 de même squelette que l'isoprène. On distingue :

- **Les monoterpènes** : composés en C_{10} . On les trouve dans les huiles essentielles.
- **Les sesquiterpènes** : composés en C_{15} , présents dans les huiles essentielles et aussi dans les constituants amères des végétaux.
- **Les diterpènes** : composés en C_{20} , constituent les résines végétales.
- **Les triterpènes** : ce sont des hydrocarbures en C_{30} , qui constituent la partie insaponifiable des plantes.
- **Les tetraterpènes** : composés en C_{40} , présents dans les caroténoïdes, colorants des végétaux [22].
- **Polyterpènes** : présents dans le caoutchouc naturel.

Les stérols sont des composés renfermant un squelette cyclopentanophénantrenique, plus ou moins hydrogéné. Leur fonction générale est :



Beaucoup de ces composés sont des alcools. Ce sont des corps présentant les caractères de solubilité des graisses, ils sont insaponifiables [22].

B.I.5. Recherche des saponisides

Ils sont très répandus dans le règne végétal. Ce sont des glycosides qui ne contiennent pas d'azote. Les saponisides ont des propriétés tensioactives, ils ont une action hémolytique assez forte : ils détruisent les globules rouges [22].

B.I.6. Recherche des lactones sesquiterpeniques

Les lactones sesquiterpeniques renferment le groupement lié à des cycles de structure germacranolide, guainolide ou cadinanolide.

La recherche des lactones sesquiterpeniques est faite sur l'extrait chloroformique de la plante [22].

B.I.7. Recherche des alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des composés organiques azotés, d'origine végétale, de caractère basique et de composition chimique assez complexe. Ils sont dotés d'une activité biologique intense.

Actuellement, plus de 1000 alcaloïdes sont connus. Ils sont classés :

- Selon la structure de la partie de la molécule contenant l'azote, c'est la classification chimique.
- Selon leur action pharmacologique.
- Selon les espèces végétales les contenant.

Des recherches récentes ont montré l'efficacité des alcaloïdes comme étant des agents anticancérigènes.

B.II. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES CONCRETES DE L'ALFA

(PANORAMA DES DIFFERENTES METHODES ANALYTIQUES UTILISEES)

Ayant obtenu des concretes de l'alfa algérienne dans différentes conditions opératoires, il convient à présent de voir la variation des paramètres opératoires d'extraction sur les propriétés physico-chimiques des extraits et sur leur compositions.

Au cours de cette étude analytique, nous aborderons successivement :

- La détermination de certaines propriétés physico-chimiques : indice d'acide, indice de réfraction et densité.
- L'analyse des extraits en spectroscopie infra-rouge qualitative.
- L'analyse en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Ces huiles essentielles, objet de transactions commerciales souvent très importantes en valeur monétaire, doivent répondre à des normes imposées par les pays exportateurs et importateurs, qui ont été établies par des commissions nationales et des commissions internationales d'experts : A.F.N.O.R (Association Française de Normalisation) I.S.O (International Standard Organization), et d'autres commissions de normalisation.

L'état de pureté et la valeur intrinsèque, et par suite commerciale des essences, sont déterminés par une analyse qui doit toujours être complétée par un examen olfactif. Toutefois, plusieurs procédés employés ne donnent que des résultats approchés, qui varient avec le mode et les conditions de son application.

Les déterminations analytiques les plus courantes se divisent en :

- caractéristiques physiques
- caractéristiques chimiques
- examen olfactif

1. Caractéristiques physiques

Quelques définitions sont données pour les propriétés physiques les plus utilisées.

a. Densité ou poids spécifique

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T, au poids de même volume d'eau à une température standard [36].

b. Indice de réfraction n_D^{20}

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport du sinus de l'angle d'incidence, au sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux, de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle suivant la norme AFNOR N.R.T 75-112 [37].

c. Pouvoir rotatoire N.F. T 75-113

Deux définitions sont utilisées dans le cas des huiles essentielles :

1. Le pouvoir rotatoire d'une huile essentielle est l'angle, exprimé en milliradians ou en degrés d'angle, dont tourne le plan de polarisation d'une radiation lumineuse, de longueur d'onde $589 \pm 0,3$ nm, correspondant à la raie D du sodium, lorsque celle-ci traverse une épaisseur de 100 mm de l'huile essentielle dans des conditions déterminées de température.

2. Le pouvoir rotatoire d'une huile essentielle en solution, appelé également pouvoir rotatoire spécifique apparent, est le pouvoir rotatoire de la solution d'huile essentielle, rapporté à la masse d'huile contenue dans l'unité de volume. L'influence de la température au voisinage de 15 à 20°C, est négligeable sauf dans le cas des essences à haute déviation [27].

d. Point de congélation

Le point de congélation d'une huile essentielle est la température, constante ou maximale, observée pendant la phase de libération de la chaleur latente de solidification lorsque cette huile essentielle, à l'état liquide, est refroidie suivant la méthode décrite, la norme AFNOR N.F.T 75-102 [38]. Il est exprimé en Celsius.

2. Caractéristiques chimiques

L'analyse chimique qui caractérise les constituants et qui ont le plus d'importance, on effectue des dosages qui permettent d'analyser certains constituants présents dans la concrète d'alfa.

a. Indice d'acide

C'est le nombre de milligrammes de potasse (KOH), nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme de substance.

L'indice d'acide est calculé selon l'expression :

$$I.A = \frac{56,1.V.f}{m} \quad (1)$$

V : représente le volume de KOH utilisé en millilitres

f : représente la normalité de la solution de KOH

m : représente la masse de l'échantillon en grammes [39].

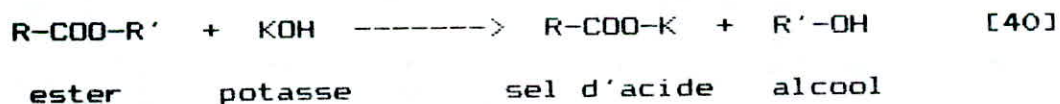
La mesure des indices d'acide a été faite selon le mode opératoire suivant, conformément à la norme AFNOR N.F.T 75-103.

0,1 g d'échantillon est introduit dans un erlen-meyer, auquel nous ajoutons 1 à 2 millilitres d'éthanol et 1 à 2 gouttes de phénol-phtaléine. La solution ainsi obtenue est titrée par une solution de KOH alcoolique de normalité f égale à 0,1 N dans notre cas.

b. Indice d'ester Norme AFNOR N.F.T 75-104

L'indice d'ester est le nombre de milligrammes de potasse (KOH), nécessaire pour effectuer la saponification totale des esters, sels contenus dans un gramme d'huile essentielle.

La réaction de saponification s'écrit :

**c. Solubilité dans l'alcool**

Une huile essentielle est dite miscible à v volumes et plus d'éthanol de titre alcoométrique, déterminé à la température de 20°C, lorsque le mélange de 1 volume de l'huile essentielle considérée avec V volume de cet éthanol, est limpide, et le reste après addition graduelle d'éthanol de même titre, jusqu'à un total de 20 volumes [27].

3. Caractéristiques organoleptiques

a. Odeur

L'odorat est un sens chimique très sensible, et l'habileté des parfumeurs à classer et à caractériser les substances chimiques parviennent à doser les produits naturels présents, et leur perception peut aller jusqu'au dix-millionième de gramme par litre d'air.

Pour préserver le principe odorant de la plante, nous utilisons des solvants volatils, qui respectent les constituants les plus fragiles et donnent des produits olfactivement plus ressemblant à la matière première [19].

b. Aspect

Souvent, les produits de la meilleure apparence, les plus appréciés pour certains usages et les plus coûteux, ne sont pas ceux qui donnent en général les meilleurs produits.

En effet, suivant la nature du produit désiré, on peut faire un choix du solvant et suivant son pouvoir de dissolution de la matière végétale. Il peut donner un extrait en émulsion, un liquide huileux ou un mélange de liquide et de solide [19].

c. Couleur

Au cours de la première décennie de ce siècle, sont apparues sur le marché, des matières premières de parfumerie : les résinoïdes décolorés. Or la décoloration ne va pas sans pertes plus ou moins nettes de produits utiles ou même indispensables pour l'équilibre du complexe odorant [19].

B.III. ANALYSES ELABOREES

Introduction

L'analyse quantitative et qualitative des huiles essentielles, même si elle fait intervenir de nombreuses déterminations physiques et chimiques, ne saurait suffire à la définir totalement. Il est donc nécessaire d'y ajouter l'étude de la composition chimique.

L'évolution des moyens techniques a conduit à une plus grande fiabilité des résultats. Autrefois, les techniques d'isolement, de séparation et de purification, consistaient essentiellement à l'utilisation de :

- la distillation fractionnée
- la solubilisation sélective dans les solvants de polarités différentes
- l'extraction au moyen d'une réaction chimique sélective

L'identification des constituants isolés et purifiés se faisait par des procédés classiques et subjectifs.

L'introduction des méthodes microanalytiques a permis l'identification et le dosage des produits, même à l'état de traces. Ces méthodes consistent en l'utilisation des techniques de séparation et d'analyse de structure chimique.

Dans de nombreux cas, la composition qualitative et quantitative, ainsi que la structure des molécules peuvent être déterminées au moyen de la spectroscopie d'absorption. Les méthodes de spectroscopie les plus importantes sont :

Méthodes	Utilisable pour
- Spectre dans le domaine de la lumière visible ou ultraviolette (UV/VIS)	- Molécules possédant des liaisons multiples ou des paires d'électrons libres (substances colorées et non colorées)
- Spectre dans le domaine de la lumière infra-rouge	- Groupes fonctionnels
- Spectre de résonance nucléaire R.M.N	- Stéréochimie des corps volatils
- Spectres de masse M.S	- Masse moléculaire, structure de la molécule

L'infra-rouge est l'une des premières méthodes physiques employées dans l'examen de la structure moléculaire des composés organiques.

Quant à la spectrométrie de masse, c'est une technique largement utilisée dans l'étude des substances odorantes, elle a trouvé de nombreuses applications sur les hydrocarbures terpeniques, les hydrocarbures sesquiterpeniques, les aldéhydes et cétones terpeniques.

Les méthodes spectroscopiques, se signalent par la petite quantité de substance nécessaire et par leur rapidité [41].

B.III.1. Analyse qualitative par spectroscopie infra-rouge

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

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

Il existe deux domaines précis, l'infra-rouge lointain ($\lambda > 100 \mu\text{m}$), qui est le domaine de la rotation, et le domaine de vibration correspond à $1 < \lambda < 100 \mu\text{m}$. Quand la lumière infra-rouge frappe la molécule, alors cette lumière possède une énergie suffisante pour exciter les molécules, ainsi les fait passer à des énergies de vibration plus élevées.

On place l'échantillon dans une cellule qu'on la place sur le trajet d'un faisceau lumineux monochromatique, de longueur d'onde variable.

L'intensité de la lumière absorbée, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, est donnée par le spectromètre, c'est en fait, la loi de Beer Lambert qui donne cette relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot e \quad (2)$$

avec :

- A : densité optique
- I_0 : intensité du faisceau incident
- I : intensité du faisceau émergent
- ϵ : coefficient d'absorption caractéristique de l'échantillon
- C : caractéristique de l'échantillon
- e : épaisseur

Le spectre est enregistré sur un papier spécial, gradué en cm^{-1} et en % transmission, ainsi on peut définir la transmission par :

$$\% T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

Si $T = 0$ alors toute la lumière est absorbée par la substance.

Si $T = 100$ il n'y a pas d'absorption [42].

B.III.2. Chromatographie en phase gazeuse

C'est une technique de séparation. Elle est montrée une méthode appropriée à la séparation et à l'identification des divers constituants, particulièrement avec la programmation de la température. Elle permet à la fois l'analyse quantitative et qualitative, en plus de cette technique de choix dans l'analyse des huiles essentielles [41].

B.III.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG/MS

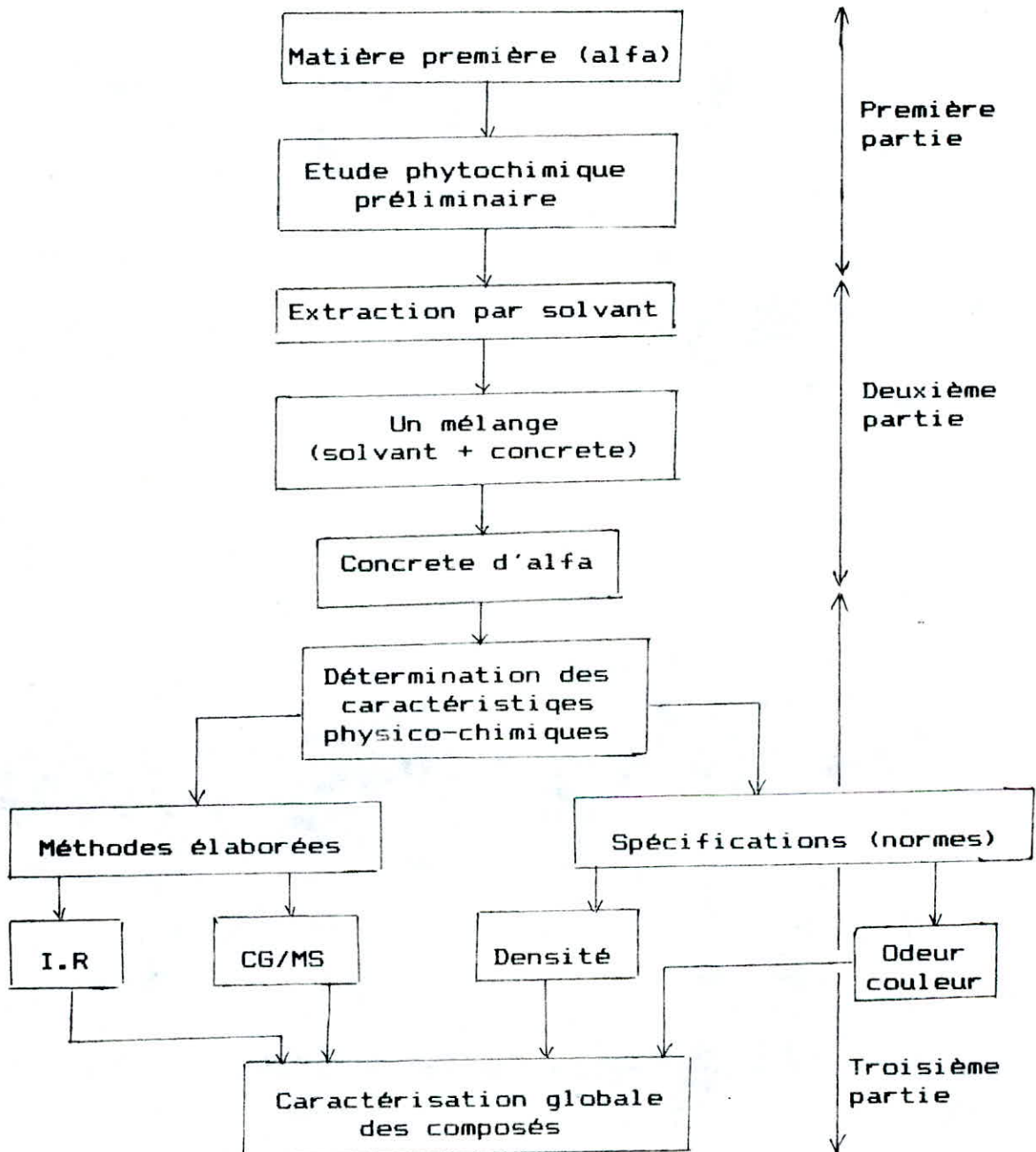
La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, est un outil d'analyse très performant, apparu en 1966, qui utilise un spectromètre de masse comme système de détection. En effet, cette méthode fournit le chromatogramme du mélange analysé et l'ensemble des spectres de masses de ses constituants. Un spectre de masse est l'enregistrement de la fragmentation des molécules lorsqu'elles sont bombardées en phase gazeuse, par un faisceau d'électrons. Ces molécules sont d'abord ionisées, puis elles sont plus ou moins fragmentées et, à partir du spectre, il est théoriquement possible de déterminer la nature des fragments et d'en déduire la structure de la molécule originale.

Cette identification directe est en général délicate, et on opère le plus souvent, par comparaison des spectres de masse obtenue à ceux présentés dans les différents catalogues [35].

C. PARTIE EXPERIMENTALE

L'objectif de cette étude est de pouvoir déterminer les conditions opératoires optimales d'extraction des concretes d'alfa. Dans un deuxième temps, nous nous préoccupons de la caractérisation de cette concrete ainsi extraite, tant du point de vue physico-chimique, que constitution chimique.

Les principales étapes de cette étude sont schématisées ci-dessous :



C.I. ETUDE PHYTOCHIMIQUE PRELIMINAIRE

C.I.1. Recherche des tanins

Le mode opératoire consiste à prendre 2 ml de decocté, on a ajouté quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure ferrique. La réaction est positive, s'il y a apparition d'une coloration brun-vert (tanins catechique), ou bleu noir (tanins galliques).

Nous avons obtenu une coloration brun-vert, caractéristique des tanins catechique.

C.I.2. Recherche des flavonoïdes

La recherche des flavonoïdes est faite sur le decocté, par la réaction de la cyonidine.

5 ml de decocté sont additionnés à 5 ml d'alcool chlorhydrique (alcool à 95°, eau permutée, acide chlorhydrique concentré, à parties égales en volume), puis de quelques copeaux de magnésium et de quelques gouttes d'alcool isoamylique. La réaction est positive lorsqu'il y a apparition d'une coloration rose-orangé ou rose-violacé dans la couche surnagente d'alcool isoamylique.

Nous avons obtenu une couleur marron, la réaction est négative.

C.I.3. Recherche des quinones libres

Les quinones libres sont mises en évidence par la réaction de BORNTRAGER, sur un extrait chloroformique de la matière végétale broyée.

Le mode opératoire consiste à prendre 2 g de drogue pulvérisée, sont humectés par quelques gouttes d'acide chlorhydrique au 1/10, puis mis à macérer quelques heures dans 20 ml de chloroforme. Après filtration, la solution chloroformique est mise en contact avec de l'ammoniaque dilué au demi.

La réaction est positive lorsque, par agitation, la phase aqueuse alcaline se colore en rose, plus ou moins vif. Cette coloration n'étant pas obtenue, la réaction est négative donc notre plante ne contient pas de quinones libres.

C.I.4. Recherche des stérols et des terpenes

La recherche des terpenes et des stérols est faite sur le résidu d'évaporation d'un extrait étheré de la drogue. La réaction utilisée est celle de LIEBERMAN BUCHARD.

1 g de la drogue pulvérisée est mis à macérer dans 20 ml d'éther éthylique pendant 24 heures. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est dissout dans l'anhydride acétique. L'addition d'un millilitre (1 ml) d'acide sulfurique concentré, provoque l'apparition d'une coloration mauve, virant au vert.

