

وزارة التعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Aex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *Genie chimique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

*Extraction d'huile essentielle par
entraînement à la vapeur d'eau
des aiguilles de pin d'Alep.
Contribution à son étude analytique*

Proposé par :
Pr. R. BELAIBES

Etudié par :
M^{le} S. AMOKRANE

Dirigé par :
Pr. R. BELAIBES

PROMOTION : JUIN 90

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *Genie chimique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

*Extraction d'huile essentielle par
entraînement à la vapeur d'eau
des aiguilles de pin d'Alep.
Contribution à son étude analytique*

Proposé par :
Pr R. BELABBES

Etudié par :
M^{lle} S. AMOKRANE

Dirigé par :
Pr R. BELABBES

PROMOTION : JUIN 90

"DEDICACES"

Je dedie ce travail a:

- MA MERE et MON PERE

MA SOEUR

- MES FRERES

MES BELLES SOEURS

-MES GRANDES MERES

- MON NEVEU

- MES AMIS (ES) et TOUS CEUX
QUI ME SONT CHERES

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Promoteur : Pr R.BELABBES
Eleve Ingenieur: AMOKRANE SAMIRA

وزارة التعليم العالي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
الموجه: بلعبس
تلميذة مهندنة: امكران سميرة

الموضوع: خلع بواصلة بخار الماء زيت اساسي من أوراق شجرة الصنوبر البحري الجزائري.
ملخص: جهاز لخلع الزيوت الأساسية ثم إعادة على مستوى الدائرة. علمنا يتمثل في إيجاد شروط التدريب بخار الماء أوراق الصنوبر البحري أخذنا بعين الاعتبار العناصر التالية: طبيعة السطح، زمن الخلع، السطح، حجم البخار، توزيع السطح وأخيراً تخفيف وتخزين السطح. فمن بعدة تجارب لدراسة تأثير هذه العوامل على المردود الزيت المستخرج، في نهاية هذا العمل قمنا بفحص مركبات هذه الزيت وخوصه الفيزيوكيميائية.

SUJET: extraction d'huile essentielle par entrainement a la vapeur d'eau des aiguilles de pin d'ALEP.

Contribution a son etude analytique.

RESUME: Notre etude a consiste a optimiser les conditions d'extraction par entrainement a la vapeur d'eau d'huile essentielle d'aiguilles de pin d'ALEP ALGERIEN. Sur un appareil pilote nous avons pris en consideration six parametres: Le decoupage, le temps d'extraction, la charge par plateau, le debit de distillat, le nombre de plateau et enfin le sechage et le stockage.

SUBJECT: EXTRACTION OF ESSENTIAL OIL BY STEAM ENTRAINMENT OF ALEP PINE'S NEEDLES. CONTRIBUTION TO ITS ANALYTICAL STUDY.

SUMMARY: Our work consists of optimising the extraction conditions by steam distillation of the ALGERIAN ALEP pine essential oil on an experimental scale. We took into consideration six parameters: Cutting of the needles, extraction time, mass of feed, distillat rate, feed location on the plates, drying and storage. We studied the influence of these parameters on the yield of the essential oils, besides we attempted an analytical approach on extracts.

*
*
*
* " MEMBRES DU JURY " *

*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*

PRESIDENT : Mme DERRICHE chargée de cours

EXAMINATEURS: Mme CHARCHARI maître assistante

Mr BENIDDIR maître assistant

Mr BEN YOUSSEF maître assistant

Mr BELABBES professeur E.N.P

- REMERCIEMENTS -

Ce travail a été réalisé au Département de Génie chimique de l'E.N.P. , sous la direction de Monsieur R.BELABBES professeur au département de génie chimique .

Je tiens à exprimer particulièrement ma profonde gratitude à Monsieur R.BELABBES qui durant tout le temps imparti à mon travail , m'a apporté un concours très apprécié non seulement sur le plan pédagogique mais aussi sur le plan moral et qui n'a jamais cessé de m'encourager .

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Madame R.DERRICHE , chargée de cours à l'E.N.P. d'avoir bien voulu accepter de présider la commission d'examen , qu'elle me soit permis de lui exprimer en cette circonstance mes vifs remerciements .

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Mme CHARCHARI S. qui m'a encouragée tout au long de ce travail , sans oublier l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de faire partie du jury .

Je remercie également Messieurs BENIDDIR et BEN YOUSSEF pour l'honneur qu'ils me font d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury d'examen et pour l'intérêt qu'ils porte à mon travail .

Par ailleurs , je voudrais remercier particulièrement Melle ALLILI Baya , pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée au cours de mon travail .

Je ne saurais oublier d'exprimer ma vive reconnaissance et mes remerciements à Monsieur A.BOURKIZA professeur à l'E.N.P. qui m'a encouragée tout au long de ce travail .

Sans oublier de remercier tous les amis et les étudiants à tout le personnel , aussi enseignant qu'administratif de l'E.N.P. qui m'ont apporté leur aide d'une manière ou d'une autre pour mener à bien la réalisation de mon travail.

	Pages
I - INTRODUCTION	1
II - MATIERES VEGETALES	4
II.1 - Généralités	4
II.2 - Les différentes espèces de pin	5
II.3 - Présentation botanique du pin	5
II.3.1 - Pin d'Alep	5
II.3.2 - Présentation botanique	6
II.3.2.1 - Monographie de l'essence : pinus halepensis Mill	6
II.3.2.2 - Description botanique	7
II.4 - Production national de pin	8
II.4.1 - Barrage vert	9
II.4.2 - La forêt de Bainem	9
II.4.3 - Aire géographique actuelle et distribution en Algérie	9
III - LES HUILES ESSENTIELLES	10
III.1 - Généralités	10
III.1.1 - Historique	12
III.1.2 - Définition	13
III.1.2.1 - Répartition botanique	14
III.1.2.2 - Composition chimique des huiles essentielles	15
III.1.2.3 - Les terpènes	16
III.1.2.4 - Problèmes rencontrés au cours de l'étude de la composition chimique des huiles essentielles	18
III.1.2.5 - Usages	18
III.2 - Les huiles essentielles de Térébenthine	19
III.3 - Les huiles essentielles de Térébenthine de bois	20
III.4 - Les huiles essentielles de bois de pin	20
III.5 - Les huiles essentielles d'aiguilles de pin	21
IV - TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AU PIN	23
IV.1 - Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles des différentes espèces de pin	23
IV.1.1 - Les huiles essentielles de Térébenthine	23
IV.1.1.1 - Essence de pinus maritima	24
IV.1.1.2 - Essence du pinus halepensis	24
IV.1.1.3 - Essence d'Amérique	25
IV.1.1.4 - Essence de Térébenthine d'Algérie	25

IV.1.2 - Essences de bois de pin	26
IV.1.3 - Essences d'aiguilles de pin	26
IV.1.3.1 - Essences d'aiguilles de pinus Sylvestris	26
IV.1.3.2 - Essences d'aiguilles de pin d'Alep	27
IV.1.3.3 - Essences d'aiguilles de pin Laricio	27
IV.1.3.4 - Essences d'aiguilles de pin Mugo	28
IV.1.3.5 - Propriétés physico-chimiques de quelques espèces de pin	29
IV.2 - Composition chimique des huiles essentielles des huiles essentielles des différentes espèce de pin	30
IV.2.1 - Les huiles essentielles de Térébenthine	30
IV.2.2 - Les huiles essentielles de Térébenthine de bois	30
IV.2.3 - Les huiles essentielles de bois de pin	30
IV.2.4 - Les huiles essentielles d'aiguilles de pin	31
IV.2.4.1 - Les huiles essentielles d'aiguilles de pin d'Alep	31
IV.2.4.2 - Les huiles essentielles d'aiguilles de pin Mugo	32
IV.2.4.3 - Les huiles essentielles de quelques espèce de pin	32
IV.3 - Structure des composés de l'huile essentielle des aiguilles de pin et principalement celles de pinènes	36
IV.3.1 - Pinane	36
IV.3.2 - Pinène	36
IV.4 - Usages des huiles essentielles de pin, rendement et qualité	38
IV.4.1 - Rendement et qualité	38
IV.4.2 - Usages	38
V - LES DIFFERENTS MODES D'EXTRACTION	40
V.1 - La distillation	40
V.1.1 - Théorie de la distillation	40
V.1.2 - Modes de distillation	44

V.1.2.1 - Distillation à l'eau	44
V.1.2.2 - Distillation mixte	44
V.1.2.3 - Distillation à la vapeur d'eau	44
V.1.2.3.1 - Distillation à pression normale	44
V.1.2.3.2 - Distillation sous pression	45
V.1.2.3.3 - Modes de récupération	45
V.1.3 - Les inconvénients de la distillation	46
V.2 - Enfleurage	47
V.3 - Macération	47
V.4 - Extraction par solvants volatils	48
V.5 - Extraction par fluide supercritique	49
V.5.1 - Le CO ₂ supercritique	49
V.5.2 - Domaine d'application	49
VI - INFLUENCE DES PARAMETRES D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE	52
VI.1 - Introduction	52
VI.2 - Description de l'appareil	53
VI.2.1 - L'alambic	53
VI.2.2 - Le condenseur	53
VI.2.3 - La chaudière	55
VI.3 - Le mode opératoire adopté au cours de nos extractions	55
VI.4 - Détermination des conditions	57
VI.4.1 - Influence du découpage des aiguilles	57
VI.4.2 - Influence du temps d'extraction sur le rendement	60
VI.4.3 - Influence de la charge sur le rendement	61
VI.4.4 - Influence du débit de distillat sur le rendement	68
VI.4.5 - Influence du nombre de plateaux	68
VI.4.6 - Influence du séchage et du stockage de la matière végétale	72

VII - ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES EXTRAITES	77
VII.1- Evaluation des propriétés physico-chimiques	77
VII.1.1 - Propriétés physiques	77
VII.1.1.1 - Densité	77
VII.1.1.2 - Pouvoir rotatoire	77
VII.1.1.3 - Indice de réfraction	77
VII.1.1.4 - Point de congélation	78
VII.1.2 - Propriétés chimiques	78
VII.1.2.1 - Indice d'acide	78
VII.1.2.2 - Indice d'ester	78
VII.1.2.3 - Solubilité dans l'alcool	78
VII.1.3- Evaluation des propriétés physico-chimiques de l'huile d'aiguilles de pin d'Alep coupées	79
VII.2 - Analyse Par chromatographie en phase gazeuse de l'essence extraite	80
VII.2.1 - Un injecteur	80
VII.2.2 - Une colonne	80
VII.2.3 - Un détecteur	80
VII.2.4 - Analyse de l'huile essentielle des aiguilles de pin	82
VII.3 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de l'huile extraite	86
VIII - CONCLUSION	89
 BIBLIOGRAPHIE	
 ANNEXES	

CHAP ITRE 1

INTRODUCT ION

I - INTRODUCTION

Le marché de la parfumerie , d'une manière générale , est devenu de plus en plus serré , de plus en plus compétitif et nécessite aujourd'hui l'investissement de moyens financiers très importants . La technique , elle aussi a subi le contre-coup de cette évolution car, devant la multiplication de frais annexes , de plus en plus élevés pour le lancement et la promotion des parfums , les parfumeurs-créateurs ont dû faire preuve d'imagination , de compétitivité , de technicité aussi , pour faire face aux besoins d'un marché demandant des produits de plus en plus performants au niveau des prix de revient mais aussi de la puissance , de l'intensité ou de la tenue des nouvelles créations . On peut dire que , d'une manière générale , l'utilisation des produits naturels a stagné , surtout celle des produits nobles , alors que celle des produits synthétiques connaissait une forte croissance . Cependant un bon parfum ne peut se concevoir sans l'utilisation de produits odorants naturels qui , judicieusement dosés avec d'autres produits de synthèse , doivent aboutir à la création d'un complexe odorant harmonieux , diffusant et stable . Nous en arrivons donc à l'examen de ces produits naturels et parmi ceux-ci , les aromatiques végétaux méditerranéens et leur usage dans la parfumerie (1) .

L'Algérie de même que la plupart des pays méditerranéens , a une vocation certaine pour la production des huiles essentielles et des concrètes florales ; on peut attribuer cette situation à de nombreux facteurs : richesse et diversité des sols , pluviométrie favorable , possibilité de fréquentes irrigations , clémence de la température, luminosité du ciel , main d'oeuvre qui fût , avant l'exode rural , abondante et bon marché . Aussi , cette industrie créée il ya de cela un siècle , s'était développée rapidement et avec succès . Elle est maintenant , en très forte régression pour des raisons multiples et diverses , parmi lesquelles la forte réduction des matières premières (2) .

La qualité d'une huile essentielle dépend d'un équilibre subtil entre ses constituants majeurs et mineurs qui varient qualitativement et quantitativement selon l'espèce considérée et à l'intérieur de celle-ci suivant l'écologie , le climat , le mode d'extraction . Pour une même espèce parfaitement définie botaniquement on peut observer une variabilité génétique intraspécifique importante (3) .

Dans un cadre de valorisation des produits naturels nationaux on s'est intéressé lors de notre travail à l'extraction de l'huile essentielle à partir des aiguilles de pin d'Alep. *Cet arbre est une espèce principale dans les grands projets de reboisement tels celui du barrage vert en Algérie (taux de reboisement 90 %). Ce choix des aiguilles est fait dans le but de déterminer si des variations ont lieu dans la composition en terpènes (térébenthine) lors de l'extraction à la vapeur d'eau de ces échantillons.*

CHAPITRE 11

MATIERES VEGETALES

II - MATIERES VEGETALES

II.1 - Généralités

Les conifères sont des arbres ,plus rarement des arbustes à feuilles généralement persistantes, de dimensions réduites ,de forme simple , souvent en aiguilles ; il n'y a pas de fleurs au sens habituel de ce mot ,mais des rameaux fertiles ,mâles ou femelles . Le fruit est un cône formé d'écailles à l'aisselle desquelles se forment les graines. Les conifères secrètent des huiles essentielles et des résines qui leur communiquent une odeur vive, d'où le nom de résineux sous lequel on les désigne généralement .Ils ne rejettent pas de souche et sont toujours en futaie (4) .

Les pins sont des essences de lumière susceptibles de se développer dans les sols les plus pauvres et les plus secs,mais quelques espèces ont des exigences précises vis à vis de la composition chimique (5). Doués d'un grand pouvoir de dissémination, craignant la concurrence des autres essences,ce sont avant tout des occupants de places vides (4) . Les pins sont des arbres à racines profondes ,pivotantes, leur assurant une bonne résistance aux vents et une alimentation satisfaisante dans les couches profondes du sol (6).Les pins de la région circum méditerranéenne sont souvent des arbres de taille moyenne ne dépassant pas 30m de hauteur à tronc généralement sinueux, à écorce d'abord écailleuse d'un gris argenté ou rougeâtre puis à rhytidome crevassé (7) cinq espèces de pins sont méditerranéennes : le pin Pignon ,le pin d'Alep , le pin Laricio et le pin Mésogéen et enfin le pin de Salzmann (8) .

En Algérie les essences peuvent être réparties et classées par ordre décroissant d'importance de la façon suivante : pin d'Alep ,chêne vert,chêne liège , Maquis ,chêne à feuilles cadriques (chêne Zéen et chêne Abrares) , Thuya de Barbarie et Genévrier de phénicie , cèdre et pin Maritime (Djurdjura), le sapin de Numidie (Les Babors) ,le Genévrier Thurifère (Les Aurès) ; celle du sud par le cyprès du Tassili des Ajers . Les reboisements actuels sont constitués en majorité par le pin d'Alep (90%), le reste par les eucalyptus , les cyprès etc(9) .

II.2- Les différentes espèces de pins.

Conifères dominants la terre entière, ils ceinturent l'hémisphère nord, ils montent vers le grand froid en Sibérie, et franchissant la zone équatoriale; ils pénètrent légèrement dans l'hémisphère sud jusqu'aux îles de la Sonde. Ils vivent dans les plaines des régions froides et tempérées et dans les montagnes des pays chauds. On compte environ une centaine d'espèces de pins, parmi lesquelles nous pouvons citer :

ARISTATA, ARMANDII, AYACAHUTTE, BRUTTA, BUNGEANA, CANARIENSIS, CEMBROIDES, CONTORIA, COULTERI, DENSIFLORA, EXCELSA, FLEXILIS, HALEPENSIS, HELDREICHII, JEFFREYI, LAMBERTIANA, LARICIO, LEUCODERMIS, MESOGEENSIS, MONTEZUMAE, MONTICOLA, MUGHUS, MURICATA, MURRAYANA, NIGRA, PALUSTRIS, PARVIFLORA, PATULA, PEUGE, PEUGE, PINASTER, PINEA, PEN DE ROSA, PUMLA, PUMILIO, RADIATA, RIGIDA, SALZMANNII, SCHWERINII, SIBIRICA, STROBUS, SYLVESTRIS, TABULAEFORMIS(10).

Une de ces espèces en l'occurrence HALEPENSIS, et plus particulièrement le pin d'Alep, intéresse les travaux de cette étude.

II.3 - Présentation botanique du pin.

II.3.1 - Pin d'ALEP

Le pin d'Alep est une des essences forestières les plus typiques et les plus importantes du bassin Méditerranéen. C'est un arbre qui peut atteindre et parfois dépasser 20m, au fût souvent penché et tortueux, à la cime irrégulière et peu dense, à teinte généralement d'un vert cendré. Il accepte tous les sols, mais sur terrains siliceux, il est facilement éliminé par le pin maritime s'il y a suffisamment d'humidité. Il trouve son optimum sur les calcaires marneux et tendres caractérisés par la garrigue à Romarin. C'est sur ce type de sols que se situent ses stations naturelles.

Le pin d'Alep peut être gemmé et donne une résine de qualité produisant une essence de térébenthine (11). La demande de résine est en baisse en raison de la concurrence d'autres matières (résine synthétique) (12).

Le pin d'Alep ou pin blanc a des exigences climatiques légèrement supérieures à celles de l'olivier et demande un été chaud et sec (8). Il est connu pour son système de racines extrêmement superficiel (13).

Les meilleures pineraies à pin d'Alep se trouvent dans les zones où la moyenne des minima du mois le plus froid est comprise entre $-1,8^{\circ}\text{C}$ et 5°C (14).

Compte tenu de sa grande richesse en oléorésines, le pin d'Alep est aussi très pyrophyte. Cette sensibilité au feu est accentuée par le fait que les cimes très aérées favorisent une végétation annuelle importante en sous bois; cette végétation rapide provoquant des incendies (8) .

En fin pour l'Algérie, nous préciserons ultérieurement dans le détail la répartition de l'espèce . Mais nous devons d'abord souligner l'importance de son aire qui couvre 850000 ha , s'étendant essentiellement dans la partie septentrionale du pays, exception faite de la région Nord orientale . C'est ainsi qu'il occupe de vastes peuplements en Oranie (Sidi-Belabbès , Saïda , Tlemcen , Tiaret , Ouarsenis) sur le tell algérois (Médéa , Bibans) et sur l'Atlas saharien (Monts des Ouleds Nails) . Dans le constantinois , il est surtout localisé dans les Aurès et les Monts de Tébessa où il rejoint la Tunisie par le dorsale . La surface qui lui est consacrée chaque année dans les reboisements dépasse 20.000 ha soit environ 40.000.000 de plants mis en terre (7) .

II.3.2 - Présentation botanique du pin d'Alep

L'étude de la composition des huiles essentielles suppose la connaissance de l'espèce botanique d'où elle provient . Cependant, cette espèce est conditionnée par une série de facteurs . La combinaison des facteurs : génétiques (hybrides , races chimiques), climatiques , topographiques (altitudes , exposition , relief), edaphiques (nature du sol) , biotiques (parasitisme) et ontogéniques provoquent des modifications à la fois qualitative et quantitative de la composition des huiles essentielles . Il est donc difficile d'identifier l'huile essentielle d'après l'espèce botanique et il serait précis de considérer une sous-espèce ou variété (15) .

II.3.2.1 - Monographie de l'essence : Pinus Halepensis Mill

Pinus désigne le pin en latin classique .

Systematique : selon NAHAL (1962) , le pin d'Alep est une espèce appartenant au groupe des *Halepensis* qui renferme cinq pins tous méditerranéens .

Embranchement : GYMNOSPERMES .
Ordre : CONIFERALES .
Sous ordre : ABIETALES .
Famille : PINACEAE .

Genre : PINUS .
Espèce : PINUS HALEPENSIS MILL (1768) .
Noms vernaculaires : SNAOUBER HALABI (Arabe).
AZOUMBEI , TAYADA (Berbère) (16) .

11.3.2.2 - Description botanique

- Feuilles : aiguilles par deux , très fines , simples et longues (6-10cm) d'un vert gris clair , groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux .
- Fleurs : inflorescences mâles ovoïdes , nombreuses à la base de rameaux de l'année ; inflorescences femelles sur le même arbre (monoïque) juste en dessous du bourgeon terminal .
- Fruits : cônes ovoïdes , gros (6-12cm) , d'un brun rouge luisant à pédoncule de 1 à 2 cm , souvent isolés et réfléchis , écussons aplatis , ombilics peu saillants ; graines moyennes (60.000 au kg); dispersion des graines dès le début de la troisième année ; les cônes secs demeurent ensuite sur l'arbre plusieurs années.
- Ecorce : d'abord lisse et gris argenté , puis crevassée , épaisse rouge brun assez foncé , riche en tanin .
- Enracinement : puissant et efficace , pénétrant dans les fissures rocheuses .
- Rameaux : réalisant souvent une seconde pousse dans la même année (11) .
- Longévité : la longévité du pin d'Alep est estimée à 150 ans avec une moyenne de 100 à 120 ans .
- Taille : elle peut atteindre 30 m dans les conditions écologiques les plus favorables ; elle dépasse généralement 20 m; en station moyenne elle atteint 15 à 18 m (7) .

-L'aire optimale de l'espèce se situe entre 400 et 600 mm de précipitations 13.5°C et 15°C pour les températures moyennes naturelles (14).

-La floraison a lieu au printemps . Le cône mûrit au cours de la deuxième année , et persiste indéfiniment sur l'arbre , après avoir perdu ses graines qui peuvent rester plusieurs années dans les cônes (16) . L'examen du cône est souvent nécessaire pour la détermination des espèces (6) .

-La fructification s'observe dès l'âge de 10 -12 ans , mais les graines ne sont aptes à germer, et suffisamment abondantes qu'à partir de

l'âge de 18 à 20 ans (16).

II.4 - Production nationale de pins

Le pin d'Alep est une essence de choix pour les reboisements. Elle en est même l'espèce principale dans les grands projets de reboisement tels celui du "barrage vert" en Algérie. C'est une espèce qui, faut-il le rappeler, est très sensible aux attaques des parasites surtout dans les zones steppiques (8).

II.4.1 - Barrage vert

Près de 35% des terres du globe sont soumises à la désertification. C'est en Afrique que la désertification affecte les plus vastes régions (55% des terres d'Afriques). L'Algérie comme d'autres pays, après conscience de la gravité du phénomène et, dès l'indépendance, des programmes importants et diversifiés ont été lancés pour contrecarrer le processus de désertification. Le barrage vert qui constitue l'un des projets les plus importants de l'Algérie, dans la lutte contre la désertification, a été confié aux jeunes du service national. Le barrage vert, de concept essentiellement forestier dans sa formulation d'origine, fut lancé vers 1972 et consistait en un reboisement d'une bande de trois (3) millions d'ha de steppe (17). Cette opération a pour point de départ les massifs forestiers existant déjà à : AIN SEFRA, EL BAYADH, AFLOU, DJELFA, BOUSAADA, BATNA et TEBESSA pour s'étendre par la suite aux régions steppiques environnantes. (18). Le caractère essentiellement forestier et à monoculture (*pinus halepensis*) a soulevé des problèmes techniques tels que :

- Difficulté d'adaptation du pin d'Alep aux variations pédoclimatiques : Les terrains présentent des variations de texture, de profondeur, de présence de croûte et d'encroûtement ainsi qu'une hétérogénéité oro-topographique et mésoclimatique; ceci se répercute directement sur le développement des végétaux et sur leur distribution spatiale.
- Attaque de chenilles processionnaire et de tordeux :

Le pin d'Alep étant particulièrement sensible aux attaques de ces deux chenilles, a créé des foyers d'infestation qui nécessitent la mobilisation de grands moyens fort coûteux (traitements aériens) pour protéger les jeunes reboisements (17).

11.4.2 - La forêt de Bainem (caractéristiques écologiques)

Afin de répondre aux besoins en bois de la ville d'Alger des reboisements ont été entrepris à partir de 1868 , principalement avec du chêne liège , du pin d'Alep et de l'Eucalyptus à égales proportions .

Du point de vue situation géographique et administrative, la forêt domaniale de Bainem se trouve dans le massif de Bouzaréah . situé à 15 km à l'ouest d'Alger . Elle est limitée au Nord par la mer méditerranéenne , ~~mais s'arrête au bas des fortes~~ pentes que borde une zone littorale maraîchère et urbaine , au sud par l'oued Bainem à l'est par les pointements du Râs Acrata et de Sidi Fredj .

Elle comprend les cantons suivants :

- Canton de Bouzaréah à l'est ;
- Canton de Ain Benian à l'ouest ;
- Canton de Bologhine au nord ;
- Canton de Chéraga au sud (16) .

Sa superficie est de 507 ha dont 50 ha sont occupés par une station expérimentale . La forêt est entièrement exposée aux influences marines du Nord-Ouest . Le chêne liège représentait l'essence forestière initiale comme le confirme l'existence de quelques reliques . Néanmoins, le pin d'Alep représente l'essence dominante parmi les espèces indigènes (19) .

11.4.3 - Aire géographique actuelle et distribution en Algérie

L'aire géographique actuelle du pin d'Alep est circum-méditerranéenne . On trouve cet arbre à l'état spontané sur tout le pourtour du bassin méditerranéen , sauf en Egypte , son centre de gravité est nettement le bassin méditerranéen occidental sur tout l'Afrique du nord , ou plus exactement l'Algérie et la Tunisie . En Algérie , il a une très large amplitude écologique , il est très commun , sauf dans le Tell constantinois (16) . (Figure 1) .

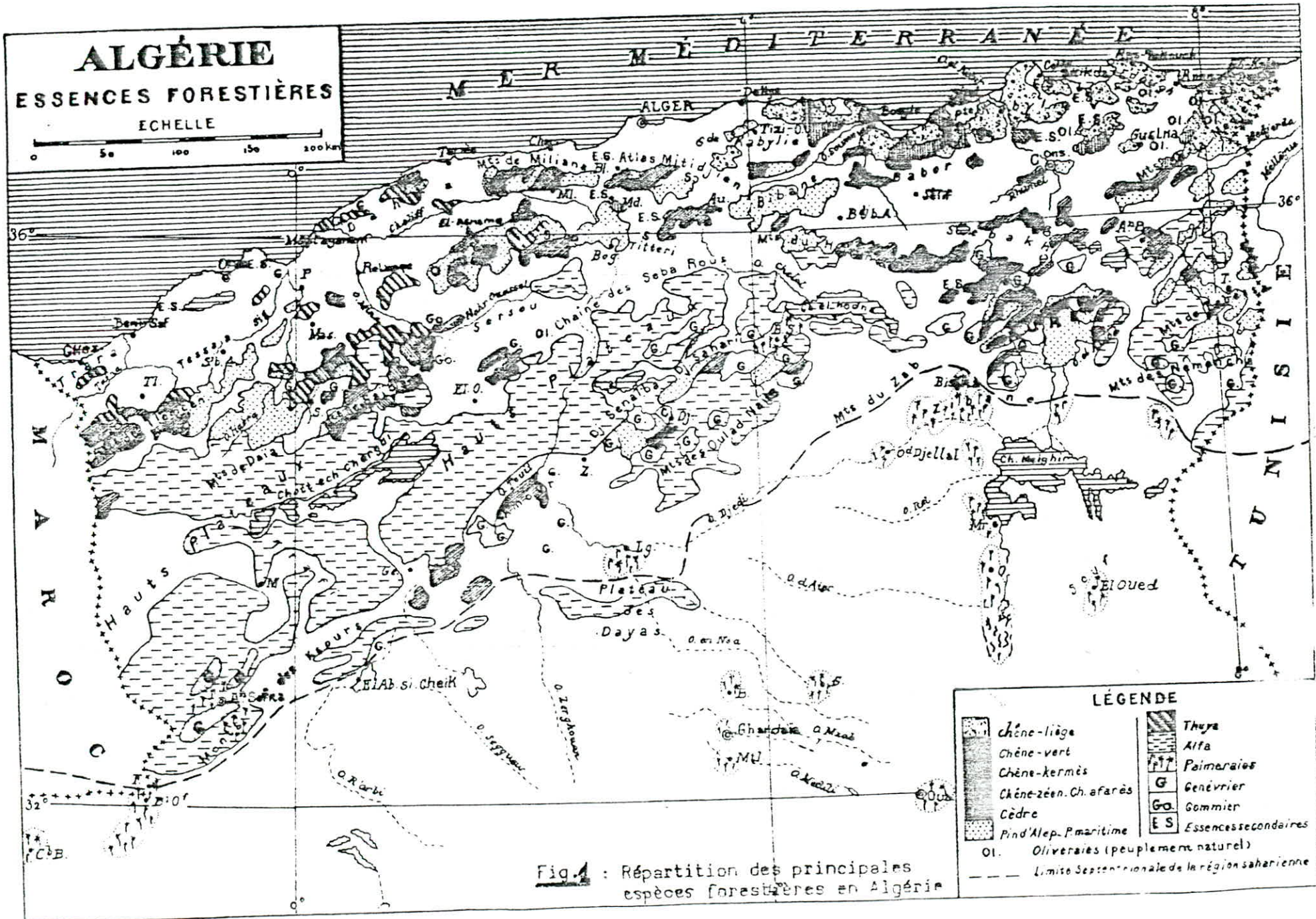


Fig. 1 : Répartition des principales espèces forestières en Algérie

CHAPITRE III

LES HUILES ESSENTIELLES

III- LES HUILES ESSENTIELLES

III.1 - Généralités

III.1.1 - Historique

L'homme a généralement tendance à croire que ce qu'il observe n'appartient qu'à son époque, or la CHINE, l'INDE, la PERSE sont des pays où la distillation des plantes se pratiquait il y a des millénaires. Les EGYPTIENS la connurent, en instruisirent les grecs qui à leur tour initièrent les romains. Les Egyptiens paraissent avoir su préparer une essence de conifères 40 siècles avant notre ère: du bois de cèdre était chauffé dans un vase d'argile dont l'ouverture supportait sur une claie des fibres de laine. On comprimait alors la laine pour libérer l'essence dont elle était imprégnée. Les arabes découvrirent plus tard, au moyen âge, la distillation des plantes. ; Vers le XIII^e siècle, la pharmacie naissante favorisa le développement de la distillation. C'est l'époque où les "maîtres gantiers" obtinrent l'autorisation de déposer des parfums sur leurs gants et aussi de vendre des huiles parfumées. L'essence de romarin fut à cette époque, une des premières à être isolée. Au XVI^e siècle, l'industrie produisait en Provence, les essences de lavande et d'aspic.