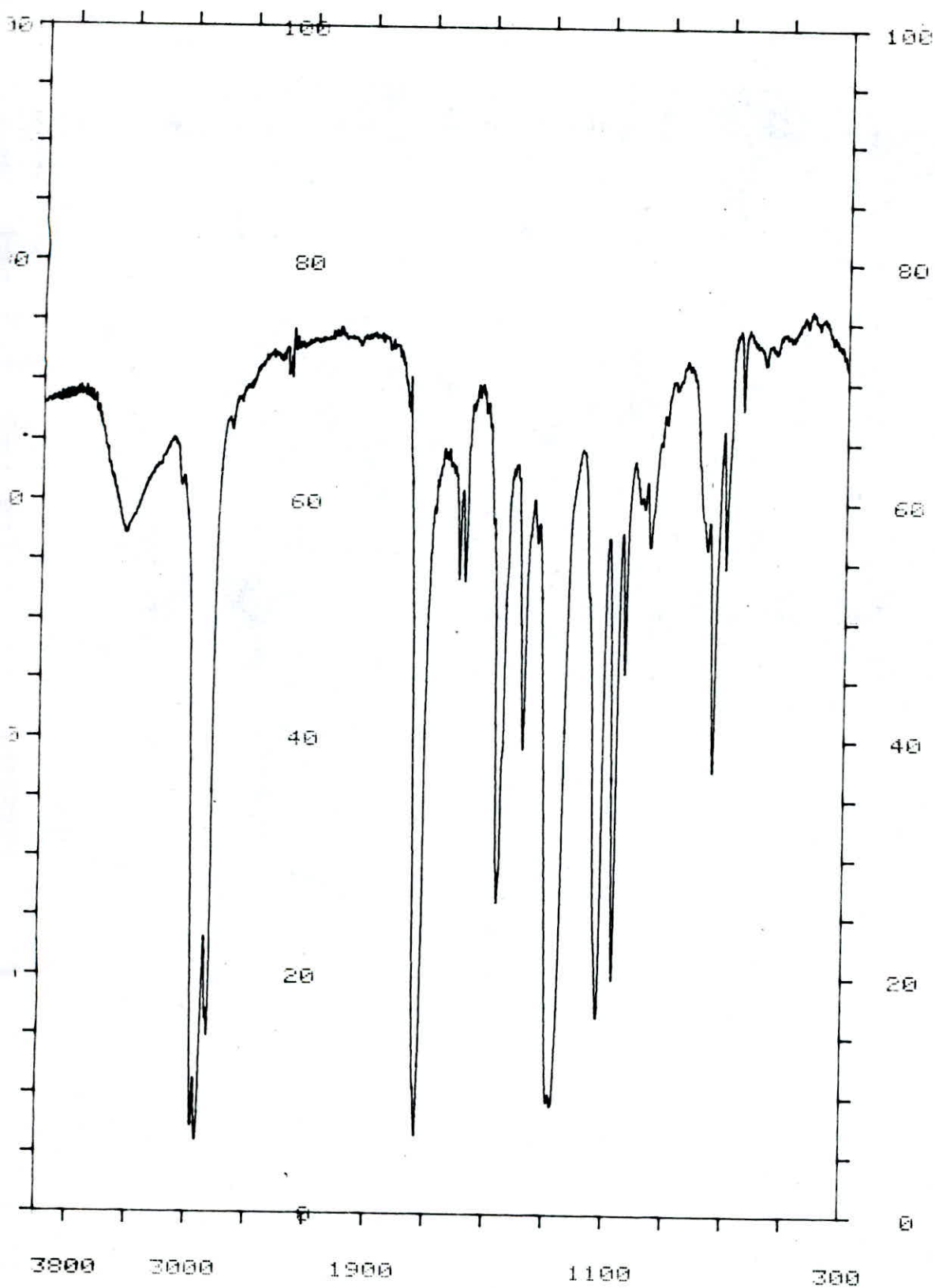
La réaction est positive pour notre plante, nous avons obtenu une coloration vert foncé.

C.I.5. Recherche des lactones sesquiterpeniques

Les parties aériennes de la plante, sont grossièrement contusées et couvertes d'éther de pétrole, pendant 24 heures. Le solvant est décanté et le résidu est mis en percolation dans le chloroforme pendant 72 heures.

L'examen du spectre infra-rouge d'un échantillon d'extrait chloroformique, montre une bande à 1772 cm^{-1} , caractéristique des δ - lactones (Figure 5).

FIGURE 5 RECHERCHE DU δ -LACTONE



46

PEAK	THRESHOLD	Z	%T
CM-1			%T
3443.0			56.95
2959.0			7.18
2927.0			5.95
2859.0			14.74
2337.0			70.30
1772.0			67.24
1728.0			6.52
1600.0			53.43
1580.0			53.33
1462.0			26.18
1380.0			38.96
1274.0			9.17
1124.0			16.54
1073.0			19.76
1041.0			45.60
980.0			59.59
960.0			56.26
768.0			55.99
743.0			37.26
705.0			54.50
652.0			67.77
580.0			71.60

C.I.6. Recherche des saponosides

Cette recherche est basée sur la propriété qu'ont les solutions aqueuses de saponosides, de donner par agitation, une mousse persistante.

15 ml de decocté sont placés dans un tube à essai de 160 mm de hauteur et de 16 mm de diamètre. La lecture est effectuée après agitation pendant 10 secondes, et repos pendant 10 minutes. La hauteur de mousse obtenue est mesurée en centimètre.

On a obtenu une hauteur de mousse de 1,3 cm.

C.I.7. Recherche des alcaloïdes

La recherche des alcaloïdes se fait à l'aide de la réaction de DRAGENDORFF sur les extraits obtenus en milieu acide et en milieu alcalin.

1. Préparation du réactif de DRAGENDORFF

Préparer une solution (a) en dissolvant 0,85 g de sous nitrate de Bismuth dans un mélange, composé de 40 ml d'eau et de 10 ml d'acide acétique pur.

Préparer une solution (b) de 8 g d'iodure de potassium dans 20 ml d'eau. Au moment d'emploi, mélanger 5 ml de la solution (a), 5 ml de (b), et 20 ml d'acide acétique pur. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Les tâches apparaissent en rouge-orangé sur fond jaune pâle, après parfois une assez longue attente. Ce réactif convient aussi bien à la chromatographie sur couche mince, qu'à la chromatographie sur papier.

2. Extraction en milieu acide

5 g de drogue pulvérisée sont mis à mélanger pendant 24 heures, dans 25 ml d'une solution aqueuse, à 5% d'acide chlorhydrique, la phase aqueuse, après alcalinisation par l'ammoniaque concentrée, est extraite par un mélange ether éthylique-chloroforme (3:1 V/V).

La solution organique séchée sur le sulfate de sodium anhydre, est évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu est repris sur quelques millilitres d'acide chlorhydrique dilué au 1/10.

3. Extraction en milieu alcalin

5 g de drogue pulvérisée sont imbibées d'ammoniaque au demi, puis mis à macérer pendant 24 heures dans un mélange ether éthylique-chloroforme (3:1 V/V).

L'extrait organique est traité par une solution aqueuse à 5% d'acide chlorhydrique. La réaction de caractérisation est faite sur les solutions acides provenant des extractions en milieu acide et en milieu alcalin.

On ajoute aux solutions acides quelques gouttes du réactif de DRAGENDORFF. En présence d'alcaloïdes, nous observons la formation d'un précipité de couleur orange.

La réaction de DRAGENDORFF est négative.

Les résultats des tests phytochimiques sont résumés dans le tableau suivant :

Constituants recherchés	Résultats du test	Observations
Tanins	+	Couleur brun-vert
Flavonoïdes	-	Couleur marron
Quinones libres	-	-
Stéroïls et terpenes	+	Couleur verte
Saponosides	+	Mousse 1,3 cm
Lactones sesquiterpeniques	+	Bande à 1772 cm^{-1} dans le spectre I.R
Alcaloïdes	-	-

Tableau V : Résultats des tests phytochimiques préliminaires effectués sur l'alfa.

C. II. EXTRACTION DES CONCRETES D'ALFA PAR MACERATION

Introduction

Après examination des tests précédents, on procède à une opération d'extraction simple, qui est la macération à chaud et à froid. Cette dernière, consiste à laisser la matière végétale en contact direct avec le solvant.

L'opération à chaud nécessite une chauffe légère. Par la suite, on opère à une analyse physico-chimique de l'extrait obtenu.

Dans le but de se rendre compte de l'influence de chaque solvant, polaire, apolaire, minérale ou organique, paraffinique, aromatique ou naphthenique de différentes familles, à chaud et à froid, quatre solvants ont été utilisés, leur caractéristiques physico-chimiques sont rassemblés dans le tableau suivant :

Nom	Hexane	Benzène	Ether de pétrole	Eau
Formule	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	C_6H_6	-	H_2O
Masse molaire	86,17	78,11	-	18,00
Aspect	Liquide incolore	Liquide incolore	Liquide incolore	Liquide incolore
Densité d_4^{20}	0,663	0,880	0,678	1,000
Point d'ébullition (760 mm Hg) °C	69	79-81	40-65	100
Indice de réfraction n_D^{20}	1,3780	1,5001	1,3803	1,3330
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_{20^\circ\text{C}}$	-7°21'	-8°23'	-5°16'	0°
Polarité	Apolaire	Semi-polaire	Semi-polaire	Polaire
Toxicité	Elevée	Elevée	Elevée	Nulle

Tableau VI : Propriétés des solvants utilisés.

C.II.1. Détermination des caractéristiques organoleptiques

Les caractères organoleptiques obtenus à partir des différents solvants qu'on a utilisé, sont portés dans les tableaux qui suivent : on a pris comme référence le temps qui correspond au plus grand rendement, ce qui correspond à la quatrième journée, pour la macération à froid et à 2 H 30' pour la macération à chaud.

a. Macération à froid

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-contre :

Rameau d'alfa	Eau	Benzene	Ether de pétrole	Hexane
Aspect	Mélange liquide et solide	Pâte résineuse	Mélange solide liquide	Pâte résineuse
Couleur	Marron	Vert	Jaune verdâtre	Vert
Odeur	Désagréable	Caractéristique de la chlorophylle	Caractéristique de la chlorophylle	Odeur de l'herbe

Tableau VII : Caractéristiques organoleptiques pour la macération à froid.

b. Macération à chaud

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

Rameau d'alfa	Eau	Benzene	Ether de pétrole	Hexane
Aspect	Liquide coloré	Liquide coloré	Liquide coloré	Liquide coloré
Couleur	Marron	Vert foncé	Vert	Vert
Odeur	/	Persistante	Caractéristique de l'herbe	Douce caractéristique de l'herbe

Tableau VIII : Caractéristiques organoleptiques pour la macération à chaud.

Commentaire :

Une première constatation est que l'eau n'a pas d'effet significatif à froid et à chaud. L'aspect solide constaté à froid, fait place à un aspect liquide, la couleur verte persiste cependant. L'odeur la plus acceptable est donnée avec les solvants agressifs. L'aspect vert jaune serait caractéristique des substances chlorophylliques.

C.II.2. Macération de l'alfa par différents solvants

a. Utilisation de l'eau comme solvant

Nous avons opéré deux macérations (à froid et à chaud) sans agitation thermique, la masse de l'échantillon d'alfa est 60 grammes, le volume du solvant est 300 millilitres.

a.1. Macération à froid

Le temps varie de 1 à 4 jours. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IX.

Propriétés physiques	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Jours				
1	1,0149	1,3341	-7°20'	Négligeable
2	1,0129	1,3352	-8°26'	Négligeable
3	1,0101	1,3341	-11°	Négligeable
4	1,0061	1,3380	-11°	Négligeable

Tableau XI : Utilisation de l'eau comme solvant.
Macération à froid.

a.2. Macération à chaud

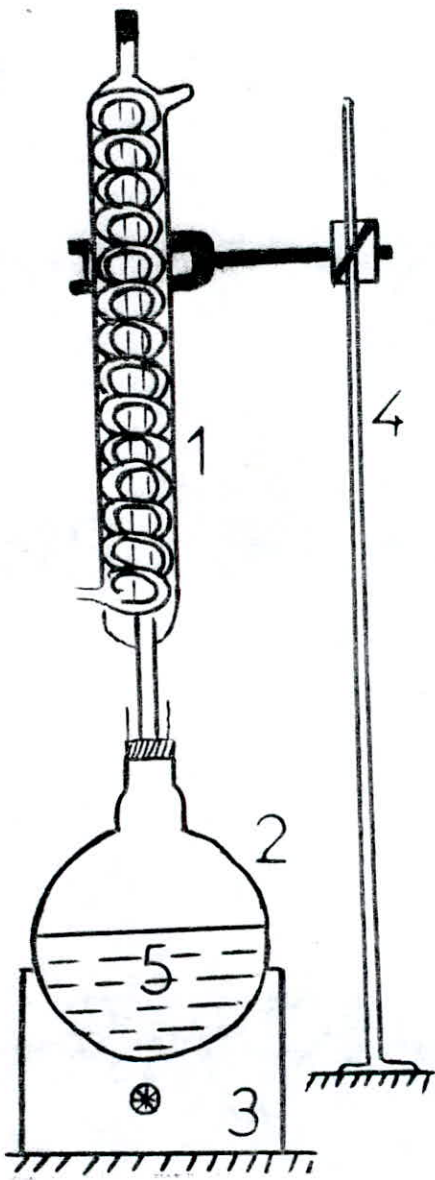
Le temps varie de 1 à 2 H 30', l'appareil utilisé est décrit dans la figure 6. Les résultats sont donnés dans le tableau X.

Propriétés physiques	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Heures				
1,00	1,0016	1,3347	-10°20'	Négligeable
1,30	1,0205	1,3479	-10°28'	Négligeable
2,00	1,0225	1,3482	-10°26'	Négligeable
2,30	1,0228	1,3485	-11°	Négligeable

Tableau X : Utilisation de l'eau comme solvant.
Macération à chaud.

Commentaire :

La densité a relativement augmenté, cela serait dû au passage en solution des substances extraites de densité supérieure, l'indice de réfraction a aussi évolué. Aussi, faut-il remarquer cependant, que le rendement est négligeable, cela veut dire que la proportion relative des substances hydrosolubles est très faible à froid qu'à chaud.



- 1 : REFRIGERANT
- 2 : BALLON
- 3 : CHAUFFE BALLON
- 4 : STATIF
- 5 : MATIERE VEGETALE + SOLVANT.

FIGURE 6

MONTAGE DE LA MACERATION A CHAUD

b. Utilisation du benzène

Nous avons opéré à deux macérations (à froid et à chaud), sans agitation thermique, la masse de l'échantillon d'alfa est 60 grammes, le volume du solvant est 300 millilitres.

b.1. Macération à froid

Le temps varie de 1 à 4 jours. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XI.

Propriétés physiques	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Jours				
1	0,8725	1,5008	-10°21'	0,624
2	0,8848	1,5028	-9°32'	0,734
3	0,8789	1,5028	-8°12'	0,846
4	0,8779	1,5028	-7°24'	0,853

Tableau XI : Utilisation du benzène comme solvant.
Macération à froid.

b.2. Macération à chaud

Le temps varia de 1 à 2 H 30', l'appareil utilisé est décrit dans la figure 6. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Propriétés physiques	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Heures				
1,00	0,8856	1,5008	-8°23'	0,512
1,30	0,8860	1,5008	-8°28'	0,511
2,00	0,8862	1,5018	-8°28'	0,614
2,30	0,8875	1,5020	-8°29'	0,616

Tableau XII : Utilisation du benzène comme solvant.
Macération à chaud.

Commentaire :

L'activité optique semble importante et le rendement est plus important à froid qu'à chaud; l'aspect cinétique est favorisé par le temps que par la température.

c. Utilisation de l'éther de pétrole

La masse de l'échantillon d'alfa est de 60 grammes. Le volume du solvant est 300 millilitres.

c.1. Macération à froid

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XIII

Propriétés physiques	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Jours				
1	0,6895	1,3934	-10°30'	0,619
2	0,6898	1,4014	-10°29'	0,623
3	0,7218	1,4204	-8°24'	0,728
4	0,7255	1,4105	-7°21'	0,834

Tableau XIII : Utilisation de l'éther de pétrole comme solvant. Macération à froid.

c.2. Macération à chaud

Les résultats sont donnés dans le tableau XIV.

Propriétés physiques	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Heures				
1,00	0,6904	1,3914	-10°30'	0,411
1,30	0,7083	1,4074	-9°28'	0,513
2,00	0,7219	1,4092	-8°24'	0,515
2,30	0,7234	1,4125	-7°19'	0,516

Tableau XIV : Utilisation de l'éther de pétrole comme solvant. Macération à chaud.

Commentaire :

Les rendements existent mais semblent être moins important que ceux du benzène, tous les paramètres ont évolués, l'activité donne des pouvoirs rotatoires moyens, différents de ceux du benzène, mais analogues à ceux de l'eau, surtout à froid.

d. Utilisation de l'hexane

La masse de l'échantillon d'alfa est de 60 grammes. Le volume du solvant est 300 millilitres.

d.1. Macération à froid

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Propriétés physiques	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Jours				
1	0,6674	1,3813	-8°11'	1,027
2	0,6699	1,3813	-8°10'	1,036
3	0,6693	1,3814	-7°20'	1,251
4	0,6723	1,3815	-7°13'	1,272

**Tableau XV : Utilisation de l'hexane comme solvant.
Macétation à froid.**

d.2. Macération à chaud

Le temps varie de 1 à 2 H 30 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-contre.

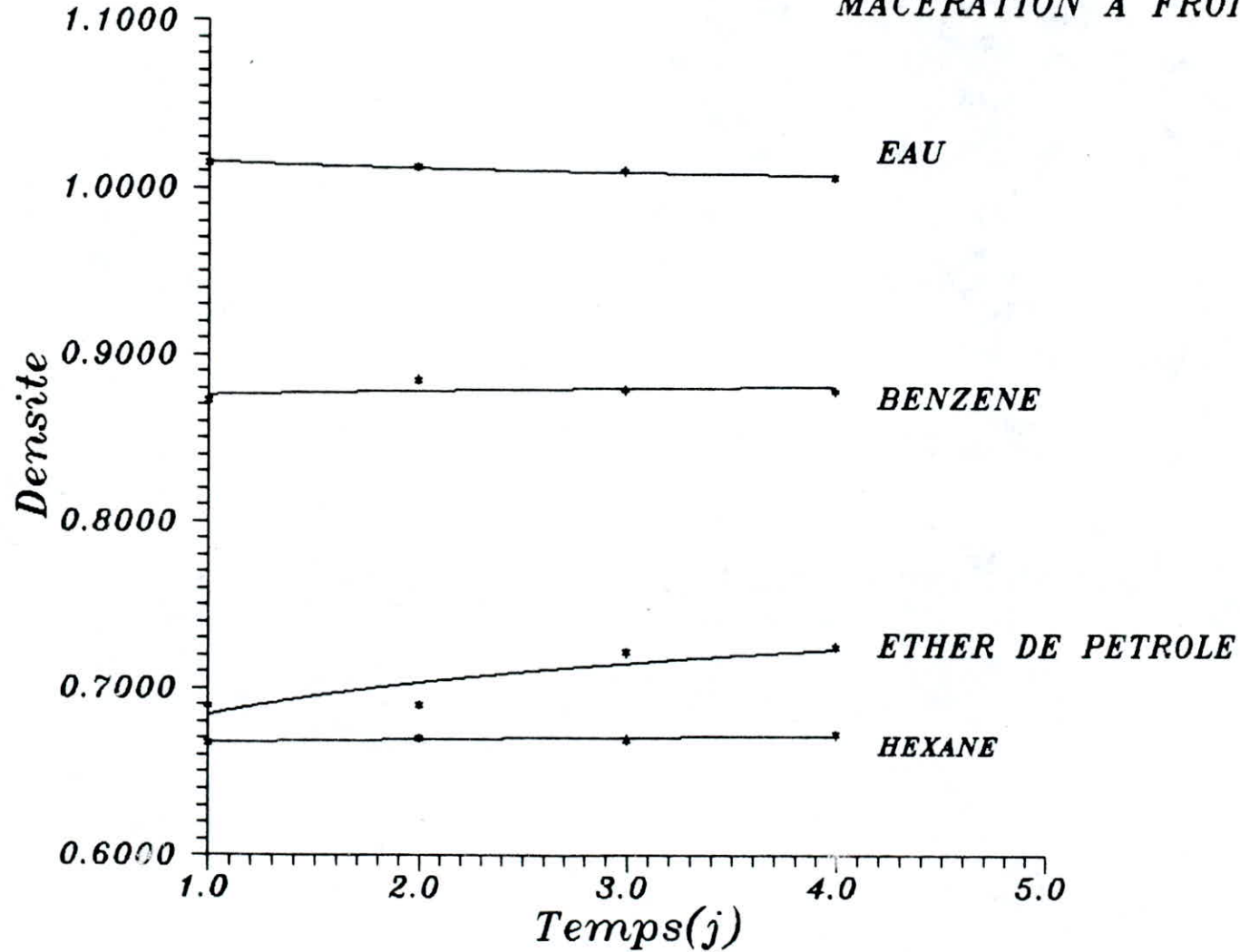
Propriétés physique	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_{20}$	R (%)
Heures				
1,00	0,6681	1,3783	-7°22'	0,816
1,30	0,6692	1,3803	-6°17'	0,918
2,00	0,6712	1,3813	-7°20'	1,023
2,30	0,6721	1,3814	-7°13'	1,024

**Tableau XVII : Utilisation de l'hexane comme solvant.
Macération à chaud.**

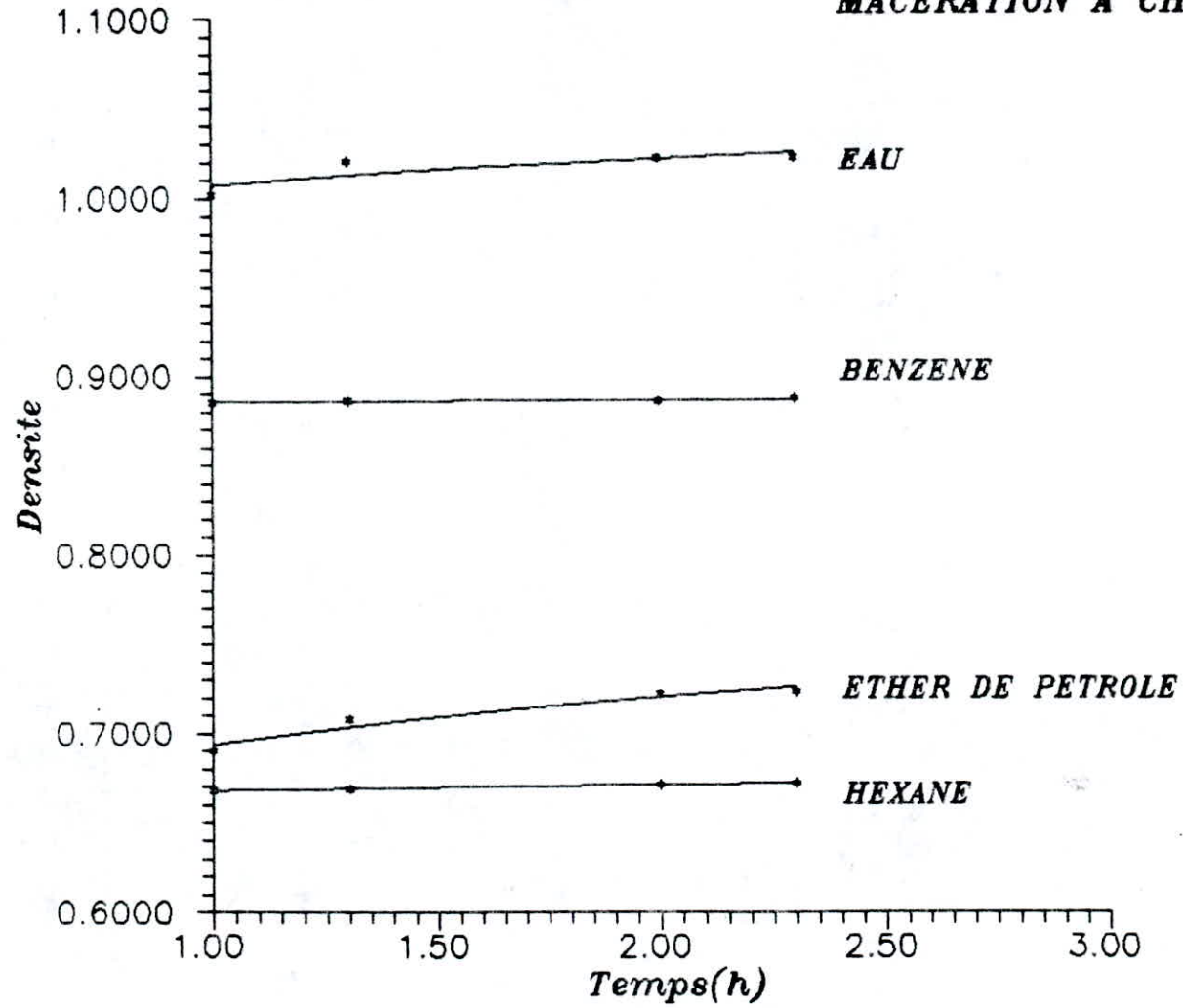
Commentaire :

A l'évidence, le meilleur rendement est donné par l'hexane à froid, vis à vis des autres solvants, toutes les propriétés ont évoluées par rapport à celle du solvant pur, les pouvoirs rotatoires sont du même ordre que ceux des autres solvants à chaud, exception faite à ceux obtenus avec l'eau et l'ether de pétrole à froid, ce qui porterait à croire à des substances différentes extraites.

GRAPHE N1 VARIATION DE LA DENSITE EN FONCTION DU TEMPS
MACERATION A FROID



**GRAPHE N1α VARIATION DE LA DENSITE EN FONCTION DU TEMPS
MACERATION A CHAUD**



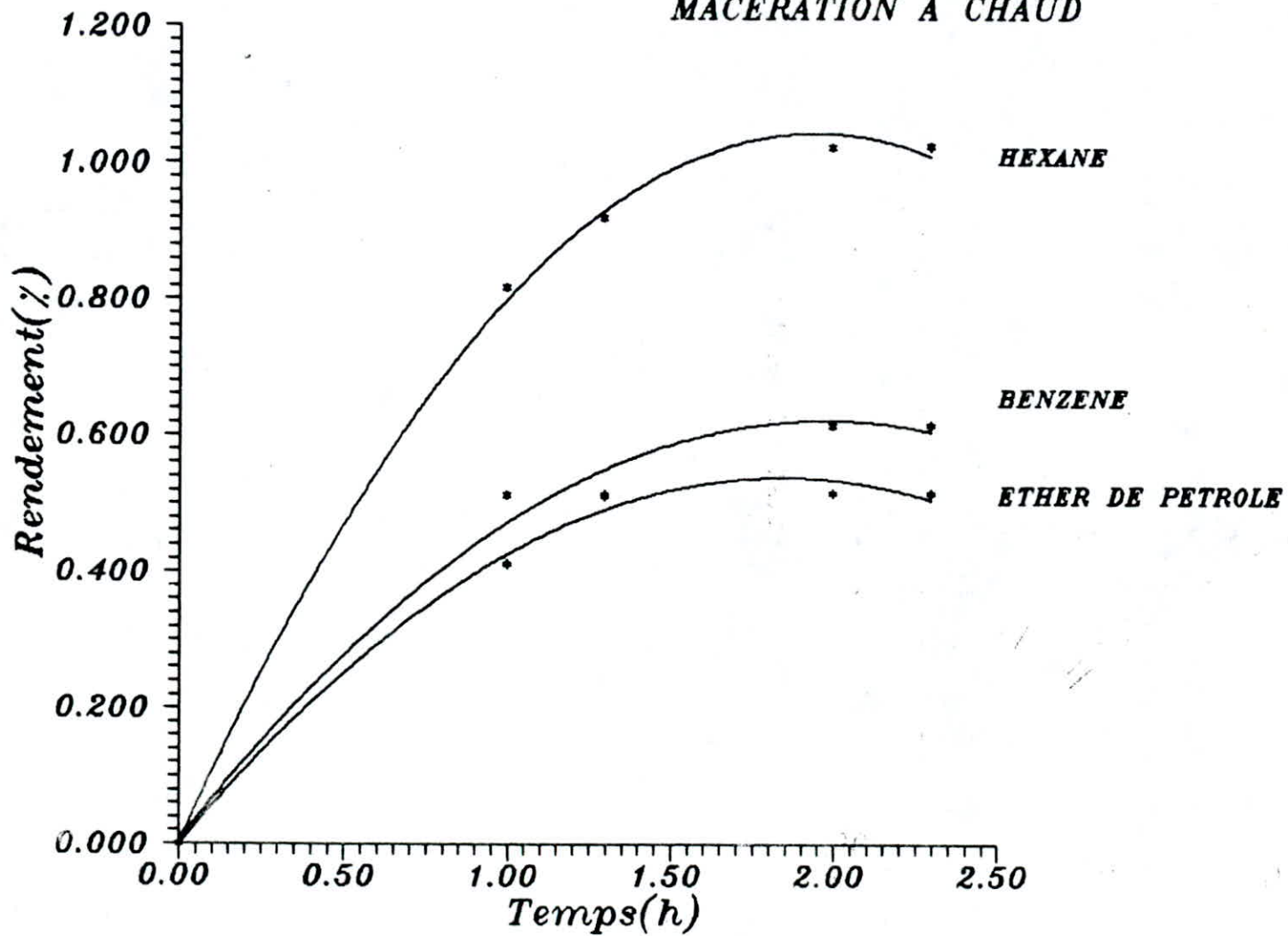
Commentaire :

Si on devait classer quantitativement les solvants; le meilleur rendement est donné par l'hexane à froid (4 jours), que l'hexane à chaud pendant 2 H 30 min, ce qui est très probable que ces rendements soient plus importants si à chaud, les temps étaient plus grands (les limites techniques ne nous ont pas permis de le faire). Il demeure que l'aspect qualitatif est examiné indirectement à travers la densité, l'indice de réfraction et surtout le pouvoir rotatoire, qui dénote une activité optique, même pour l'eau et cependant très différente d'un solvant à l'autre, et même à froid et à chaud, pour le même solvant, sauf pour le benzène, cela veut dire que dans cette concrète, il existerait des substances organiques hydrosolubles et organosolubles, les identifications par l'analyse I.R et CG/MS, pourraient apporter un début de réponse à l'aspect qualitatif.

Une étude cinétique du rendement en fonction du temps permettrait de déterminer le rendement pour n'importe quelle durée raisonnable et se rendre compte par exemple s'il y a une asymptote à froid et à chaud et à quel pourcentage.

La nature du solvant a donc en définitive, une action sur le rendement qualitatif, il est donc recommandé de travailler avec un solvant paraffinique apolaire, l'éther de pétrole semblant donner de moins bons résultats que l'hexane et le benzène à chaud (cela voudrait dire que les structures naphthéniques de la fraction génèrent cette macération).

**GRAPHE N3 VARIATION DU RENDEMENT EN FONCTION DU TEMPS
MACERATION A CHAUD**



Commentaire :

Nous pouvons penser d'après les tableaux précédents, que le meilleur solvant pourrait être celui qui donne le plus grand rendement quantitatif, suivant la nature de celui-ci, nous n'obtenons pas le même type d'extrait.

Certains solvants extraient de la matière végétale à la fois le principe odorant et les matières cireuses. Le produit ainsi obtenu constitue donc un mélange de ces éléments, c'est le cas de l'hexane.

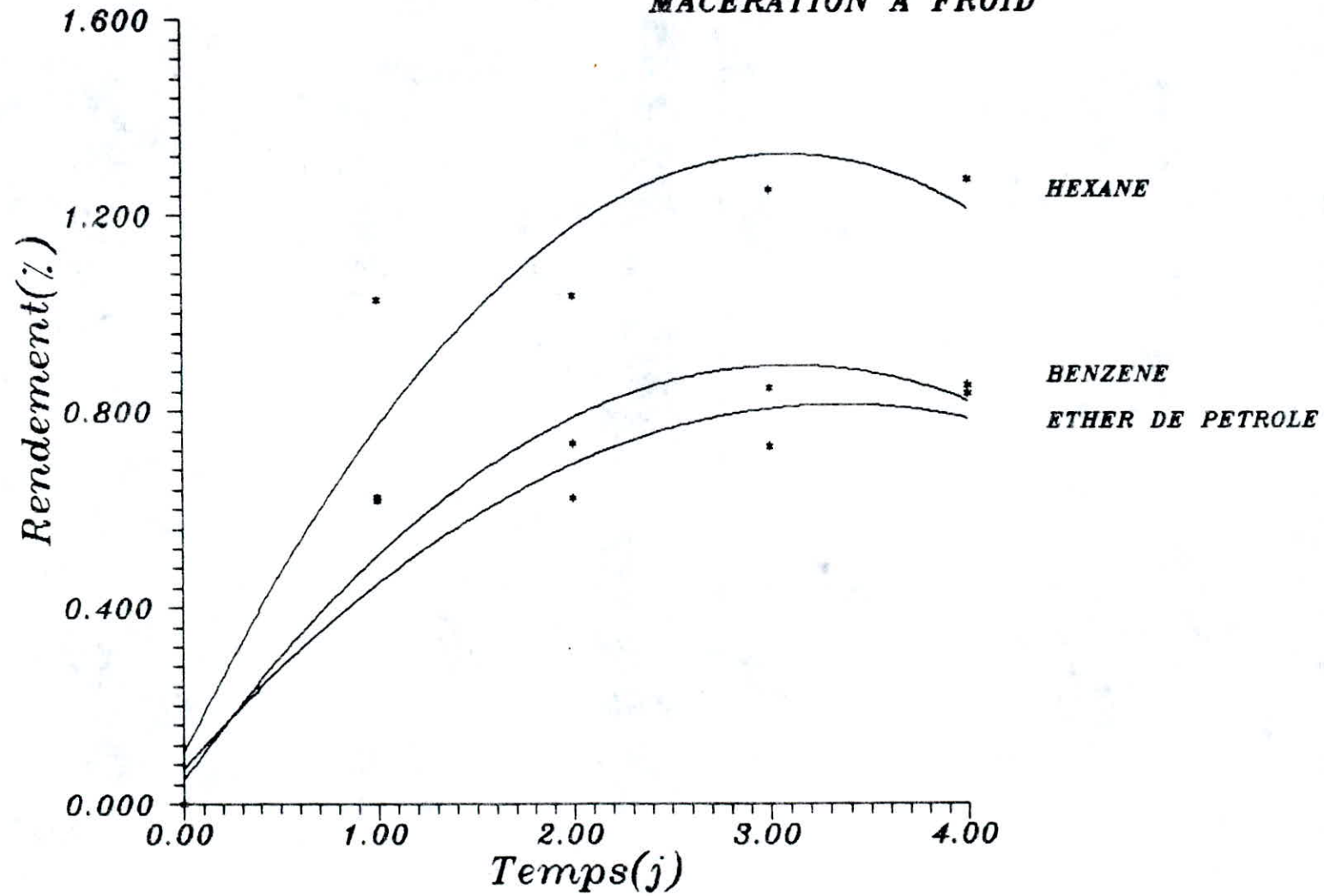
Nous ne pouvons pas nous baser sur le rendement en concret pour pouvoir affirmer que tel ou tel solvant est meilleur pour l'extraction de la matière végétale, d'autres éléments entrent en jeu, comme l'aspect, la couleur, l'odeur de l'extrait, ainsi que la composition chimique.

L'hexane utilisé dans nos expériences, permet l'extraction d'une concrète ayant l'odeur similaire à celle de l'alfa.

Le benzène et l'hexane donnent un rendement en extrait plus élevé que l'éther de pétrole et l'eau, mais le benzène a un point d'ébullition relativement élevé ($T = 80^{\circ}\text{C}$), qui risque d'être néfaste au principe odorant de la matière végétale.

Etant donné les moyens dont nous disposons, notre choix s'arrêtera sur l'hexane qui permet d'obtenir une concrète dont l'odeur est caractéristique de la plante, un rendement appréciable et par son point d'ébullition relativement bas, préserve le principe odorant du végétal.

GRAPHE N4 VARIATION DU RENDEMENT EN FONCTION DU TEMPS
MACERATION A FROID



Commentaire général :

On remarque qu'en général pour les quatre solvants, le poids spécifique augmente sensiblement en fonction du temps de macération et cela peut être expliqué par le phénomène de ralentissement de la diffusion du solvant dans la couche protectrice très résistante.

Au fur et à mesure que le temps augmente, la matière végétale est entraînée par le solvant, d'où le poids spécifique croît légèrement. Pour l'indice de réfraction, on constate une légère variation, celle-ci peut être due au transfert de matière colorante entre la substance végétale et le solvant.

Pour une longue opération, la solution devient de plus en plus foncée, cette dernière ayant absorbée totalement la lumière incidente, ce qui explique cette légère variation.

Le pouvoir rotatoire diminue en général en fonction du temps, mais dans certains cas, il est sensiblement identique.

Les solutions obtenues sont levogyres, la rotation qu'elle imprime à la lumière polarisée est nettement restreinte dans le cas d'eau, il oscille entre -10° à -11° ; pour l'éther de pétrole, il oscille entre -7° à 10° . Il dévie la lumière aux alentours de -8° et -7° pour le benzène et l'hexane, respectivement.

Parmi, les constantes physiques, ce sont le poids spécifique, les propriétés optiques et la façon de se comporter de la concrète vis à vis du froid et de la chaleur, qui permettent de tirer certaines conclusions relatives à sa composition. Les propriétés optiques, c'est à dire la polarisation et la réfraction, sont des données dont on ne saurait tirer des conclusions précieuses, à moins qu'elles ne soient déterminées sur des composés définis.

L'activité optique montre seulement que l'on se trouve en présence de combinaisons renfermant un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques, tandis qu'un indice de réfraction élevé, permet de conclure la présence de composés renfermant des liaisons doubles, ces caractères permettent donc, dans certains cas, de savoir si l'on a affaire soit à des combinaisons aliphatiques, soit à des composés cycliques.

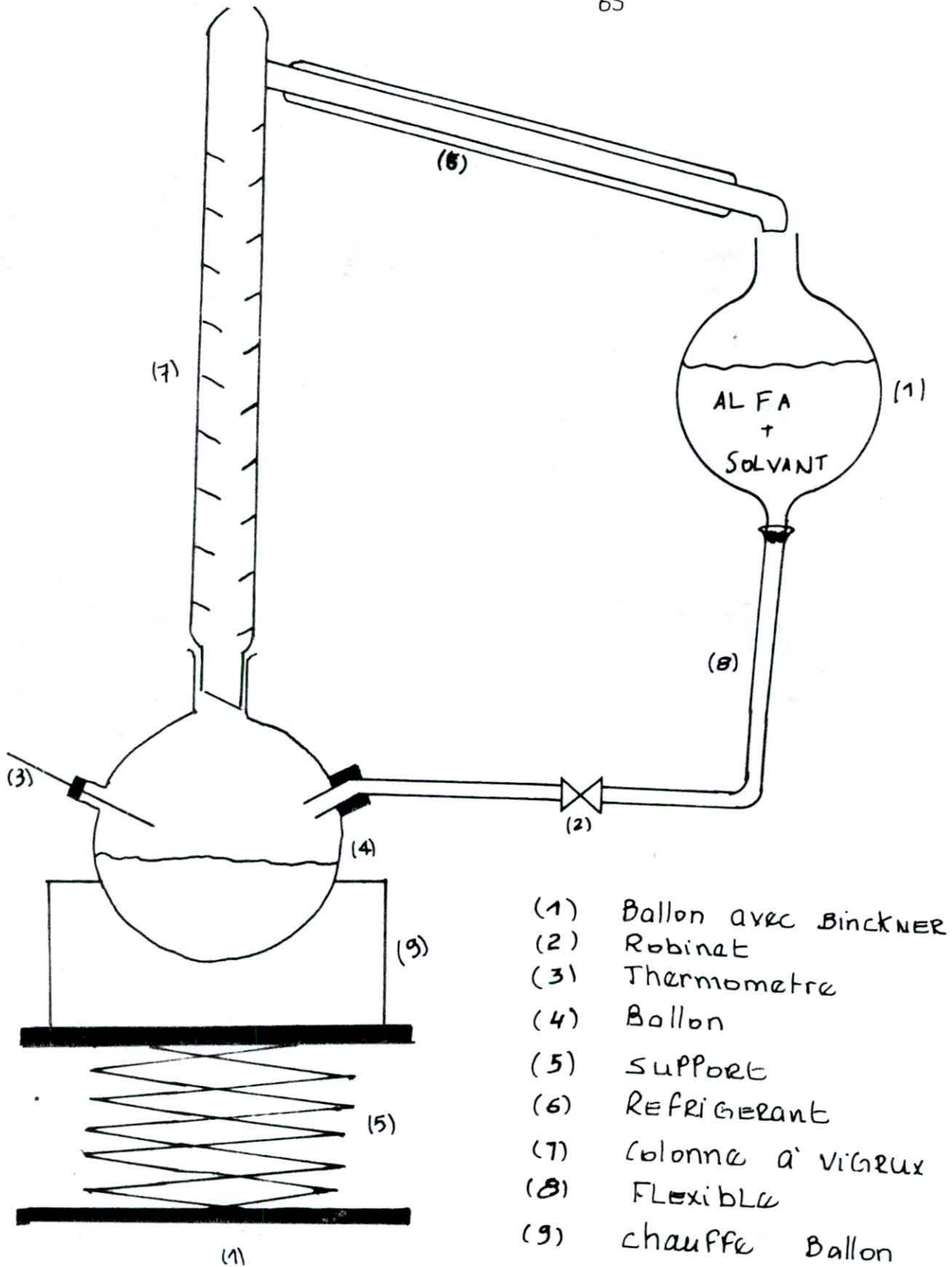


FIGURE 7 APPAREILLAGE D'EXTRACTION
 _____ Par SOLVANT _____

C. III. EXTRACTION PAR SOLVANT DE LA CONCRETE D'ALFA

1. Mode opératoire

Dans le but d'étudier la cinétique d'extraction et de déterminer la quantité maximale d'extrait, nous avons conçu et réalisé un montage (Figure 7) à l'échelle laboratoire, qui a permis d'épuiser totalement la matière végétale.