Selon GILDEMEISTER, au XV^e siècle étaient connues les essences aromatiques d'amande amère, d'aspic, de cannelle, de cèdre, d'encens, de Genievre, de mastic, de rose, de sauge. Un siècle plus tard, près de soixante essences supplémentaires avaient été découvertes parmi lesquelles celles d'absinthe, d'aloès, d'angélique, d'anis, de basilic, de bryone, de camomille, de cardamome, de carvi, de celeri, de citron, de coriandre, de cumin, de fenouil, de gaiac, de galenga, de gingembre, de girofle, d'hysope, de laurier, de lavande, de mais, de marjolaine, de muscade, de melisse, de menthe, de myrrhe, d'orange, d'origan, de persil, de poivre, de rue, de safran, de santal, de sarriette, de sassafras, de serpolet, de tanaïsie, de thym.

Au début du XVII^e siècle, avec les essences d'armoise, de bergamote de buis, de cajepout, de cerfeuil, de cyprès, de moutarde, de néroli, de pin, de sabine, de thuya, de valériane et bien d'autres encore, se trouvaient isolées la plupart des essences utiles d'EUROPE comme du proche-orient.

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

Le XIX^e siècle vit apparaître les premières analyses. On sait depuis 1818 que tous les hydrocarbures terpéniques présentent une proportion constante de cinq atomes de carbone pour huit d'hydrogène. En 1825, BOULET découvre la coumarine. L'appellation de "terpènes" est due à KEKULE, en 1866, et l'année d'après on prépare, pour la première fois, l'aldéhyde benzoïque par un procédé chimique.

En 1868, PERKIN obtient la synthèse de la coumarine, en 1882, on établit la constitution de l'eugénol, élément fondamental de l'essence de girofle.

En 1887, apparaît le premier musc artificiel. On voit que nous n'en sommes plus aux premiers balbutiements du synthétique et de l'artificiel. Nous venons de faire nos débuts dans l'ère chimique et c'est précisément depuis cette époque que les humains des nations occidentales commencent à absorber dans leur alimentation des colorants chimiques, des produits conservateurs; précédant les antibiotiques et les hormones synthétiques, générateurs de toutes ces maladies redoutables appelées à juste titre "maladies de civilisation". Parmi ces maladies figurent les affections cardio-vasculaires, les allergies et le cancer(20).

Autrefois considérées comme des espèces définies, les essences livrent peu à peu leurs secrets depuis l'avènement de la chimie organique, à la fin du XIX^e siècle. Elles ne les ont toutefois pas encore révélés dans leur intégralité. Elles nous offrent, écrit le Docteur TAYLOR, de l'université d'AUSTIN (TEXAS), plus de composés nouveaux que tous les chimistes du monde ne pourraient jamais synthétiser pendant mille ans d'efforts (20). Ce ne sont pas des combinaisons chimiques définies, mais des mélanges; souvent très complexes de produits organiques appartenant aux classes les plus diverses (21). On sait maintenant toutefois que ce sont des mélanges de nombreux composants: Terpènes, Alcools, Esters, Aldéhydes, Cétones, Phénols. Généralement incolores, il en est de colorées: en rougeâtre (essence de cannelle), en bleu (essence de camomille), en vert (essence d'absinthe) (20).

III.1.2 Définition des huiles essentielles

Les huiles essentielles parfois appelées essences sont des produits huileux volatils et odorants qu'on retire des végétaux, soit par distillation à la vapeur, soit par expression à l'aide de la chaleur, ou par solvants, soit encore par enfleurage (c'est à dire par

absorption , par un produit gras , du parfum que l' on sépare ensuite grâce à destechniques très particulières) (20) .

Pour l'international standard organisation (ISO) comme pour l'asso-
ciation française de normalisation (AFNOR) ou l'américan essential oils
comittee (AEOC) , ce terme désigne les produits généralement odorants
obtenus , soit par entrainement à la vapeur d'eau de végétaux ou de
partie de végétaux , soit par expression du péricarpe frais de certains
citrus . Cette définition est couramment admise aussi bien par les
milieux professionnels et auteurs que par les pharmacopées . Pourtant
l'industrie des substances aromatiques dispose d'autres procédés .Pour
le parfumeur , les prodiuts d'extraction par les solvants volatils .
sont les plus importants (22).

Les essences se distinguent des huiles grasses , qui sont fixes et
tâchent le papier d'une manière permanente , en ce sens qu'elles se
volatilisent par la chaleur et que leur tâche sur le papier est
passagère (20) .

III.1.2.1 - Répartition botanique

Le plus souvent les huiles essentielles existent toutes
formées dans les plantes et sont alors localisées soit dans les glan-
des sécrétrices , soit dans des canaux intracellulaires . Cependant,
certaines d'entre elles n'existent pas dans la plante elle-même et ne
prennent naissance que par dédoublement de combinaisons complexes éla-
borées par les végétaux . Certains essences existent dans toutes les
parties de la plante . C'est ainsi que dans les conifères comme le
pin ou le sapin , on trouve une essence aussi bien dans les aiguilles
que dans le bois ,mais il arrive souvent que les essences ainsi ex-
traites des différentes parties du végétal (21) accusent entre elles
des différences notables dues à l'état de maturité (20) , au procédé
d'obtention et de conservation de la substance , à sa provenance , aux
conditions climatiques ou encore à la nature du sol . Même lorsque
ces dernières conditions sont identiques , on peut parfois obtenir
des essences de caractères différents si l'on apporte quelque modifi-
cation au procédé de distillation (23) . D'autres essences au cont-
raire n'existent que dans une partie de la plante , le reste ne con-
tenant aucun produit aromatique c'est ainsi que l'essence de roses
est localisée dans la fleur , l'essence de citron dans le zeste du
fruit , ...etc (21) .

Parmi les constituants d'une huile essentielle il s'en trouve souvent
un dont l'odeur est caractéristique de cette essence ; ce constituant
est alors en même temps la fraction qui ala plus grande valeur .

Le désir d'isoler celle-ci sous forme la plus concentrée et la plus pure , semble bien avoir été le but qui a déterminé les premières recherches scientifiques relatives aux essences (23) . Il convient enfin de mentionner que la conservation des essences exige des flacons bien bouchés , leur maintien à l'abri de l'air et de la lumière (verre coloré) . Il importe , en effet , d'éviter leur oxydation , leur polymérisation , leur résinification que chacun a été à même d'observer lorsque ces précautions n'étaient pas respectées (20).

III.1.2.2 - Composition chimique des huiles essentielles

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

- 1- Essences hydrocarbonées : c'est à dire riches en terpènes (essence de térébenthine , de citron), ce sont les plus nombreuses .
- 2- Essences oxygénées : (de rose , de menthe ..), ce sont généralement toutes les essences solides .
- 3- Essences sulfurées : (des crucifères , des liliacées).
Beaucoup d'essences sont un mélange d'hydrocarbonés et de substances oxygénées et on y retrouve la plupart des fonctions chimiques des matières organiques : des carbures d'hydrogène ou terpènes comme le thymène , des alcools comme le géraniol et le linalol , les aldéhydes comme l'essence d'amande amère et le citral , des esters comme les acétates de bornyle et de linalyle, des cétones comme la carvone et la thuyone , des phénols comme l'eugénol, le thymol , le carvacrol ...etc .

Les essences sont solubles dans l'alcool , l'ether et les huiles fixes , insolubles dans l'eau à laquelle , toutefois , elles communiquent leur odeur . Leur point d'ébullition varie de 160°C à 240°C et leur densité de 0.759 à 1.096 . Elles sont dextrogyrés ou levogyres et rarement inactives optiquement. Elles dissolvent les graisses , l'iode , le soufre , le phosphore , elles réduisent certains sels.

Le plus souvent , les huiles essentielles sont en si petite quantité par rapport à la masse du végétal et elles adhèrent tellement aux plantes qui les contiennent , qu'il faut procéder à une distillation des plantes : la manière d'opérer la plus commune diffère

peu de celles utilisées dans la préparation des eaux distillées . Mais la même eau doit être distillée sur de nouvelles quantités de substances , sans quoi on perdrait une quantité notable d'essences . La plupart des huiles essentielles sont plus légères que l'eau ; il en est toute fois de plus lourdes (essence d'ail , d'amande amère , de cannelle ...) ; elles sont généralement fluides , mais il en est de solides (20) .

III.1.2.3 - Les terpènes

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 terpènes . On découvrit aussi d'autres constituants moins volatils des plantes , qui contiennent des squelettes en C_{15} , C_{20} ou C_{30} (24) .

a/ Les terpènes :

Les terpènes proprement dits sont des hydrocarbures cycliques et volatils de formule $C_{10}H_{16}$, se trouvent dans les essences naturelles . A ces terpènes se rattachent leurs produits d'hydrogénation partielle ou totale de formule moléculaire $C_{10}H_{18}$ et $C_{10}H_{20}$, ainsi qu'un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales surtout alcool , aldéhyde et cétone . On rattache encore à la série isoprénique , des composés non cycliques les uns contenant cinq atomes de carbone : hémiterpènes (isoprène) , les autres en renfermant dix : hydrocarbures , alcools et aldéhydes qui possèdent précisément un enchainement se retrouvant régulièrement dans beaucoup de terpènes cycliques . Certains de ces terpènes non cycliques présentent un assez grand intérêt . Quelques terpènes servant de médicaments étaient déjà connus dans l'antiquité . De nos jours , le camphre et l' α -pinène sont d'importance commerciale ; le premier sert de plastifiant dans la fabrication du celluloid et de base aux pellicules photographiques , le second est le principal composant de la Térébenthine (diluant des peintures) (25) .

Les composés terpeniques des végétaux peuvent en effet servir d'attractifs ou de répulsifs pour des nombreux phytophages ou pollinisateurs et interviennent aussi au niveau de la prise alimentaire

(26) . Les terpènes vrais ont un certain nombre de propriétés communes tenant à leur caractère insaturé : parenté d'odeur , isomérisation , polymérisation , fixation d'hydrogène , d'halogénures ...etc

Suivant leur structure , ils possèdent un nombre variable de doubles liaisons . Ils se divisent en terpènes monocycliques , présentant dans leurs formules un noyau (généralement à six atomes de carbone) et ne possédant donc plus que deux doubles liaisons , ainsi qu'en terpènes bicycliques qui ayant deux noyaux , ne contiennent plus qu'une seule double liaison (25) . Il est bien connu que le Δ^3 -carene représente un hydrocarbure monoterpénique très répandu dans le monde végétal . Sa fonctionnalisation est donc un but impératif pour la recherche de notre industrie (27) .

b/ Sesquiterpènes (composés à C_{15}):

Les sesquiterpènes sont des composés de formule moléculaire $C_{15}H_{22}$, $C_{15}H_{24}$ ou $C_{15}H_{26}$ et constitués de trois éléments isopréniques , disposés de façon à donner des structures aliphatiques et mono ou polycycliques ; ils se trouvent dans diverses essences naturelles . Les recherches faites en vue d'élucider la constitution des sesquiterpènes ont conduit non seulement à la découverte de nouvelles réactions , mais aussi à la détection de nouveaux systèmes aromatiques (par exemple : L'AZULENE) . Quelques-uns , tel le cédrol, ont été synthétisés .

c/ Diterpènes (composés en C_{20}) :

Les diterpènes (quatre éléments isopréniques) sont non cycliques ou cycliques . Le phytol existe sous forme d'ester, dans la partie porphyrine de la molécule de chlorophylle . Les acides agathiques et abiétique sont des acides résineux , le dernier est le principal constituant du produit d'isomérisation de la colophane (résine de plusieurs espèces de pin) sous l'influence de la chaleur . La colophane sert à la fabrication de vernis ; par séchage , elle forme un film dur et brillant .

d/ Triterpènes (composés en C_{30}):

Les triterpènes comprennent six éléments isopréniques et sont aliphatiques ou polycycliques . L'ambreine un des composants de l'ambre gris (substance secrétée par le spermacéti), est utilisée dans l'industrie des parfums ; elle possède trois des cinq cycles à six atomes pouvant être formés à partir de six molécules d'isoprène .

e/ Tétraterpènes (composés en C_{40}) :

Les tétrapènes les mieux connus sont les carotènes , 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 doubles liaisons conjuguées responsables de leur couleur (onze $d = 1$ conjuguées par la carotène) . Le Lycopène , colorant rouge de la tomate et les autres fruits , est aliphatique , 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) .

III.1.2.4 - Problèmes rencontrés au cours de l'étude de la composition chimique des huiles essentielles

On sait que le 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 . Selon NAVES (28) "l'extraction appliquée à une matière végétale convenablement préservée altère moins que la distillation" . Et encore récemment le même auteur écrit "l'huile essentielle diffère dans sa composition tant qualitative que quantitative , du contenu végétal volatil " . En effet , dans le cas de l'hydrodistillation des phénomènes physiques et chimiques se produisent qui modifient sensiblement le contenu du matériel végétal et par conséquent l'huile essentielle qui en est libérée .

Par ailleurs , il est "non moins évident que les produits d'extraction par solvants (concrètes , absolues , résinoides, pom-mades etc ...) quoique plus proches du contenu volatil du végétal traité en diffèrent encore de manière appréciable . Tout comme la distillation de l'huile essentielle , l'extraction porte sur le végétal ou une partie du végétal traitée post-mortem ayant donc subi nombre d'altérations chimiques".

Il arrive souvent que l'odeur du produit d'extraction diffère plus ou moins de celle que l'on perçoit sur le végétal , en particulier dans le cas des produits floraux (lilas, genêt, muguet etc (28) .

III.1.2.5 - Usages

L'usage des parfums remonte à la plus haute antiquité.

On utilise les huiles essentielles en parfumerie , dans le savonnerie (amande amère) , en médecine (camphre), dans les arts pour composer les vernis , dissoudre des couleurs (térébenthine , aspic) , en confiserie (anis, estragon, marjolaine), dans la fabrication des liqueurs (anyclique , fenouil, anis, absinthe) , dans la préparation des conserves alimentaires (cerfeuil, persil) (29) .

III.2 - Les huiles essentielles de térébenthine

Dans l'acceptation étroite du mot , on entend par "essence de térébenthine " : l'essence retirée de la térébenthine au moyen de la distillation à l'eau ou à la vapeur non surchauffée, tandis que le nom d'essence de pin ou de sapin s'applique au produit de la distillation sèche des racines de pin ou d'epicéa , riches en résines, par conséquent , le terme essence de térébenthine , appliqué quelquefois à cette dernière huile volatile n'est pas rigoureusement exact . Par distillation à la vapeur d'eau il est fait usage souvent de la vapeur surchauffée .

Les produits aromatiques , obtenus par distillation à la vapeur des aiguilles ou des bourgeons des différentes espèces de conifères à aiguilles ont été groupés sous la dénomination collective d'essences d'aiguilles de pins. Au point de vue de leur constitution chimique , les distillats de la résine , du bois , des feuilles et des bourgeons Abiétinées renferment tous du pinène comme principe caractéristique .

Les essences de térébenthine proprement dites contiennent presque exclusivement du pinène ou tout du moins une très forte proportion , tant dis que dans les huiles volatiles d'aiguilles de pin, une partie du pinène cède souvent sa place au camphène , au limonène ou à des composés oxygénés , particulièrement à l'acétate de bornyle (30) .

-Essences de térébenthine proprement dites naturelles

La première analyse élémentaire de l'essence de térébenthine fut faite , en 1817, par HOUTON-LABILLARDIERE , c'est au courant de cette même année que fut effectuée sur cette essence la première détermination de la déviation optique d'huile essentielle (23).

L'essence de térébenthine est le produit de la distillation à une température inférieure à 180°C des sucres oléorésineux frais provenant de diverses variétés de pins , elle est composée d'un mélange

de terpènes ne renferment qu'une faible proportion de sesquiterpènes et de produits d'oxydation (31) .L'essence de térébenthine récemment distillée est un liquide incolore très mobile , d'odeur particulière et légèrement différente , selon le lieu de provenance . L'odeur âcre de l'essence de térébenthine ancienne , paraît attribuable à une Aldéhyde $C_{10}H_{16}O_3$, dont la formation serait due à l'intervention de l'oxygène de l'air . L'essence de térébenthine est assez volatile déjà à la température ordinaire (30) .

III.3 - Les huiles essentielles de térébenthine de bois

Ce n'est que dans les premières années de ce siècle que l'essence de térébenthine de bois a pris de l'importance et qu'elle est devenue l'objet d'une industrie florissante .

Cependant l'essence de térébenthine de bois n'est ni de l'essence de térébenthine proprement dite , ni de l'essence de bois de pin proprement dite (32) mais elle est extraite par distillation à la vapeur des souches résineuses ou du bois mort de pins à résine, l'extraction de cette essence a donné naissance à une industrie qui devient chaque jour plus importante et représente plus de 10% de la production totale de l'essence (31) . C'est pourquoi il manque dans l'essence de bois ainsi obtenue les produits pyrogénés , dont la présence est due à l'action de la chaleur ; tels que les phénols , le vinaigre de bois , le furfurol , le diacétyl etc .. (32) .

III.4 - Les huiles essentielles de bois de pin

L'huile essentielle brute de bois de pin contient des éléments goudronneux , empyreumatiques ; autrefois on ne réussissait à l'épurer que par rectification sur un lait de chaux ou par d'autres procédés analogues . Mais , depuis qu'on a appris à mieux connaître ses impuretés on traite l'essence avec une lessive diluée de soude caustique , qui condense le diacétyl et ses homologues en chinonène de la série du Benzol , et détruit les substances malodorantes contenues dans les produits de tête .

Un traitement consécutif avec de l'acide sulfurique de concentration moyenne permet de résinifier le furfurane , les aldéhydes et les composés non saturés .

Mais , le traitement le plus soigné ne saurait donner à l'essence de bois de pin les propriétés de l'essence de térébenthine,

parce qu'elle ne possède pas la même composition chimique . Ce fait est d'ailleurs sans importance pour certaines applications , tandis que pour d'autres , notamment pour les applications médicales , l'essence de bois de pin ne saurait remplacer l'essence de térébenthine . Abstraction faite de son odeur , l'essence de bois de pin diffère de l'essence de térébenthine surtout par sa résistance à l'oxydation . C'est à dire par son peu d'aptitude à fixer de grandes quantités d'oxygène (32) .

III.5 - Les huiles essentielles d'aiguilles de pin

On extrait des aiguilles fraîches , des jeunes rameaux et des cônes d'Abiétinées , diverses essences qui sont livrées au commerce sous le nom collectif d'essences d'aiguilles de pin . Grâce à leur odeur balsamique et rafraîchissante . Ces produits sont employés pour pulvérisation dans les chambres de malades, pour la préparation de bains aromatiques , d'extraits pour la parfumerie fine et la savonnerie . Les essences d'aiguilles de pin sont souvent falsifiées par mélange d'essence de térébenthine , qui est d'un prix moins élevé . Comme le pinène constitue un élément normal de toutes ces essences , sa présence ne permet pas de conclure sans plus à une falsification . On peut déceler l'addition d'une importante proportion d'essence de térébenthine par distillation fractionnée en comparant alors les fractions d'une essence suspecte qui passent entre certaines limites de température bien déterminées , avec celles d'une essence pure connue . Pour les essences additionnées d'essence de térébenthine les quantités qui distillent entre 160°C et 170°C sont beaucoup plus grandes que pour les essences pures . Comme points de repère pour un examen de ce genre , nous signalerons les résultats fournis par la distillation fractionnée de chacune des essences décrites ci-dessous . Tandis que la densité ne présente le plus souvent que de faibles écarts entre les divers distillats , l'indice de saponification des essences additionnées d'essence de térébenthine est toujours plus faible que pour les essences pures , de sorte qu'il fournit en général un bon renseignement sur la qualité d'une essence normale (32). En outre , ces essences d'aiguilles de pin , une partie du pinène est remplacée par des esters , ce qui les différencie des essences de térébenthine précédentes qui n'en renferment pas . L'ester prépondérant est l'acétate de bornyle parfois mélangé à de faibles proportions d'acétate de géranyle, le tout associé à du limonène qui leur communique une odeur complémentaire de citron ou d'orange (33) .

CHAPITRE IV

TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AU PIN

IV - TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AU PIN

IV.1 - Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles des différentes espèces de pin

Nous présentons dans ce qui suit quelques propriétés physico-chimiques caractéristiques des huiles essentielles de térébenthine , des essences de bois de pin et d'aiguilles de pin de diverses espèces.

IV.1.1 - Les huiles essentielles de térébenthine

L'essence de térébenthine récemment distillée est un liquide incolore , très mobile , d'odeur particulière et légèrement différente , selon le lieu de provenance . L'odeur âcre de l'essence de térébenthine ancienne , paraît attribuable à une Aldéhyde $C_{10}H_{16}O_3$, dont la formation serait due à l'intervention de l'oxygène de l'air . L'essence de térébenthine est assez volatile déjà à la température ordinaire . Les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes(30) :

- poids spécifique : à la température de $15^{\circ}C$, la densité de l'essence de térébenthine oscille entre 0.858 et 0.877 ; en général elle est comprise entre 0.865 et 0.870, De plus , les essences légèrement oxydées subissent en effet une augmentation de leur poids spécifique .
- déviatiion polarimétrique : elle oscille entre $-33^{\circ}C$ et $+41^{\circ}C$, le pouvoir rotatoire diminue à mesure que l'essence vieillit .
- indice de réfraction : cet indice à $15^{\circ}C$, est à peu près de 1.470 . Les essences de térébenthine vieilles et altérées , accusent une réfraction plus élevée que celles qui sont fraîchement extraites .
- solubilité : en général , lorsqu'elles sont de bonne qualité, celle-ci se dissolvent dans cinq à huit parties d'alcool à 90° . L'essence de térébenthine se dissout à peu près en toutes proportions dans l'ester , le chloroforme, le sulfure de carbone , le benzène , l'ester de pétrole , l'aniline , l'acide acétique cristallisable absolu , ainsi que dans les huiles ou graisses . Elle est également un très bon dissolvant des graisses , des résines et de la plupart des variétés de caoutchouc .

- température d'ébullition : elle commence à bouillir un peu au dessous de 155°C, la majeure partie soit 75 à 80 % bout entre 155°C et 162°C . Au dessus de 162°C , le thermomètre monte rapidement et il reste finalement dans le ballon une masse résineuse , épaisse , à odeur décolophane.
- résidu d'évaporation : elle est presque volatile par évaporation . Il convient toute fois d'opérer ni à une température trop élevée, qui produirait une décomposition ou une polymérisation, ni avec une chaleur trop douce, et par suite trop prolongée , qui permettrait à l'essence de s'oxyder. Dans ces deux cas , en effet , il y aurait formation d'un résidu anormal non volatil, qui ne se trouvait pas contenu dans l'essence primitive .
- acidité : toute essence obtenue par distillation de térébenthine renferme normalement de petites quantités d'acide formique , d'acide acétique et d'huile de résine . L'acidité plus élevée que l'on observe dans l'essence de térébenthine vieillée et résinifiée , est due à l'acide formique qui prend naissance au cours de l'oxydation .

-influence de l'air et de la lumière sur l'essence de térébenthine :

on sait que lorsqu'on laisse l'essence de térébenthine , exposée au contact de l'air , elle subit , surtout en présence de l'eau , une altération rapide . L'essence devient visqueuse , le poids spécifique , l'indice de réfraction et le point d'ébullition augmentent , la déviation polarimétrique diminue , la solubilité dans l'alcool à 90° devient plus grande , l'essence neutre d'abord, devient acide , se résinifie et selon l'expression technique , devient rance.

IV.1.1.1 - Essence de pinus maritima: (France, Espagne, Portugal)

Cette essence est lévogyre ; la rotation qu'elle imprime à la lumière polarisée , dans un tube de 100 millimètres et pour la raie D, peut varier de -29°C à -33°C ; sa densité mesurée à 25°C n'est jamais inférieure à 0.8575 (0.8655 à 15°C).

IV.1.1.2 - Essence du Pinus HALEPENSIS : (Grèce, Algérie, Provence)

Celle-ci est dextrogyre ; sa rotation dans un tube de 100 millimètres et pour la raie D, peut varier de +38° à +41° ; sa densité , mesurée à +25°C , n'est jamais inférieure à 0.8630 à 15°C).

IV.1.1.3 - Essence d'Amérique :

Celle-ci provenant indistinctement de diverses sortes de pins (pinus palustris , pinus hétérophylla ,etc ...) est tantôt dextrogyre ,tantôt lévogyre ; la valeur absolue de sa rotation est également très variable sans jamais dépasser les valeurs indiquées ci dessus pour les essences d'Europe et d'Algérie du Nord mesurée à 25°C , n'est jamais inférieure à 0.8560 (0.8640 à 15°C) .

IV.1.1.4 - Essence de Térébenthine d'Algérie

En Algérie , tout comme en Grèce , la térébenthine est extraite du pin d'Alep (Pinus Halepensis Mill) . D'après VEZES , cinq essences ont accusé les constantes suivantes :

$$d_{25^{\circ}} : 0.8552 \text{ à } 0.8568 ;$$

$$\alpha_D : + 46.6^{\circ} \text{ à } +47.6^{\circ} ;$$

$$n_D : 1.4638 \text{ à } 1.4652 .$$

Au fractionnement , 80 % des essences passaient entre 155°C et 156°C et possédaient les propriétés suivantes :

$$d_{25^{\circ}} : 0.8541 \text{ à } 0.8547 ;$$

$$\alpha_D : + 47.4^{\circ} \text{ à } 48.4^{\circ} ;$$

$$n_D : 1.4633 \text{ à } 1.4639 .$$

Cette essence paraît donc se composer pour environ 4/5 de d-pinène pur (d: dextrogyre) (32) .

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'essence de térébenthine de quelques conifères dans les diverses provinces de l'U.R.S.S.

Désignation des arbres	Rendement en essence (%)	D	d
Pinus sylvestris	15 à 16	+22.0° resp +24°00	0.867(15°C)
Pinus abies(abies excelsa)..	13.40	- 13°.20	0.873(15° C)
Larix sibirica.....	14.13	- 14°.30	0.870(19°C)
Pinus cembra	6.00	+14°.04	0.865(15°C)
Pinus TAURICA (Pinus Laricio)(PALLASIANA)	20.00	- 75°.9	0.861(19°C)
Abies Sibirica	28.00	35°.6	0.875(19°C)

IV.1.2 - Essences de bois de pin

Les constantes physiques de l'essence de bois de pin varient passablement suivant qu'on a affaire à une essence brute , épurée superficiellement ou complètement dépouillée de ces impuretés . La densité de l'essence épurée varie de 0.860 à 0.875 , celle de l'essence brute est plus faible ; α_D varié entre + 4 à +16 ° et $n_{D_{20}}$ entre 1.469 et 1.480 . A la distillation il ne passe généralement qu'une petite partie entre 155°C et 162°C , tandis que la masse principale distille entre 160°C et 170°C ou même à une température plus élevée . L'essence de bois de pin se distingue donc de l'essence de térébenthine par un écart dans les conditions de l'ébullition . Cet écart provient de sa teneur plus faible en pinène et de la prédominance de terpènes à point d'ébullition élevé , comme le sylvestrène et le dipentène (32) .

IV.1.3 - Essences d'aiguilles de pin

IV.1.3.1 - Essences d'aiguilles de pinus sylvestris

L'essence bulgare de pin sylvestre est obtenue par distillation à la vapeur des aiguilles et des jeunes rameaux de Pinus Sylvestris L. (34).

Tableau 2 : Les constantes physico-chimiques de Pinus Sylvestris L .

Aspect	Liquide mobile et transparent
Couleur	Jaune à jaune vert
Odeur	Fraiche et caractéristique du pin
Densité à 20°C	0.8582 - 0.8709
Indice de réfraction à 20°C	1.4720 - 1.4751
Pouvoir rotatoire en tube de 100mm	(-20°.5) à (- 27°.0)
Indice d'acidité	0.37 - 1.12
Indice d'esters	0.85 - 15.45
Acétate de bornyle en %	0.30 - 5.40 .

L'essence allemande , qui fournit un rendement de 0.4 à 0.6 % possède les caractères suivants :

Densité : 0.865 à 0.888 .

Pouvoir optique : $+5^{\circ}$ à 10°

% d'esters , calculé en acétate de bornyle : 1 à 4% .

Elle est soluble dans 7 à 10 volumes d'alcool à 90° .

A la distillation fractionnée , on obtient 10% entre 160° à 170° , et environ 45% entre 170° et 185° .

L'indice d'ester de l'essence acétylée est environ 15 . (Les essences d'Autriche sont parfois légèrement Lévogyres) . L'essence obtenue par distillation des aiguilles de cet arbre présente quelques variantes suivant les localités où il végète. Elle est tantôt Lévogyre , tantôt dextrogyre (32) .

IV.1.3.2 - Essences d'aiguilles de pin d'Alep

En soumettant à la distillation les bourgeons frais du pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill ; *Pinus maritima* Mill) récoltés dans le Midi de la France , M.E. BELLONI a obtenu un rendement de 0.681% d'essence , tandis que les bourgeons séchés ne lui en ont fourni que 0.517% . Dans les deux cas , l'essence était verte claire et possédait un goût aromatique , ainsi que l'odeur caractéristique des aiguilles de pin . Les constantes physiques de ces produits sont les suivantes :

a/ Essence de bourgeons frais :

$d_{15^{\circ}} = 0.8810$; $\alpha_D = - 23^{\circ}.46'$; $[\alpha]_D^{15^{\circ}} = - 26^{\circ}.518$; IA = 0 ; IE = 7.9

soit 2.77% d'esters (calculé en $C_{10}H_{17}O-CO CH_3$) ; alcool combiné 2.13%

b/ Essence de bourgeons secs :

$d_{15^{\circ}} = 0.8963$; $\alpha_D = - 20^{\circ}15'$; $[\alpha]_D^{15^{\circ}} = - 22^{\circ}355$; IA = 5.43 ;

IE = 8.27 , soit 2.92 % d'esters (calculé en $C_{10}H_{17}O-CO.CH_3$) ; alcool libre 11.9% ; alcool combiné 2.28% ; alcool total 14.18% .

Ces essences sont insolubles dans l'alcool à 80° , mais solubles dans 10 volumes d'alcool à 90° ; elles se mélangent en toutes proportions avec l'alcool dont la concentration atteint ou dépasse 95° (30) .

IV.1.3.3 - Essences d'aiguilles de pin LARICIO

Elles sont obtenues par distillation à la vapeur des aiguilles et des jeunes rameaux de *pinus nigra* Arn . C'est un liquide mobile incolore ou jaune pâle verdâtre avec l'arôme caractéristique du pin (34) .