La matière végétale est placée dans un ballon en verre et baigne dans le solvant, le bas du ballon se termine par un tube, relié au ballon tricol par un flexible, muni d'un système de réglage du débit du solvant.

Le ballon tricol contenant une quantité d'hexane et relié par l'ensemble colonne vigreux-réfrigérant, est porté à la température d'ébullition du solvant. La vapeur de ce dernier après avoir traversé la colonne vigreux, est condensée dans le réfrigérant, donne du solvant purifié qui s'écoulera sur la matière végétale.

2. Purification du solvant

Avant de procéder à toute extraction, il est nécessaire de s'assurer de la pureté des produits utilisés; car de celle-ci dépend de la qualité de l'extrait obtenu. Pour cela, nous avons monté un appareillage (Figure 8), permettant cette purification préalable, chaque fois que c'était nécessaire.

Il a fallu procéder de la manière suivante :

- Mettre le solvant dans un ballon tricol, muni d'une ampoule à décanter, afin de permettre l'alimentation continue en solvant, au fur et à mesure que la charge diminue.
- Chauffer ensuite à la température d'ébullition du produit.
- Les vapeurs montent sur une colonne vigreux. Celle-ci retient les impuretés qui retombent dans le ballon.
- Les vapeurs du solvant ainsi purifiées, se condensent dans un réfrigérant et sont recueillies dans un ballon de recette.

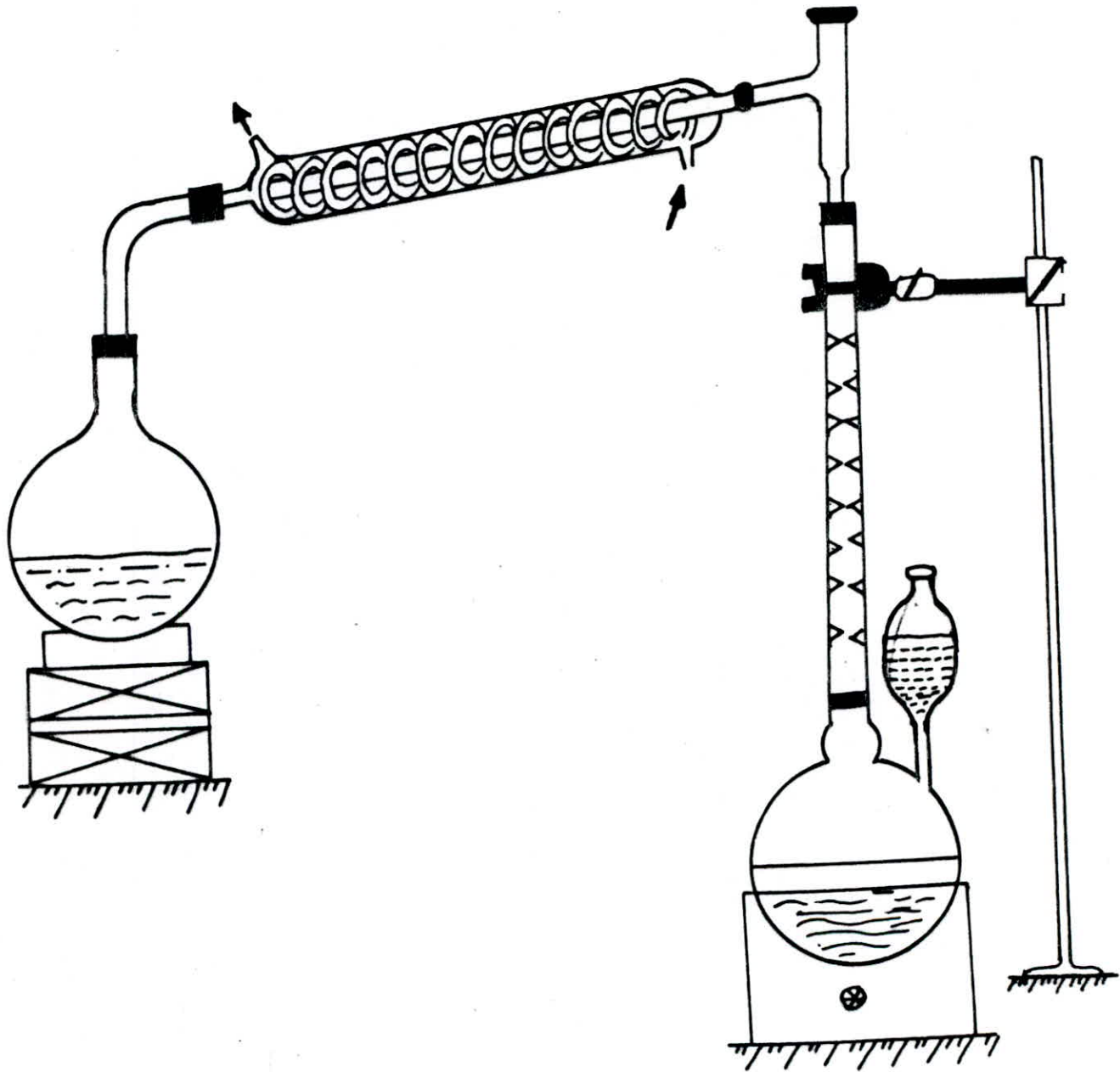


FIGURE 83

MONTAGE DE PURIFICATION

Du Solvant

C.III.1. Influence de la durée d'extraction sur le rendement

Pour étudier l'influence de la durée d'extraction sur le rendement global en extrait, une masse de 100 grammes d'alfa découpée en segments de 2-3 centimètres de longueur, a été mise dans le ballon perforé où se trouve 500 millilitres d'hexane.

L'alfa baigne totalement dans le solvant. L'origine des temps est fixé comme étant l'instant où la première goutte de solvant tombe du réfrigérant, une fois que le temps d'extraction fixé est écoulé, le solvant chargé est récupéré et subit une distillation dans le même montage que celui utilisé pour la purification.

Après cette opération, nous récupérons du solvant pur. La solution restante dans le ballon de recette, est évaporée sous vide, afin de pouvoir déterminer le rendement de l'extrait.

Le rendement global en extrait sera calculé par :

$$R = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

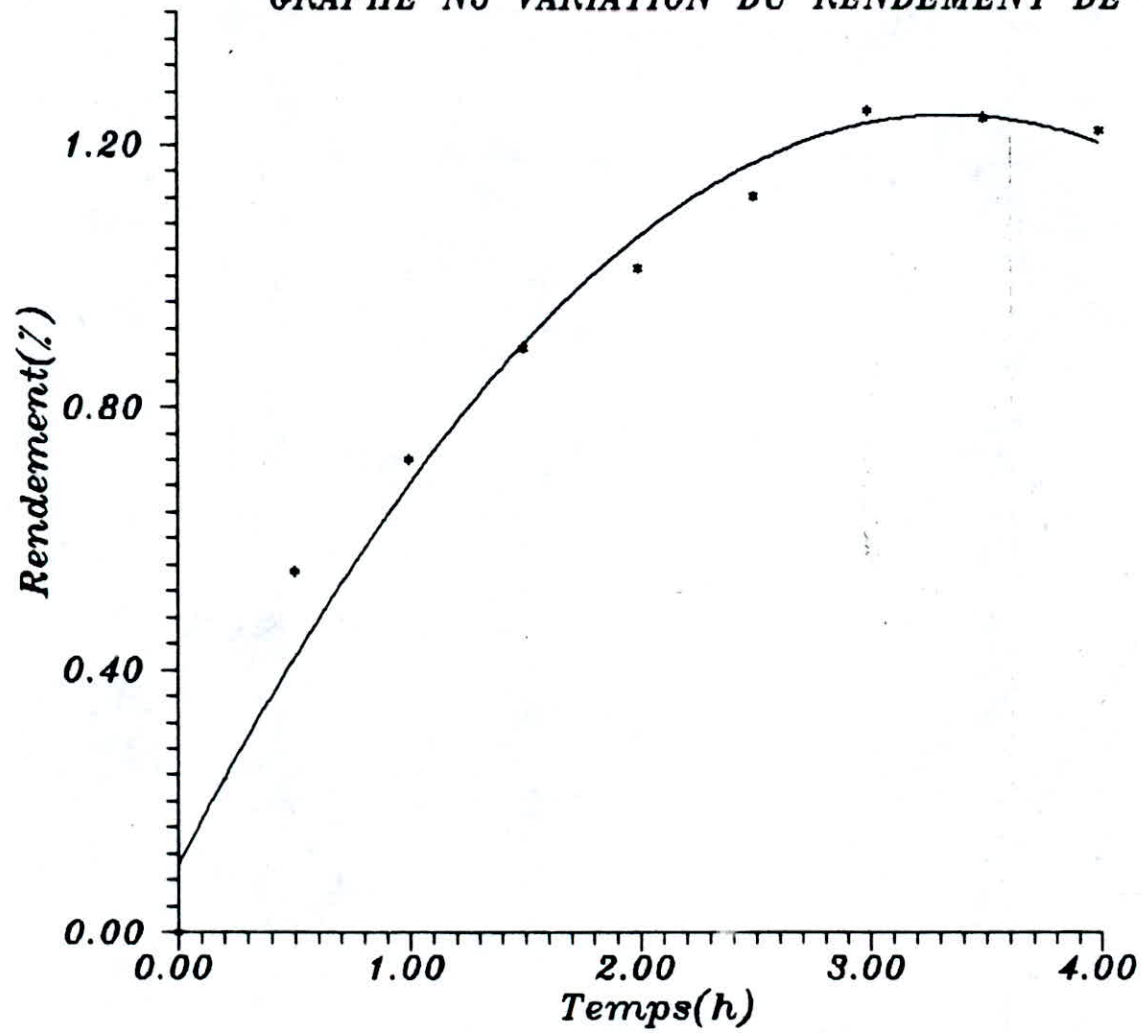
où m : masse de l'extrait
 m_0 : masse de matière végétale

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant. Tous les essais ont été menés à température ambiante en utilisant comme solvant l'hexane.

Durée (H)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
R (%)	0,55	0,72	0,89	1,01	1,12	1,25	1,24	1,22

Tableau XVII : Influence du temps d'extraction sur le rendement.

GRAPHE N5 VARIATION DU RENDEMENT DE L'EXTRAIT EN FONCTION DU TEMPS



Commentaire :

Nous remarquerons tout d'abord qu'on obtient un maximum d'extrait avec un temps d'extraction de trois heures. Le rendement augmente, atteint un maximum puis diminue légèrement au lieu de rester constant. Nous pourrions penser qu'il s'agit là du phénomène d'osmose, qui n'est autre qu'un phénomène de diffusion entre deux solutions, de concentrations différentes, à travers la membrane perméable de la cellule végétale. En effet, le solvant pénètre celle-ci à travers la membrane et elle se gonfle. Il est donc passé de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. Une fois les substances dissoutes, il refait le trajet inverse. Cependant, nous remarquons que le pourcentage d'extrait après trois heures, a tendance à diminuer.

Nous pourrions penser qu'il y a interpénétration cellulaire, c'est à dire que le milieu extérieur à la cellule est plus concentré que le mélange matière-solvant, qui passera de nouveau vers la cellule végétale, ce qui pourrait éventuellement expliquer la diminution du rendement, il y a donc une influence réciproque entre le milieu interne du végétal et le milieu externe, qui n'est autre que la solution du solvant.

Cette diminution peut être probablement due à une destruction des réseaux qui s'obstruent, empêchant de ce fait l'entraînement de la substance à extraire par le solvant (Graphe 5).

C.III.2. Influence de la masse sur le rendement

Pour étudier l'influence de la masse de l'alfa sur le rendement global en extraits, les résultats obtenus pour sept essais, à différentes masses pour un temps optimum de trois heures, le volume de l'hexane utilisé dans chaque essai est 400 millilitres, sont résumés dans le tableau suivant :

Masse (Kg)	0,100	0,080	0,067	0,050	0,034	0,025	0,020
R (%)	1,250	1,248	1,245	1,243	1,240	1,238	1,237
d_{20}^4	0,6998	0,6731	0,6720	0,6711	0,6701	0,6695	0,6692
n_D^{20}	1,4024	1,3833	1,3813	1,3813	1,3806	1,3800	1,3793
$[\alpha]_{20}$	-9°25'	-8°45'	-8°26'	-8°20'	-8°28'	-8°23'	-8°11'
I.A.	42,07	44,88	38,71	39,27	33,66	33,66	30,85

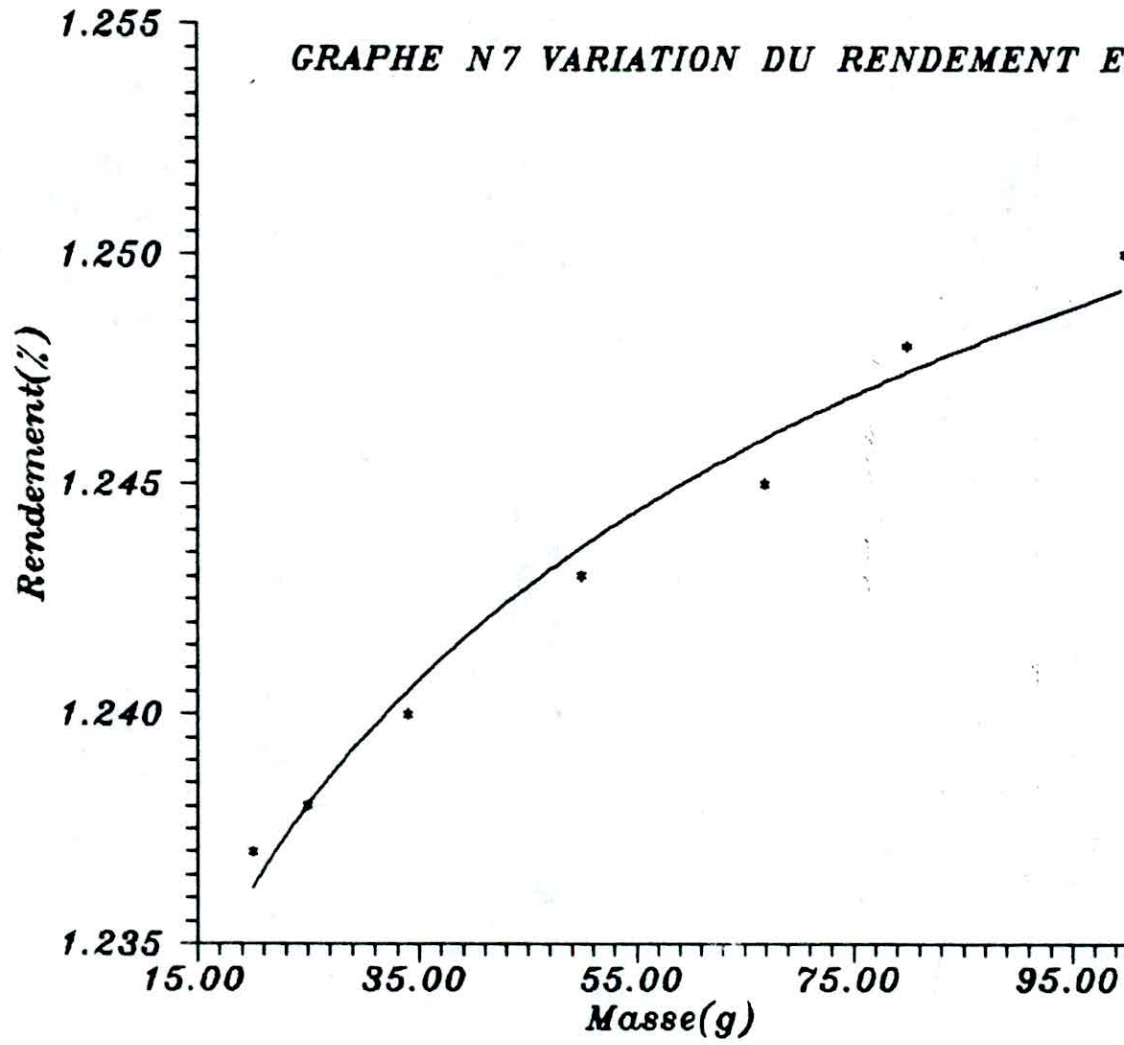
Tableau XVIII : Influence de la masse d'alfa sur le rendement en concrete obtenue.

Commentaire :

La variation de la masse n'influe pas beaucoup sur le rendement global, car l'écart entre les différentes masses utilisées n'est pas important, vue que les essais n'ont été réalisés qu'à l'échelle laboratoire. Une extraction à l'échelle pilote, pourrait peut être révéler une influence de la masse sur le rendement.

L'indice dacide est relativement élevé. Ceci peut être expliquer par le fait que la concrete récupérée après extraction, contient des composés acides en grande quantité.

GRAPHE N7 VARIATION DU RENDEMENT EN FONCTION DE LA MASSE



C.IV. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ELABOREES

C.IV.1. Analyse infra-rouge des produits de l'extraction par solvants

Afin d'observer les constituants et les groupements fonctionnels présents dans les extraits, les différents échantillons obtenus par variation de la masse, ont été analysés par un spectromètre infra-rouge de type PERKIN-ELMER 983G. Les extraits ont été solubilisés dans le solvant adéquat. Une goutte de cet extrait a été déposée sur une pastille de KBr. Ainsi, le spectre du film très fin d'extrait sur la pastille, a été enregistré.

Interprétation (Spectre I, II, III) :

Il n'est pas aisé d'identifier d'une façon précise les composants de ces extraits, mais il est possible de trouver les différents groupements qui s'y trouvent, et cela en se basant sur les fréquences des bandes caractéristiques.

L'identification des spectres inconnus est assez compliquée, mais tout de même on essaye d'interpréter le minimum.

Nous observons une bande large vers 3450 cm^{-1} , qui traduit la présence du groupement OH symétrique, associé au phénol, la fréquence 2915 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement CH_2 .

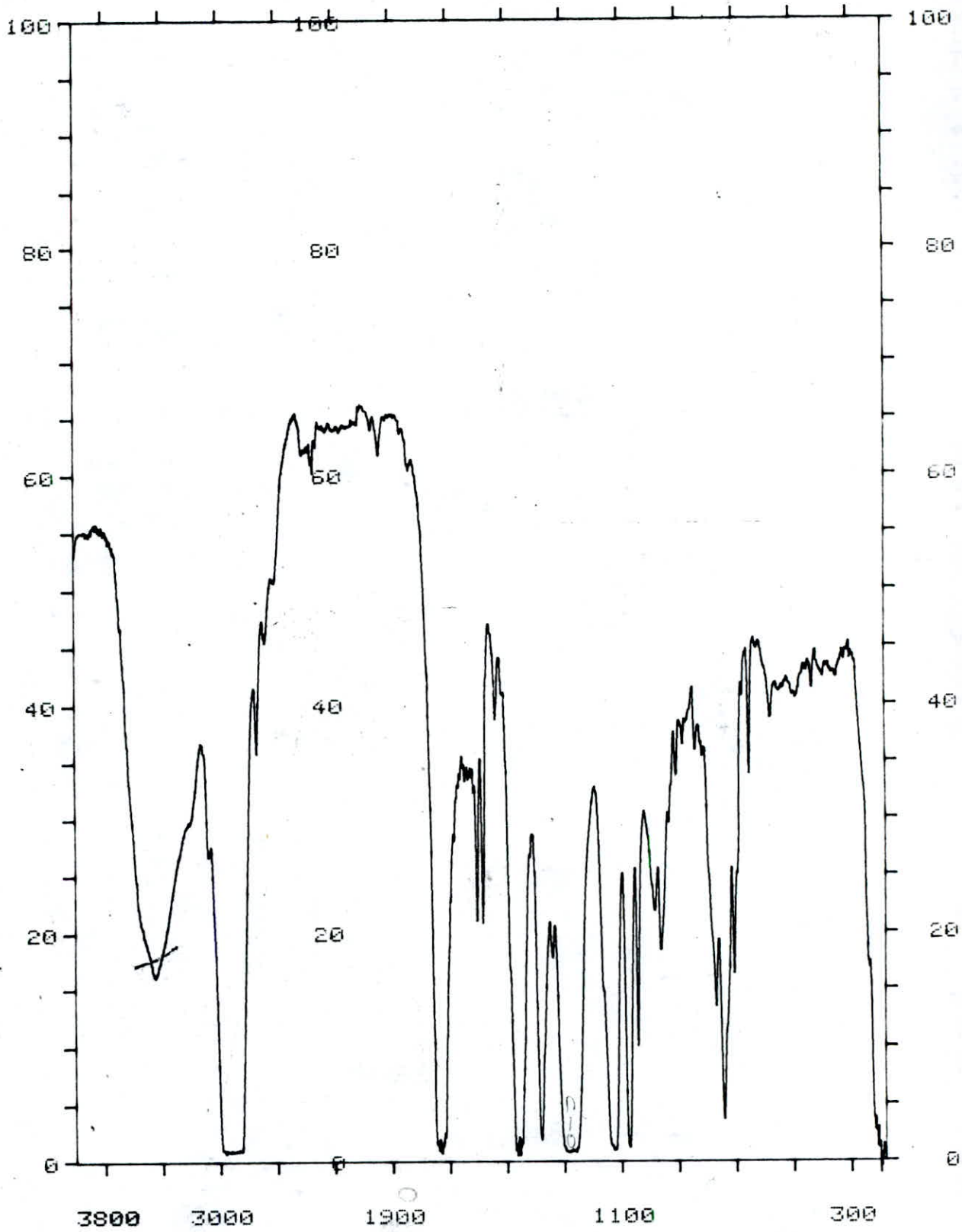
Les bandes d'absorption dans le domaine d'existence $[2732-2337]\text{ cm}^{-1}$, résultent du stretching des liaisons CH_3 , CH_2 , CH.

Les bandes d'absorption dans une marge de $[1600-1513]\text{ cm}^{-1}$, peuvent être attribuées à la vibration des liaisons C=C du cycle aromatique.

L'existence de la marge $[1379-1338]\text{ cm}^{-1}$, caractérisant la déformation des C-H symétrique et asymétrique, des groupements CH_3 et CH_2 .

Pour les bandes d'absorption de forte intensité $[1287-1124]\text{ cm}^{-1}$, caractérisant la liaison C-O d'un ester.

73a



SPECTRE I

© PERKIN-ELMER LTD. 1980

MADE IN WEST GERMANY

CHART No. L 106-1434

2013 K

74

PEAK	THRESHOLD	2 %T
CM-1	%T	
3443.0	15.93	
2915.0	0.58	
2732.0	35.71	
2337.0	60.18	
1938.0	61.75	
1728.0	0.55	
1601.0	20.39	
1581.0	20.73	
1536.0	38.55	
1463.0	0.38	
1379.0	1.81	
1338.0	17.58	
1287.0	0.64	
1122.0	0.83	
1073.0	1.10	
1041.0	10.03	
982.0	21.78	
961.0	18.36	
906.0	33.73	
884.0	36.38	
841.0	35.89	
768.0	13.27	
742.0	3.54	
705.0	16.24	
652.0	33.67	
580.0	38.71	
433.0	41.25	
348.0	42.19	
207.0	0.82	
196.0	- 1.52	

Interprétation (Spectre IV, V) :

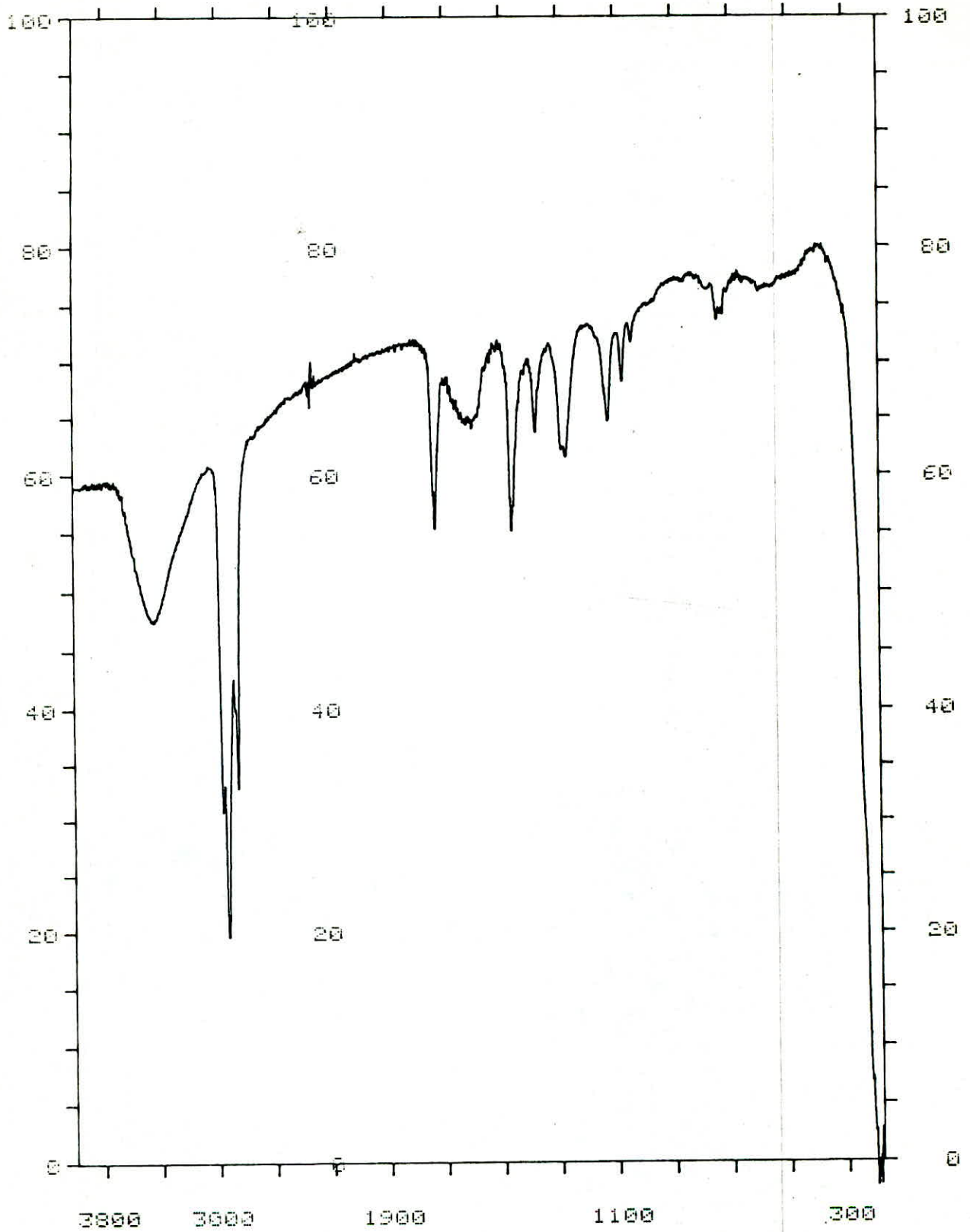
La bande large observée vers 3450 cm^{-1} résulte de la présence du groupement OH, associé au phénol, La bande d'absorption apparue à la fréquence 2960 cm^{-1} , est de forte intensité, correspond à la vibration de valence de la liaison -C-H du noyau benzénique.

La bande observée vers 2920 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement CH_2 . Les bandes d'absorption dans le domaine d'existence $[2335-2314]\text{ cm}^{-1}$, résultent du stretching des liaisons CH_3 , CH_2 , CH.

La bande observée vers 1460 cm^{-1} , est caractéristique de la liaison C=C conjuguée du squelette aromatique.

La bande d'absorption de fréquence 1377 cm^{-1} , résulte de la vibration de déformation CH_3 asymétrique.

Dans l'analyse par I.R., il y a toujours une partie du spectre délicate à exploiter, qui résulte, peut être, au bruit de fond et ne peut pas être interprétée.



Remarque :

On pourra supposer avec une grande probabilité l'existence de certains groupements fonctionnels. Cependant, on ne peut jamais donner la formule brute et exacte des composants existants dans le mélange.

Un spectre I.R. ne peut être utilisé sans autre information pour l'identification des constituants d'un mélange; néanmoins, il sert à nous faire connaître l'état de l'échantillon et les groupements fonctionnels y présents. Cependant, cette technique ne peut donner une structure définie à notre substance, c'est pourquoi d'autres méthodes d'analyses s'imposent, et chacune contribue pour son aptitude à donner des renseignements sur l'échantillon à analyser et réunir toutes les données pour former sa constitution définitive, car une méthode d'analyse ne suffit jamais à elle seule.

C.IV.2. Utilisation de la CG/MS pour l'analyse des produits de l'extraction par les différents solvants

1. Mode opératoire

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse H.P 5890 série II, équipé d'un détecteur de masse H.P 5971 A.

Les conditions opératoires assurant la séparation d'un mélange de concrete, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

- Colonne : F.E.G de 25 m de longueur, 0,2 mm de diamètre
- Gaz vecteur : Hélium (0,5 ml/mn)
- Four : 45°C à 200°C à raison de 5°C/mn
- Injecteur : 200°C
- Volume injecté : 0,1 μ l
- Détecteur : détecteur de masse H.P 5971 A MSD.

La première injection a été réalisée avec une pente de 3°C/mn, la séparation était bonne, même avec une pente de 5°C/mn, qui a été utilisée ultérieurement dans nos analyses

Sept injections ont été analysées, deux pour chaque solvant, hexane, benzène, éther de pétrole. Une analyse a été faite sur la concrete industrielle d'alfa.

Une masse de 0,5 grammes a été diluée dans 10 millilitres du solvant correspondant. Les analyses faites correspondent au plus grand rendement, que ce soit pour une macération à froid ou une macération à chaud, à l'exception de l'hexane, dont on a analysé un échantillon obtenu par l'extraction, correspondant au plus grand rendement, soit 1,25%.

2. Tentative d'identification des différents composés principaux obtenus avec les différents solvants

Nom du pic	t _R	%	Formules	Noms des composés
HEX 1	36,219	4,441	C ₂₀ H ₄₃ NO ₃ Si ₄	1-2 benzene diol, 4-(2-amino 1 hydroxyéthyl-tetra (triméthyl silyl)
	36,326	2,828	/	non identifiée
	38,958	1,475	C ₂₉ H ₃₇ P	phosphine [2-bis (2,4,6-triméthyl phényl) méthyl]-4,6 diméthyl
	41,229	7,211	C ₂₄ H ₃₉ NO ₂ Si ₂	estra 1,3,5(10) trien-17-one 2 [triméthylsilyl) amino]3-triméthyl
	44,247	43,84	/	non identifié
	44,633	1,774	C ₁₇ H ₁₉ NO	4 hexen-2-yne-1-one, 1-phenyl-5-(1-piperidinyl)
	44,737	1,196	C ₂₂ H ₂₂ CON ₂ O ₂	cobalt [3,3-(1,2 ethonedildini-triol bis [1-phenyl 1 butano-nato]
	44,793	4,297	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	1,8,1,9 selo-15. beta-yohimban-19-oic acid, 20,21-didehydro-16-beta-hydroxy méthyl
	45,440	1,555	/	non identifié
	45,873	3,790	/	non identifié
	47,956	1,772	C ₁₈ H ₃₄ O ₆ Si ₃	benzeneacitic acid.alpha.3,4, tris [(triméthyl silyl)oxy]-méthyl

Nom du pic	t _R	%	Formules	Noms des composés
HEX 1	47,989	8,919	/	non identifié
	48,190	2,260	C ₂₄ H ₃₉ NO ₂ Si	andostra-1,4-dien-3-one 17 méthyl 17
	50,746	7,559	C ₂₄ H ₃₉ NO ₂ Si ₂	estra 1,3,5(10)-trien-17, one 2 [triméthylsilyl amino]3-[tri-méthylsilyl]oxy]
	54,023	2,169	C ₂₃ H ₃₅ NO ₂ Si ₂	morphinan,7,8-didehydro 4,5, epoxy-17-méthyl 3,6 bis [(tri-méthylsilyl]oxy]
HEX 2	1,301	19,737	/	non identifié
	1,550	75,546	/	non identifié
	29,926	3,444	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	phénol,2 méthoxy-4 (1-propenyl)
HEX 3	35,760	16,956	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	1,2 benzo-dicarboxylic acid disooctyl ester
	35,963	45,282	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	bis(2-ethyl hexyl) phtalate
	36,103	20,870	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O	aspido fractinine-3-méthanol (2-alpha,3-béta,5-alpha)
	36,315	16,892	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	1,2 benzendicarboxylique acide, disooctyl ester
BZ 1	18,991	10,519	/	non identifié
	19,042	15,765	C ₃₄ H ₅₂ O ₃	cholestan-7-ol, 8,14-epoxy-3-(phenyméthoxy)
	30,063	19,290	/	non identifié
	30,751	26,269	/	non identifié

Nom du pic	t _R	%	Formule	Noms des composés
BZ 2	13,248	4,544	C ₂₇ H ₃₃ NO ₄	alcaloïdes
	21,219	4,413	C ₆ Cl ₅ F	benzene, penta chloro fluoro
	26,077	4,567	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O	quinoxaline, 2- isopropyl -3- phenyl, 4-oxyde
	32,351	8,953	/	non identifié
	33,484	6,283	/	non identifié
	38,685	8,231	/	non identifié
	39,372	8,256	C ₁₀ H ₉ N ₂	1 H-indole-3 acétonitrile
	39,856	8,265	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	pentanediol acid, 3-[(triméthyl- silyl)oxy] diméthyl ester
	43,362	12,574	/	non identifié
51,265	11,050	C ₇ H ₉ NiS	benzenecarbo- thioic acid, hydrazide	
60,531	6,552	/	non identifié	
ETH 2	2,609	2,977	/	non identifié
	35,361	5,747	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	1,2 benzendicarbo- xylic acid (2, ethyl butyl)ester
	35,641	14,514	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	bis(2 ethyl hexyl) phtalate
	35,711	11,211	/	non identifié
	35,785	5,334	/	non identifié
	35,882	28,587	/	non identifié
	35,976	5,474	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	1,2 benzenedi- carboxylic acid mono (2 ethyl hexyl) ester
	36,033	16,357	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	bis(2 ethyl hexyl) phtalate

Commentaire :

Les différentes analyses effectuées sur les échantillons à la CG/MS, nous ont permis de relever les constituants majoritaires dans les extraits obtenus par l'extraction de différents solvants.

Nous avons constaté la présence d'un composé de formule chimique $C_{24}H_{38}O_4$, qui existe même dans la concrete industrielle, avec une probabilité faible, relativement à celle obtenue pour HEX 2, nous pouvons avancer avec une probabilité importante, la présence de ce composé dans la concrete d'alfa.

Le seul solvant dont l'affinité est grande vis à vis de l'alfa est l'hexane, le benzène et l'éther de pétrole donnent des résultats peu satisfaisants. La présence du phénol dans la concrete d'alfa, a été justifié pour le pic HEX 2, correspondant au temps de rétention de 29,926, avec une probabilité élevée.

Quelques pics n'ont pas pu être identifiés, vu la non disponibilité de leur formules chimiques dans la bibliographie de l'identificateur.

L'utilisation d'une colonne plus longue ou différente de celle de la P.E.G., serait meilleure pour la séparation des pics du massif qu'on a analyser.

CONCLUSION

Enigmatique encore de nos jours, la steppe à alfa est de toutes les formations végétales de l'Algérie, la plus vastement représentée et la plus mal connue.

L'alfa, dont l'importance économique et écologique est considérable pour notre pays, pousse dans de vastes étendues, situées en zones steppiques, et dont la superficie est estimée à environ quatre millions d'hectars.

Du point de vue botanique, des définitions furent complétées aussi bien sur le plan descriptif, que scientifique, quant au point de vue industriel cosmétique, la conception du procédé semble être vague et delessé.

L'alfa a des intérêts multiples, c'est la seule matière première qui, par la qualité de ses fibres (souplesse, finesse, résistance), permet de satisfaire une grande partie des besoins de l'industrie papetière.

Notre approche ne se borne pas à la limite des qualités cellulosiques de l'alfa, plus encore, favorise la recherche d'autres constituants, non connus, utiles dans les divers domaines de l'industrie; justement, un atelier d'extraction important, a été créé dans la plaine de Chiffa, s'emploie à l'extraction de la concrete, utilisée aux fins d'une exploitation de parfum précieux.

Quant à notre étude expérimentale, elle porte sur l'extraction de la concrete d'alfa par solvants volatils, et le choix parmi ces derniers, pour déceler celui qui conviendrait le mieux, du point de vue rendement et qualité de la concrete; chacun d'eux donne un extrait en concrete d'aspect, de couleur et parfois d'odeur différentes, le rendement maximal a été obtenu avec l'hexane.

Pour faire un bon choix, d'autres facteurs entrent en jeu, comme le facteur économique et le danger de la manipulation de ces solvants.

Les composés les plus importants de nos échantillons, n'ont pas pu être identifiés positivement, en raison de la non disponibilité des étalons, qui auraient pu nous permettre de procéder à des recherches plus approfondies et adéquates.

Ce modeste travail, qui nous a initié à la recherche des propriétés physico-chimiques de la concrete d'alfa, a été édifiant et d'importance extrême.

Notre souhait serait de le voir poursuivi, amélioré, afin d'aboutir à des applications dans une perspective de succès sur le territoire national.