Tableau 3 : Les constantes physico-chimiques de l'arôme caractéristique du pin .

Densité à 20°C	0.8617 - 0.8693
Indice de réfraction à 20°C	1.4712 - 1.4750
Pouvoir rotatoire en tube de 100mm	de - 30.1 à - 37.5
Indice d'acidité	jusqu'à 1.5
Indice d'esters	3.71 à 20.42
Esters calculés comme acétate de bornyle en%	1.29 à 7.20

IV.1.3.4 - Essences d'aiguilles de pin mug

L'huile de *Pinus mug* est un liquide un peu jaunâtre d'odeur agréable . GILDEMEISTER et HOFFMANN ont rapporté les propriétés suivantes de l'huile :

- Densité à 15°C ($d_{15^{\circ}}$) : 0.863 à 0.875 ; pour les huiles tyroliennes aussi basse que 0.860 . Des densités supérieures à 0.871 peuvent être le résultat de l'autoxydation (résinification) de l'huile .

- Rotation optique : $-4^{\circ}0'$ à $-9^{\circ}0'$; dans les huiles tyroliennes parfois aussi élevée que $-15^{\circ}20'$.

- Indice de réfraction à 20°C n : de 1.475 à 1.480

- Nombre d'acide : jusqu'à 1.0

- Contenu d'esters : calculé comme acétate de bornyle 3 à 8% .

- Solubilité : soluble dans 4.5 à 8 volumes d'alcool à 90% .

- Gamme de température d'ébullition :

jusqu'à 165°C	--	---
165°C - 170°C		jusqu'à 15%
170°C - 175°C		de 14% à 40%
175°C - 180°C		de 12% à 40%
180°C - 185°C		de 8% à 12%
au dessus de 185°C		de 24% à 36% .

Environ 65% d'huile était distillée entre 170°C et 185°C .

Concernant la gamme de température de l'huile GILDEMEISTER et HOFFMANN affirme qu'aucune quantité d'huile ne distille en dessous de 165°C . D'une façon similaire, les anciennes éditions de pharmacopée des Etats-Unis spécifient que moins de 1% de l'huile doit distiller au-dessous de 165°C (35) .

IV.1.3.5 - Propriétés physico-chimiques de quelques espèces de pin

Le mode d'extraction utilise généralement le benzène , rarement l'ester de pétrole , et des rameaux à demi desséchés . Les concrètes extraites sont des pâtes granuleuses dures , vert foncé (benzène) à brun foncé (l'ester de pétrole) . Les absolues sont des liquides sirupeux , aussi fortement colorés , à odeur intensément balsamique , et un peu fruitée, d'une grande tenacité . Un certain nombre de concrètes étheropétroliques et de distillats de concrètes à la vapeur d'eau ont été étudiés en Bulgarie (36) . Les tableaux 4 et 5 suivants résument quelques caractéristiques physico-chimiques de concrètes et de distillats .

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques de concrètes de diverses espèces de pin .

Concrètes	n_D^{20}	I.A.	I.E.	I.OH.
Pinus Sylvestris	1.5114	100.5	150.7	73.5
Pinus nigricans Arn	1.5051	94.9	123.5	54.8
Pinus peucea Griseb	1.4965	96.5	188.8	70.7
Pinus montana Mill	1.5187	102.3	143.3	50.8
Pinus excelsa L.	1.5072	87.7	151.7	54.2
Pinus de Genévrier : (Juniperus , Communis L.)	1.5035	73.5	156.5	68.7

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de distillats de diverses espèces de pin .

Distillats	d_{20}	n_D^{20}	I.A.	I.E.	I.OH.
Pinus Sylvestris	0.8941	1.4892	7.5	20.0	43.8
Pinus nigricans Arn	0.8872	1.4830	7.2	14.5	18.7
Pinus peucea Griseb	0.8693	1.4788	7.6	14.3	14.3
Pinus Montana .Mill	0.8806	1.4800	4.9	13.3	13.8
Pinus excelsa L.	0.8725	1.4771	6.4	18.1	16.2
Pinus de Genévrier : (Juniperus, Communis L.)	0.9665	1.4850	8.6	14.4	30.0

IV.2 - Composition chimique des huiles essentielles des différentes espèces de pin

IV.2.1 - Les huiles essentielles de térébenthine

La première analyse élémentaire qui en fut effectuée a montré que l'essence de térébenthine est constituée par des hydrocarbures de formule $C_{10}H_{16}$. L'essence renferme également de petites quantités d'acides libres, tels que les acides formique, acétique et des acides résineux. A une température élevée, ces acides exercent sur l'essence de térébenthine une action transformatrice, donnant naissance à du dipentène et à des terpènes polymères qui de ce fait, se trouvent toujours associés au pinène dans la dite essence (32). Comme ces huiles essentielles sont acides, on les purifie en les redistillant avec 5% d'un mélange de carbonate de potassium et de carbonate de calcium. Ces essences provenant des oléorésines (Térébenthines) sont les essences les plus courantes et les meilleures; elles ne renferment pas d'esters, elles sont presque exclusivement constituées par du Pinène $C_{10}H_{16}$ parfois associé à des carbures isomères et à de très faibles proportions de produits oxygénés. Le Pinène L. (gauche ou Levogyre) ou bien le pinène d (droit ou dextrogyre), est le plus souvent le parfum dominant et l'élément constituant, mais il peut être remplacé en partie, par du Sylvestrène ou du Limonène tous deux d'odeur citronnée atténuée. Le pinène et le Sylvestrène peuvent être remplacés par de fortes proportions d'Acétate de bornyle, d'Acétate de géranyle, par du Géraniol et même, en totalité par l'heptane dans l'essence de pin Jeffrey et dans l'essence de pinus Sabiniana (33).

IV.2.2 - Les huiles essentielles de Térébenthine de bois

L'essence renferme en ordre du L- α -terpinéol : de L' α et du β -pinène, du camphène, du L-Limonène, du dipentène, du γ -terpinène, du cinéol, de l'alcool fenchylique, du camphre, du L-bornéol et du méthylchavicol. C'est la première fois que le cinéol, l'alcool fenchylique, le camphre et le méthylechavicol ont été trouvés comme éléments d'une essence d'Abietinées (32).

IV.2.3 - Les huiles essentielles de bois de pin

Les essences de bois de différentes origines ont généralement toutes la même composition. Leurs constituants sont : le d- α -pinène, le β -pinène, le d-sylvestrène, le limonène, le thymol et les sesquiterpènes (les cadinènes dans les huiles essentielles de résineux (pinus syvestris) (37)). En dehors de ces hydrocarbures, l'essence brute contient un certain nombre de corps oxygénés, dont

la formation est due à la température employée pour la distillation sèche ; et qui peuvent être considérés comme des produits de décomposition du bois , de la sève et peut-être aussi de l'huile essentielle . Ce sont : l'acide acétique , l'acétone , l'alcool méthylique , le furfurane , le sylvène (α -méthylfurfurane) , le L- α - α -diméthylfurfurane , le benzol , le toluol, le m-xylol, le furfurol , le diacétyle , l'acétylpropionyle (vraisemblablement) , l'éther méthylique de l'acide isobutyrique, le phénol (benzophénol) (32) .

IV.2.4 - Les huiles essentielles d'aiguilles de pin

Il existe d'abord les deux pinènes précédemment mentionnés : le α -pinène ou Pinène dextrogyre ou térébenthène bouillant à 155°C -156°C et à pouvoir rotatoire $\alpha_D = -43$ à -52° et le β -pinène ou L-pinène ou Australène ou Nopinène bouillant à 162 -163°C et à pouvoir rotatoire $\alpha_D = +43^\circ$ à $+52^\circ$. Il existe enfin un pinène de synthèse , sans action sur la lumière polarisée . A côté du Limonène , on rencontre fréquemment du dipentène : $C_{10}H_{16}$; ce dérivé abonde dans les aiguilles de pin : on l'obtient synthétiquement par condensation de l'isoprène sous l'action de la chaleur ou par déshydratation de la terpène ou du terpinéol au moyen du bisulfate de potassium . Il doit également être rattaché au même groupe que le Limonène , bien qu'il soit parfumé , plus âcre et beaucoup moins citronné que le limonène .

Le sylvestrène $C_{10}H_{16}$, bien qu'il possède un dégagement atténué mais nettement citronné , est le principal constituant des essences de térébenthine de Suède et de Russie ; enfin on le retrouve dans les feuilles du pin pumilio . L'heptane C_7H_{16} hydrocarbure aliphatique saturé peut être rattaché aussi à ce groupe . On le rencontre à côté de l'hexane dans les fractionnements des pétroles d'Amérique appelés benzines ou benzois et on peut l'isoler de la résine du pinus Sabiniana et du pinus Jeffrey, de Californie .

A côté de ces composés , on a encore l'Acétate de terpényle :

$CH_3.CO.O.C_{10}H_{17}$ liquide incolore à léger dégagement citronné ou dans la nuance acétate de Linalyle . Mais ce sont les éthers de bornyle et d'isobornyle qui reproduisent le mieux l'odeur éthérée , balsamique et respiratoire des aiguilles de pin et de sapin . On trouve également de l'Acétate de bornyle et d'isobornyle : $CH_3-CO-OC_{10}H_{17}$ et du formiate de bornyle et d'isobornyle : $H-CO-OC_{10}H_{17}$. Ces deux derniers dérivés ont une odeur plus verdurée et plus piquante que les acétates (33) .

IV.2.4.1 - Les huiles essentielles d'aiguilles de pin d'Alep

L'essence d'aiguilles de pin d'Alep ne renferme pas d'aldéhydes ; l'acide libre de l'essence retirée des bourgeons séchés est constitué principalement

par de l'acide caprylique (environ 1.4%) . Il semble que seuls les acides gras inférieurs prennent part à la formation des esthers , probablement les acides acétique, propionique , caprylique et laurique . La majeure partie de l'essence est constituée par du L- α -pinène , dont les constantes sont :

- point d'ébullition de 155° à 157°C ,
- densité à 15°C = 0.8618 ,
- $[\alpha]_{D15^\circ}$ = - 29°.30' .

Le phellandrène et le sylvestrène n'ont pu être décelés dans la fraction distillant entre 170° et 190°C ; mais la présence de Limonène ou du dipentène y est probable . En utilisant le procédé à l'anhydride phtalique , M.BELLONI a pu caractériser en outre , comme élément alcoolique , le L.bornéol, fusible à 205°C . Au cours d'une étude faite sur l'huile volatile des aiguilles de pin d'Alep d'Algérie , M.E. GRIMAL a réussi à y déceler l'alcool phényléthylique , qui n'avait encore été rencontré auparavant que dans les essences de néroli et de rose . M.E. GRIMAL avait saponifié la portion de l'essence qui passe entre 120 et 135°C (sous 10mm Hg), puis fractionné les éléments alcooliques extraits par l'ester . Les parties distillant alors de 95° à 98°C (sous 8mm Hg) ont donné , après traitement à l'anhydride phtalique et saponification de l'ester formé , un liquide à odeur très aromatique, distillant de 218 à 220°C sous pression normale et accusant les constantes ci-après

$$d_{15^\circ} = 1.0187 \quad ; \quad \alpha_D = +0^\circ \quad ; \quad n_{18^\circ} = 1.52673 \quad .$$

Ce composé a été caractérisé comme étant l'alcool phényléthylique par l'analyse élémentaire , par les produits de son oxydation , ainsi que par sa phényluréthane . (30) .

IV.2.4.2 - Les huiles essentielles de pin mugo

La présence des composés suivants a été rapportée dans l'huile de pinus mugo :

L- α -pinène , β -pinène (caractérisé par l'oxydation en acide nopinique) ,L-limonène et dipentène , L-phellandrène , Δ^3 -carène (sylvestrène), caproaldéhyde , anisaldéhyde , caminaldéhyde , cryptone (4-isopropyle-2 - cyclohexane-1-1), alcools terpéniques $C_{10}H_{18}O$, Acétate de bornyle , propionate de bornyle et caproate de bornyle, cadinène pumiliol, terpènes tertiaires , alcools sesquiterpéniques , aldéhydes sesquiterpéniques et cétones sesquiterpéniques (35) .

IV.2.4.3 - Les huiles essentielles de quelques espèce de pin

Comme les terpènes dans le Pinus sont synthétisés dans les cellules glandulaires des aiguilles, des analyses qualitative et quantitative précises des huiles d'aiguilles étaient exigées. La composition de quelques huiles d'aiguilles de pin a été étudiée par plusieurs auteurs (38). CHAUDHARY et coll. ont rapporté la composition de l'huile des aiguilles de pinus excelsa et pinus Longifolia, tandis que KARNIK et coll. ont étudié les caractéristiques de l'huile des aiguilles de pinus roxburghii. L'huile Bulgare des aiguilles de pinus nigricans contenait un mélange d'hydrocarbures monoterpéniques et de monoterpènes oxygénés. Récemment JOYE et coll. ont étudié la composition des aiguilles de Pinus eliottii, P. Palustris, P. Teada, P. Scrolina et P. Sylvestris. Dans les deux derniers rapports la chromatographie gaz-liquide a été utilisée pour identifier les mono et sesquiterpènes présents dans les différentes huiles d'aiguilles de pin. Le tableau 6 (38) donne la composition en monoterpènes des huiles d'aiguilles de Pinus eliottii, P. caribea, P. merkusii et P. massoniana déterminée par C.G.L.

Tableau 6 : Composition de l'huile essentielle des aiguilles diverses de pin.

Espèce	Pouvoir rotatoire 25 [α] _D	Composés							
		Monoterpènes Bicycliques			Monoterpènes Acycliques et Monocycliques				
		α-Pinène	β-Pinène	Car-3-ène	Myrcène	β-Phellandène	Limonène	α-Terpentine	non identifié
A. Pinus caribea	-5.4	63.2	20.7	10.7	--	1.0	--	2.3	2.1
B. Pinus eliottii	+7.2	18.1	59.2	--	1.4	4.9	--	1.8	14.6
C. Pinus merkusii	+11.7	52.9	13.3	6.2	6.7	7.8	3.1	--	10.0
D. Pinus massoniana	+9.9	60.4	2.1	20.0	6.8	4.5	--	--	6.2

Généralement , tous les échantillons d'huiles des aiguilles contenaient principalement des hydrocarbures monoterpéniques (85 - 98%) . Les principaux monoterpènes étaient bicycliques : α -pinène , β -pinène et car-3-ène , tandis que les monoterpènes monocycliques ou acycliques tels que β -phellandrène, myrcène et limonène se trouvaient en quantités plus faibles et variables . Ces tendances dans la composition des huiles sont typiques des espèces de Pinus . Cependant de toutes ces espèces examinées dans cette étude seule l'huile d'aiguilles de pinus *elliottii* fut étudiée antérieurement . L'analyse de JOYE et coll. est caractérisée par un contenu faible en pinène (α et β -pinène 23%) et une quantité substantielle de monoterpènes oxygénés (α -terpinéol , bornéol, terpinène-4-ol, et α -fenchol: 26%). Ces résultats diffèrent quantitativement des analyses de SCHOR GER qui a trouvé que l'huile des aiguilles de pinus *elliottii* contenait de l' α -pinène (4%), du camphène (10%), de β -pinène (35%) et du cadinène (18%) . Dans cette dernière étude précédemment citée , les extractions des aiguilles de pin étaient effectuées sous des conditions données . Le PH du matériel de la plante était maintenu en-dessus de 5 pour minimiser l'acidité généralement élevée , le réarrangement possible du squelette et l'oxydation des hydrocarbures contenus . Les aiguilles fraîchement rassemblées étaient pulvérisées dans l'azote liquide et le matériel poudreux de la plante était distillé pendant 2-3 heures dans un appareillage en verre en présence de bicarbonate de sodium pour garder le milieu basique (PH >7) .Le distillat était extrait deux fois avec des produits pétroliers (point d'ébullition 40°C) après saturation avec le chlorure de sodium . L'extrait était concentré à la température ambiante pour donner des rendements typiques d'huile 0.1 -0.2% (basé sur la masse humide des aiguilles) (38) .

La distillation à la vapeur peut produire des variations dans la composition des terpènes , surtout si les acides organiques sont présents (BAINES et coll.) . De plus , l'échauffement peut décomposer les glycosides des terpènes par exemple . Dans le but de déterminer si des variations ont lieu dans la composition en terpènes lorsque des échantillons d'aiguilles sont extraits par distillation à la vapeur , une quantité d'espèce de pin a été divisée en deux parties égales . Une partie a été distillée par entraînement à la vapeur et l'autre a été extraite avec le n-pentane. Les résultats des analyses par chromatographie gaz-liquide opérant sous les mêmes conditions opératoires sont présentées dans le tableau 7 . Il apparaît à partir du tableau que la distillation à la vapeur et l'extraction par le n-pentane donnent des résultats similaires du point de vue qualitatif . Les différences quantitatives sont très petites sauf dans le cas de l' α -pinène et Δ -3-carène : on peut affirmer cependant que la distillation à la vapeur ne représente pas une source d'erreurs appréciable dans cette étude . La composition desterpènes dans les tissus de différentes espèces de pin durant la végétation se présente comme suit :

Tableau 7 : Composition en pourcentage des monoterpènes, de la distillation à la vapeur et extraction avec n-pentane.

Composés	80° I _{C-20M}	70° I _{OV-101}	Distillation la vapeur (%)	Extraction avec n-pentane (%)
Tricyclène	1013	951	0.57	0.49
α -pinène	1033	960	58.47	56.44
Camphène	1077	977	1.98	1.98
β -pinène	1116	998	2.29	1.90
Myrcène	1166	1003	5.93	6.92
β -carène	1155	1029	24.86	27.17
α -terpinène	1181	1033	0.21	0.20
Limonène	1203	1042	0.67	0.79
β -phellandrène	1209	1047	0.56	0.28
cis- β -ocimène	1243	1044	1.72	1.59
γ -terpinène	1248	1068	0.20	0.20
Terpinolène	1280	1097	2.46	2.49

Tricyclène , α -pinène , camphène , β -pinène , Δ^3 -carène , limonène , β -phellandrène , terpinolène , sabinène , α -phellandrène , α -terpinène , γ -terpinène , acétate de bornyle , myrcène , 1.8-cinéol , cis- β -ocimène , cymène , β -caryphyllène , sesquiterpène ($C_{15}H_{24}$) , γ -murolène , α -murolène , ξ -murolène , β -cadinène , β -élémane et méthyl-chavicol (39) .

IV.3 - Structure des composés de l'huile essentielle des aiguilles de pin et principalement celles des pinènes

IV.3.1 - Le pinane : $C_{10}H_{18}$

C'est le nom du groupe auquel se rattachent les terpènes bicycliques $C_{10}H_{18}$ de $M = 138.25$. Le pinane est un liquide incolore à odeur d'essence de térébenthine :

$T_f = -50^\circ C$; $T_{éb} = 166^\circ C$; $d = 0.861$; $[\alpha] = \pm 23^\circ 48'$ (raie jaune du mercure).

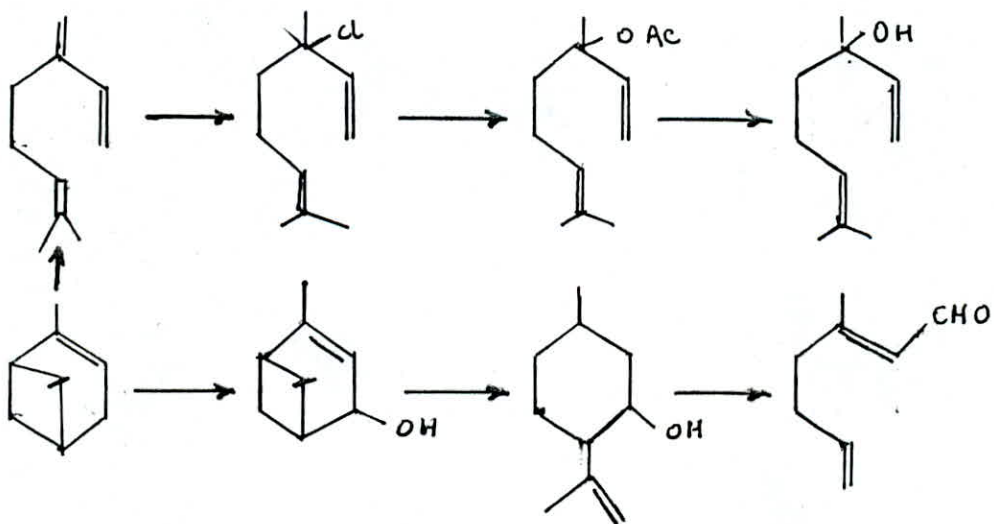
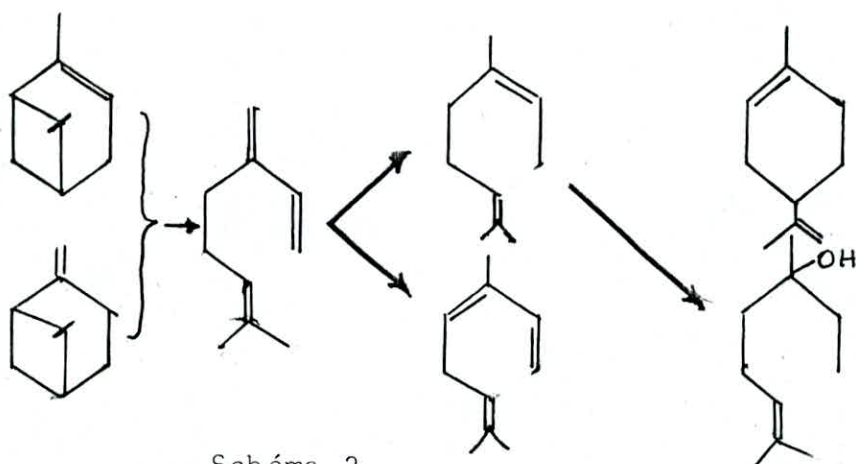
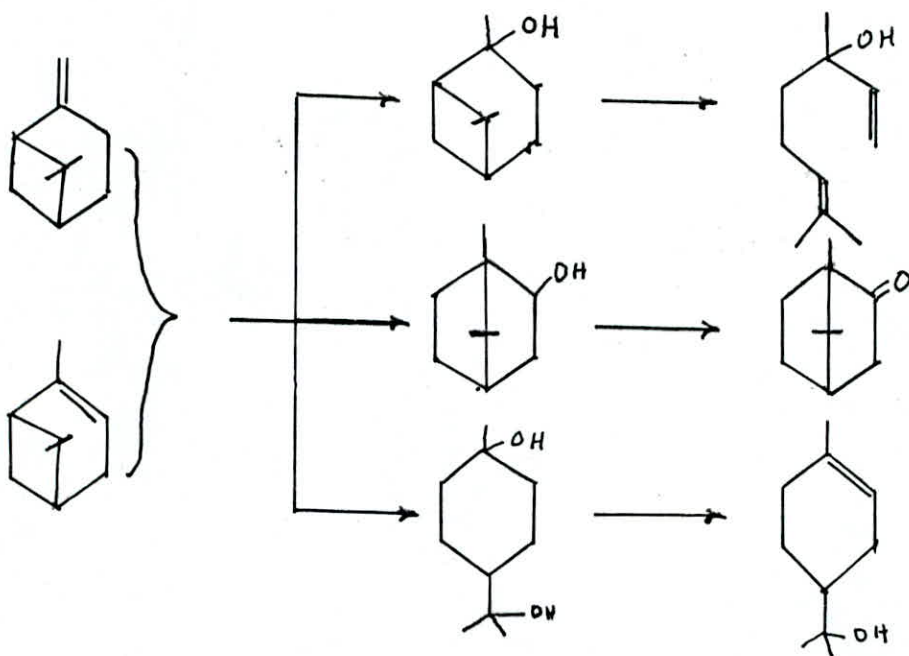
Il est très stable ; les acides minéraux concentrés $KMnO_4$, à froid ne l'attaquent pas ; à chaud l'acide nitrique de densité 1.5 (94%) donne un dérivé mononitré liquide ; Cl_2 et Br_2 l'attaque lentement à chaud . Il se présente sous deux formes isomères . On l'obtient par hydrogenation du pinène en présence de platine ou palladium ; l'hydrogénation trop poussée conduit au Menthane . Parmi les principaux terpènes bicycliques , le pinène en tête par son importance industrielle et le nopinène ou β -pinène .

IV.3.2 - Le pinène: $C_{10}H_{16}$ $M = 136.23$

C'est un liquide incolore à odeur d'essence de térébenthine , très mobile quand il est fraîchement distillé ou conservé à l'abri de l'air , qui , la lumière aidant , l'oxyde et le rend huileux ;

$d = 0.858$ ($20^\circ C$) ; $T_{éb} = 156^\circ C$; $n = 1.4655$; $[\alpha] = -46^\circ 40'$ (moyenne); point d'inflammation :- $39^\circ C$. La solubilité dans l'alcool varie avec le degré alcoolique et la température ; miscible en toutes proportions avec d'autres solvants : ester , chloroforme , benzène

Les constantes précédentes sont relatives à l'essence française des Landes (40) , pour caractériser le β -pinène dans l'essence de térébenthine on le transforme en acide nopinique par oxydation . Etant donné que l' α -pinène fait partie des terpènes les plus instables il n'est pas étonnant que certains produits de transformation du pinène passent déjà dans l'essence de térébenthine au moment de la préparation de celle-ci (30) .



L' α -pinène est autoxydable, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, il forme des peroxydes qui se décomposent ensuite en oxydes plus simples en libérant une partie de leur oxygène. En présence d'humidité, l'oxydation de l' α -pinène donne l'hydrate de pinol qui, dans les essences de térébenthine, se sépare sous forme de cristaux. Chauffé avec des acides, l'hydrate de pinol se transforme en pinol, oxyde interne du type cinéol (41). Nous avons vu qu'un nombre de monoterpènes peuvent être isolés directement à partir des huiles essentielles de la plante. En plus, plusieurs autres monoterpènes peuvent être préparés à partir des monoterpènes isolés. Par exemple, les schémas 1, 2 et 3 montrent la dérivation d'un nombre de matériels à partir de pinène obtenu de la térébenthine³.

Ainsi, le schéma 1 montre que les pinènes peuvent soit être hydratés et ensuite thermiquement fondus en linalool, soit être, isomérisés, hydratés en bornéol et ensuite oxydés en camphre, soit encore être hydratés avec arrangements des hydrates de terpènes qui seront ensuite déshydratés en terpinéol.

Dans le schéma 2, on peut voir la conversion des pinènes en myrcène et enfin l'hydratation du dihydromyrcène en dihydro linalool.

Dans le schéma 3 : De nouveau commençant par le cracking du pinène en myrcène, ce dernier peut-être hydrochloré et le chlore remplacé par l'ion acétate pour donner l'acétate de linalyle, lequel peut alors être hydrolysé en linalool.

Alternativement, le pinène peut être oxydé par son carbone allylique en alcool correspondant et en citral à anneau ouvert (42). Le pinène s'isomérise en autoclave à 275°C en dipentène (limonène); à 300°C, il se polymérise et porté au rouge, donne de l'isoprène et de nombreux hydrocarbures cycliques, et des hydrocarbures gazeux. Une faible proportion de H₂SO₄ concentré le fait passer à l'état de terpinènes de colophène ou de dipinène (C₂₀H₂₂). Réduit, il donne le pinane, puis le menthane; par oxydation il fournit le pinyl-glycol, l'acide pinique, l'acide norpinique, d'intérêt pratique assez faible. C'est l'action du gaz chlorhydrique qui fournit le chlorure de bornyle, que l'on est en droit de considérer comme le plus important. En effet, il est le premier chaînon des réactions conduisant au camphre synthétique. Enfin les acides dilués produisent la terpine. On l'obtient très pur (pinène droit) par distillation fractionnée de l'essence de pin d'Alep (ou de pinus excelsa); le pinène gauche par distillation de l'essence de pin maritime (essence des Landes), pour le séparer du Nopinène (40).

IV.4 - Usages des huiles essentielles de pin , rendement et qualité

IV.4.1 - Rendement et qualité

Rendement et qualité de l'huile dépendent de plusieurs facteurs .

Selon les observations faites par KOFLER (35) dans la région du tyrol , les rendements en huile oscillent en moyenne entre 0.3 et 0.4% et ceux commerciaux entre 0.12 et 0.45% . Les expériences ont montré que le rendement le plus élevé s'observe en Janvier (0.61%) et le plus faible en Août (0.32%) . Il a aussi trouvé que les jeunes branches contiennent plus d'huile que les aiguilles attachées ; le contenu de l'huile dans les branches diminuant avec l'âge . Distillant de jeunes branches KOFLER a obtenu 0.74% d'huile et seulement 0.05% d'huile avec des branches de 20 cm. Les écorces de branches , sans regarder à l'âge , contiennent dix fois plus d'huile que le bois . Pour lui , les branches plus vieilles que 20 ans ne doivent pas être utilisées en distillation . Néanmoins en pratique , les branches et aiguilles de 15 à 20 ans sont utilisées . LOESCHE (35) a observé que l'odeur de l'huile dépend de la saison durant laquelle les branches sont coupées , l'altitude , les conditions du sol et l'exposition au soleil .

Les huiles produites au printemps ou à partir des plantes exposées au soleil ont une odeur agréable , les huiles distillées en automne ou à partir de plantes poussant à l'ombre donnent une odeur âpre et fixe (35) .

IV.4.2 - Usages

Les huiles essentielles des plantes conifères sont largement utilisées dans l'industrie , produisant parfums , crèmes , shampoings et les savons de toilette .Elles sont aussi utilisées dans les pratiques médicale et vétérinaire (43). Durant plusieurs années , l'huile a été utilisée dans les préparations pharmaceutiques contre les maladies de la peau et l'épiderme (cuir chevelu) ; le rhumatisme et les maladies des organes respiratoires . QUILICO a rapporté le succès obtenu dans le traitement de l'inflammation de la vésicule , de la pleurésie et la tuberculose par l'utilisation d'huile de pin nain (*pinus mugo*) (35) .

CHAPITRE V

LES DIFFERENTS MODES D'EXTRACTION

V . LES DIFFERENTS MODES D'EXTRACTION

L'extraction des essences végétales , pratique d'origine agricole , est entrée aujourd'hui dans le domaine de la grande industrie , grâce aux perfectionnements des appareils et aux méthodes de travail qui s'appuient sur les théories de la chimie moderne (29) . L'extraction des huiles essentielles se fait par, différentes méthodes et ce qui introduit cette diversité c'est d'abord la variété des matières et c'est ensuite la sensibilité considérable de certains parfums qui oblige à n'employer que des moyens peu violents sans intervention d'agents chimiques trop énergiques (21) .