BIBLIOGRAPHIE

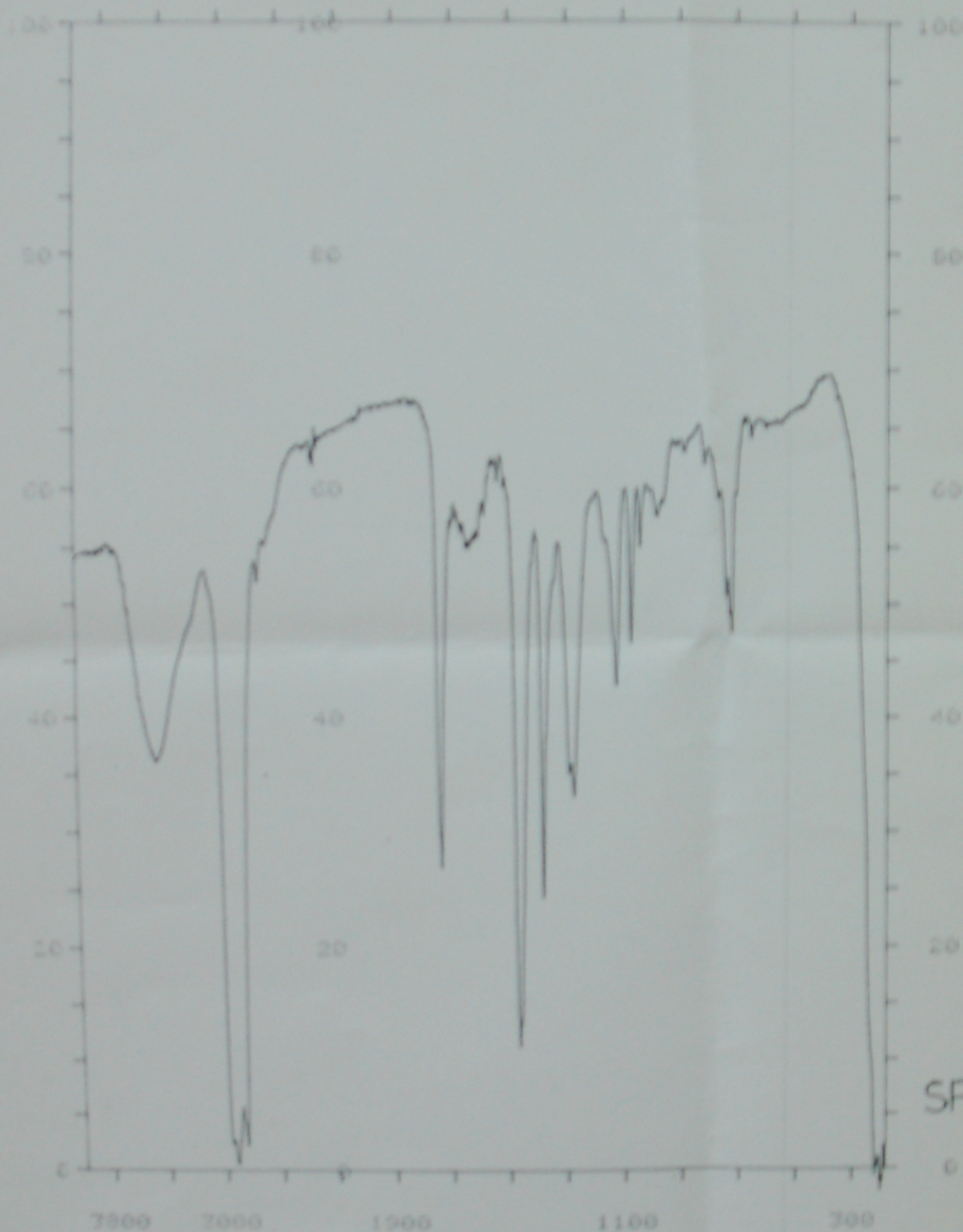
- [1] Journal d'Horizon, publié le 20-02-91 A.P.S
- [2] E.PINAT
Alfa et papier d'alfa.
Edition Adolphe Jourdan (1909)
- [3] M.MICHEL
Etude sur l'alfa d'Algérie.
Revue de l'I.N.A., Alger (1987)
- [4] HACENE ABDELKRIM
Etude phytoécologique et phytosociologique de quelques
nappes alfatières de la région de Djelfa et Tébessa
(1978)
- [5] MOHAMED ANOUAR KHELIL
Contribution à la connaissance de l'alfa (Stipa
Tenacissima). Etude morphologique et histologique de
l'alfa de 3 bioclimats semi-aride, aride et saharien.
Thèse Magister, Tlemcen (1989)
- [6] Annales de l'I.N.A.
Volume 10, N°2, I.N.A., Alger (1986)
- [7] Algérie agricole.
Revue officielle de l'agriculture algérienne
N°4, Septembre-Octobre (1964)
- [8] L.TRABUT
Etude sur l'alfa (Stipa Tenacissima).
Edition Adolphe Jourdan (1889)
- [9] Annales de l'I.N.A.
Volume 10, N°1, I.N.A., Alger (1986)
- [10] H.ACHOUR
Etude phytoécologique des formations à alfa (Stipa
Tenacissima L.) du Sud Oranais.
Grade de Docteur de 3^{ème} cycle, (1983)
- [11] Annales de l'I.N.A.
Projet alfa, rapport I, I.N.A., Alger, Juin (1975)
- [12] B.KADIL - BERBAR - BENAHMED - GOUSSANEM
Rapport sur l'alfa en Algérie.
C.N.R.E.F. (1986)
- [13] Bulletin de la société chimique de France.
Masson & Cie depositaires.
Librairie de l'académie de médecine.
Mars (1953), fascicule N°3
- [14] B.KADIK
Alfa. Bilans et perspectives.
Novembre (1985)

- [15] ALLINGER, GANA, JOHNSON
Chimie organique.
Tome 3. Edition Mac Graw Hill (1983)
- [16] KIRCK, OTHMER
Encyclopedia of chemical technology, volume 16
Edition Mac Graw Hill (1983)
- [17] J. VALNET
Aromathérapie : traitement des maladies par les
essences des plantes maloiné.
S.A. Editeur (1983)
- [18] ERNEST GUETHER
The essence oils.
History - origine in plants. Production analysis.
Edition R.E.KREIGER (1972)
- [19] Y. BADJAHMED
Extraction de l'huile essentielle de lavande.
Thèse de Magister, U.S.T.H.B., (1979)
- [20] J.P. DURVELLE
Fabrication des essences et des parfums.
3^{ème} édition. Edition Librairie Centrale (1929)
- [21] Y.R. NAVES
Technologie et chimie des parfums naturels
Edition Masson et Cie (1974)
- [22] C. BOUTEKEDJIRET
Contribution à l'étude chimique de l'Artimisia Herba
Alba.
Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique
(1987)
- [23] M. BELMADANI
Extraction de l'huile essentielle d'Eucalyptus
Globulus par distillation à la vapeur d'eau.
Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique
(1986)
- [24] GILDEMESIES et F.R. HOFFMAN
Les huiles essentielles, Tome 3.
Edition J.B. Baillière et fils (1912)
- [25] SCRAM, G.S. HAMMOND
Chimie organique.
Gauthier-Villard, Paris (1968)
- [26] A. ROLET et E. RABATE
Les essences et les parfums.
Edition Librairie Hachette (1920)

- [27] N.YAICI
Extraction de l'huile essentielle d'Eucalyptus
Globulus.
Projet de fin d'études, Ecole National Polytechnique
(1987)
- [28] BICHARI
Optimisation de l'extraction par entrainement à la
vapeur d'eau et étude analytique de l'huile
essentielle de l'Artimisia Judaïca.
Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique
(1989)
- [29] LIDDLE P.A. et SMEDT P.
Parfums cosmétiques arômes, (1981)
- [30] U.M.ANGELEDIS
Revue des oleagineux, N°8
Août (1968)
- [31] G.ARDITTLE
Technologie chimique industrielle.
Edition Agrolles (1980)
- [32] P.CARRE
Précis de technologie et de chimie industrielle.
Tome 3. Edition Librairie J.B.Baillièrre et fils (1953)
- [33] M.V.WINKLE
Distillation (chemical series).
Edition Mac Graw Hille (1967)
- [34] E.BOCCHIO
Parfums cosmétiques arômes (1985)
- [35] M.E.H.BENYOUCEF
Etude du procédé d'extraction du bois de cedre de
l'atlas Algérien par l'hexane.
Contribution à l'étude analytique des extraits obtenus
Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique
(1990)
- [36] P.WUITHIER
Le pétrole. Raffinage et génie chimique.
Edition Technique, Paris, Tome I (1972)
- [37] AFNOR : Détermination de l'indice de réfraction.
N.F.T. 75-112, Août (1982)
- [38] AFNOR : Détermination du point de congélation.
N.F.T. 75-102, Septembre (1969)
- [39] AFNOR : Détermination de l'indice d'acide.
N.F.T. 75-103, Juin (1982)

- [40] AFNOR : Détermination de l'indice d'ester.
N.F.T. 75-104, Juin (1982)
- [41] WILLARD
Méthode physique d'analyse, Paris (1965)
- [42] H.A.SZYMANSKI
Infra red spectra.
Hertillon Press (1967)

ANNEXES



PERKIN-ELMER 983

DATE

SAMPLE

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4

NOISE FILTER 1

RESOLUTION 3.0

ORDINATE MODE %T

RANGE 4000.0-100.0

ABSC. SCALE 6.25

PEAK THRESHOLD 2 %T

CM-1 %T

3440.0 35.64

2917.0 6.21

2853.0 2.93

2325.0 61.65

1731.0 26.36

1632.0 54.19

1463.0 11.36

1376.0 24.32

1276.0 33.11

1124.0 42.76

1072.0 46.98

1041.0 55.16

990.0 57.98

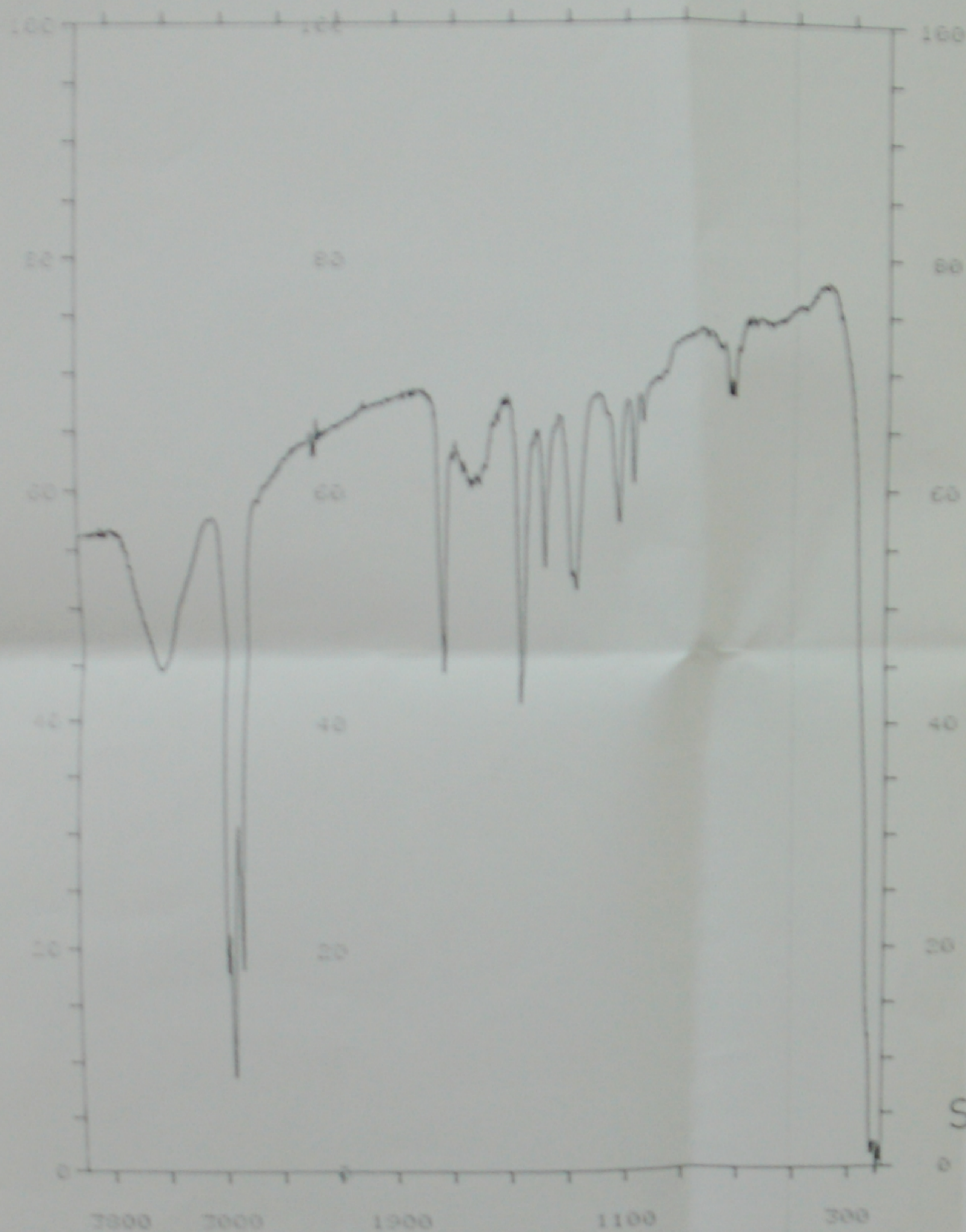
721.0 47.54

199.0 2.12

SPECTRE II

Protona

Ap...



PERKIN-ELMER 983

DATE

SAMPLE

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

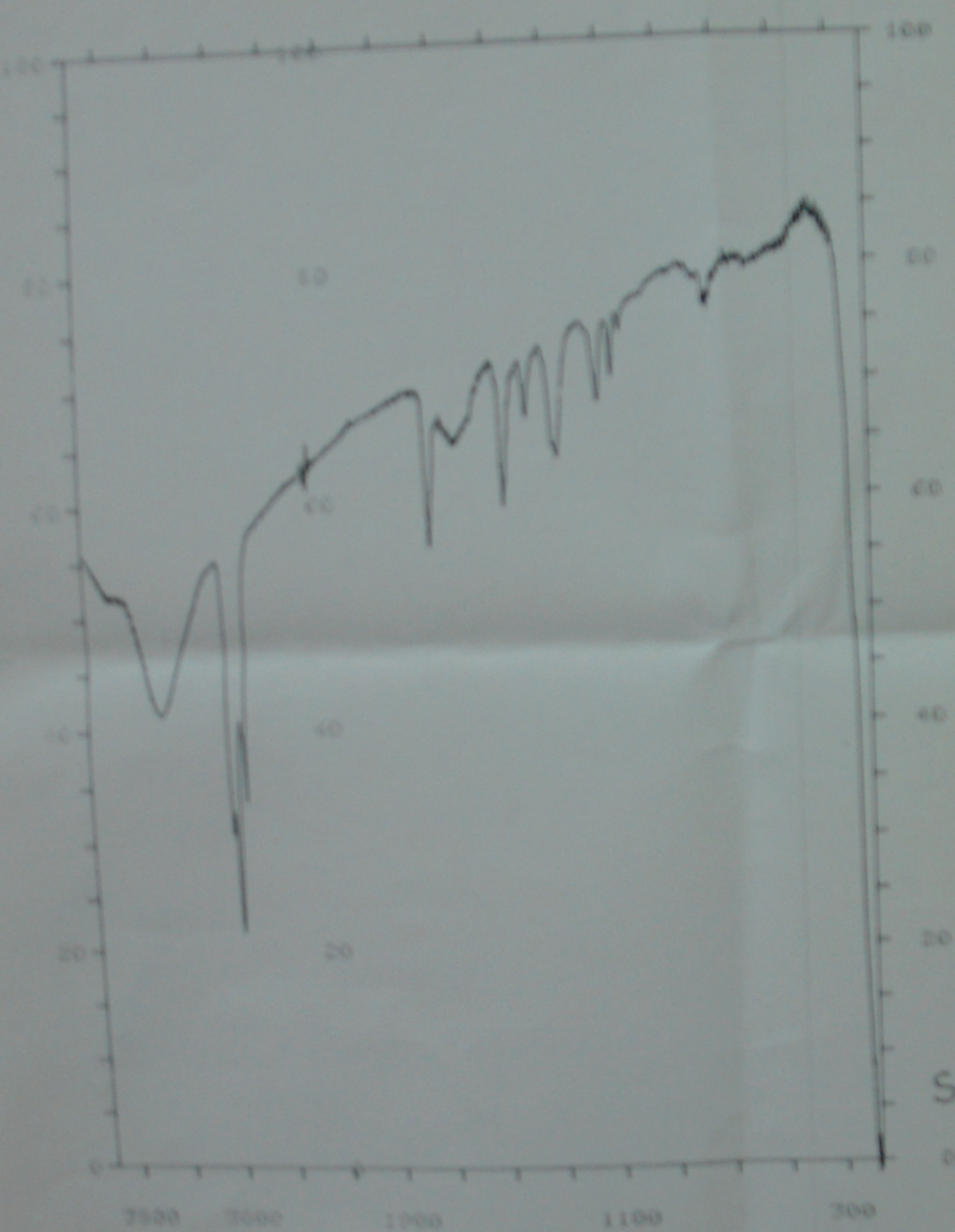
SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE 1T
 RANGE 4000.0-100.0
 WASC. SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD 2 NT

CM-1	%T
3441.0	44.43
2956.0	17.58
2923.0	8.75
2851.0	17.56
2368.0	62.19
2335.0	62.79
1730.0	44.54
1632.0	68.72
1462.0	41.58
1379.0	53.77
1271.0	51.55
1127.0	57.17
1072.0	68.73
1041.0	66.75
726.0	68.15
199.0	8.78

SPECTRE III

PCOM4 91
 April Annex (2)



FERRI-K-ELMER 963

DATE

SAMPLE

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 3.0
 ORDINATE MODE %T
 RANGE 4000.0-190.0
 HDSC SCALE 0.25