V.1 . La distillation

V.1.1- Théorie de la distillation

La distillation peut-être définie comme "un procédé de séparation des composés d'un mélange de deux ou plusieurs liquides basé sur la différence virtuelle de leurs pressions de vapeurs". Dans la cas de la distillation des huiles essentielles , celle-ci est habituellement menée de deux manières : "récupération" et "fractionnement" .

La première opération, a trait à la séparation de l'huile dans sa globabilité à partir de la matière végétale dans laquelle elle se trouve , tandis que la deuxième est appliquée à la séparation d'un composé à partir du mélange constituant l'huile . Bien que les huiles essentielles soient des mélanges fort complexes de plusieurs constituants, ils n'est souvent pas nécessaire de les traiter* comme des systemes multicomposés . En effet, la distillation des huiles essentielles s'effectuant habituellement à petite echelle garantit l'application des méthodes continues, et de ce fait , la théorie des mélanges binaires semble convenir pour expliquer le phénomène . En général , deux type de distillation sont à envisager selon le critère de miscibilité :

*:par entrainement à la vapeur d'eau;

1. Distillation de mélanges de liquides non miscibles ,
formant ainsi deux phases . Cette distillation s'applique
à une rectification ou fractionnement des huiles essenti-
elles , et mieux encore pour extraire les huiles volatiles
de plantes aromatiques , par entrainement à la vapeur .
2. Distillation de mélanges de liquides miscible en toutes
proportions et formant alors une seule phase liquide .

La différence de comportement entre les deux types de distillation peut s'expliquer en considérant le phénomène lors de l'ébullition. Dans le cas des mélanges de liquides complètement miscibles formant une seule phase liquide et homogène , les constituants obeissent à la loi de RAOULT :

$$P_i = P^{\circ}_i X_i \quad (V.1.1.1)$$

où P_i = Pression partielle de constituant i
 P_i° = Pression du constituant i
 X_i = fraction molaire du constituant i en phase liquide

En d'autres termes , d'après la loi de DALTON , la pression de vapeur de la solution est la somme des pressions partielles de tous les constituants :

$$P = \sum_i P_i \quad (V.1.1.2)$$

Dans le cas d'un mélange hétérogène tel que les huiles essentielles en l'assimilant d'un mélange binaire de liquides non miscibles , l'application de la règle des phases conduit à un système univariant . En effet , plusieurs substances de points d'ébullition voisins apparaitront dans le distillat avec des proportions différentes , alors que d'autres substances présentant des différences marquées de points d'ébullition peuvent s'observer dans le distillat avec des proportions quasi identiques . Ces anomalies sont principalement dues à la diversité des structures chimiques de la réactivité des constituants de l'huile essentielle.

La règle d'hydrodistillation des substances volatiles insolubles telles que les huiles essentielles peut-être exprimée par la relation suivantes :

$$\frac{W_{H_2O}}{W_{huile}} = \frac{P^{\circ}_{H_2O}}{P^{\circ}_{huile}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{huile}} \quad (V.1.1.3)$$

Ou :

W_{H_2O} = Masse d'eau

W_{huile} = Masse d'huile

$P^{\circ}_{H_2O}$ = Pression de vapeur de l'eau pure

P°_{huile} = Pression de vapeur de l'huile pure

M_{H_2O} = Masse moléculaire de l'eau

M_{huile} = Masse moléculaire de l'huile

En effet , la masse (W) de chaque constituant dans le distillat dépend de sa masse moléculaire (M) et de sa tension de vapeur (P°) . En considérant que les deux liquides (eau et huile) sont immiscibles, selon la loi des gaz parfaits , le nombre de moles (n) de chaque constituant en phase gazeuse est proportionnel à sa tension de vapeur . Aussi , nous pouvons écrire :

$$\frac{W_{H_2O}}{W_{huile}} = \frac{M_{H_2O} \times n_{H_2O}}{M_{huile} \times n_{huile}} = \frac{M_{H_2O} \times P^{\circ}_{H_2O}}{M_{huile} \times P^{\circ}_{huile}} \quad (V.1.1.4)$$

En rappelant par ailleurs que ($P^{\circ}_{H_2O} + P^{\circ}_{huile}$) est égale à la pression extérieure , il sera possible , lors de la distillation, de modifier partiellement ce rapport eau/huile dans le condensat en changeant la pression de travail, la température de l'appareil s'ajuste automatiquement à celle d'ébullition du mélange (44). Pour vaporiser complètement l'eau , il faut lui communiquer :

de la valeur sensible , qui elevera sa température jusqu'à température d'ébullition .

- de la chaleur latente qui transforme l'eau en vapeur sans modification de température (qlat) .

- La quantité de chaleur nécessaire pour la vaporisation de l'eau est donc : $q_{tot} = q_{sens} + q_{lat} = \lambda$ (V.1.1.5)

REGNAULT : a donné une formule qui permet de calculer la quantité de chaleur contenue dans un kilogramme de vapeur λ en kcal/kg

$$\lambda = 606 + 0,305 \theta \quad (6.1.1.6)$$

où : θ est la température d'ébullition en °C à une pression donnée . La formule de REGNAULT n'est pas valable dans toute l'étendue des pressions , elle n'est vérifiée que pour les valeurs de pression ou dessous de 200 N/cm² .

La quantité de chaleur peut être calculée aussi à partir du diagramme de MOLLIER . Celui-ci permet l'évaluation des transformations thermodynamiques des vapeurs (Fig: 2) (45)

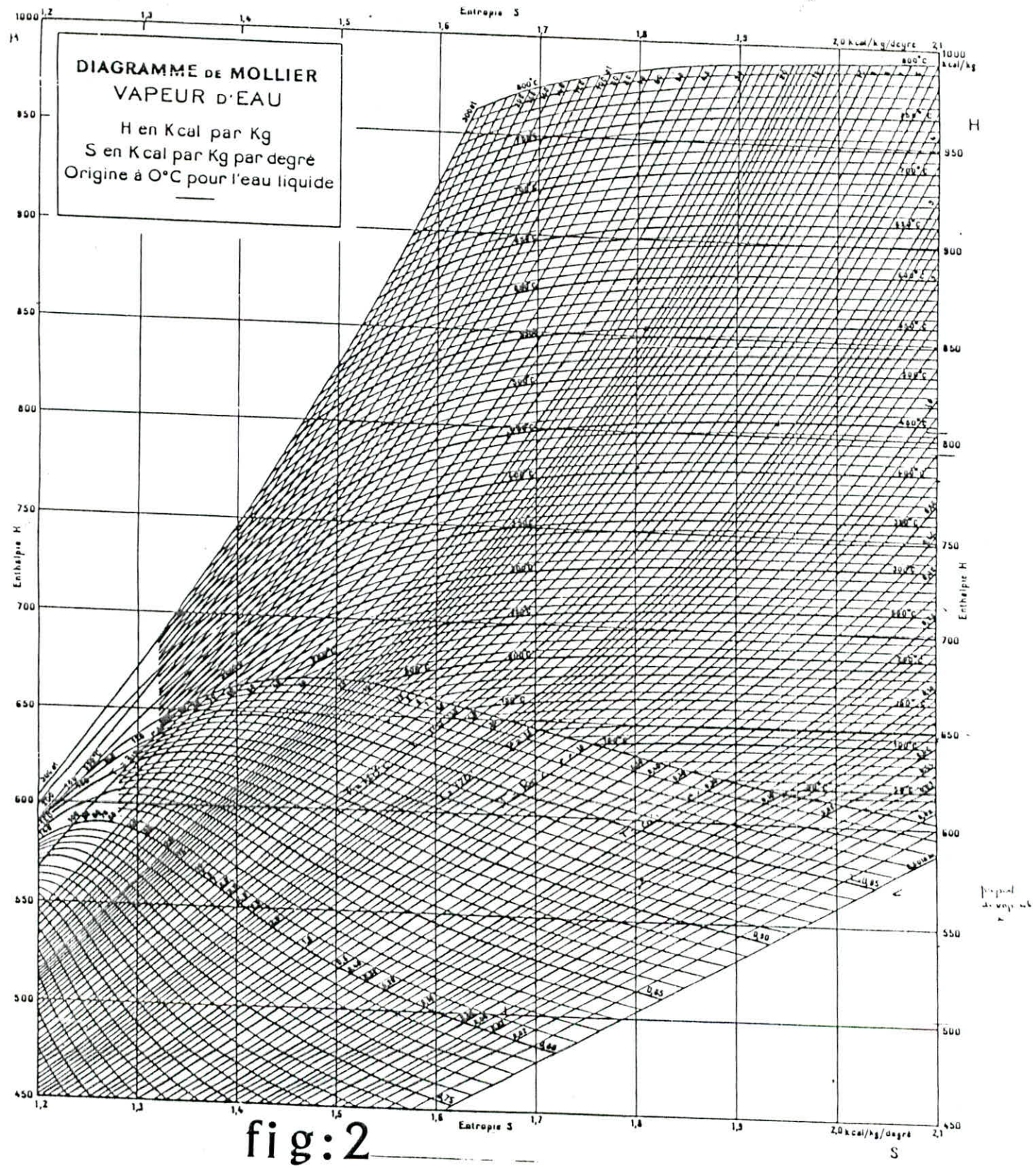


fig:2

V.1.2- Modes de distillation

Il est communément admis que la vapeur pénètre les tissus de la plante et vaporise toutes les substances volatiles . Dans l'industrie des huiles essentielles une terminologie distingue trois types de distillation :

- Distillation à l'eau
- Distillation mixte
- entrainement à la vapeur

V.1.2.1 - Distillation à l'eau

La matière à distiller est en contact direct avec l'eau bouillante . Elle peut soit flotter , soit être complètement immergée ; cela dépendra de sa densité et:ou de la qualité de matière de la charge . L'avantage principal de cette méthode réside dans le contact direct entre la matière et l'eau bouillante .

V.1.2.2 - Distillation mixte

Dans ce cas de distillation , la matière végétale n'est pas en contact direct avec l'eau de l'appareil distillatoire, mais plutôt avec de la vapeur . Cette dernière produite par une génératrice de vapeur traverse afin de la chauffer et arrive au niveau de la charge . Ceci peut présenter un avantage , notamment pour les huiles possédant une certaine fragilité thermique de ses constituants , puisque la vapeur arrivant au contact de la matière est totalement saturée donc humide et de surcroit n'est jamais surchauffée (44) ;

V.1.2.3 - Distillation à la vapeur d'eau ou entrainement à la vapeur

V.1.2.3.1 - Distillation à pression normale

Technique simple et très ancienne puisqu'il ya 3000 ans, les Egyptiens l'utilisaient déjà pour en extraire la "quintessence" des plantes . La distillation par entrainement à la vapeur d'eau ne peut être envisagée que lorsqu'en majorité , les principes aromatiques sont volatiles ou présentent avec la vapeur d'eau des phénomènes de "pseudo solubilité" permettant un entrainement à l'ébullition c'est à dire à une température voisine de 100°C.

V.1.2.3.2 - Distillation sous pression

Pour améliorer l'entraînement de certains constituants dits "lourds" et qui sont très importants pour l'arôme (c'est le cas des phtalides de celui, des gingerols du gingembre), on peut envisager de distiller sous légère pression (quelques kg/cm^2). L'amélioration du rendement est réalisée au détriment de la qualité des produits, les constituants de l'huile essentielle supportant difficilement l'ébullition à 115 ou 120° C, la durée de l'opération restant d'autre encore trop longue.

V.1.2.3.3 - Modes de récupération

Le mode de récupération d'huile essentielle à partir des cellules de la plante durant l'entraînement à la vapeur, peut s'effectuer de deux manières soit par osmose, soit par diffusion libre, selon le degré de division de la charge végétale. L'osmose, procédé de diffusion spontanée selon lequel un solvant passe de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée à travers une membrane semi-perméable, prend un sens spécifique qui a été décrit par VON RECHENBERG et GUENTHER (35) comme suit :

"A la température d'ébullition de l'eau, une partie de l'huile volatile, par osmose à travers la membrane cellulaire. La solution résultante huile-eau, exerçant une pression-osmotique, s'infiltrera, à son tour, à travers les pores élargis de la paroi cellulaire gonflée et atteindra finalement la surface externe d'où l'huile sera vaporisée et entraînée par la vapeur d'eau ascendante". Ce processus se poursuivra jusqu'à ce que toutes les substances aient été extraites des glandes et entraînées par la vapeur. Dans le cas de l'osmose, la vitesse de récupération est très lente, de sorte que le procédé de distillation est loin d'être économique. Lorsque la charge végétale est préparée convenablement en brissant les parois cellulaires, les constituants de l'huile essentielle sont récupérés par diffusion libre dans l'ordre de leur volatilité. Le processus de diffusion s'effectue de manière plus rapide que l'osmose. En effet, comme l'ont montré GOKHALE et MASADA (47), dans une étude à l'échelle industrielle sur des grains d'aneth odorant, le mode de récupération par diffusion libre, dans le cas de l'entraînement à la vapeur conduit à un

rendement d'extraction en huile bien plus important que par osmose. (3,36 % contre 1,36 %) et le temps de distillation est réduit de 24 heures à 9 heures (44) .

En vue d'arriver à une image claire des rôles joués par la diffusion libre et d'osmose pendant la distillation à la vapeur on a commencé à chercher une huile essentielle pouvant posséder les caractères suivants :

a/ L'huile doit avoir des terpenes et des composés oxygénés en quantité suffisante pour que leur présence ou leur absence puisse être détectée facilement .

b/ Les terpènes et les composés oxygénés doivent avoir des tensions de vapeur largement différentes à la température opératoire dans le récipient .

c/ Les constituants dans l'huile doivent avoir des degrés de solubilité raisonnablement différentes dans l'eau chaude à la température opératoire (47) .

V.1.3 - Les inconvénients de la distillation

Un certain nombre d'inconvénients sont liés à cette technique :

- la perte d'éléments volatiles est importante au niveau des décauteurs fonctionnant à l'air libre (vases florentins).
- Les constituants hydrosolubles présents en quantité très importante dans certaines huiles (rose, héliopse, oignon, poireau) perturbent la distillation en solubilisant les essences et ne sont récupérables que par extraction des condensats grâce à un solvant organique (ce qui entraîne la présence de solvants résiduels dans les huiles essentielles obtenues) .

Pour palier ces deux inconvénients , on adopte dans les procédés modernes de distillations de systèmes à condensation partielle avec récupération des condensats en circuit clos d'une part, et des systèmes de récupération en tête de colonne des hydrosolubles permettant leur traitement à posteriori sur colonne de récupération d'arôme d'autre part .

La haute température de fonctionnement comprise entre 100 et 120° C entraîne , en plus des phénomènes d'hydrolyse , la destruction d'un grand nombre de produits thermolabiles, la modification de beaucoup d'autres et la production de nombreux artéfacts qui finissent par être considérés comme des constituants standards des huiles essentielles (46) .

V.2 - Enfleurage

C'est une méthode fortement développée dans la région de grasse avant l'introduction de l'extraction au moyen de solvants volatils . Le procédé d'enfleurage utilise la propriété qu'ont les graisses d'absorber très facilement les émanations parfumées des fleurs sans interrompre complètement leur vie .

En effet , certaines fleurs continuent leurs activités au delà de leur cueillette . Ce phénomène fut étudié par PASSY et plus tard par HESS . Le succès de cette extraction à froid par enfleurage dépend essentiellement de la qualité de la graisse employée . Celle-ci ne doit présenter aucune odeur , mais en revanche elle doit posséder une certaine consistance (surface semi-dure) afin de faciliter l'élimination des fleurs épuisées (44) .

V.3- Macération

A l'inverse de l'enfleurage ou l'extraction s'effectuait à température ambiante , la macération utilise les mêmes graisses mais à chaud , ce qui a pour effet d'augmenter leur pouvoir absorbant . Cette opération présente donc l'avantage d'être rapide , de sorte qu'elle s'applique préférentiellement aux fleurs qui cessent leurs activités physiologiques de développement au moment de la cueillette . L'extraction s'effectue par immersion de fleurs fraîchement cueillis et constamment renouvelés dans un bac de graisse chaude jusqu'à saturation de cette dernière . Un épuisement à l'alcool absolu est généralement effectué sur cette graisse saturée . Ce procédé fut longtemps utilisé pour l'obtention des parfums de rose , de violette , avant l'avènement du procédé d'extraction au moyen de solvants volatils (44).

V.4 - Extraction pour solvants volatils

Lorsqu'une partie importante de l'arôme ou du parfum n'est pas volatile ou peu entraînable par la vapeur d'eau on fait appel aux techniques d'extraction par solvant . 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 utilisés :

- 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, violette , jasmin , narcisse) .
- Les cétones et solvants chlorés notamment dans le cas des épices .
- Les alcools , méthanol et éthanol pour l'extraction des cacao , des vanilles .
- L'eau dans le cas des thés et cafés avec utilisation des solvants chlorés quand il s'agit d'éliminer des alcaloïdes , caféine et théobromine .

Les produits obtenus sont en principe plus complets sur le plan aromatique que les huiles essentielles . Par contre, ils présentent certains inconvénients inhérents au procédé (46).

Les inconvénients de l'extraction par solvants volatils

- Toxicité potentielle du solvant mis en oeuvre : c'est le cas notamment du benzène dont les règles d'utilisation sont de plus en plus contraignantes tant du point de vue de l'utilisation sur le site d'extraction que de la teneur en solvant résiduel qui est inévitable au niveau des extraits.
- Action thermique sur les extraits : en principe , l'un des critères de choix en solvant réside dans sa température d'ébullition sachant que l'extrait sera soumis à cette température durant tout le cycle de concentration . Ce sera 80°C dans le cas du benzène , 65°/70° C pour l'hexane , 40° pour le chlorure de méthylène

Le benzène qui est de plus en plus à l'index du fait de sa toxicité présentait de gros avantages : grâce à son grand pouvoir "solvant" la qualité des extraits obtenus ne pourrait être remplacée dans des conditions identiques de "solvatation" ou de solubilisation que par des produits pétroliers à haut point d'ébullition dont l'inoquité reste à démontrer .

- La solubilité des concrètes obtenues par extraction directe au solvant doit être adaptée au milieu dans lequel l'extrait sera utilisé .

L'ensemble de ces inconvénients , conjugués à la pression légale et l'action des consommateurs , a suscité un grand effort de recherche et développement ayant pour but d'améliorer ces techniques ou de les supplanter (46) .

V.5 - Extraction par fluides supercritiques

L'adaptation des techniques d'extraction par fluides supercritiques et notamment par le CO₂ supercritique ,est l'une des voies prometteuses que CAL-PFIZER a voulu mettre en valeur (46). Les possibilités de cette technique sont très vastes et débordent très largement le domaine alimentaire pour s'appliquer au domaine de l'extraction des plantes aromatiques mais il apparait pour des raisons très diverses que le choix du fluide se porte souvent sur le CO₂ .

V.5.1 - Le CO₂ supercritique : ses avantages

Au travers de l'analyse des inconvénients présentés par les techniques traditionnelles , nous avons pratiquement pu déterminer les caractérisations du solvant idéal qui doit :

- être naturel ;
- être non toxique et chimiquement inerte ;
- permettre de travailler à basse température durant tout le cycle ;
- avoir une grande selectivité par rapport aux produits à extraire ;
- être d'élimination facile après extraction ;
- être disponible industriellement à un prix compétitif ;
- fournir un extrait le plus proche possible du produit naturel.

Il se trouve que le CO₂ présente tous ces avantages (46) .

V.5.2 - Domaine d'application

Cette technique est appliquée :

- a/ Dans tous le cas où les principes aromatiques se trouvent dilués dans un milieu liquide notamment dans l'eau . C'est le cas :
- des récupérations d'arômes ;
 - des extractions de colorants naturels dans les milieux dilués ;
 - récupération des arômes hydrosolubles dans la production des huiles essentielles par distillation (oignon, poireau , eau de rose)
- b/ A l'opposé , cette technique peut-être appliquée à la désaromatisation de produits liquides (ex:les huiles végétales) ou à l'extraction d'un constituant gênant.
- c/ L'extraction au CO₂ liquide / liquide peut-être envisagée dans les opérations de fractionnement des huiles essentielles notamment la déterpenation des essences d'agrumes avec la production d'extraits aldéhydiques très concentrés ou la production d'essence de berganote "débergap-tenisée (46) .

CHAPITRE VI

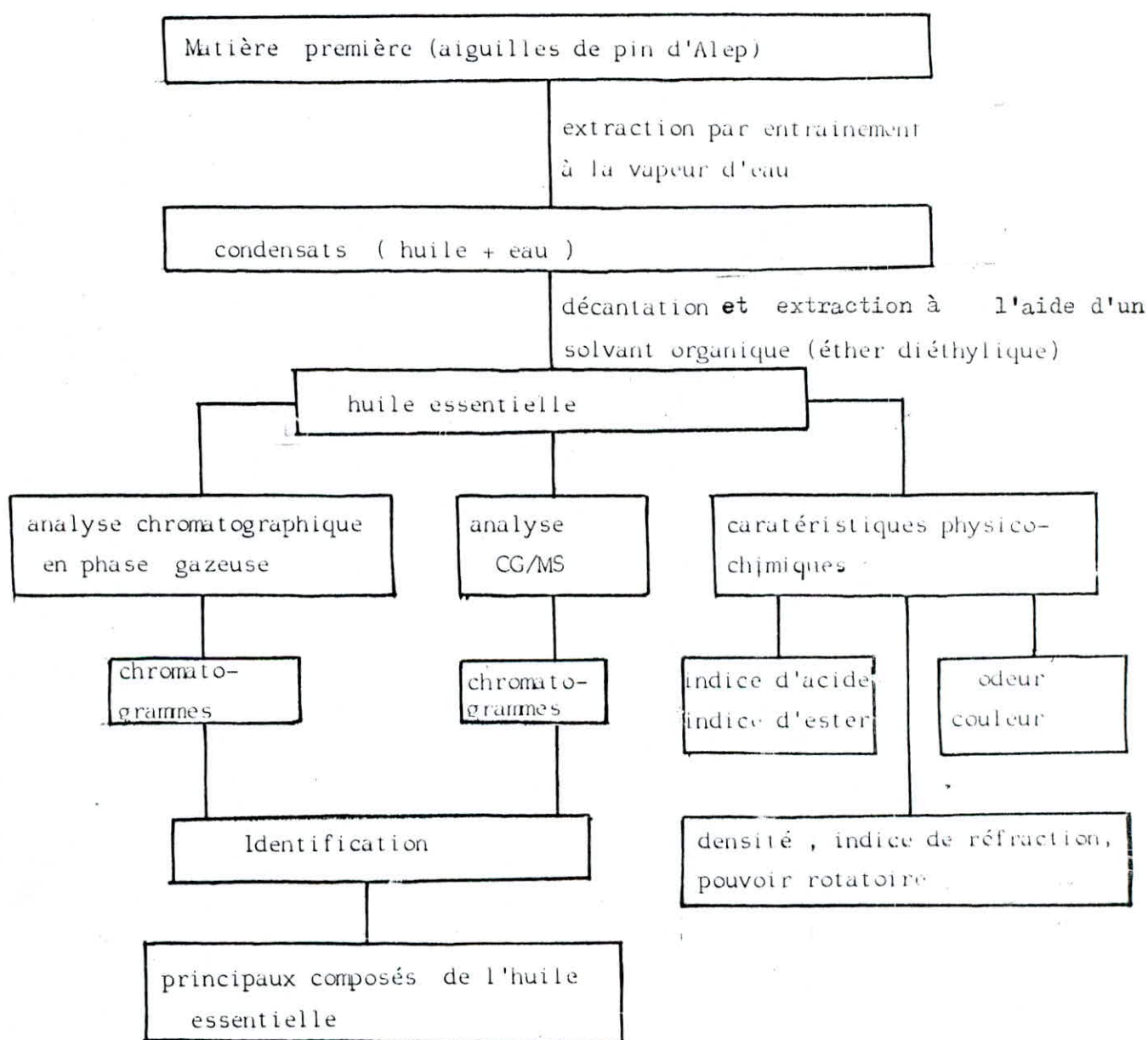
INFLUENCE DES PARAMETRES D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT
EN HUILE ESSENTIELLE .

VI. - INFLUENCE DES PARAMETRES D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE

VI.1 - Introduction

L'objectif de notre travail est de pouvoir déterminer les conditions opératoires optimales d'extraction d'huile essentielle d'aiguilles de pin d'Alep dans un appareil distillatoire conçu et réalisé au laboratoire du Département de Génie Chimique de l'E.N.P. . Dans un deuxième temps , nous nous préoccuperons de la caractérisation de cette huile ainsi extraite tant du point de vue physico-chimique que constitution chimique .

Les principales étapes de l'étude sont schématisées ci-dessous :



VI.2 - Description de l'appareil

L'équipement utilisé dans la distillation des matières végétales dépend de la grandeur de l'opération et de la méthode de distillation choisie . Cependant , il existe trois parties principales qui forment la base des trois méthodes de distillation des plantes aromatiques citée dans le chapitre V précédent . Ces parties principales sont :

- L'alambic ;
- Le condenseur;
- L'ampoule à décanter .

La quatrième partie est constituée par une chaudière pour la production de la vapeur d'eau .

VI.2.1 - L'alambic

L'alambic sert principalement à contenir la matière végétale et comme réacteur dans lequel l'eau et/ou la vapeur d'eau rencontre la matière végétale et extrait son huile essentielle . Dans sa forme la plus simple , l'alambic est un réservoir cylindrique , avec un diamètre égal ou légèrement inférieur à sa hauteur, et équipé à son sommet d'un couvercle ou chapeau tronc-cônique amovible permettant de conduire les vapeurs jusqu'au condenseur .

Isolation de l'alambic:

L'alambic doit être isolé pour conserver la chaleur et particulièrement quand il est exposé à l'air frais . Si l'isolation n'est pas réalisée une condensation excessive de vapeurs d'eau à l'intérieur de l'alambic peut se produire due à la perte de chaleur à travers la surface de la section cylindrique . Ceci provoque un mouillage excessif de la charge et de ce fait les particules de la plante se tassent , s'agglutinent et consomment une très grande quantité de vapeur d'eau . La durée de distillation se trouve prolongée , et le rendement en huile devient faible .

VI.2.2 - Le condenseur

Le condenseur sert à convertir toute la vapeur d'eau ainsi que les vapeurs chargées d'huile en liquide . Ceci exige l'enlèvement d'une quantité de chaleur équivalente à la chaleur de vaporisation de l'eau et du mélange contenant l'huile additionnée d'une petite quantité de chaleur pour le refroidissement du condensat à une température inférieure à sa température d'ébullition . La proportion de chaleur qui peut être enlevée des vapeurs naissantes du mélange (eau+matière végétale) est exprimée par la relation :

- 1/ Sortie d'eau
- 2/ Récupération du distillat
- 3/ Condenseur
- 4/ Entrée d'eau
- 5/ Chapiteau à col de cygne
- 6/ Sortie de vapeur
- 7/ Plateaux
- 8/ Distributeur de vapeur

- 9/ Alambic
- 10/ Vanne de récupération des eaux de condensation
- 11/ Chaudière
- 12/ Paroi intérieure de l'Alambic
- 13/ Purge
- 14/ Vannes de contrôle

- 15/ Conduite de vapeur
- 16/ Sonde thermométrique

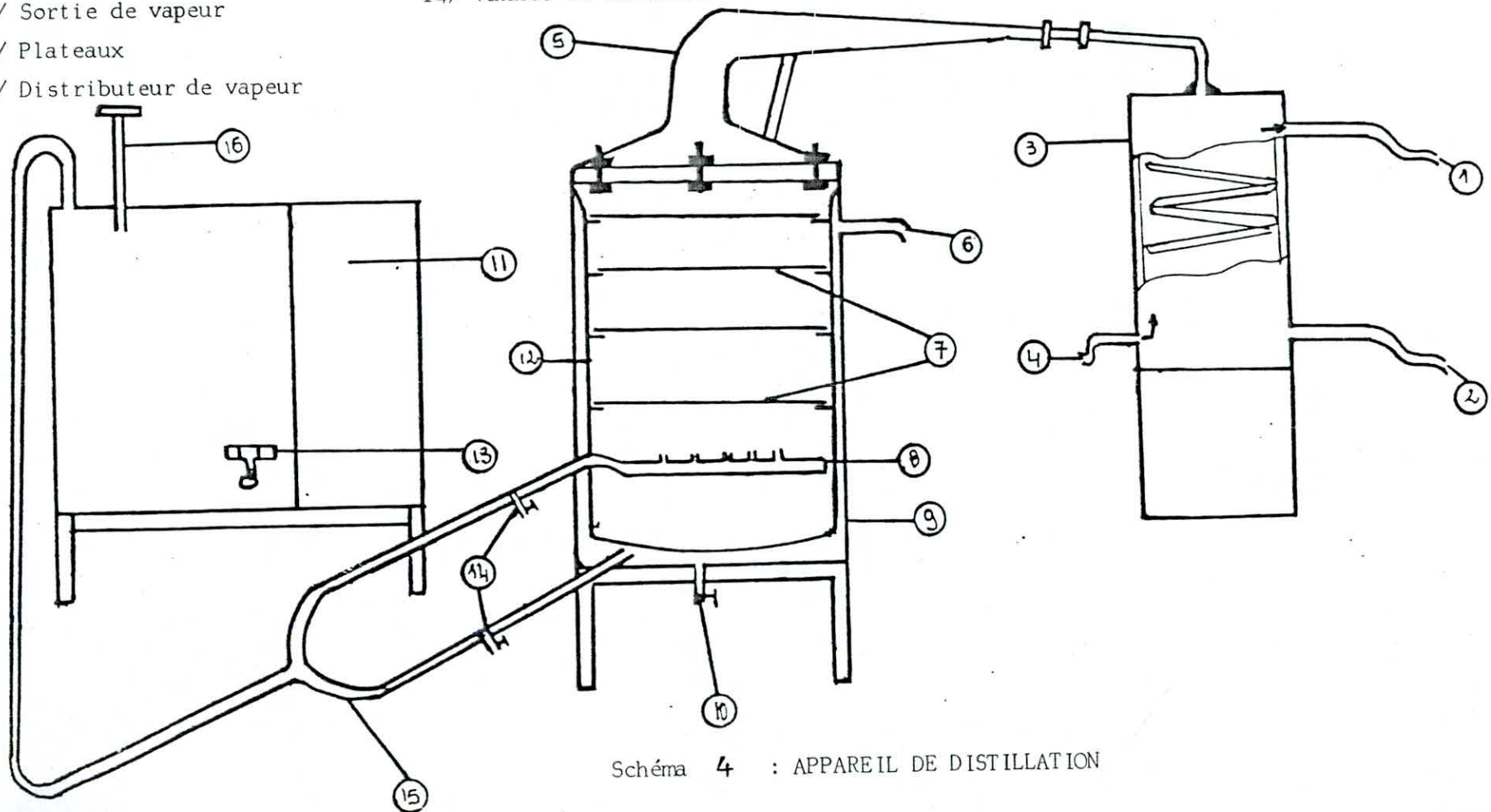


Schéma 4 : APPAREIL DE DISTILLATION

Avec :

q : chaleur enlevée par unité de temps;

U : constante qui dépend des conditions opératoires;

A : surface disponible à l'échange de chaleur ;

T : différence de température entre les vapeurs et le milieu rafraichissant.

La longueur du condenseur peut-être déterminée à partir de la quantité de vapeur à condenser .

VI.2.3 - La chaudière

La chaudière se présente sous la forme d'un bac parallélépipédique surmonté à sa partie supérieure d'une sortie de vapeur commandée par une vanne et d'une soupape de sécurité . Le contrôle du niveau d'eau de la chaudière est assuré par un tube en verre fixé le long de la paroi latérale externe du bac . Le chauffage est réalisé par une série de rampes à gaz placée audessous du bac . Les faces de la chaudière sont recouvertes de plaques d'amiante dans le but de minimiser les pertes de chaleur (schéma 4) .

VI.3 - Le mode opératoire adopté au cours de nos extractions est le suivant :

- 1 - peser la matière végétale et l'étaler uniformément sur chaque plateau par quantité égale ;
- 2 - rincer abondamment l'alambic et le condenseur dans le but d'éliminer les traces d'huiles essentielles précédentes ;
- 3 - remplir la chaudière d'eau jusqu'à un niveau fixé contrôlé par l'indicateur , allumer les rampes à gaz ;
- 4 - placer les plateaux ainsi chargés dans l'alambic et fermer hermétiquement l'appareil ;
- 5 - vérifier que le robinet de vidange au bas de la cucurbite est bien fermé afin d'éviter une éventuelle fuite de vapeur ;
- 6 - dès que la chaudière produit de la vapeur , celle-ci est mise en circulation dans la double paroi . Une fois bien chauffée , la vapeur est envoyée à l'intérieur de l'alambic ;
- 7 - ouvrir l'eau de refroidissement : le débit d'eau de réfrigération est réglé de façon à ce que la température du distillat ne dépasse pas 20 à 25°C . Chaque fraction de distillat , obtenue dans un intervalle de 30minutes est récupérée dans un récipient à part ;

- 8 - l'huile , phase surnageante est séparée de l'eau par décantation dans des ampoules à décanter à l'aide d'un solvant organique et relarguée par addition de NaCl au distillat ;
- 9 - pour chaque fraction , l'huile essentielle est récupérée dans un tube à essai taré et pesée ;
- 10 -le volume d'eau de condensation est aussi mesuré;
- 11 -après refroidissement du système , ouvrir l'alambic , vider les plateaux et vidanger l'eau condensée dans le cucurbite ;
- 12 -les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont récupérées et leur volume mesuré .

VI.4 - Détermination des conditions opératoires optimales

L'étude de l'extraction d'huile essentielle des aiguilles de pin d'Alep, a été menée dans la cucurbité de 400 l décrite précédemment, par entraînement à la vapeur d'eau. Aussi avons-nous entrepris dans une première, de déterminer les conditions opératoires optimales d'extraction en prenant en considération certains paramètres accessibles expérimentalement. Il s'agit en l'occurrence du découpage des aiguilles, du temps d'extraction, de la charge végétale et sa répartition sur un nombre de plateaux du débit de vapeur et enfin du séchage et du stockage de la matière végétale. Les aiguilles de pin d'Alep objet de cette étude proviennent d'une plantation de l'Arboretum de Bainem. L'échantillonnage porté sur une ligne de champ planté depuis 20 ans. Les deux récoltes ont été effectuées à la main; le premier échantillon d'aiguilles a été cueilli le 27 Février 1990 ? le deuxième le 13 Mai 1990.

Les aiguilles présentent des longueurs d'environ 8 cm, qui soumises à découpage ne représentaient plus que 2cm du découpage des aiguilles.

VI.4.1 - Influence du découpage des aiguilles sur le rendement

Le but de cette étude est de comparer l'extraction effectuée sur des aiguilles coupées et non coupées de pin d'Alep. Le tableau 8 regroupe les résultats obtenus lors des essais effectués. Par ailleurs ces résultats ont été représentés sur le graphe

; Les conditions opératoires adoptées sont :

La masse du végétal : $m = 300 \text{ g}$

Le nombre de plateaux : $N = 2$.

La température du distillat : $T = 20^\circ \text{ C}$.

Le débit du distillat : $v = 2 \text{ l/h}$.

Notations des expériences :

Expérience 1 : aiguilles non coupées cueillies en Février (fraîche d'une semaine).

Expérience 2 : aiguilles coupées cueillies en Février (fraîche d'une semaine)

Expérience 3 : aiguilles non coupées cueillies en Février (à demi-sèches).

Expérience 4 : aiguilles non coupées cueillies en Février (à demi-sèches)

Expérience 5 : aiguilles non coupées cueillies en Mai (fraîches).

$Rd_s\%$: rendement en % rapporté au matière végétale sèche.

$Rd_h\%$: rendement en % rapporté au matière végétale humide.

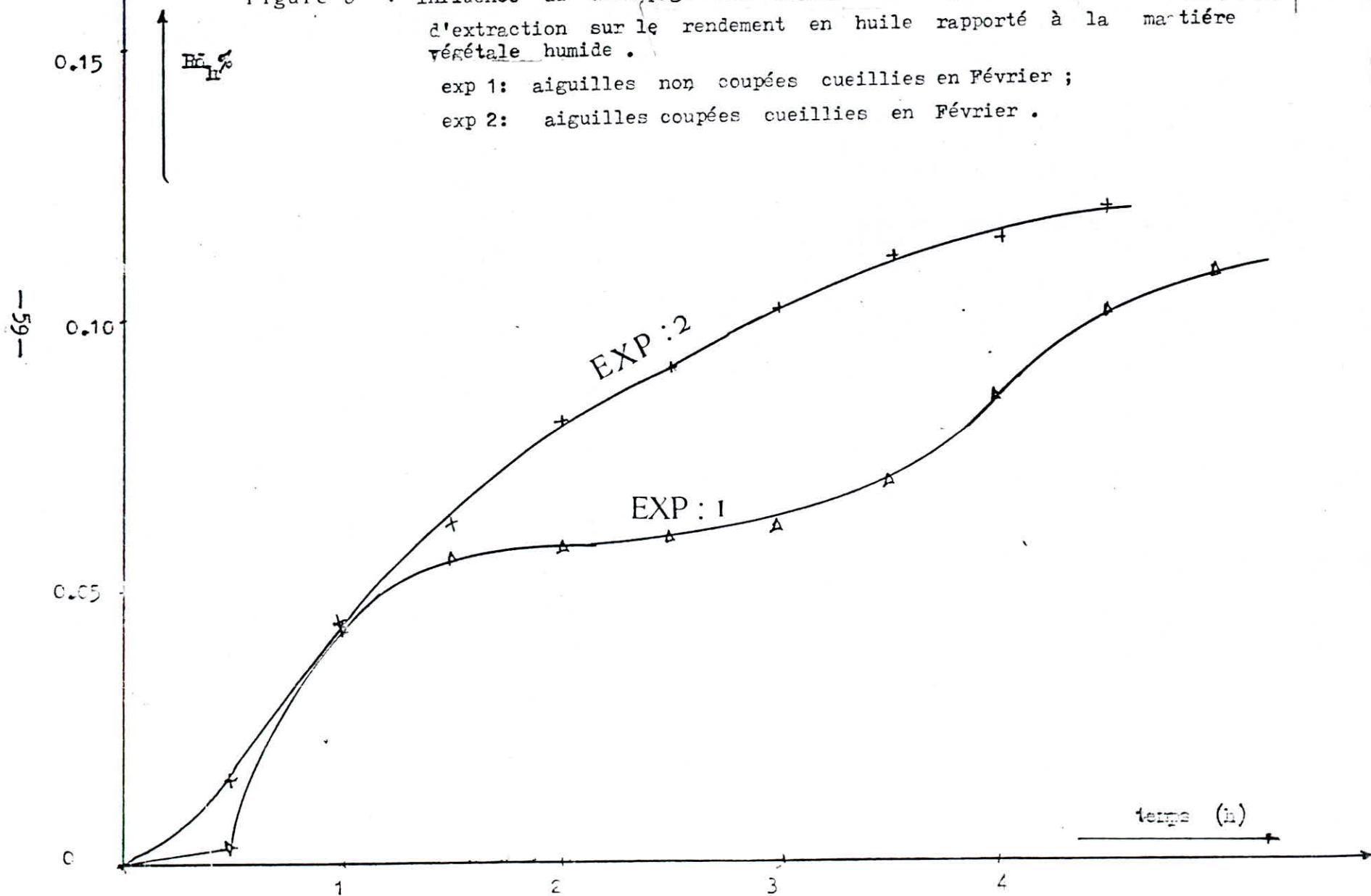
mesure d'humidité (voir annexe).

Tableau 8 : Influence du découpage des aiguilles et le temps d'extraction sur le rendement.

temps d'ex- traction	Expérience n° 1		Expérience n° 2	
	masse de l'huile(g)	rendement (%)humide	masse de l'huile(g)	rendement (%) humide
30 mn	0.0243	0.00405	0.0989	0.01648
1 ^h	0.2676	0.0446	0.2599	0.04332
1 ^h 30 mn	0.3383	0.05642	0.3772	0.06287
2 ^h	0.3512	0.05853	0.4900	0.08167
2 ^h 30 mn	0.3566	0.05943	0.5477	0.09128
3 ^h	0.3677	0.06128	0.6127	0.10212
3 ^h 30 mn	0.4222	0.07037	0.6703	0.11173
4 ^h	0.5154	0.08590	0.6915	0.11525
4 ^h 30 mn	0.6137	0.10228	0.7293	0.12155
5 ^h	0.6555	0.10925	1.4935	0.24892
5 ^h 30	—	—	2.0805	0.2587

Figure 3 : Influence du découpage des aiguilles de pin d'Alep et du temps d'extraction sur le rendement en huile rapporté à la matière végétale humide .

exp 1: aiguilles non coupées cueillies en Février ;
exp 2: aiguilles coupées cueillies en Février .



Résultats et discussion

L'examen de ces résultats montrent que le rendement en huile essentielle augmente sensiblement lorsque nous utilisons les aiguilles coupées . En effet , le rendement est plus que double car le découpage permet de libérer les canaux sécréteurs remplis d'huile , augmente la surface d'échange .

En outre , l'allure de la courbe obtenue avec les aiguilles non coupées présente deux paliers , l'un à une heure et demie d'extraction et l'autre pour une durée de trois heures , contrairement à celle observée avec les aiguilles coupées où l'augmentation suit une courbe croissante tendant vers une valeur asymptotique au bout de 4^h30 mn l'existence du palier intermédiaire à 1^h30 mn dans l'extraction d'aiguilles non coupées entières peut-être expliqué par le phénomène de ralentissement de la diffusion de la vapeur d'eau dans les canaux sécréteurs et ce , en raison de la résistance de la couche protectrice . L'extraction observée avant ce palier peut-être due à l'entraînement de l'huile se trouvant à la surface des aiguilles .

Dans le cas où les aiguilles sont coupées la diffusion s'effectue dans deux directions radiale et axiale avec une prédominance de cette dernière (absence de palier qu'on observe lorsque la diffusion est principalement radiale) .

VI.4.2 - Influence du temps d'extraction sur le rendement

Nous avons étudié l'influence du temps d'extraction sur le rendement en huile des aiguilles coupées et non coupées . Les conditions expérimentales étant les mêmes que précédemment . Les résultats obtenus lors de ces essais sont représentés sur la figure 3 et également consignés dans le tableau 8 .

Résultats et discussion

L'allure générale de la courbe rendement en fonction du temps est croissante , elle tend vers un palier au bout de 4^h30 mn d'extraction . L'augmentation du rendement en fonction du temps au début du processus peut-être expliquée par le fait que la vapeur n'arrive pas à pénétrer de suite toute la masse de matière végétale et entraîne donc peu d'huile .

Au fûr et à mesure que la vapeur traverse la plante , la quantité

d'huile extraite augmente , nous constatons que le rendement atteint son maximum lentement . De plus l'hydrodiffusion étant relativement lente , limite en partie la vitesse du processus . Il s'ensuit que l'extraction a été fixée à un temps de 4^h correspondant à la dernière goutte d'huile récupérée dans le cylindre parce que du point de vue économique l'énergie dissipée lors de l'extraction est importante devant le rendement obtenu .

VI.4.3 - Influence de la charge sur le rendement à différents temps d'extraction et à deux valeurs de débits de distillat (2 et 5 l/h)

La première remarque qui nous vient à l'esprit est l'existence d'un rendement maximum pour chaque quantité de masse qui correspond en fait à la meilleure répartition de matière végétale sur les plateaux .

Dans ce cas précis , les particules d'aiguilles de pin ne doivent pas coller les unes aux autres afin que la vapeur puisse s'infiltrer aisément à travers . Pour les aiguilles coupées , la charge de végétal doit être inférieure à celle des aiguilles non coupées , car les aiguilles coupées prennent beaucoup de l'espace . Pour cela nous avons choisi les différentes valeurs de charge suivantes : 60 , 100 , 150 et 200 g dans les conditions opératoires suivantes :

- nombre de plateau : N = 1
- température du distillat : T = 20°C
- débit du distillat : 1 - 2 l/h
2 - 5 l/h
- la matière végétal cueillie en Mai
- les aiguilles sont coupées .

Les tableaux 9 , 10 , et 11 regroupent les résultats de nos essais : et qui par ailleurs sont représentés sur les figures respectivement : 4 , 5 et 6 .

Résultats et discussion

Nous remarquons que pour une masse de 100g et un débit de 2 l/h nous avons un bon rendement avec un maximum de l'ordre de 2% , tandis que pour les masses respectivement de 60 et 150 g nous obtenons un faible rendement pouvant s'expliquer de la façon suivante :

*Rendement en huile essentielle obtenu avec
un débit du distillat: v=2l/h*

Tableau 9 .

Masse végétale	m = 60 g			m = 100 g			m = 150 g		
	temps d'extraction	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide	rendement (%) sèche	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide	rendement (%) sèche	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide
30 mn	0.0278	0.0463	0.1284	0.2660	0.2660	0.4828	0.0263	0.018	0.0258
1 ^h	0.0370	0.0617	0.1712	0.3188	0.3188	0.57866	0.089	0.059	0.0714
1 ^h 30 mn	0.058	0.096	0.2663	0.3561	0.3561	0.6463	0.129	0.086	0.1040
2 ^h	0.082	0.1367	0.3792	0.4448	0.4448	0.8072	0.145	0.097	0.1174
2 ^h 30 mn	0.091	0.1512	0.4194	0.4888	0.4888	0.8871	0.190	0.127	0.1537
3 ^h	0.104	0.1732	0.4805	0.8057	0.8057	1.4162	0.213	0.142	0.1718
3 ^h 30 mn	0.131	0.218	0.6047	0.8871	0.8871	1.610	0.245	0.163	0.1972
4 ^h	0.149	0.248	0.6885	1.0797	1.0797	1.960	0.275	0.183	0.2214

Figure 4 : Influence du temps d'extraction et de la masse de végétal sur le rendement en % rapporté au végétal sec à un débit de distillat de 2l/h..

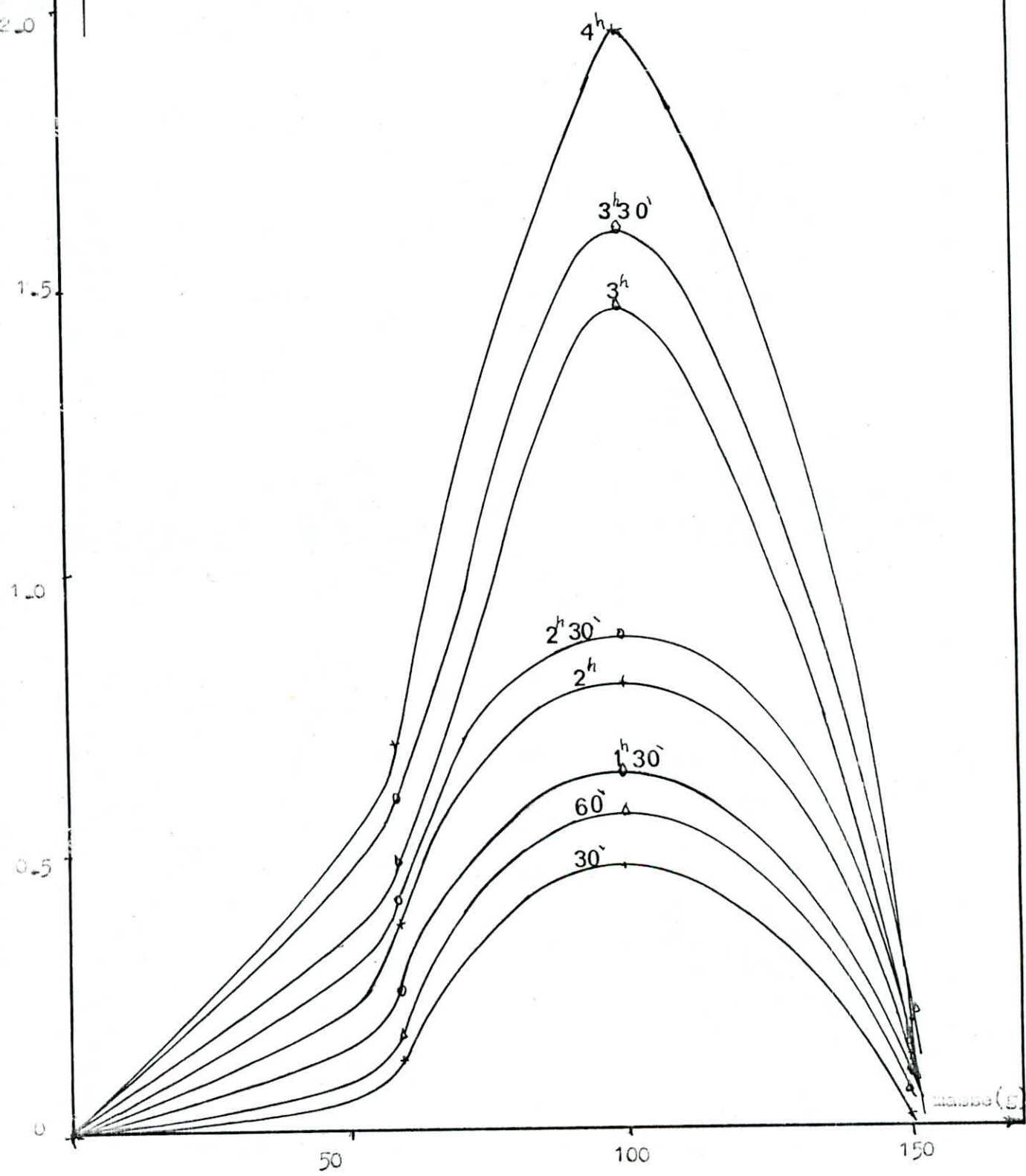


Tableau 10 .

Rendement en huile essentielle obtenue avec
un débit du distillat: $v=5l/h$

Matière végétale	m = 60 g			m = 100 g			m = 150 g		
	temps d'ex- traction	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide	rendement (%) sèche	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide	rendement (%) sèche	masse de l'huile	rendement (%) humide
- 30 mn	0.0143	0.0238	0.04	0.1422	0.1422	0.2290	0.1067	0.0711	0.1184
- 60 mn	0.0194	0.0323	0.054	0.2723	0.2723	0.4383	0.1237	0.0825	0.1256
- 1 ^h 30 mn	0.0503	0.0838	0.140	0.2904	0.2904	0.4678	0.1405	0.0934	0.1442
- 2 ^h	0.0517	0.0862	0.1434	0.3053	0.3053	0.4918	0.1584	0.1056	0.1641
- 2 ^h 30mn	0.0631	0.1052	0.175	0.3366	0.3366	0.5422	0.1746	0.1164	0.1820
- 3 ^h	0.0677	0.1128	0.1878	0.3571	0.3571	0.5752	0.1900	0.1267	0.1991
- 3 ^h 30mn	0.0747	0.1245	0.2072	0.3722	0.3722	0.5995	0.2115	0.1410	0.2230
- 4 ^h	0.0766	0.1277	0.2125	0.3830	0.3830	0.6165	0.2290	0.1527	0.2424

Figure 5 : Influence du temps d'extraction et de la masse du végétal sur le rendement en % rapporté au végétal sec à un débit de distillat de 5l/h .

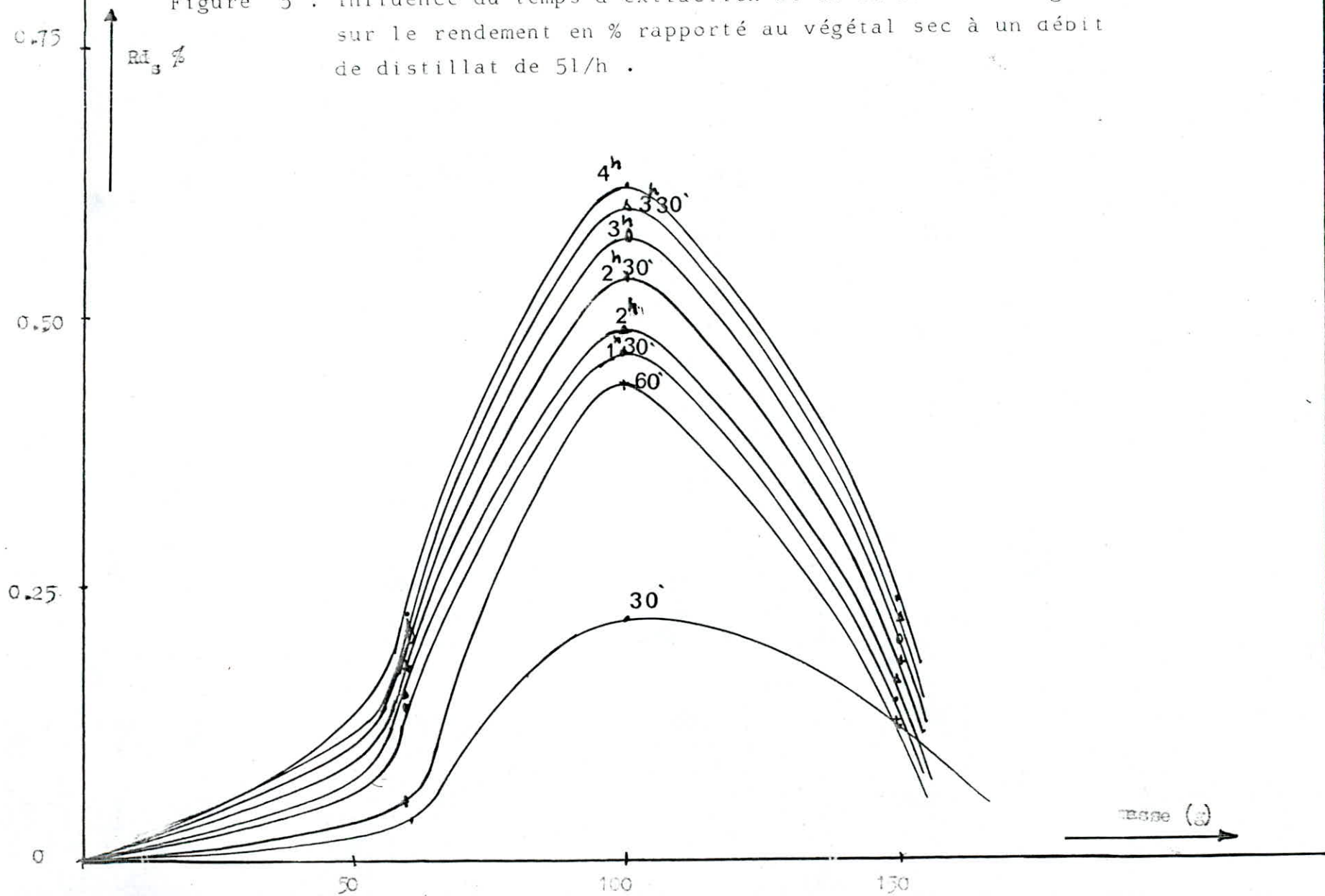
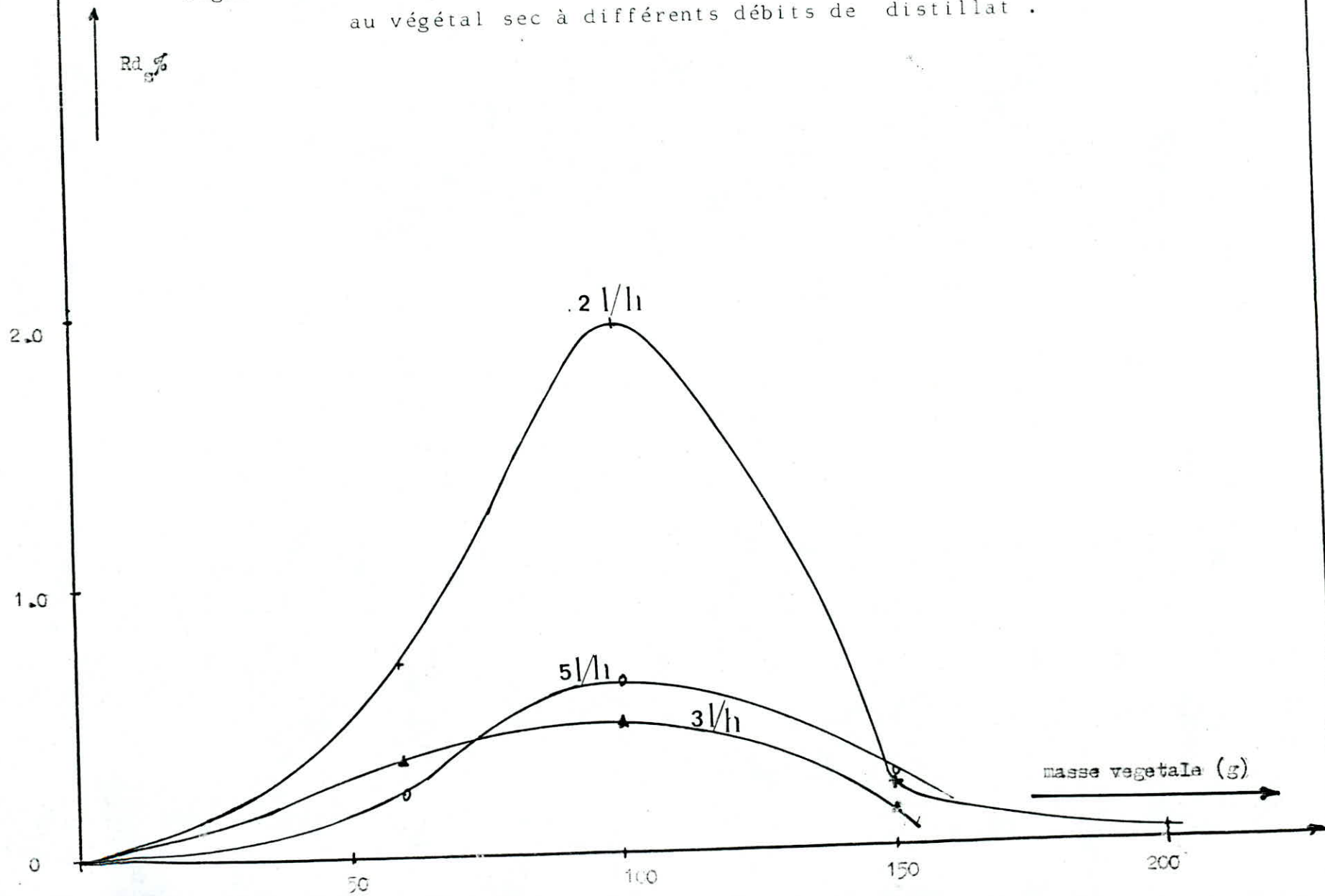


Figure 6 : Influence de la charge sur le rendement en % rapporté au végétal sec à différents débits de distillat .



Pour une masse de 60 g , lors de la répartition de cette masse sur le plateau , nous avons remarqué que la matière végétale n'occupant pas toute la surface du plateau et laissait donc des vides .
 Pour la masse de 150 g , nous observions le phénomène inverse puisque la matière végétale entassée créait un colmatage rendant la pénétration de la vapeur d'eau difficile .
 En conclusion , la masse de 100 g de charge végétale semble être la valeur optimale à considérer .

* Taux d'humidité (voir annexe).

Tableau 11 : Influence de la charge et du débit sur le rendement

Débit (l/h)	Rendement (%)		Charge (g)
	Humide	Sèche	
2	0.2482	0.6885	60
	1.08	1.96	100
	0.183	0.2214	150
	0.03945	0.0439	200
3	0.576	0.346	60
	0.30442	0.4900	100
	0.1287	0.1382	150
5	0.1277	0.2125	60
	0.3839	0.6169	100
	0.1527	0.2424	150

VI.4.4 - Influence du débit de distillat sur le rendement

La puissance de chauffe dépend du nombre de lampes allumées . Le débit de vapeur ne doit pas dépasser le seuil toléré par la construction du condenseur . Ne disposant que de cinq lampes , nous ne pouvons pas considérer plusieurs valeurs de débit de vapeur . Par ailleurs , n'ayant pu mesurer le débit de vapeur d'eau nous avons considéré plutôt les valeurs de débit de distillat recueilli . Ainsi , trois ont été prises en considération à savoir 2, 3 et 5 l/h de distillat récupéré . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 11 . En outre nous avons représenté sur la figure 7 l'allure du rendement en fonction du débit et de la charge de matière végétale .

Interprétation

L'allure de courbes est similaire . Un maximum de rendement est atteint pour la charge optimale de 100 g et ce quelque soit le débit utilisé .

VI.4.5 - Influence du nombre de plateaux

Dans le but d'étudier la variation du rendement en fonction du nombre de plateaux , nous avons choisi de travailler dans les conditions optimales . Ainsi, nous avons fait varier le nombre de plateaux en maintenant constants les autres paramètres à savoir :

- masse végétale : 100g
- temps d'extraction: 4^h
- température de distillat : 20°C
- débit du distillat : 2l/h
- aiguilles coupées (cueillie en Mai) .

Le tableau 12 regroupe les résultats obtenus lors de ces essais et qui par ailleurs sont représentés sur la figure 8 .

Résultats et discussion

Nous remarquons que le maximum d'huile est obtenu lorsqu'on utilise un seul plateau . Le rendement en huile est inversement proportionnel au nombre de plateaux et cela pourrait-être dû au fait que la vapeur n'atteint pas le matériel végétal situé au niveau du dernier plateau comme elle le fait avec le premier . De plus la vapeur subit des chocs avec avec les plateaux et les parois de l'alambic jouant ainsi le rôle de chicanes ou d'obstacles .