PEAK THRESHOLD .2 %T

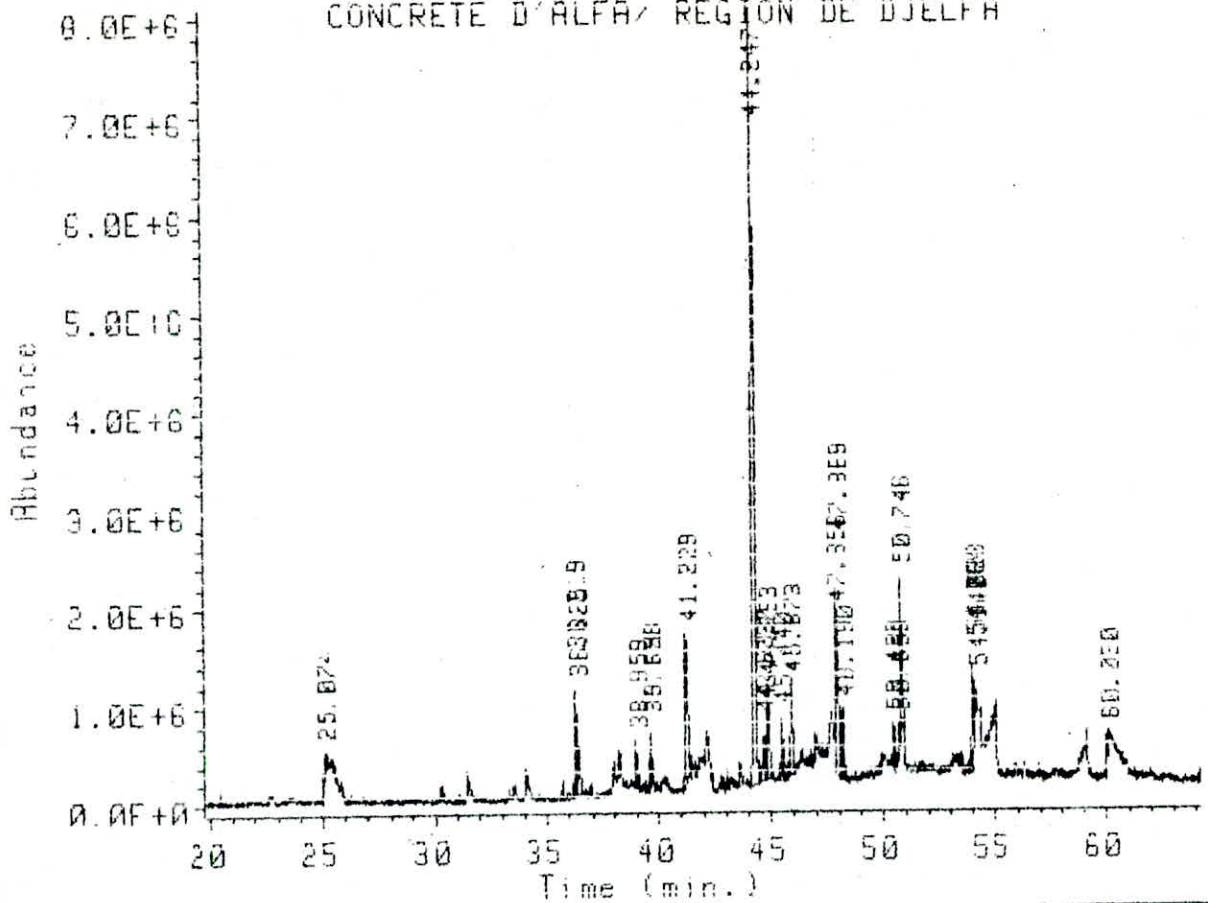
CM-1	%T
3445.0	41.36
2957.0	38.00
2921.0	21.36
2851.0	33.57
2335.0	61.15
2315.0	62.74
1736.0	55.91
1644.0	64.81
1462.0	59.35
1379.0	67.20
1271.0	63.61
1124.0	68.39
1073.0	70.59
736.0	76.00
190.0	1.10

SPECTRE V

P10149A

Apr 20 Anuete (3)

TIC of DATA:ALFAHEX1.D
 CONCRETE D'ALFA/ REGION DE DJELFA



*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: T.AHMED ZAID

7 May 91 9:14 am

Sample Info : CONCRETE D'ALFA/ REGION DE DJELFA

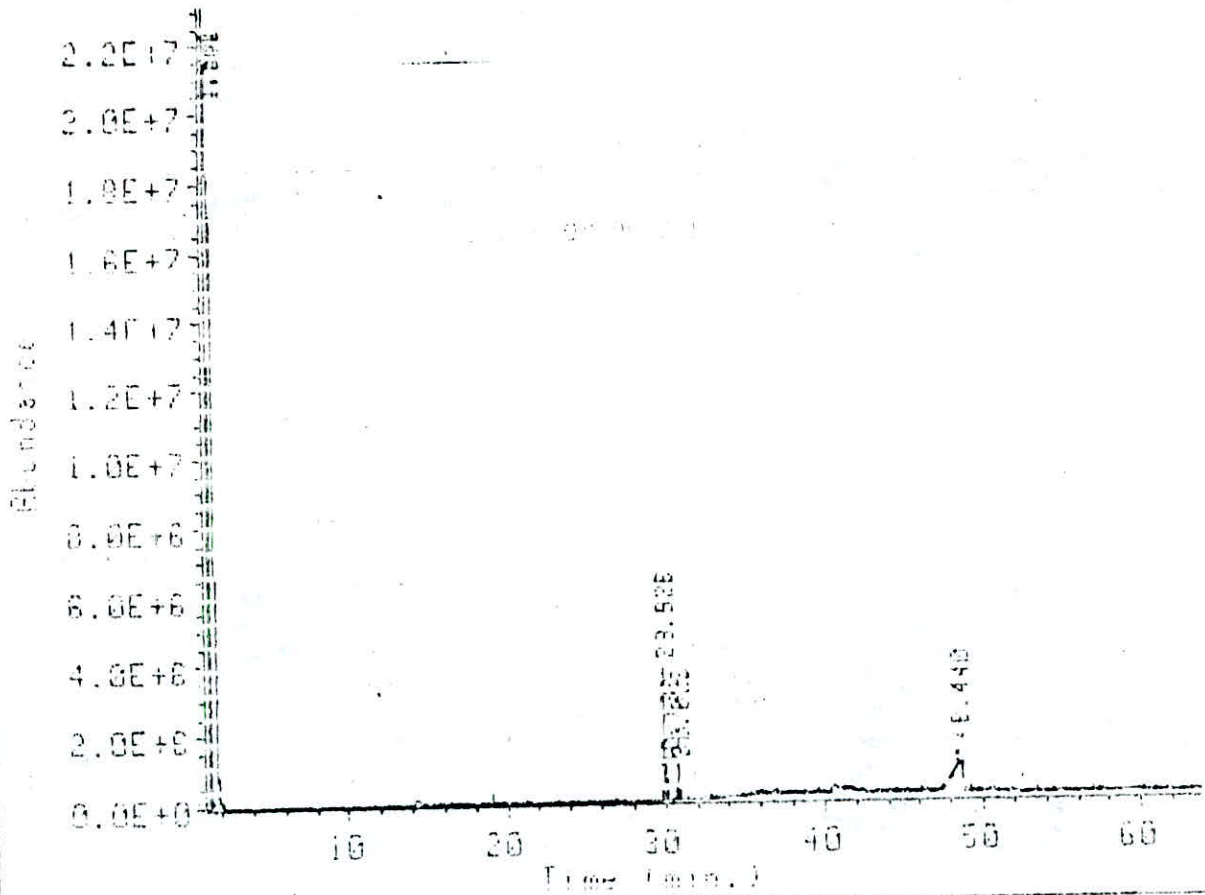
Misc Info: PE620M/25M/30DEG/5min/3deg.min/120deg/5dog/min/200

Integration File Name : DATA:ALFA.I

Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
25.074	PV	12522169.911	213205.51441	0.919	2.15
35.219	PV	60602234.544	1091191.2050	4.441	10.41
36.325	UV	39599939.393	784261.02704	2.929	6.63
39.959	UV	20135131.934	469930.97612	1.475	3.46
39.629	PV	6320169.0556	436490.10792	0.463	1.09
39.656	UV	13313591.656	412499.95209	0.976	2.29
41.229	PV	98404274.996	1489792.9591	7.211	16.91
44.247	UV	591990137.99	7911505.9596	42.639	100.00
44.933	UV	24209791.739	449602.32935	1.774	4.16
44.737	UV	19322101.353	502905.96941	1.196	2.91
44.793	UV	59504300.475	970911.02541	4.297	10.05
45.440	UV	21226303.227	532337.09271	1.555	3.65
45.873	UV	51725019.735	910499.27401	3.799	9.99
47.956	UV	24196269.637	997337.39950	1.772	4.16
47.999	UV	121719037.22	1991750.3906	9.919	20.92
49.190	PV	30937695.959	739973.99019	2.260	5.30
50.433	PV	15003425.393	496624.54563	1.099	2.59
50.659	PV	10551594.462	363434.24174	0.773	1.91
50.746	PV	103161195.95	1699959.1079	7.659	17.73
54.023	PV	29584529.499	369109.57209	2.159	5.09
54.094	UV	19661391.713	399271.67959	0.781	1.93
54.140	UV	3195602.6190	124021.58639	0.234	0.55
60.036	PV	12041287.948	267951.16999	0.992	2.67

TIC of DHTH:ALFAHEAD.D



Area Percent

Report by Signal

Operator: I.AHMED ZAID

7 May 91 10:17 am

Sample Info: CONCRETE G'ALFA/ REGION DE DJELFA

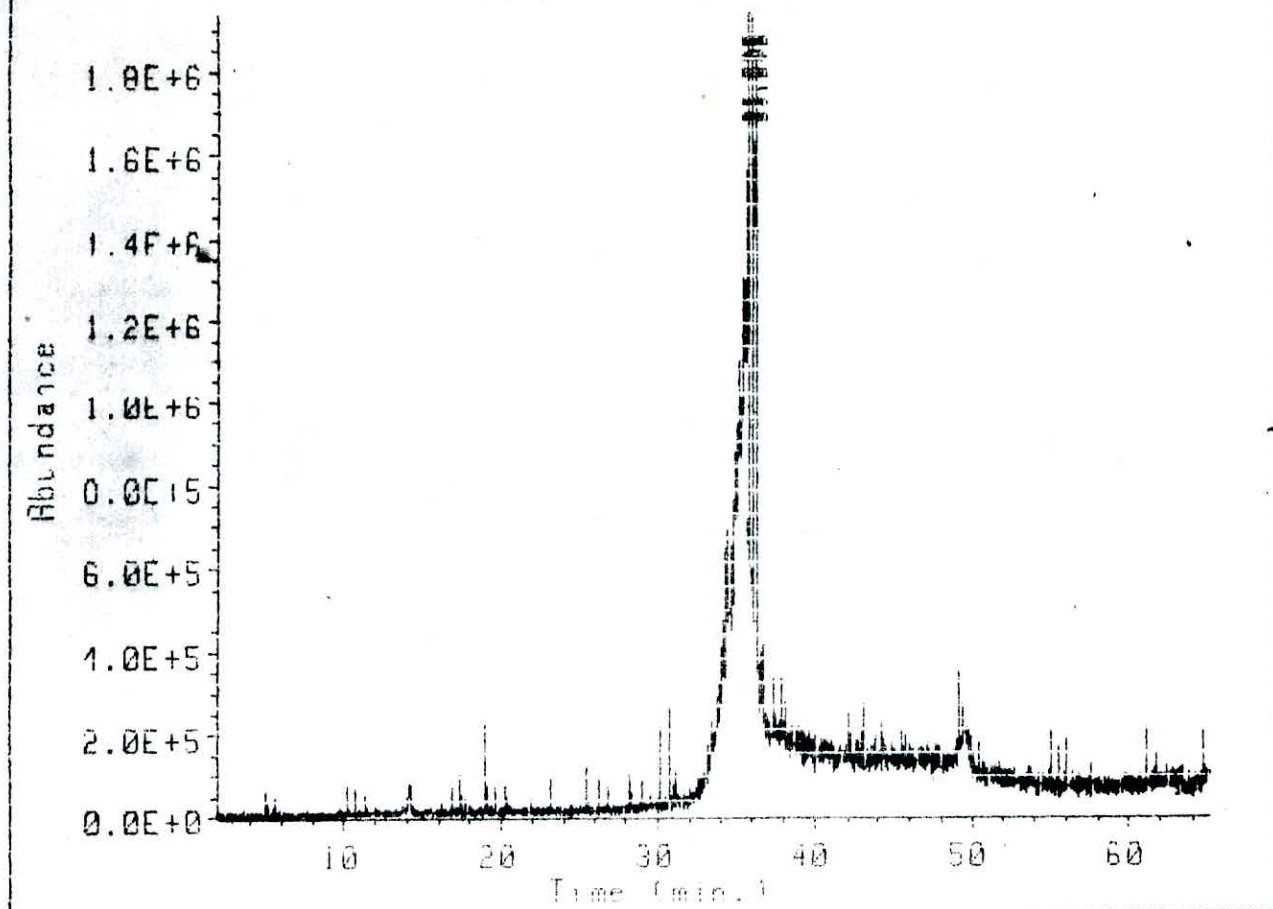
Misc Info: PE620M/25M/30deg/5min/5 deg/min/200deg/ .Infrared

Integration File Name: DATA:ALFA.I

Bottle Number: 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
1.301	PU	719970510.42	22669297.551	19.237	25.13
1.550	UU	2751539557.1	16991459.256	75.548	100.00
29.926	BU	125457450.45	3702955.9128	3.441	4.55
30.132	UU	14993538.912	595911.71533	0.409	0.54
30.927	BU	27024945.402	986115.26595	0.742	0.99
49.446	PU	4453923.5015	343274.17852	0.122	0.15

END OF REPORT for file: D:\DATA\ALFA.I 10:50 am 11 May 91



Report by Signal

Operator: T.AHMED ZAID

7 May 91 12:16 pm

Sample Info : CONCRETE D'ALFA INDUSTRIELLE/ OFLA

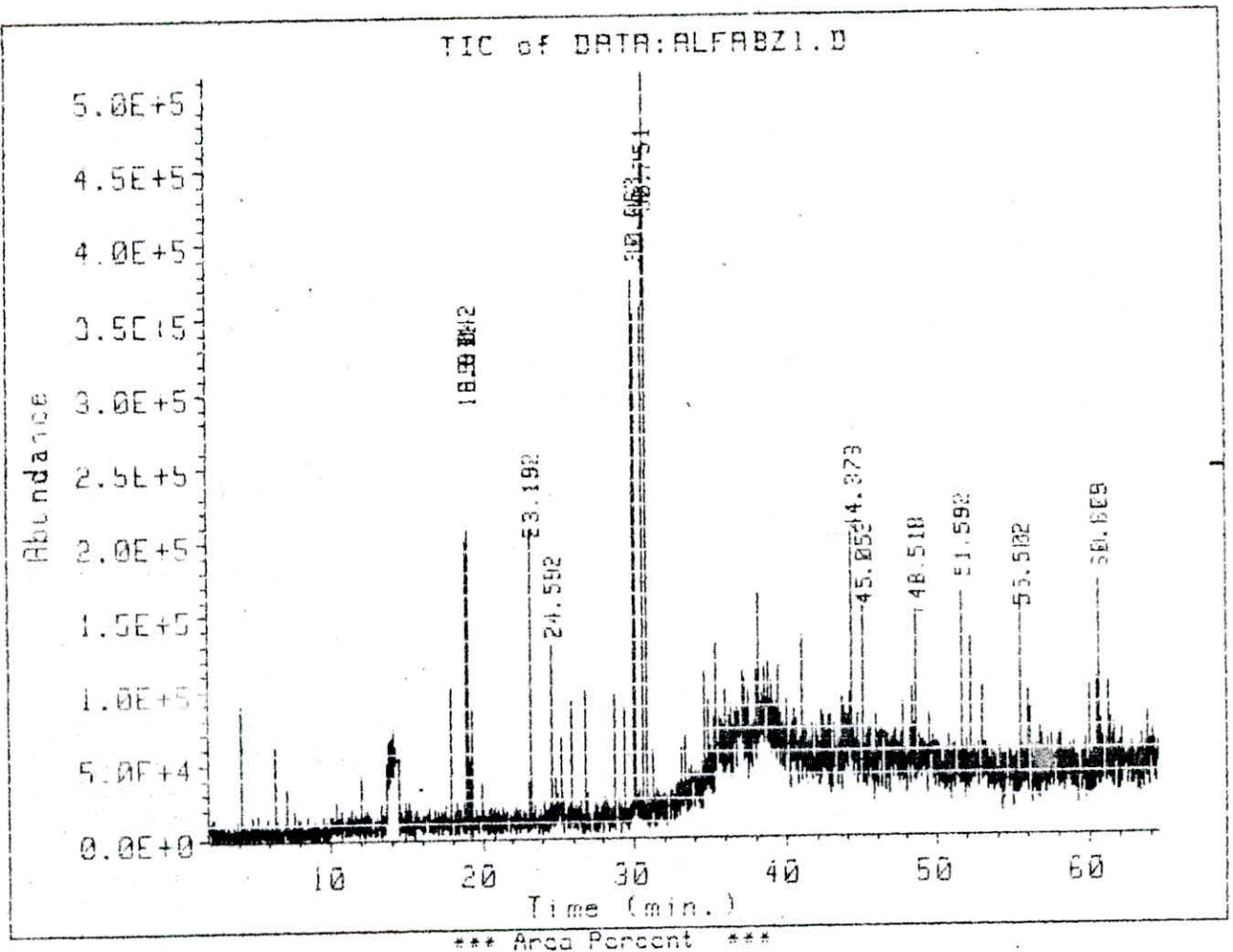
Misc Info: PEG20M/25m/45deg/5min/5deg/min//200deg/ 0.1 micron

Integration File Name : DATA:ALFA.I

Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
35.760	VV	46625746.754	997323.99451	16.955	37.44
35.963	VV	124519527.73	1395167.5729	45.292	100.00
36.103	VV	57399195.657	1104203.9697	20.970	46.09
36.315	VB	46450932.722	1449959.3956	16.982	37.30

END OF REPORT for file: DATA:ALFA.I 11:49 am 11 May 91



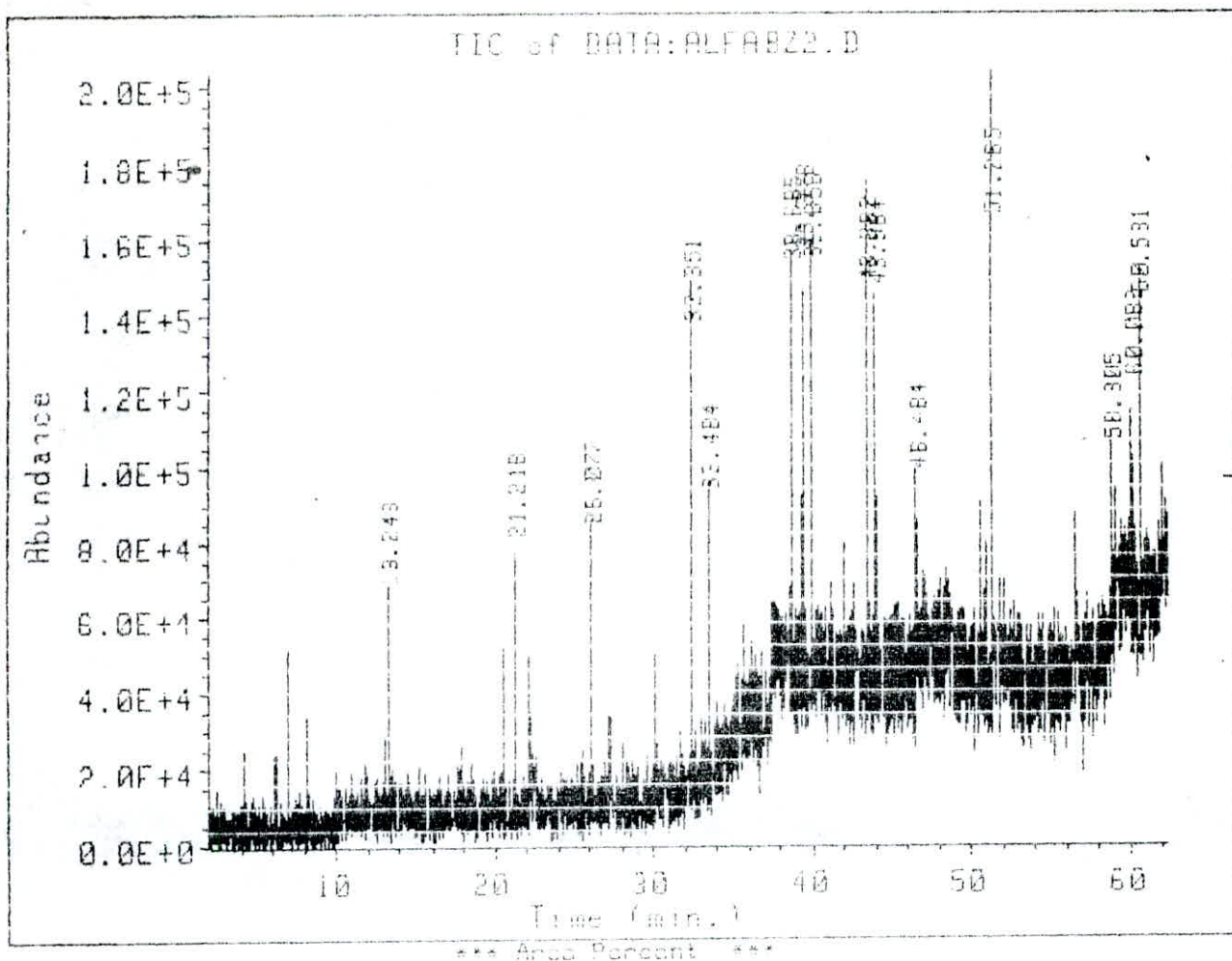
END OF REPORT for file: DATA:ALFA.I Report by Signal

Operator: T.AHMED ZAID 7 May 91 1:45 pm
 Sample Info : CONCRETE D'ALFA/REGION DE DJELFA/ SOLVANT-BENZENE
 Misc Info: PEG20M/25m/45deg/5min/5deg/min/200/0,1microl
 Integration File Name : DATA:ALFA.I
 Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
18.991	UV	5165556.8622	190351.53493	10.519	40.06
19.042	UV	7741796.6664	203391.49412	15.765	60.04
23.192	UV	4044421.4005	189610.84737	9.236	31.36
24.592	UV	1225252.5575	117061.23592	2.495	9.50
30.053	UV	9981952.3673	351611.95514	19.290	69.65
30.751	UV	12895322.619	477404.39659	26.259	100.00
44.373	UV	1695129.6382	143943.89095	3.452	13.15
45.053	PV	997451.80276	109255.86609	2.031	7.73
48.518	UV	1576893.3075	110595.57249	3.211	12.23
51.592	UV	1552072.5193	124939.32375	3.161	12.04
55.502	BH	1235900.1751	110104.49429	2.517	9.59
60.609	UV	1996162.4270	135723.20106	4.065	15.48

END OF REPORT for file: DATA:ALFA.I 2:28 pm 11 May 91

TIC of DATA:ALFABZ2.D



*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: T.AHMED ZAID

7 May 91 2:55 pm

Sample Info : CONCRETE D'ALFA/REGION DE DJELFA/ SOLVANT-BENZENE

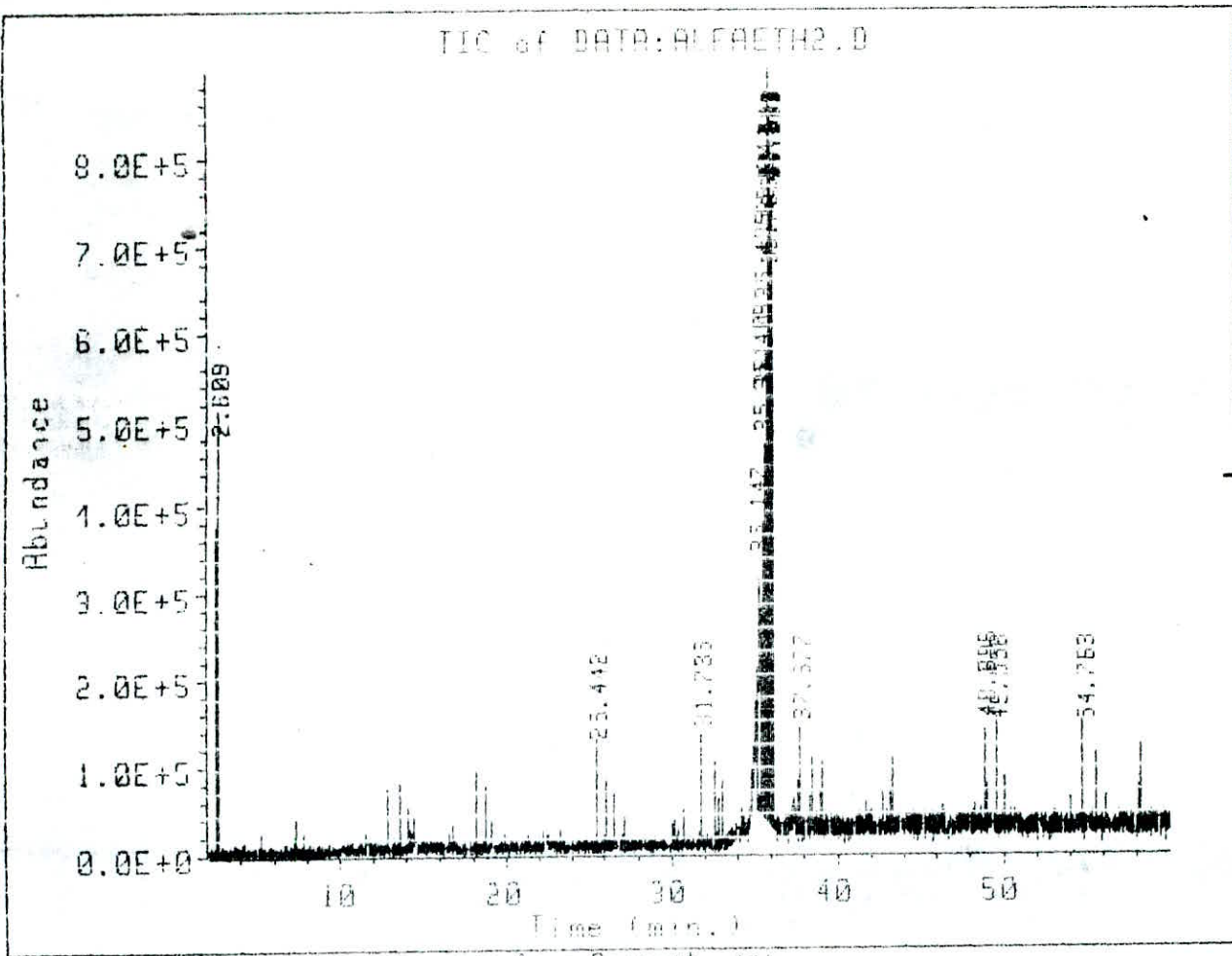
Misc Info: PEG20M/25M/45deg/5min/5deg/min/200/0,Internal

Integration File Name : DATA:ALFA.I

Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
13.248	VV	706264.76783	59744.669379	4.544	36.14
21.218	BV	695884.13292	70052.360296	4.413	35.09
26.077	PV	709791.85739	73990.069971	4.567	36.32
32.351	PV	1376100.2144	121969.899980	9.853	70.41
33.484	BV	976627.28308	78219.842671	6.293	49.97
38.685	VV	1279357.9804	107910.91587	9.231	65.46
39.378	VV	1293245.6269	113996.21277	9.256	65.66
39.856	PV	1284890.7399	111966.49292	9.265	65.73
43.362	VH	1954404.4255	139425.65247	12.574	100.00
43.984	VH	1051278.9451	104073.98038	6.763	53.79
46.484	PV	466058.81458	40844.064976	2.999	23.85
51.265	PV	1719032.4213	152919.22719	11.669	87.96
50.905	PV	432809.25791	46542.071677	2.785	22.15
50.082	VV	598403.28098	59314.160988	3.856	30.67
60.531	VV	1019477.6276	89180.271996	6.552	52.11

TIC of DATA:ALFAETH2.D



*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: T.AHMED ZAID

7 May 91 5:13 pm

Sample Info : CONCRETE D'ALFA/ SOLVANT - ETHER DE PETROLE

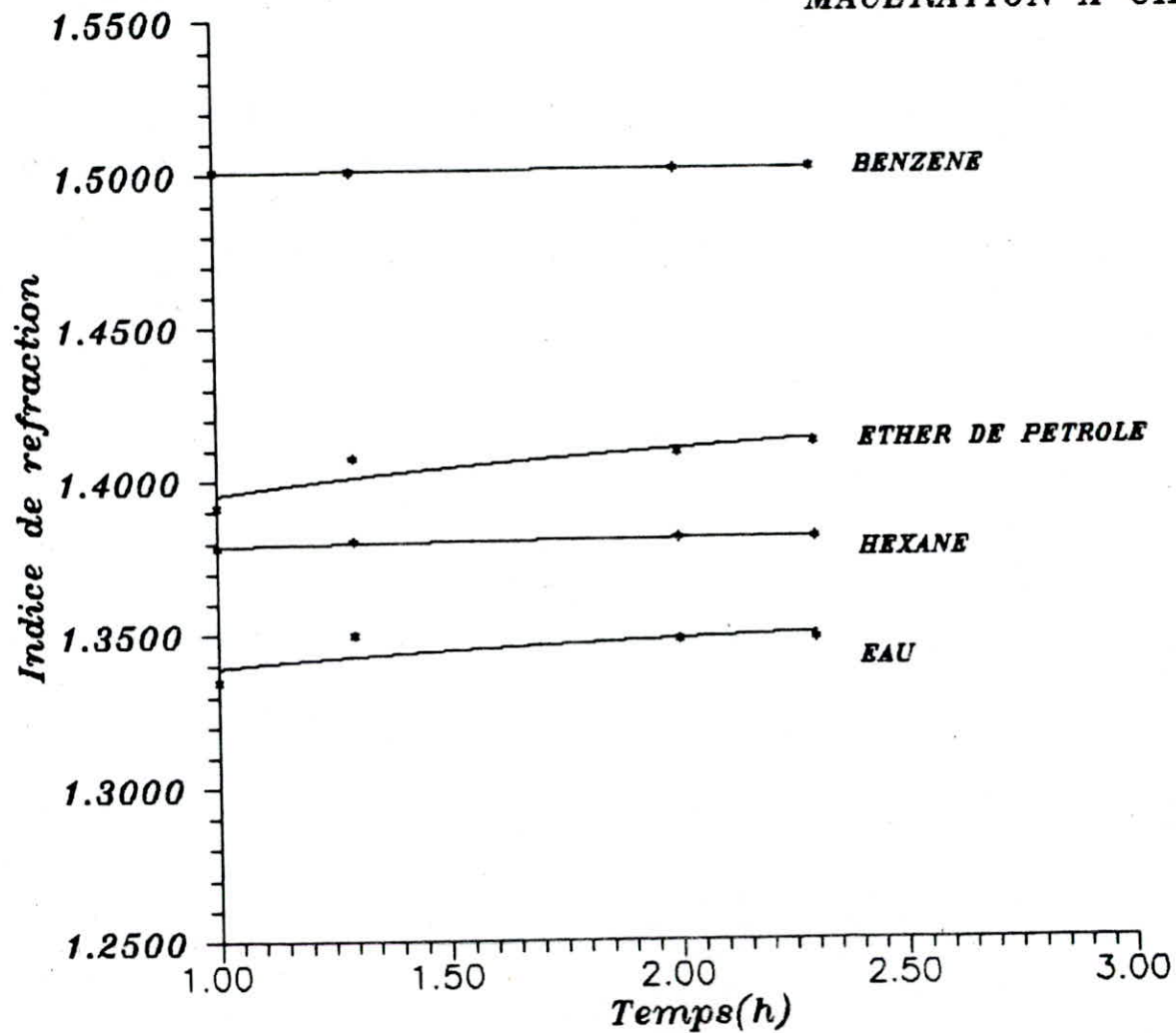
Misc Info: PEG20M/45deg/5min/5deg/MIN/200deg/ 0, Internal

Integration File Name : DATA:ALFA.1

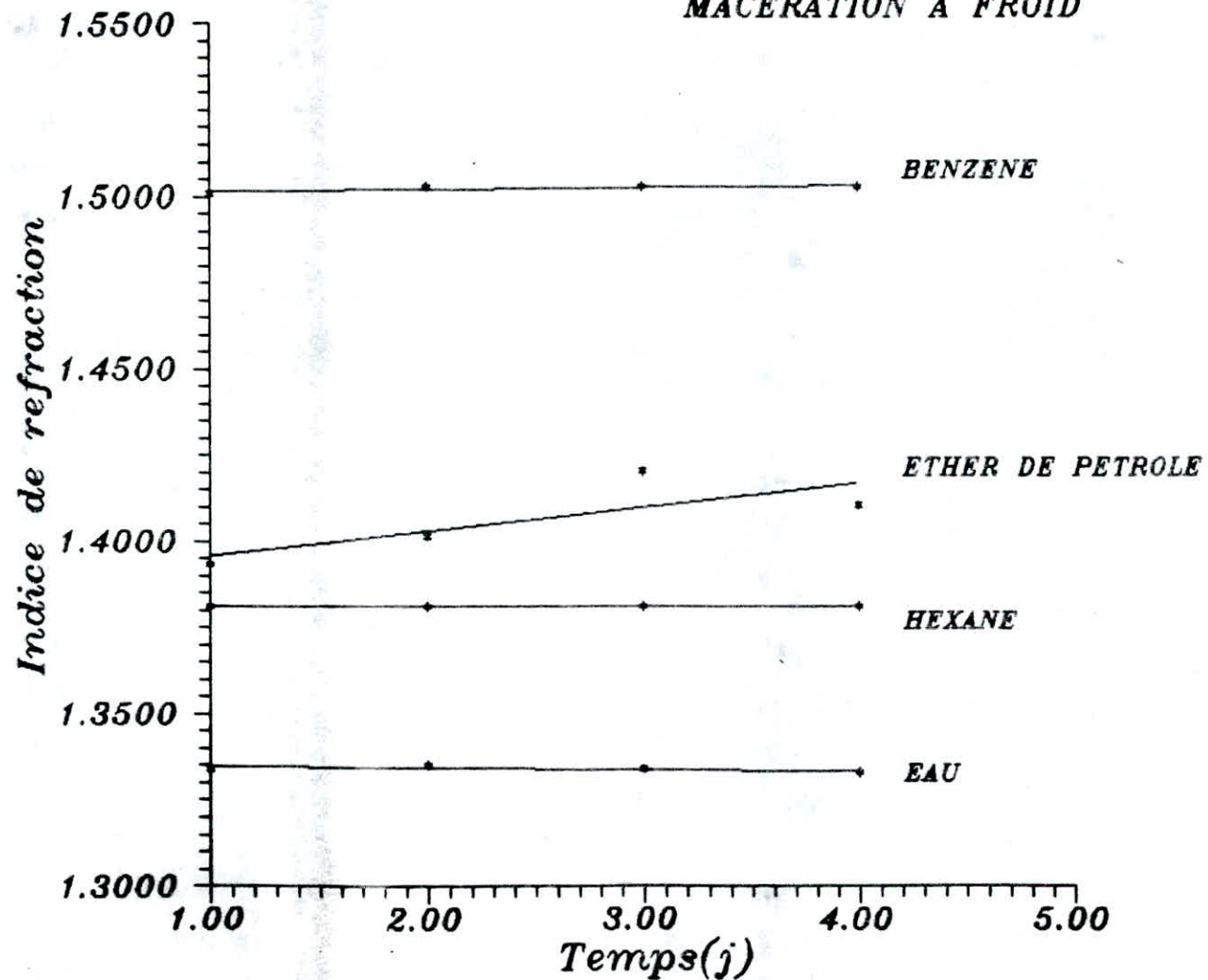
Bottle Number : 0

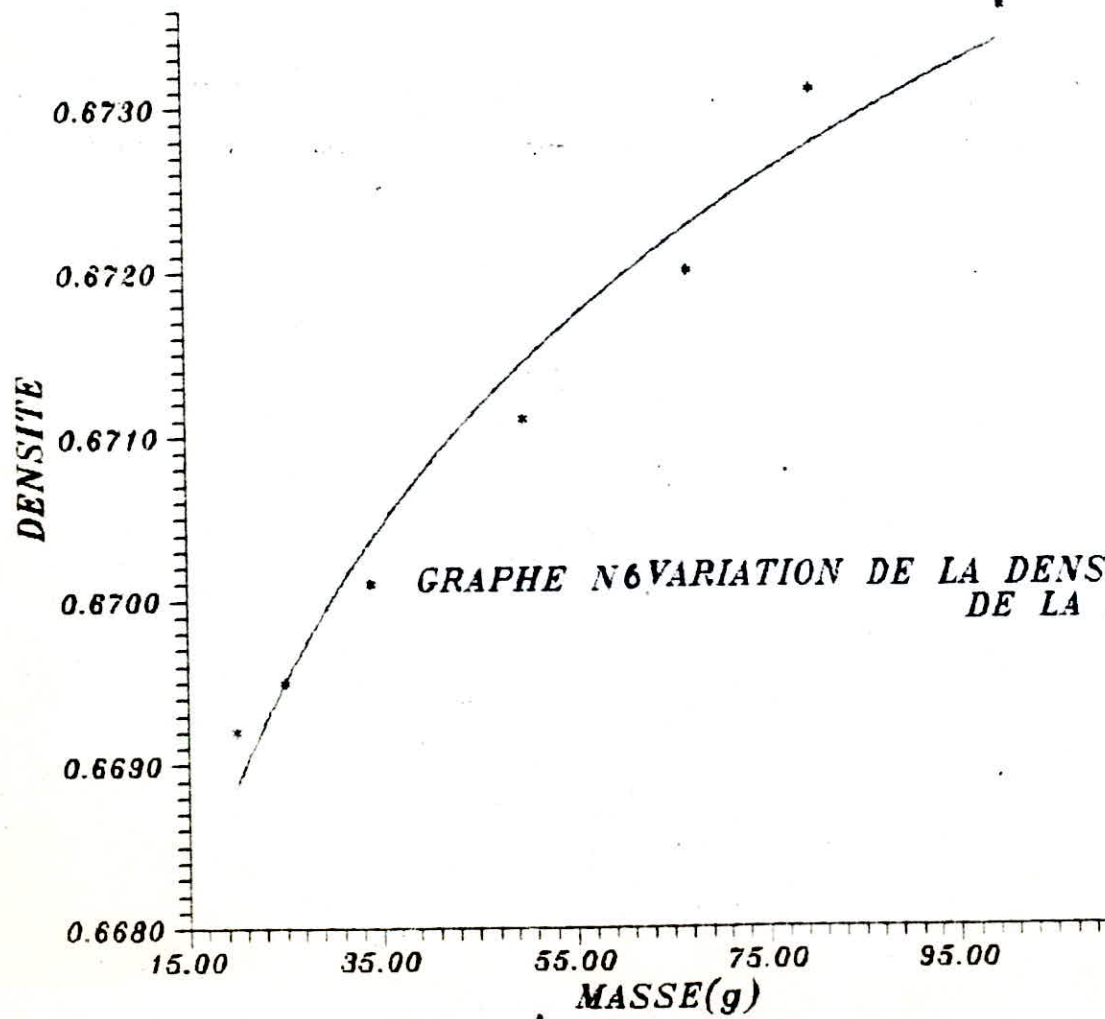
Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
2.609	BB	5701791.9236	471530.73354	2.977	10.41
25.442	PV	1146431.3933	113059.04009	0.509	1.79
31.735	PB	1010527.9425	117574.67069	0.449	1.57
35.147	VU	4274544.3453	153723.33512	1.999	6.54
35.381	VU	12035997.959	367586.17863	5.717	20.10
35.409	VU	4579830.4321	269199.33971	2.034	7.11
35.435	VU	5441995.5673	335995.79316	2.417	8.46
35.641	VU	32674104.659	469034.97849	14.514	50.77
35.711	VU	25239205.909	543555.17695	11.211	39.22
35.785	VU	12007177.199	402533.09513	5.334	18.56
35.982	VU	64354924.341	693132.93074	29.587	100.00
36.976	VU	12323752.115	561074.14892	5.474	19.15
36.933	VB	35923573.470	320809.97440	15.357	57.22
37.677	PV	1391864.0359	114351.10179	0.619	2.15
40.998	PV	1502539.6004	117594.45340	0.712	2.48
49.559	BV	1319510.9453	110449.19769	0.595	2.05
54.763	PV	1295991.9396	110331.75349	0.575	2.01

GRAPHE N2a VARIATION DE L'INDICE DE REFRACTION EN FONCTION DU TEMPS
MACERATION A CHAUD



GRAPHE N2 VARIATION DE L'INDICE DE REFRACTION EN FONCTION DU TEMPS
MACERATION A FROID





GRAPHE N6 VARIATION DE LA DENSITE EN FONCTION DE LA MASSE