Figure 7 : Influence du débit sur le rendement en % rapporté au végétal sec pour différentes masses du végétal.

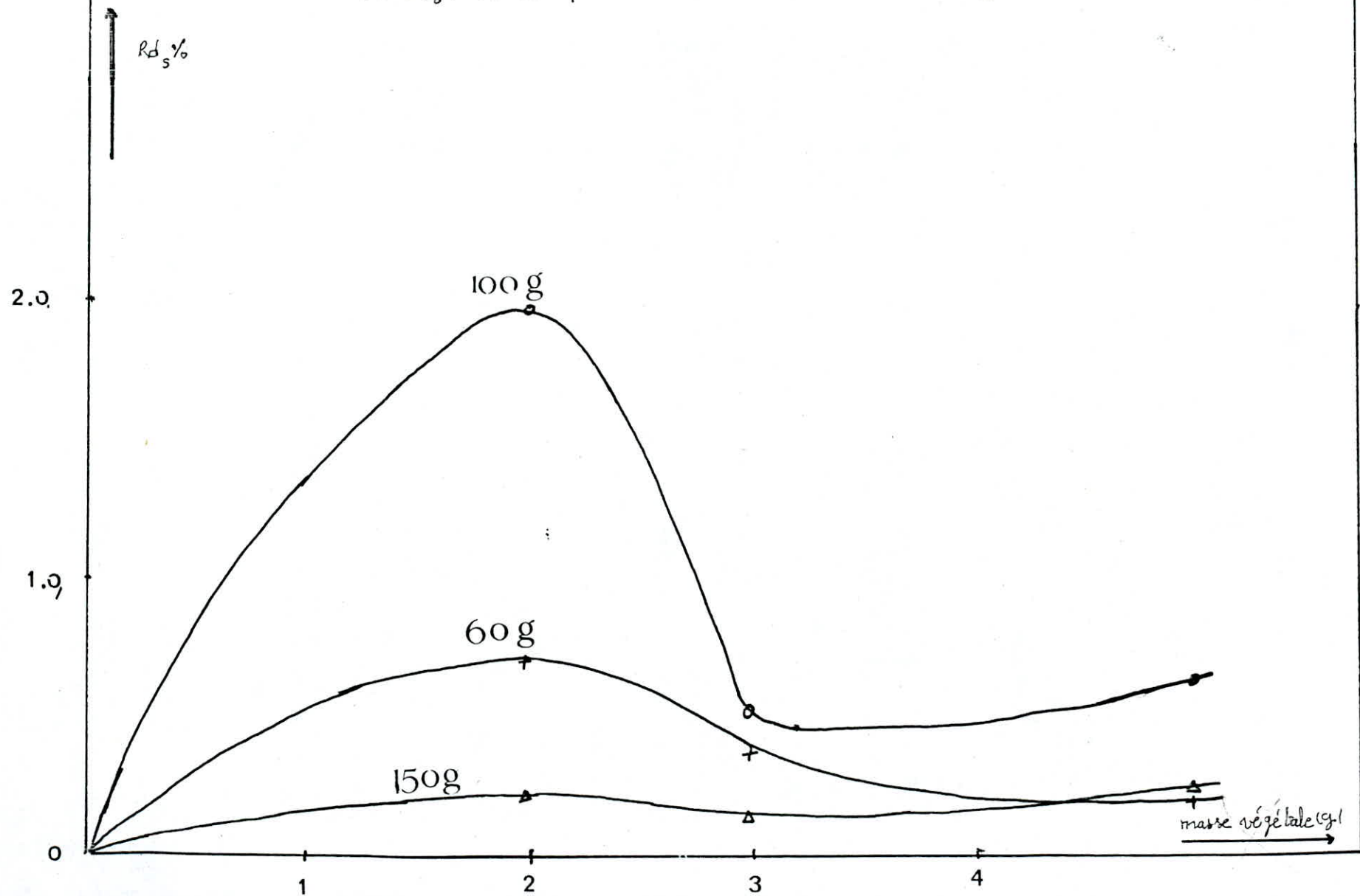
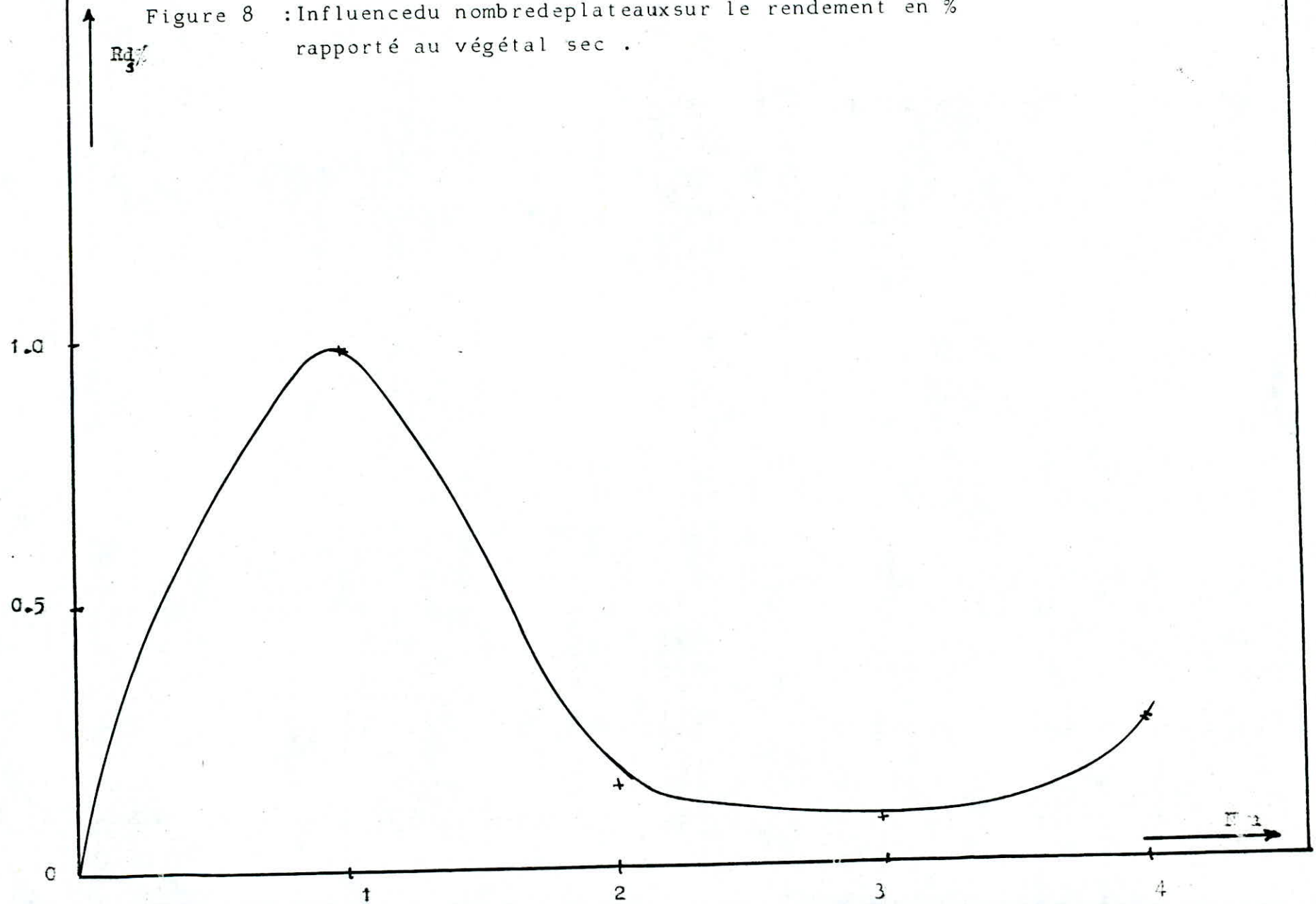


Tableau 12 : Influence du nombre de plateaux

Nombre de plateaux	masse totale de l'H	Rendement (%) H	Rendement (%) S
1	1.08	1.08	1.96
2	0.36	0.18	0.29
3	0.29	0.10	0.15
4	0.86	0.22	0.53

Figure 8 : Influence du nombre de plateaux sur le rendement en % rapporté au végétal sec .



VI.4.6 - Influence du séchage et du stockage de matière végétale

Nous avons étudié l'influence du séchage et du stockage de la matière végétale sur le rendement en huile des aiguilles non coupées .

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- la masse de végétal : 300 g
- le débit du distillat : 2 l/h
- le nombre de plateaux : 2
- la température du distillat : 20°C .

Les essais se rapportent aux deux cas suivants :

1^{er} cas : La matière végétale cueillie en Février a été préalablement stockée respectivement durant :

- une semaine pour l'échantillon de l'expérience 1;
- deux mois pour l'échantillon de l'expérience 4 .

2^{ème} cas : La matière végétale cueillie en Mai a été extraite sans préalable .

Le tableau 12 rassemble les résultats obtenus lors de ces essais et qui par ailleurs sont représentés sur la figure 9 .

Résultats et discussion

La distribution relative des courbes de la figure 9 met en évidence l'effet du séchage et du stockage sur le rendement en huile essentielle .

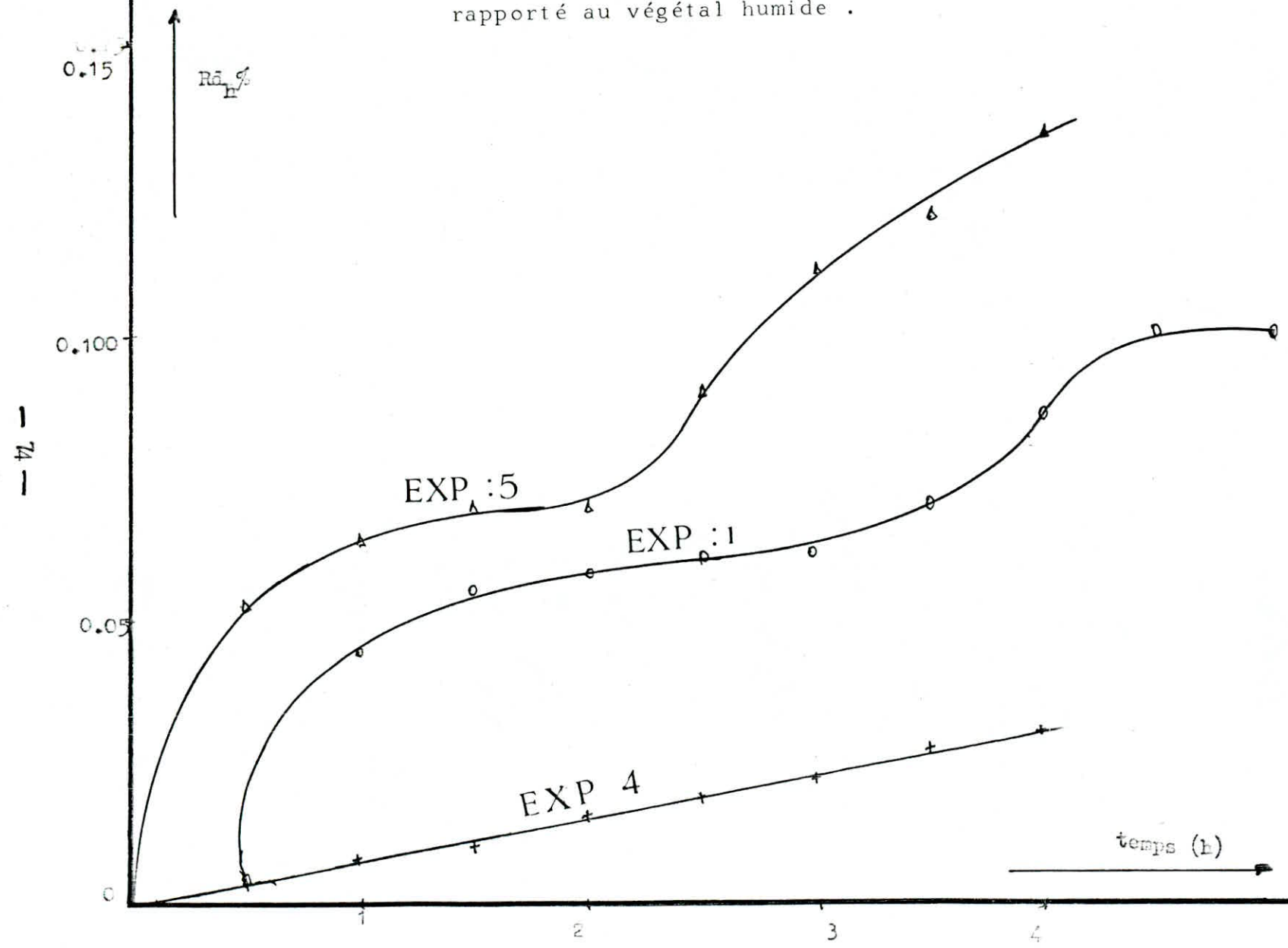
Pour les expériences 1 et 5 nos résultats montrent un bon rendement (0.135 %) la matière cueillie lors du mois de Mai . Pour la matière cueillie en Février et ayant subi une semaine de stockage , le rendement en huile est nettement moins important (0.100 %) .

Pour l'expérience 4 , le résultat obtenu confirme que la matière demi sèche ne contient pas des quantités significatives d'huile (0.03 %). Nous constatons que le stockage et le séchage réduit le rendement de l'opération , cet abaissement du rendement a été provoqué par une évolution temporelle du coefficient de diffusion d'huile dans la vapeur, et cela peut-être expliqué de la façon suivante :

Tableau 12 . Influence du séchage et du stockage de matière végétale

Temps d'extraction (mn)	Expérience 1		Expérience 24		Expérience 5	
	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide	masse de l'huile (g)	rendement (%) humide
30 mn	0.0243	0.00405	0.0267	0.445	0.3104	0.0517
60 mn	0.2676	0.0446	0.0425	0.708	0.3768	0.0622
1 ^h 30 mn	0.3385	0.05642	0.0633	1.055	0.3987	0.0664
2 ^h	0.3512	0.05853	0.0922	1.537	0.4135	0.0689
2 ^h 30mn	0.3566	0.05943	0.1102	1.836	0.5490	0.0915
3 ^h	0.3677	0.6128	0.1306	2.177	0.6747	0.1202
3 ^h 30 mn	0.4222	0.07037	0.1593	2.655	0.7258	0.1202
4 ^h	0.5154	0.08590	0.1865	3.108	0.8128	0.1355
4 ^h 30 mn	0.6137	0.10228	-	-	-	-
5 ^h	0.6555	0.10925	-	-	-	-

Figure 9 : Influence du séchage et du stockage sur le rendement en % rapporté au végétal humide .



— 74 —

1 - L'évaporation , lors de stockage de l'huile se trouvant à la surface de l'aiguille .

2 - L'assechement de la couche superficielle de l'aiguille ralentie considérablement le phénomène de diffusion .

Nous remarquons que le rendement en huile de l'expérience 4 durant 4^h d'extraction est inférieur à celui obtenu durant la 1^{ère} heure d'extraction pour l'expérience 1 .

En conclusion :

L'extraction de l'huile essentielle des aiguilles de pin d'Alep coupées sont les suivantes :

- 1 / temps d'extraction : 4h
- 2 / masse des aiguilles coupées par plateau : 100g
- 3 / débit du distillat : $v = 2 \text{ l/h}$
- 4 / nombre de plateau : $N = 1$
- 5 / les aiguilles fraîches .

CHAPITRE VII

ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES EXTRAITES

VII - ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES EXTRAITES

Afin d'évaluer la qualité et la composition de l'essence extraite , diverses analyses ont été menées , tout d'abord en mesurant ses propriétés physico-chimiques , puis en la soumettant d'une part à l'analyse chromatographique en phase gazeuse et la spectrométrie de masse .

VII.1 - Evaluation des propriétés physico-chimiques

VII.1.1 - Propriétés physiques

VII.1.1.1 - Densité

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

VII.1.1.2 - Pouvoir rotatoire

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 $589.3 \pm 0.3 \text{ nm}$, correspondant aux raies 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 , appelée également pouvoir rotatoire spécifique apparent () est le pouvoir rotatoire () de la solution d'huile essentielle rapportée à la masse d'huile contenue dans l'unité de volume .

Les solvants utilisés afin de mettre en solution les huiles essentielles sont de préférence l'éthanol à 95% (V/V) ou le tétrachlorure de carbone . Il est recommandé de vérifier que le solvant ainsi employé possède un pouvoir rotatoire nul .

VII.1.1.3 - Indice de réfraction n_D^{20}

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée , passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante . La longueur d'onde utilisée est de

589.3 \pm 0.3 nm correspondant aux raies D₁ et D₂ du spectre du sodium . La température de référence est prise à 20°C , sauf pour les huiles essentielles qui ne sont pas à l'état liquide à cette température . Dans ce cas , il est préconisé d'adopter une température de 25°C ou 30°C suivant les points de fusion des huiles essentielles considérées .

VII.1.1.4 - Point de congélation

C'est le degré le plus élevé auquel le thermomètre reste fixe pendant quelques temps , à la suite de son ascension rapide provoquée par le dégagement de chaleur provenant de la prise en masse de la substance .

VII.1.2 - Propriétés chimiques

La masse de ces propriétés a pour objet de caractériser et de doser les constituants d'une huile , ce qui est un travail préliminaire à l'analyse chromatographique .

VII.1.2.1 - Indice d'Acide : IA

L'indice d'acide d'une huile essentielle est défini comme le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans un gramme d'huile .

VII.1.2.2 - Indice d'ester : IE

L'indice d'ester est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour effectuer la saponification totale des esters sels contenus dans un gramme d'huile essentielle . La réaction de saponification s'écrit :



VII.1.2.3 - Solubilité dans l'alcool

Plusieurs définitions ont été données à ce sujet :

- 1/ Une huile essentielle est dite miscible à V volumes et plus d'éthanol de titre alcoométrique donné , à la température de 20°C , lorsque le mélange d'un volume d'huile essentielle considérée avec V volumes de cet éthanol de même titre , jusqu'à un total de 20 volumes .

2/ Une huile essentielle est dite miscible à V volumes d'éthanol de titre alcoométrique déterminé , à la température de 20°C , et se troublant par dilution à V' volumes lorsque le mélange d'un volume de l'huile essentielle considérée avec V volumes de cet éthanol est limpide , puis devient trouble après addition graduelle de (V'-V) volumes d'éthanol de même titre et demeure trouble , si l'on poursuit l'addition d'éthanol jusqu'à un total de 20 volumes (44) .

VII.1.3 - Evalution des propriétés physico-chimiques de l'huile d'aiguilles de pin d'Alep coupées

Nous présentons dans le tableau suivant les principales propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle extraite des aiguilles de pin d'Alep coupées .

Tableau 13

Densité à 25°C	0.9584
Indice de réfraction à 25°C	1.4832
Pouvoir rotatoire 25°C	-23.68
Indice d'acide	11.2
Indice d'ester	128.8

Ces valeurs du tableau ci-dessus comparées à celles de la littérature et relatives à l'huile essentielle extraite des bourgeons séchés montrent que :

- la densité de notre huile est élevée , nous pouvons supposer que celle-ci a subi une oxydation . En effet , les essences légèrement oxydées subissent une augmentation de leurs poids spécifiques .
- les indices d'acide et d'ester ont des valeurs élevées ce qui laisse supposer que l'huile s'est oxydée augmentant ainsi l'acidité libre et par la même l'estérification .
- le pouvoir rotatoire est sensiblement identique .

Caractéristiques organo-leptiques :

- couleur : jaune clair
- odeur : balsamique et agréable .

VII.2 - Analyse chromatographique en phase gazeuse de l'essence extraite

Pour connaître la composition d'un parfum, ou les différents éléments qui font l'arôme d'une plante, les laboratoires utilisent aujourd'hui la chromatographie en phase gazeuse. Par delà les différentes techniques utilisées, un tel appareil comporte schéma 5 :

1/ Un injecteur : Dans ce court tube généralement vertical, on injecte à l'aide d'une microsiringue une quantité infime d'extrait de plante ; par exemple, en solution dans un solvant organique.

2/ Une colonne : Il s'agit d'un tube capillaire enroulé en spires qui commence dans l'injecteur et qui aboutit dans un détecteur. Déjà dans l'injecteur, l'extrait est vaporisé par la mise en température de l'appareil. Cette température est fonction du produit à analyser : plus sa masse moléculaire est élevée, plus il faut chauffer mais tout en respectant des normes rigoureuses pour ne pas dégrader les constituants de l'échantillon. La vapeur est poussée dans la colonne par un gaz vecteur (souvent de l'azote ou de l'hélium sous pression) balayant l'extrait. Tout au long de la course de cette vapeur dans la colonne capillaire, une substance ou stationnaire qui tapisse les parois internes de celui-ci va freiner plus ou les différents constituants du mélange en fonction de leur poids moléculaire (ou de leurs caractéristiques chimiques).

3/ Un détecteur : Au bout du capillaire, les constituants arrivent, bien séparés, les uns à la suite des autres (mais tout aussi invisibles qu'à leur départ), sur un détecteur à ionisation de flamme (le plus utilisé). Dans cette flamme, les constituants libèrent des radicaux CH qui réagissent avec l'oxygène de la combustion en donnant des CHO^+ . L'électron libéré par la formation de cet ion positif, est capté par le collecteur baignant dans la flamme ; il produit aussi un courant d'ions qui une fois amplifié actionne la plume d'un enregistreur.

Résultat : tant que dure le passage d'un constituant dans la flamme, la plume de l'enregistreur reste en position haute ; dès que cesse ce passage, la plume redescend. On obtient ainsi un pic. Même chose pour les constituants suivants (48). Dans tout notre travail le détecteur utilisé est à ionisation de flamme.

Il est 100 fois plus sensible que le détecteur à conductibilité thermique, son domaine de linéarité est appréciable. La réponse du détecteur étant spécifique à chaque soluté, il est nécessaire de connaître le facteur de réponse pour chaque produit détecté. Si l'analyse quantitative est le but recherché (22).

* L'injecteur ne doit pas présenter de volumes morts trop importants qui pourraient entraîner une stagnation du gaz vecteur et influencer les temps de rétention (22).

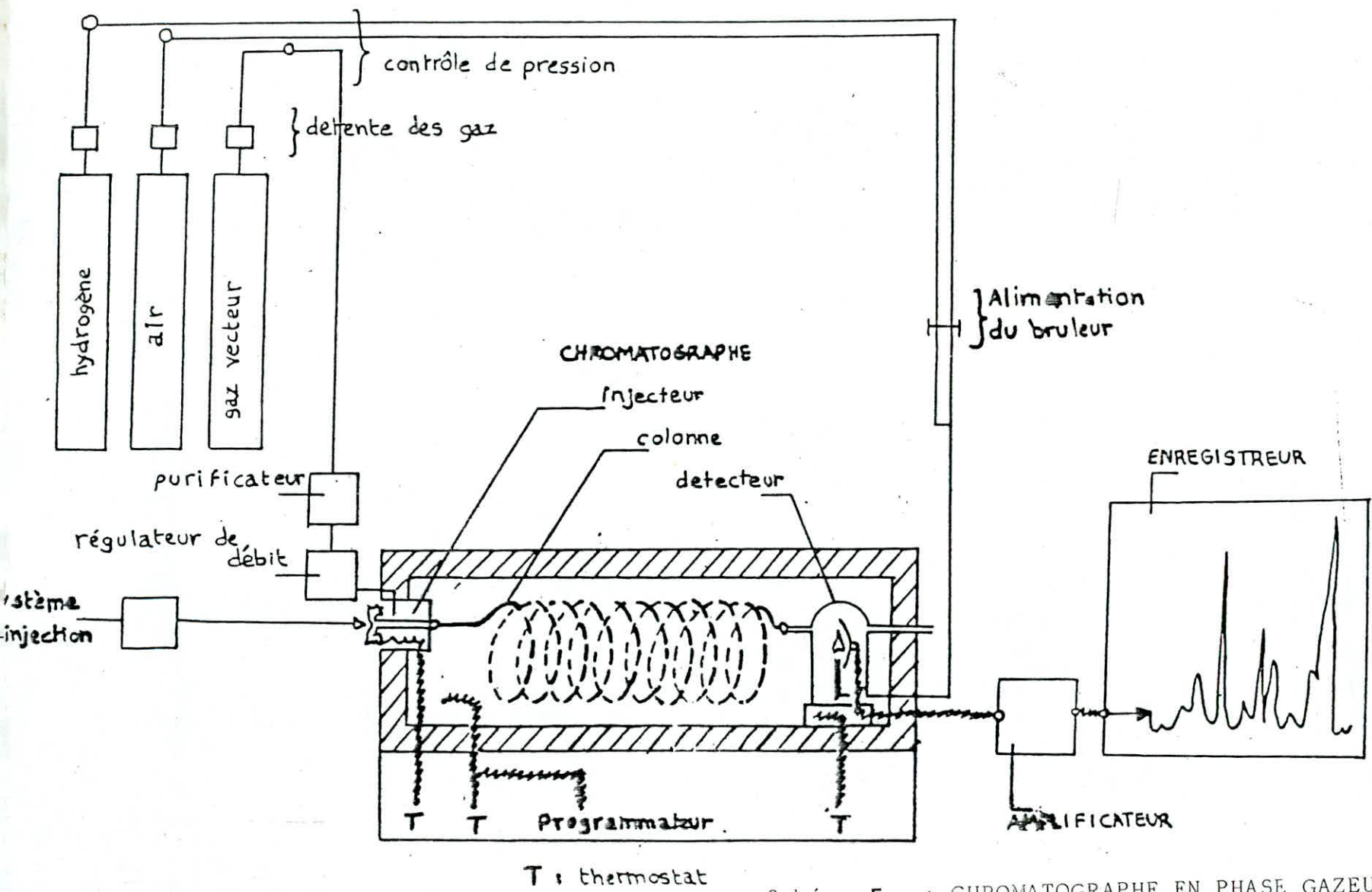


Schéma 5 : CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE.

- Analyse par chromatographie en phase gazeuse des huiles
extraites des aiguilles de pin d'Alep :
coupées et non coupées .

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe
PYE-UNICAM série 30 muni de son détecteur à ionisation de flamme et
de son enregistreur intégrateur PU 4810.
Des essais préliminaires nous ont mené à choisir les conditions opéra-
toires suivantes résumées dans le tableau 14 ci-dessus :

Caractéristiques	Colonne capillaire PEG 20M
Matière du tube longueur	Silice fondue
Diamètre intérieur	0.32 mm
Phase stationnaire	polyéthylène glycol 20M
Diamètre extérieur	0.45 mm
Epaisseur du film	0.21 m
Gaz vecteur	Helium
Débit du gaz vecteur	1ml/mn
Pression d'entrée du gaz vecteur	7 psi
Programmation linéaire de T°	200°C 4 °C/mn 50°C
Température d'injecteur	200°C
Température de détecteur FID	300°C
Sensibilité	100

- Le chromatogramme n°1 représente l'huile extraite des aiguilles de
pin non coupées à différents temps d'extraction (voir Annexe) .

- Le chromatogramme n°2 représente l'huile extraite des aiguilles de
pin coupées à divers intervalles de temps d'extraction (voir
Annexe) .

Le tableau 15 regroupe les résultats de nos essais,
et qui par ailleurs sont représentés sur les figures 10 et 11.
Les histogrammes des composés majoritaires contenus dans l'huile
essentielle d'aiguilles de pin entières et coupées .

Tableau 15 .

Durée d'extraction Etalons	expérience	0 - 30mn		30-60mn		60-1 ^h 30mn		1 ^h 30'-2 ^h		2 ^h -2 ^h 30'		2 ^h 30'-3 ^h		3 ^h - 3 ^h 30'		3 ^h 30'-4	
		3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5
α -pinène	2.10	1.758	1.844	0.019	1.73	—	.114	0.042	1.779	0.021	3.658	3.333	5.044	2.704	3.648	0.826	4.571
camphène	3.62	1.376	0.816	0.132	1.681	0.121	3.801	0.424	2.23	0.041	1.963	1.49	2.631	0.393	1.783	0.144	2.40
Δ^3 -carène	4.50	1.255	1.845	—	0.764	—	0.928	0.274	0.223	—	1.998	—	1.004	9.560	0.629	4.974	1.390
Limonène	5.00	0.457	3.231	0.246	1.808	0.085	—	0.177	1.473	0.042	4.626	1.605	4.418	1.245	3.078	0.695	5.187
γ -terpinène	6.66	6.521	15.806	0.761	6.811	0.627	3.402	2.815	4.988	0.173	1.9878	10.52	5.738	3.66	17.088	6.99	1.726
β -pinène	3.93	1.773	10.13	1.153	5.111	0.316	1.466	1.39	4.639	0.315	14.78	13.3	22.992	1.261	15.52	0.774	19.14
bornéol	15.00	3.353	35.232	31.19	40.729	4.662	129.4175	0.05	30.643	2.399	28.123	8.242	22.078	3.449	31.174	8.82	27.83
CONSTITUANT NON IDENTIFIÉ	25.	4.71	8.607	1.01	17.068	6.996	—	3.632	20.38	1.784	6.764	1.913	3.597	8.414	7.382	2.357	6.08

- 88 -

Figure 10 : Histogramme :

% massique des constituants majoritaires d'huile essentielle des aiguilles de pin non coupées en fonction de la durée d'extraction .

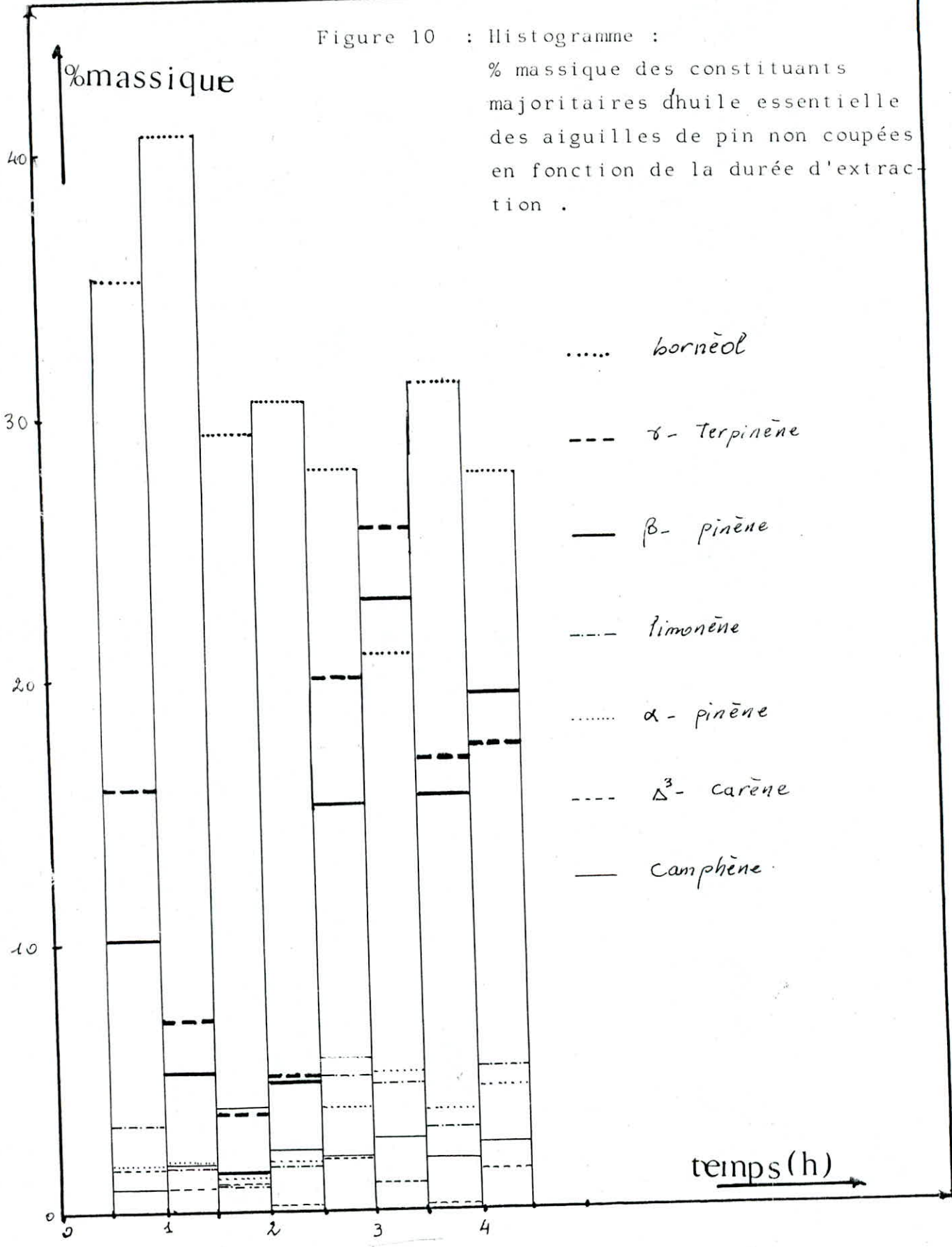
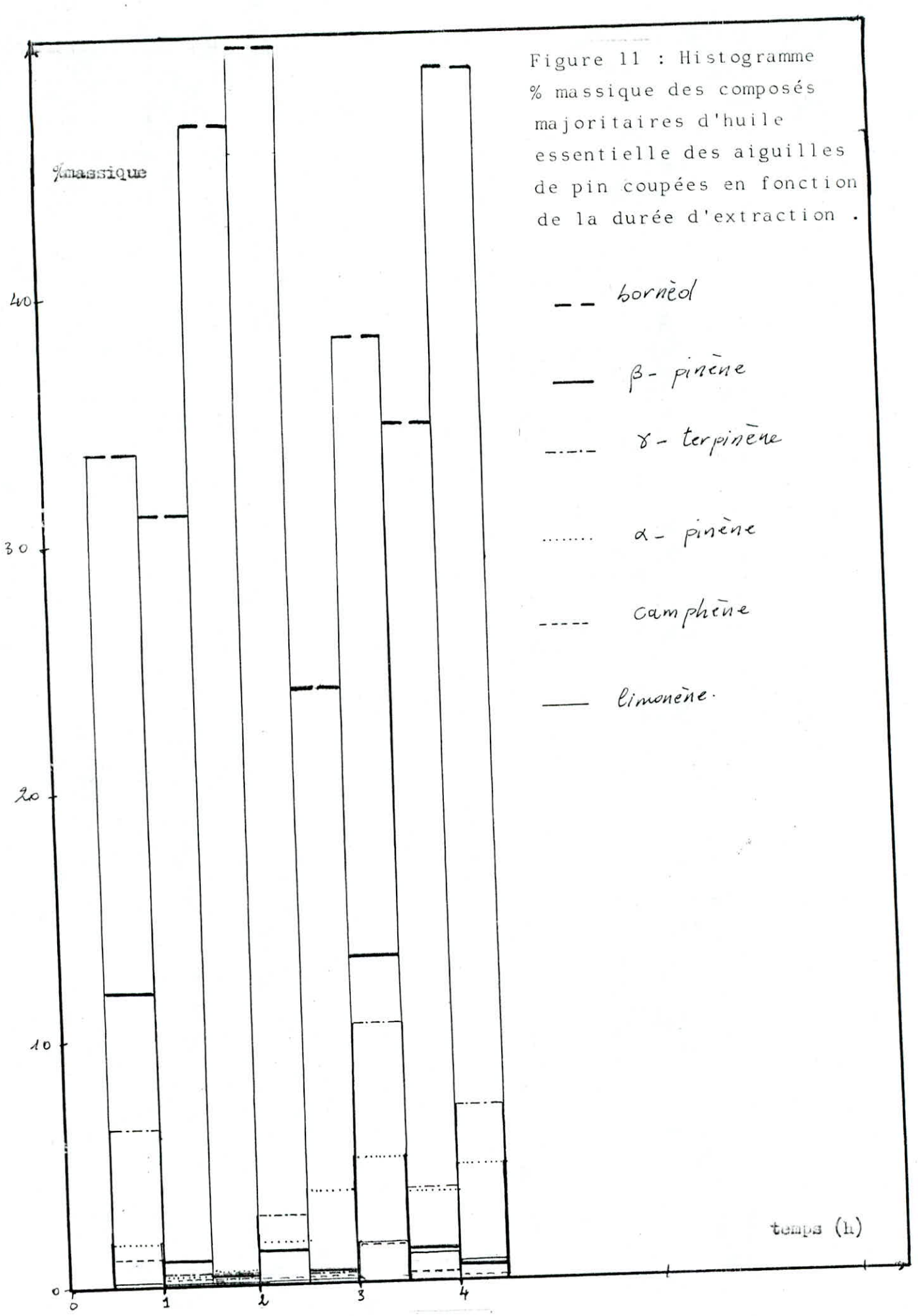


Figure 11 : Histogramme % massique des composés majoritaires d'huile essentielle des aiguilles de pin coupées en fonction de la durée d'extraction .



Dans le cas des aiguilles non coupées nous pouvons constater les faits suivants :

- 1 - L'analyse montre que le constituant majoritaire est le Bornéol, suivi de γ -terpinène, du β -pinène, du Limonène, de l' α -pinène et enfin du camphène et du Δ^3 -carène.
- 2 - On extrait durant la première heure une quantité relativement importante de constituants majoritaires de l'huile essentielle à savoir : Bornéol, γ -terpinène et β -pinène. Puis au delà de 2^h30 mn on remarque une augmentation appréciable du γ -terpinène et du β -pinène. Quant au Limonène, α -pinène, camphène et Δ^3 -carène l'augmentation de leur teneur relative peu appréciable s'effectue en fonction de la durée d'extraction.

Pour les aiguilles coupées l'analyse montre que le constituant majoritaire reste le Bornéol mais suivi du β -pinène, du γ -terpinène, de l' α -pinène et enfin du camphène et du Limonène. Par ailleurs, nous remarquons que durant la première heure, une quantité relativement importante de Bornéol, de β -pinène, de γ -terpinène et d' α -pinène est extraite et qu'il en est de même durant l'intervalle de 3^h à 3^h30 mn.

VII.3 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.G./S.M) de l'essence extraite

La mise au point de cette méthode a nécessité depuis 20 ans de nombreux travaux afin de résoudre l'incompatibilité apparente de ces deux techniques(49) . A cet effet , le chromatographe est couplé à un spectromètre de masse , appareil le plus utilisé à cette fin en parfumerie . Le plus sensible est celui à balayage par champ magnétique . A la sortie de la colonne capillaire , chaque constituant toujours à l'état de vapeur , est bombardé par un faisceau d'électrons accélérés généré sur son parcours dans le spectromètre . Résultat , la molécule complexe s'ionise et se fragmente . Le jet de particules ionisées trouve ensuite sur son chemin un champ magnétique qui infléchit sa trajectoire . Pour une valeur donnée de ce champ , seuls les ions d'une même masse donnée suivront exactement la trajectoire à courbure fixe qui mène jusqu'à un détecteur . L'arrivée d'un ion sur le détecteur déclenche l'action d'un oscillographe qui trace , sur une échelle précise de masses moléculaires , un pic en regard de la masse correspondant à la valeur du champ magnétique utilisé . En balayant toute une gamme de valeurs de champ , on arrive ainsi , en déterminant la masse moléculaire de chacun à identifier les uns après les autres tous les sous-constituants du pic (48) .

Conditions opératoires de l'analyse par CG / MS ;

Instrument HEWLETT - PACKARD composé d'un chromatographe de type HP 5890 série II couplé à un spectromètre de masse de type HP 5971 A et d'un ordinateur HP 9153 C série 300 .

L'analyse chromatographique a été faite dans une colonne capillaire de type HP1 qui est équivalente à une colonne OV101 SE30 , colonne apolaire de phase de méthyl silicone .

- Longueur de la colonne est de 12 m .
- Diamètre de la colonne est de 0.5 mm .
- Débit de gaz vecteur : 0.5 ml / mn .

Pour l'analyse des huiles essentielles des aiguilles de pin d'Alep, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- Température initiale : 100°C .
- Température finale : 200°C .
- Température de la chambre d'injection : 280°C
- Programmation de la température : 4°C/mn .
- Temps d'analyse : 40 mn .

* Le chromatogramme n°3 représente l'huile extraite des aiguilles non coupées de pin d'Alep .

* Le chromatogramme n°4 représente l'huile extraite des aiguilles coupées de pin d'Alep .

Un essai d'analyse par GC/MS de l'huiles de pin d'Alep a donne les resultats suivants qui sont regroupes dans le tableau 17.

Temps de retention	aiguilles coupees PINUS D	aiguilles non coupees PINUS 2
0.99		benzene (1-methyl-ethyl)
8.843	bicyclo [7-2-0] undec. 4n 4-11-trimethyl 8-methylene	bicyclo [7-2-0] undec. 4n 4-11-trimethyl 8-methylene
9.908	alpha-caryophyllene C15H24	β -pinene (46%)
10.718	butanoic acid, 3-methyl-2-phenyl-ethyl ester.	butanoic acid, 3-methyl-2-phenyl ester.
14.421	3-hepta decen-5-yne C17H30 (50%)	bicyclo [3-1-1] hept-2-ene-2-carboxaldehyde 6,6-dimethyl C10H14O
30.847	camphene ou 1,5,9,11-trideca-tetraene, 12-methyl A C14H22	camphene ou 1,5,9,11-trideca-tetraene, 12-methyl A C14H22
35.929	bicyclo [4-1-0] heptane, 7-(1-methyl ethyl diene). C10H16	bicyclo [4-1-0] heptane, 7-(1-methyl ethyl diene). C10H16

Nous ne pouvons malheureusement tirer de conclusions au regard au fait que nous n'avons pas analysé au préalable nos échantillons d'huile en chromatographie en phase gazeuse sur colonne OV101.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION

CONCLUSION

Afin de contribuer à une éventuelle valorisation des extraits du pin d'Alep d'Algérie, nous entrepris une étude de son extraction à partir de ces aiguilles et approché la composition chimique de cette huile.

L'huile essentielle que nous avons étudiée a été obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

En nous intéressant à la fois au rendement et à la composition de l'huile des aiguilles de pin d'Alep, nous avons constaté qu'ils sont fortement influencés par les paramètres accessibles expérimentalement et notamment la masse de matière végétale, le temps d'extraction et le débit de distillat.

Aussi, les conditions opératoires optimales d'extraction que nous avons observées sont les suivantes:

un temps d'extraction de 4h, une masse d'aiguilles coupées et fraîche de 100g par plateau, un débit de distillat de 2l/h et un nombre de plateaux égal à 1.

Le rendement en huile rapporté à la matière végétale sèche obtenu dans ces conditions précitées est de 2%. Nous remarquons que ce dernier est très satisfaisant à comparer à ceux donnés par la littérature.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire P.E.G.20M. de l'huile extraite nous a permis d'identifier non avec certitude sept constituants majoritaires qui sont dans l'ordre:

le bornéol, le pinène, le terpinène, le limonène, l'pinène, camphène,
3 - carène.

Cette étude n'est qu'une contribution à la recherche de nouvelles ressources d'huiles essentielles et mérite d'être approfondie afin de permettre éventuellement une valorisation de l'huile essentielle des aiguilles de pin d'Alep.

BIBLIOGRAPHIE

- 1/ J.KERLEO
Les utilisations de quelques aromatiques végétaux méditerranéens
dans la parfumerie en France .
parfums , cosmétiques , arômes Avril-Mai 1988.
- 2/ N.BOUAICHA
Extraction des essences par solvants volatils du cèdre de l'atlas approche
analytique des extraits .
P.F.E. (ENP) 1987.
- 3/ N.S. FANTINO , G.BAHUAND , J.TOUCHE , N.MAIA
Etude de la variabilité génétique au sein d'une population de Lavande .
parfums , cosmétiques , arômes . Avril-Mai 1988.
- 4/ R.ROL
Flore des arbres , arbustes et arbrisseaux
maison rustique Vol. 1 1975.
- 5/ E.ROL
Flore des arbres , arbustes et arbrisseaux
maison rustique Vol.4 1965.
- 6/ M.COUTANCEAU
Encyclopédie des jardins
librairie larousse Paris 1973 .
- 7/ B.KADIK
Contribution à l'étude de pin Dd'Alep (Pinus Halepensis Mill) en Algérie
Université de droit d'économie et des sciences D'AIX MARSEILLE
(Thèse de Doctorat) 1983 .
- 8/ G.G.GUITTONNEAU A.HUON
Connaitre et reconnaitre la flore et la végétation méditerranéennes
OUEST-FRANCE 1983.

- 9/ B.KADIK
 Localisation des provenances Algériennes de pin d'Alep
 (Pinus Halepensis Mill) .
 Centre National de Recherche et d'expérimentations Forestiers 1975.
- 10/ C.TESTU
 Coniques de nos jardins
 la maison rustique 1970.
- 11/ R.ROL ; M.JACAMON
 Flore des arbres , arbustes et arbrisseaux
 la maison rustique Vol. 8 1968.
- 12/ FLORENCE
 Séminaire sur les produits de la forêt méditerranéenne
 Nations Unies commission économique par l'EUROPE
 Forêt méditerranéenne Tome XI Juillet 1989.
- 13/ C.GRUNWALD et G.SCHILLER
 Needle xylon water and water saturation déficit in provenances
 of pinus halepensis Mill and P.brutia ten
 Forêt méditerranéenne Tome X Décembre 1988.
- 14/ Annales de la recherche forestière en Algérie
 Institut National de la Recherche Forestière
 Vol. 11 1987.
- 15/ G.DJEGHERI
 Contribution à l'étude des huiles essentielles du géranium et cyprès
 d'Algérie . P.F.E. INA 1979.
- 16/ H.MEDDOUR
 Contribution à l'étude de la croissance de pinus halepensis Mill, en relation
 avec les groupements végétaux dans la forêt de BAINEM
 P.F.E. INA 1982-1983 .
- 17/ A.BENRERIHA et K.BENCHAALAL
 Communication : Réflexions préliminaires sur le barrage vert
 Dépt. de Foresterie et de la production de la nature. INA 1982.

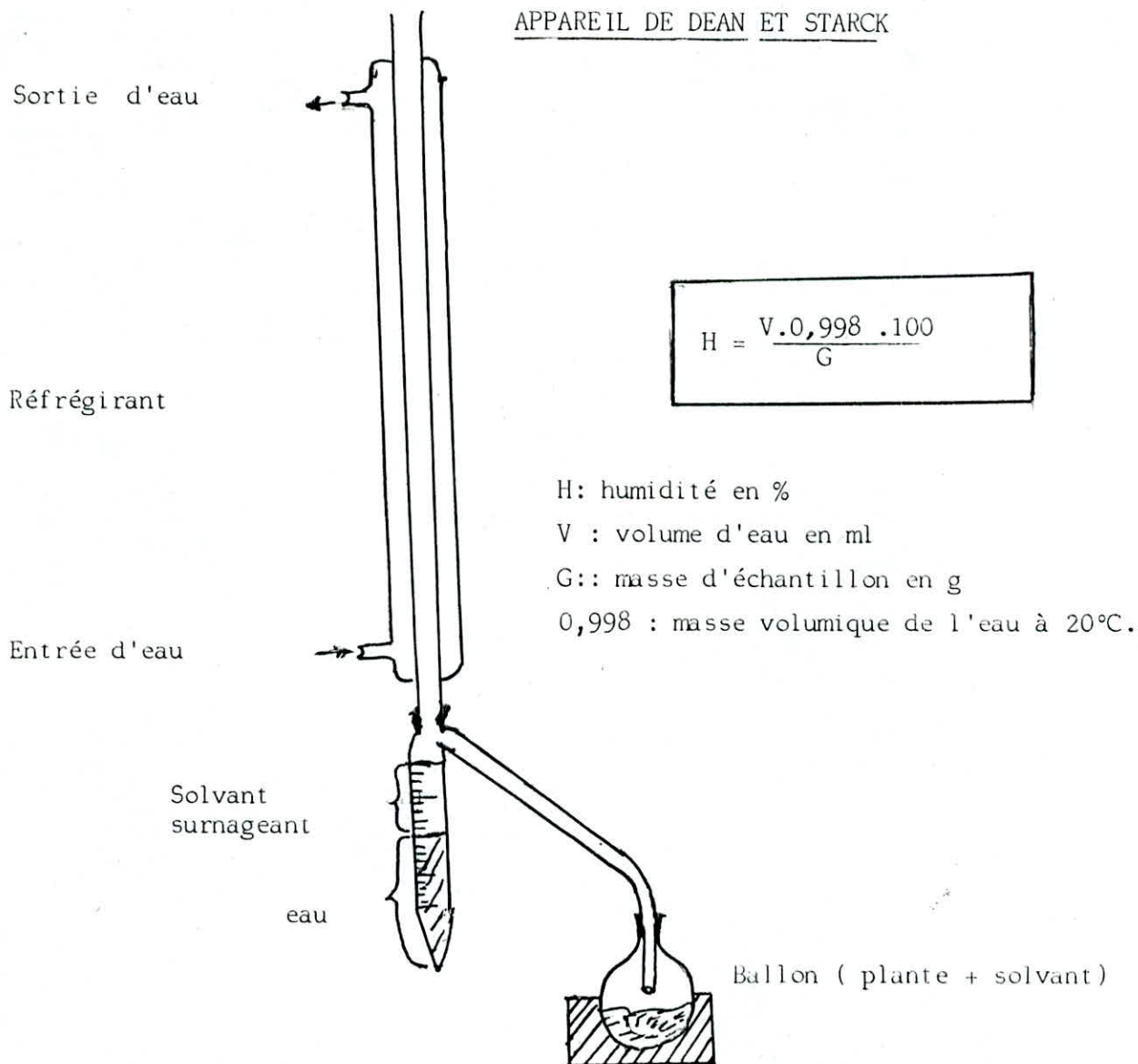
- 18/ A.GHAZI
 Le choix des essences forestières pour le reboisement des zones Arides
 et semi-Arides (Barrage vert) P.F.E. INA 1976-1977.
- 19/ A.ABDERRAHMANE
 Comportement de trois espèces d'Eucalyptus introduites à BAINEM
 P.F.E. USTHB 1980.
- 20/ J.VALNET
 Aromathérapie : Traitement des maladies par les essences des plantes
 Maloine S.A. Editeur 1984.
- 21/ H.TATU
 L'industrie moderne des parfums
 J.B. BAILLIERE et Fils 1932.
- 22/ A.Y.B. HADJ AHMED
 L'extraction, analyse et évaluation de la qualité des H.E. de Lavandes
 Algériennes . Thèse de Magister . Université d'Alger 1978.
- 23/ F.HOFFMANN
 Les huiles essentielles . Édité par Schimmel et Cie. Tome 1 1912.
- 24/ N.L.ALLINGER
 Chimie Organique Ed.Univ. Mc Graw-Hill Tome 3 1975-1976 Paris
- 25/ SCRAM , G.S. HAMMOND
 Chimie Organique Gavlhier-Villars Paris 1968.
- 26/ C.DESCORNIS
 Rôle des terpènes dans le comportement des insectes
 Colloque sur la chimie desterpènes Avril 1986.
parfums, cosmétiques, arômes n° 67.
- 27/ D.LAMPARSKY
 Δ^3 Carène , hydrocarbure monoterpénique à l'origine de nouvelles de
 matières odorantes synthétiques . Colloque sur la chimie des terpènes
parfums, cosmétiques, arômes n° 67. Avril 1986.
- 28/ M.J. GARNERO
 Problèmes rencontrés au cours de l'étude de la composition chimique des
 huiles essentielles . Parfums, cosmétiques et arômes (Mars-Avril) 1977.

- 29/ A.ROLET et E.RABATE
Les essences et les parfums Librairie Hachette 1920.
- 30/ F.HOFFMANN
Les huiles essentielles. Paris , J.B.Baillère et Fils . Tome 2 1914.
- 31/ E.M. PERROT
Matières premières usuelles du règne végétal
Masson et Cie Editions Tome 1 1943- 1944.
- 32/ J.P. DURVELLE
Fabrication des essences et des parfums
Librairie Centrale des sciences GIRARDOT et CIE 1930.
- 33/ C.RENE
Formulaire de Parfumerie . Paris éditions Opéra Tome I 1951.
- 34/ N.NICOLOV - ATSOUTSOVLOVA - N.NENOV
Essence de roses et autres huiles essentielles Bulgares
Institut de Rcherches scientifiques et pharmachimiques
Sofia (Bulgarie) 1969.
- 35/ E.GUENTHER
Robert E.Krieger Publishing Company. MAZABAZ FLORIDER Vol. VI
Origine Ed. 1952 reprint 1976 , 1982.
- 36/ V.R.NAVES
Technologie et chimie des parfums naturels . Ed. Masson etCie 1974.
- 37/ J.BIOUGNE, J.C.CHALCHAT, R.PH.GARRY et A.MICHEL
Caractérisation des cadinènes dans les huiles essentielles
Parfums , cosmétiques , arômes Février-Mars 1987.
- 38/ O.EKUN DAYO
Monoterpène composition the needle oils of pinus species
Journal of chromatographie science 1978.
- 39/ R.HILTUNEN
On variation , inheritance and chemical interrelation ships of monoterpens in
scots pine (pinus sylvestrisL.) Ed. Soumalainen Tiedeakatemia Helsinki 1976.

- 40/ L.M. GRANDERYE
Dictionnaire de chimie Ed. Dunod 1962.
- 41/ P. KARRER
Traité de chimie organique .Dunod Ed. du Griffon Neuchatel 1948.
- 42/ R.E. ERICKSON
The industrial importance of monoterpenes and essential oils
Givaudan Corporation Clifton Janvier-Février 1976.
- 43/ A.I. MAKOVIRINA et N.S. MOSHANOVA
Essential oil of coniferous plants
Kuban Agricultural Institute . KRASNODAR USSR 1979.
- 44/ Y. BOUMGHAR
Techniques d'extraction appliquées aux espèces forestières ; le cèdre du Djurdjura
Contribution à l'étude analytique de l'huile essentielle extraite.
Thèse de Magister (ENP) Mars 1989.
- 45/ M. BICHARI
Optimisation de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau et étude
analytique de L'H.E. de l'artémisia Judaica Linn P.F.E. (ENP) Juin 1989.
- 46/ R. GELU
Les techniques d'extraction par fluides supercritiques appliquées à l'industrie
aromatique . Industrie alimentaire et agricole Septembre 1989.
- 47/ N.N. GOKHALE et Y. MASADA
The mode of recovery of the essential oil constituents from the minute cells of
the plant materials during steam distillation
Inst. Congress Ess. oils 1977.
- 48/ P. DAUTRY
30 000 Molécules odorantes
Ed. Science et vie n° 850 Juillet 1988.
- 49/ G. VERNIN
Arômes alimentaires développements récents
Ed. apria Juin 1982.

ANNEXES

APPAREIL DE DEAN ET STARCK

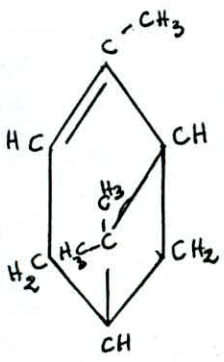


Introduire dans un ballon de 500 ml ; 20 à 30 g (-0.01 g) de matière végétale grossièrement confusée ;. Verser dans ce ballon 100 à 200 ml de solvant (xylène ou Toluène) et surmonter le ballon du réfrigérant muni d'un récipient gradué porter à reflux (2 à 4 gouttes par sec) jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surnageant . L'eau dans le récipient devient limpide (environ 1 heure) . Vers la fin du dosage , augmenter le chauffage dans le but de récupérer toutes les gouttelettes d'eau déposées sur les parois laisser refroidir à 20°C et on note le niveau d'eau .

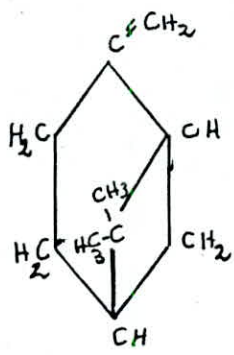
mésure d'humidité

ANNEXE

Symbole	Signification
A	Surface disponible à l'échange de chaleur
Dt (d25)	Densité à température T (tension à 25°C)
teb	Température d'ébullition (°C)
t f	Température de fusion (°C)
I.A	Indice d'Acidité
IE	Indice d'esters
I.OH	Indice d'Alcool
M	Masse moléculaire (g)
MH ₂ O	Masse moléculaire de l'eau (g)
Mhuile	Masse moléculaire de l'huile (g)
n D	Indice de refraction à température fixe
n H ₂ O	Nombre de moles de l'eau en phase gazeuse
n huile	Nombre de moles de l'huile en phase gazeuse
Pi	Pression partielle du constituant i (atm)
P _i	Pression du constituant i (atm)
P°H ₂ O	Pression de vapeur de l'eau pure (atm)
P° huile	Pression de vapeur de l'huile pure (atm)
P	Pression de vapeur de la solution (atm)
q	Chaleur enlevée par unité de temps (kcal)
q lat	Chaleur latente qui transforme l'eau en vapeur sans modification (kcal)
q sens	Chaleur sensible qui enlèvera sa température jusqu'à la température d'ébullition (kcal)
q tot	Chaleur nécessaire pour la vaporisation de l'eau (kcal)
T	Différence de température entre les vapeurs et le milieu rafraichissant .
U	Constante qui depend des conditions opératoires
WH ₂ O	Masse d'eau en g
W _{huile}	Masse d'huile en g
Xi	Fraction molaire du constituant i en phase liquide
α _D	Pouvoir optique
[α] _D ^T	Pouvoir optique à une température T
θ	Température d'ébullition en °C à une pression donnée.



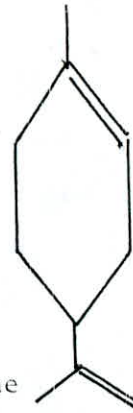
pinène



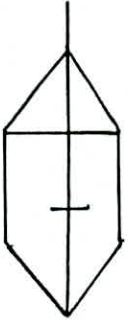
β -pinène



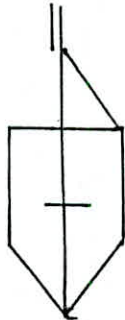
β -phellandrène



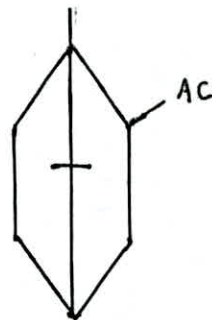
Limonène



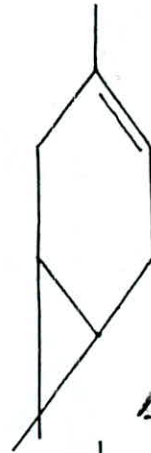
Tricyclène



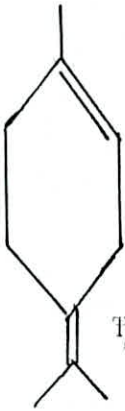
Camphène



Acétate de bornyle



Δ^3 -carene



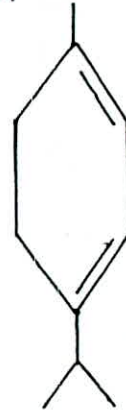
Terpinolène



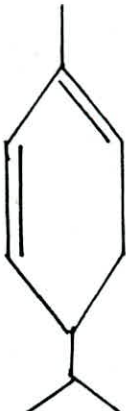
Sabinène



γ -terpinène



α -terpinène



α -Phellandrène



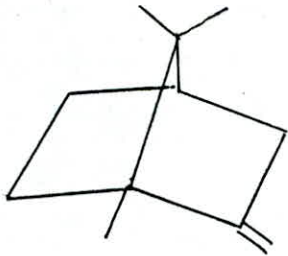
Cinéol



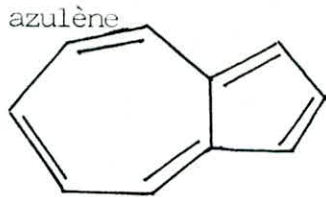
Myrcène



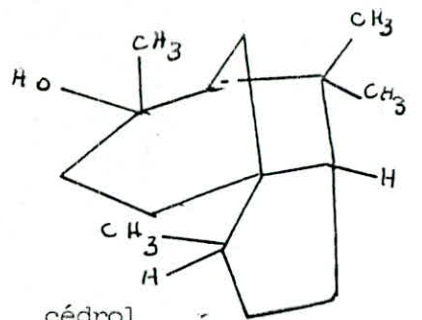
Ocimène



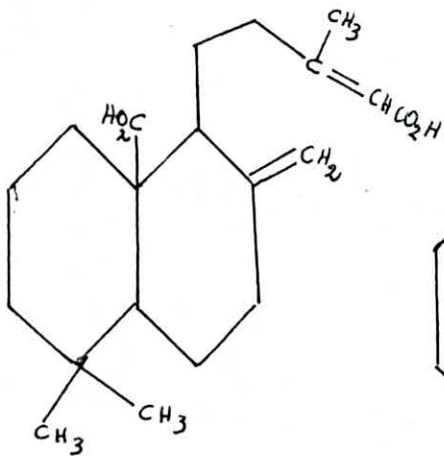
camphre



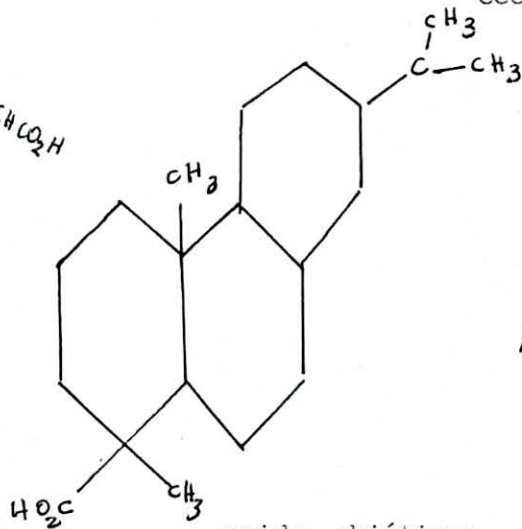
azulène



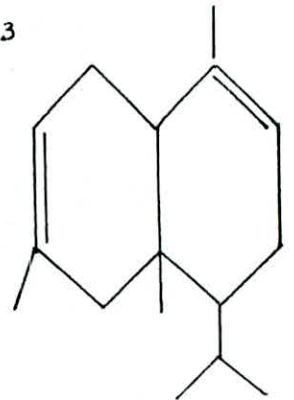
cédrol



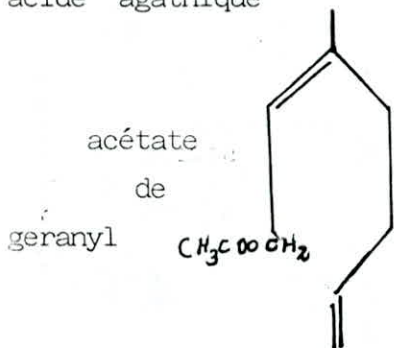
acide agathique



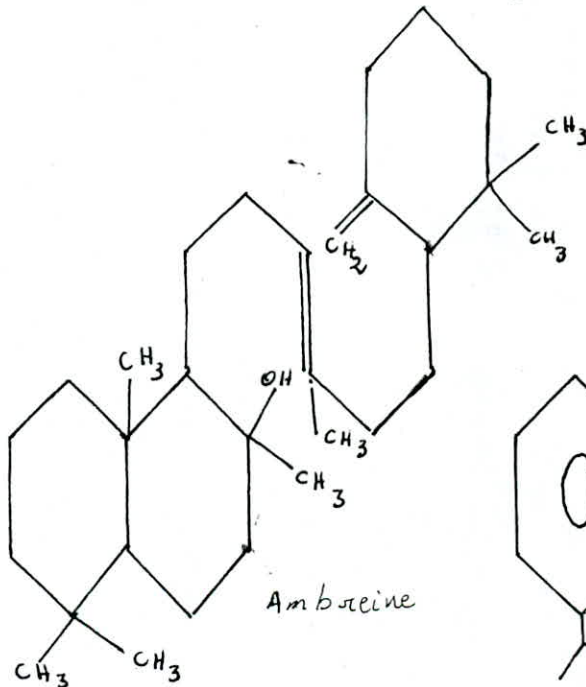
acide abiétique



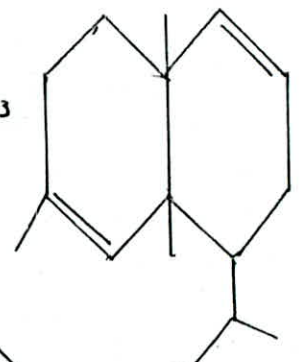
β-cadinène



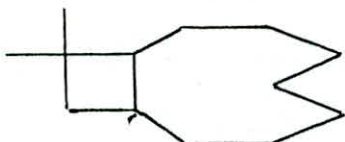
acétate de geranyl



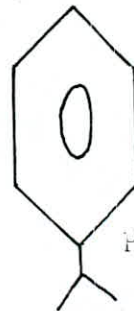
Ambreine



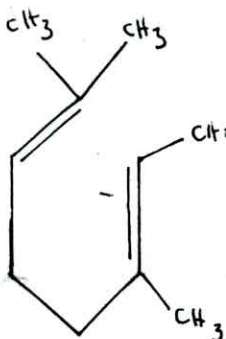
α-cadinène



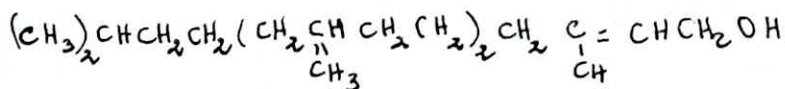
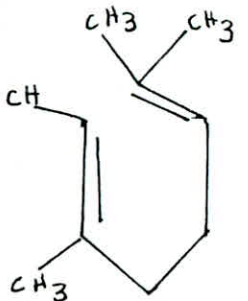
caryophyllène



p-cymène



lycopène (rouge)



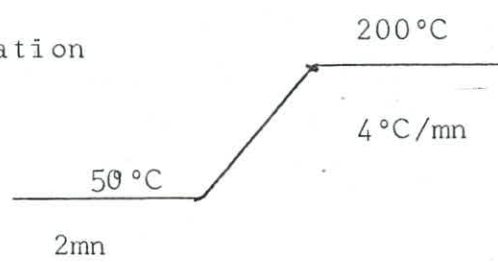
phynol

Mots	Signification
Aneth	ombellifère aromatique des terrains vagues, dont on extrait diverses essences .
Biotiques	permettant le developpement de la vie
eau-sur-chauffée	nom donné improprement à de l'eau soumise à une pression supérieure à la pression atmosphérique et chauffée à une température supérieure à la température d'ébullition correspondant à cette dernière .
ecusson	morceau d'écorce sortant un oiel on un bouton pour greffer
édaphique	se dit des facteurs liés au sol qui une influence profonde sur la répartition des êtres vivants .
empyreumatique	saveur et odeur âcres que contracte une matière organique soumise à l'action d'un feu violent .
fructification	formation du fruit'
Garrigue	Dans les pays méditerranées, formation végétale secondaire chène vertes mélanges à des buissons et à des plantes herbacées qui apparait sur sols calcaires après destruction de la forêt .
Gémmé	Résine de pin
glande	organe d'origine épithéale , dont la fonction est de produire une sécretion
oléorésines	produit insoluble dans l'eau et visqueux exsudé par diverses plantes
quintessence	ce qu'il ya de plus raffiné , de plus précieuse en en quelque chose
saillant	qui attire l'attention remarquable frappant
septentrionale	côté du nord
steppique	formation discontinue de végétaux xérophiiles souvent herbacées, des régions tropicales et des régions de climat continental semi-arides .
surchauffée	porter un liquide à une température supérieure à son point d'ébullition , sans qu'il prenne l'etat gazeuse .

CHROMATOGRAMME N°1

à aiguilles non coupées

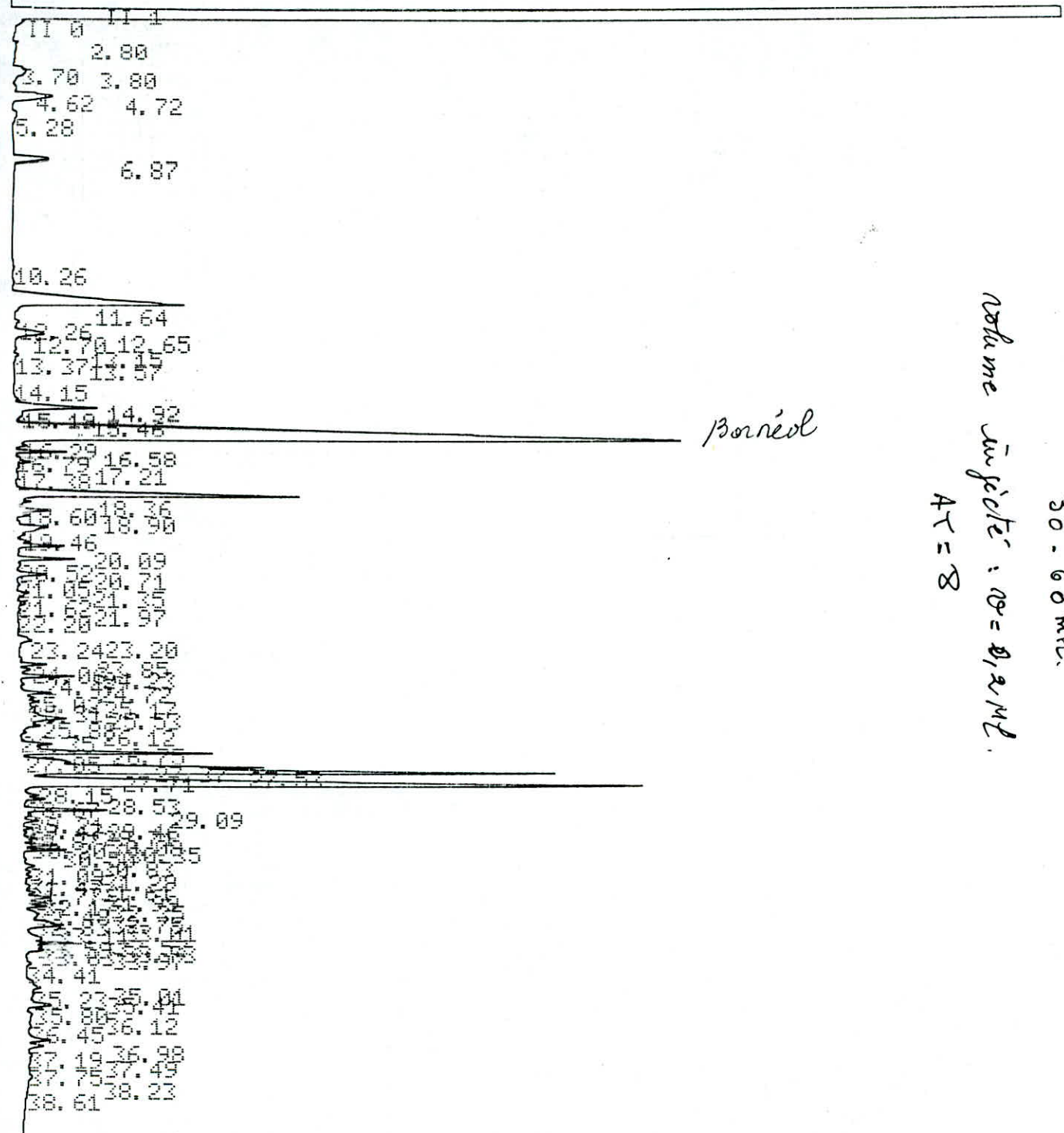
programmation



1.00	2.57	<i>α-pinène</i>	
2.24	3.40	<i>camphène</i>	
3.81	4.28	<i>α-pinène</i>	
4.28	4.41	<i>limonène</i>	3.91 <i>β-pinène</i>
5.30			
5.94	5.79	<i>γ-terpinène</i>	
	9.07		
9.93			
10.82	10.47		
11.64	11.21		
	12.01		
13.21			
14.43	14.12		
	14.97	<i>bornéol</i>	
15.83			
16.01			
17.40	17.70		
18.18			
19.00			
20.00			
21.92	21.92		
22.75			
23.75			
24.07	23.75		
24.86	24.58		
25.50			
26.74		<i>ni connu.</i>	
27.54	27.04		
28.15	27.04		
28.91	28.30		
29.11		<i>ni connu.</i>	
	29.89		
30.80			
31.00	31.00		
32.00	32.00		
32.70			
33.47			
34.28			
	35.00		
36.29	36.53		
38.81			
39.50	39.50		
40.73	39.91		

échantillon 0-30mm. AT=8.
Volume injecté : 0.20, 2 mL.

PK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	1.758	2.57	3176	01	α -pinene
2	0.508	3.24	918	02	
3	0.952	3.4	1721	03	
4	1.376	3.67	2487	02	camphene
5	11.773	3.91	21274	03	β -pinene
6	1.255	4.28	2267	02	
7	0.634	4.41	1146	03	δ^3 -carene
8	0.457	5.3	825	01	limonene
9	4.915	5.79	8882	02	γ -terpinene
10	1.606	5.94	2902	03	
11	0.091	9.07	164	01	
12	0.234	9.93	423	01	
13	0.195	10.47	352	01	
14	0.139	10.82	251	01	
15	0.122	11.21	221	02	
16	0.904	11.64	1634	02	
17	0.393	12.01	711	03	
18	0.331	13.21	598	01	
19	0.224	14.12	404	02	
20	0.377	14.49	682	02	
21	33.153	14.97	59908	03	bornol
22	0.318	15.83	574	08	
23	0.126	16.01	227	05	
24	0.101	16.22	183	01	
25	0.059	16.79	106	02	
26	4.663	17.05	8427	02	
27	0.827	17.18	1495	03	
28	0.524	17.66	946	02	
29	0.309	17.82	559	03	
30	0.318	18.19	575	02	
31	0.328	18.36	593	02	
32	0.297	18.57	536	02	
33	0.362	18.85	654	02	
34	0.116	18.95	210	03	
35	0.395	19.31	714	01	
36	0.071	19.53	129	02	
37	0.497	19.83	898	03	
38	0.046	20.3	83	01	
39	0.085	20.45	153	01	
40	0.063	20.76	114	01	
41	0.154	21.92	279	02	
42	0.154	22.28	278	03	
43	0.366	22.75	661	01	
44	1.651	23.29	2984	01	
45	0.222	23.75	401	01	
46	0.079	24.07	143	01	
47	0.168	24.58	304	01	
48	0.07	24.86	127	01	
49	0.127	25.52	230	02	
50	0.733	25.69	1325	03	
51	0.345	25.94	623	02	
52	3.502	26.19	6328	03	

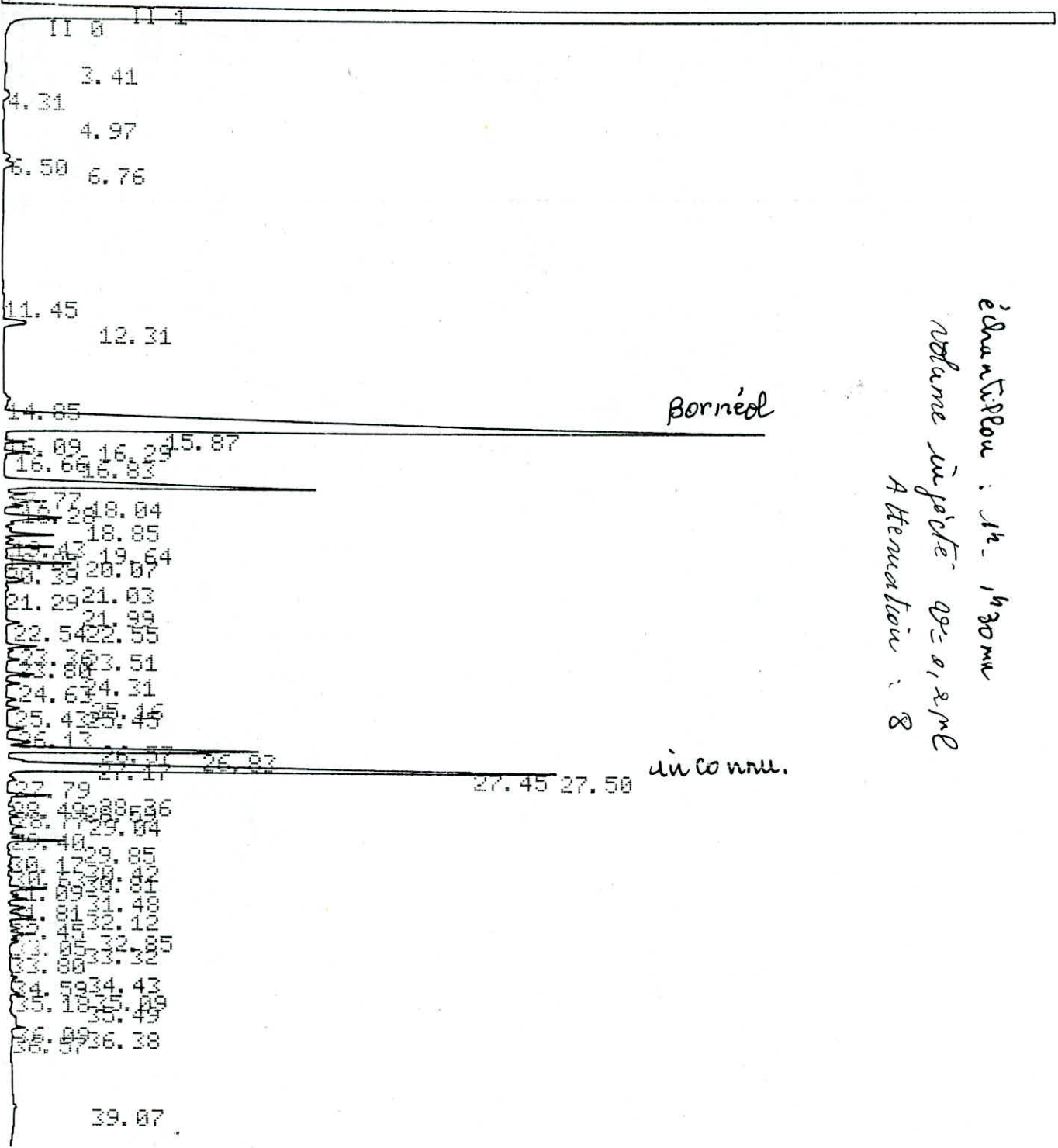


Bornéol

échantillon : 121
 volume injecté : 20-25 µL
 AT = 8
 30-60 mn.

LE 1. METHOD 0. RUN 11 INDEX 11

PK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	0.019	2.8	119	01	α -pinène
2	0.039	3.7	239	02	Camphène
3	0.093	3.8	574	03	
4	0.147	4.62	988	02	
5	1.006	4.72	6234	03	β -pinène
6	0.246	5.28	1522	01	δ -carene
7	0.761	6.87	4712	01	limonène
8	0.134	10.26	833	02	γ -terpinène
9	5.647	11.64	34981	03	
10	0.029	12.26	178	01	
11	0.471	12.65	2916	02	
12	0.25	12.7	1551	03	
13	0.033	13.15	207	02	
14	0.08	13.37	493	02	
15	0.02	13.57	122	03	
16	0.036	14.15	225	01	
17	0.081	14.92	499	02	
18	1.798	15.19	11140	02	
19	0.127	15.46	786	02	
20	31.066	16.29	192441	02	bornéol
21	0.09	16.58	557	02	
22	0.551	16.79	3415	02	
23	0.27	17.21	1675	02	
24	0.025	17.38	154	03	
25	6.295	18.36	38996	02	
26	0.214	18.6	1325	02	
27	0.74	18.9	4583	02	
28	1.	19.46	6196	02	
29	0.793	20.09	4911	02	
30	0.764	20.52	4730	02	
31	0.054	20.71	335	02	
32	0.463	21.05	2870	02	
33	0.044	21.35	273	02	
34	0.23	21.62	1423	02	
35	0.147	21.97	912	02	
36	0.041	22.2	252	03	
37	0.116	23.2	720	02	
38	0.158	23.24	977	03	
39	0.035	23.85	219	02	
40	0.313	24.06	1941	02	
41	0.15	24.23	928	02	
42	0.585	24.47	3624	03	
43	0.019	24.72	118	01	
44	0.409	25.02	2534	02	
45	0.195	25.17	1210	02	
46	0.325	25.31	2014	02	
47	0.421	25.53	2611	02	
48	1.349	25.88	8358	02	
49	0.371	26.12	2296	02	
50	0.072	26.35	443	02	
51	0.564	26.75	3496	02	
52	2.816	27.05	17442	02	
53		27.22	6466	02	



Borneol

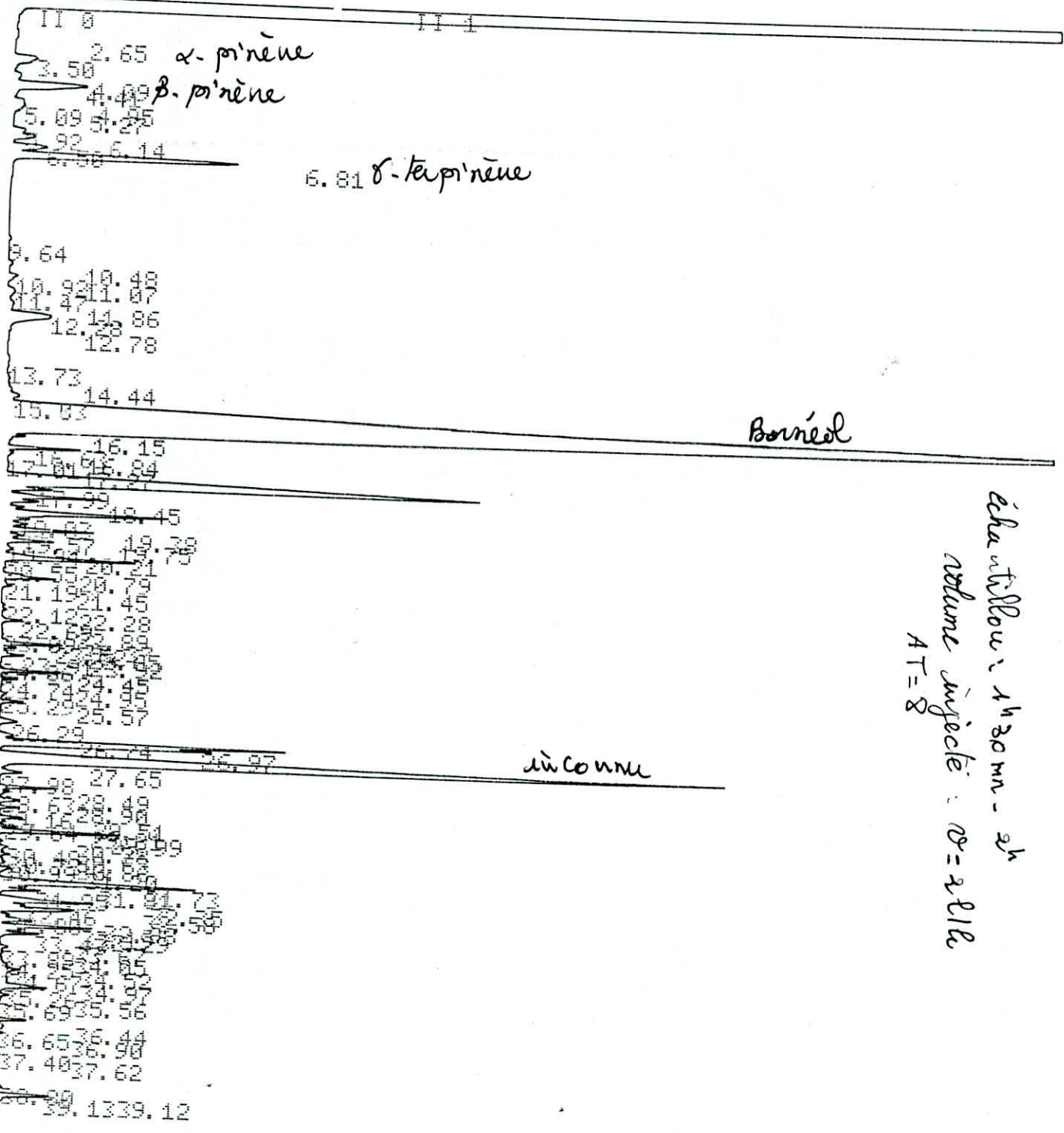
inconnu.

échantillon : M. 1430m
 volume injecté : 0.2 µl
 Attenuation : 8

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	0.121	3.41	543	01	camphène
2	0.316	4.31	1414	01	β-pinène
3	0.085	4.97	382	01	limonène
4	0.239	6.5	1069	02	γ-Terpinène
5	0.388	6.76	1738	03	
6	0.11	11.45	493	01	
7	0.777	12.31	3476	01	
8	0.168	14.85	753	01	
9	46.621	15.87	208565	01	Bornéol
10	0.039	16.09	174	01	
11	0.304	16.29	1361	01	
12	0.376	16.66	1683	02	
13	0.049	16.83	221	03	
14	9.538	17.77	42668	02	
15	0.395	18.04	1765	02	
16	1.144	18.28	5116	02	
17	1.7	18.85	7606	02	
18	1.09	19.43	4878	02	
19	0.048	19.64	215	02	
20	0.762	19.85	3407	02	
21	0.083	20.07	372	02	
22	1.29	20.39	5772	02	
23	0.482	21.03	2156	02	
24	0.115	21.29	515	03	
25	0.024	21.99	106	01	
26	0.146	22.54	653	02	
27	0.1	22.55	448	03	
28	0.473	23.36	2114	02	
29	0.061	23.51	275	03	
30	0.184	23.8	821	01	
31	0.487	24.31	2180	01	
32	0.195	24.63	873	01	
33	0.147	25.16	657	01	
34	0.121	25.43	541	02	
35	0.093	25.45	416	03	
36	0.299	26.13	1336	01	
37	0.525	26.57	2349	02	
38	6.172	26.83	27611	03	
39	0.175	27.17	783	02	
40	10.39	27.45	46483	02	inconnu.
41	6.594	27.5	29501	03	
42	0.182	27.79	813	01	
43	0.586	28.36	2622	02	
44	0.067	28.49	300	02	
45	0.017	28.59	76	03	
46	0.155	28.77	694	01	
47	0.112	29.04	501	01	
48	0.369	29.4	1651	02	
49	1.073	29.85	4801	02	
50	0.044	30.17	199	02	
51	0.173	30.42	774	02	
52	0.058	30.63	260	02	
53	0.101	30.81	452	02	

T= 12.

HANNEL A INJECT 02/06/19 12:28:17



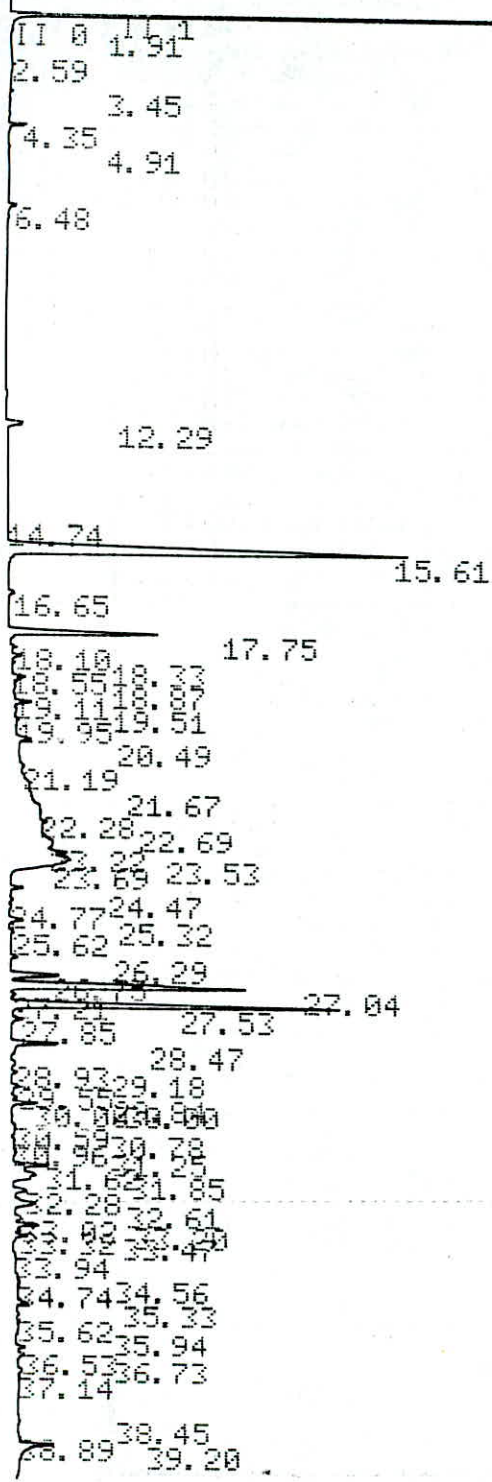
Bois de

inconnu

*échantillon : 1 h 30 mn - 2h
 volume injecté : 0.2 µl
 AT = 8*

02/06/19 12:28:17 CH= "A" PS= 1.

E 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4



Bornéol

échantillon : 2^h - 2^h30 mn
 volume injecté : 10 µl
 AT = 8

II 0 II 1
~~2.58~~ 2.70 2.71 *α-pinène*
~~3.56~~ 3.75 *β-pinène*

~~4.16~~
~~5.03~~ 5.16 *limonène* 4.55
~~5.99~~
~~6.99~~ 6.59 *γ-terpinène*

8.15

~~9.72~~
~~10.55~~ 10.14
~~11.34~~ 10.99
~~12.85~~ 11.95
~~12.85~~ 12.47

~~14.15~~ 13.89
~~15.98~~ 14.49 *Borneol*

~~16.21~~
~~16.82~~ 17.08

~~17.88~~ 17.48
~~18.87~~ 18.45
~~19.83~~ 19.38
~~20.57~~ 19.94
~~20.28~~ 20.53
~~21.46~~ 21.37
~~22.65~~ 21.67

~~23.25~~ 23.36
~~24.69~~ 24.41
~~25.23~~ 25.01

~~26.25~~ 26.89 *inconnu*
~~27.59~~ 27.59

~~28.19~~ 27.90
~~29.01~~ 28.43
~~29.71~~ 29.59
~~30.58~~ 29.93

~~31.76~~ 31.90 31.64
~~32.24~~ 32.43

~~33.84~~ 34.02
~~34.65~~ 34.48
~~35.89~~ 35.53

~~36.73~~ 36.42
~~38.31~~ 38.00

~~39.11~~ 39.00

'echantillon : 2^h son - 3^h
 volume injecté : 0.2 µl
 AIE 8

α -pinène
 camphène
 β -pinène
 δ -terpinène

10.32
 10.77
 11.52
 12.13
 13.02

Borniol

15.04
 16.00
 17.00

18.18

19.25
 19.40
 20.36
 21.50
 22.47
 24.06
 24.88
 25.73

incoune

26.67
 27.45
 28.23
 29.00
 30.00
 31.00
 32.00
 33.00
 34.00
 35.00
 36.00
 37.00
 38.74
 39.90

échantillon: 3h-3h20mn
 volume injecté: 0.02 µl
 AT=8

II 04- p'ineve
 2.792.69
~~2.792.69~~ B-p'ineve δ_3 carène
 4.59

~~5.14 6.13~~
~~7.03 6.69~~ δ -ter p'ineve

9.86
 10.73 11.17
 11.73 12.12
 12.73 13.03
 13.77

Borniol

15.38
~~15.79~~
~~16.94~~ 17.13

~~18.28~~
~~19.76~~
~~19.70~~
~~20.53~~
 21.78 21.51
 22.63 22.36
 23.01 22.81
 23.99 23.99
 24.88 24.88
 25.04 25.04
 25.91 25.91

inconnu

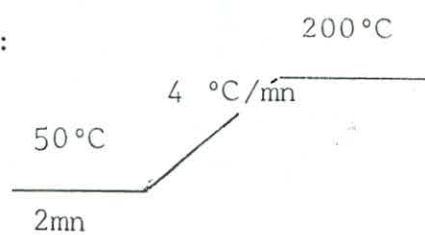
~~26.57~~
~~27.03~~
~~27.85~~
~~28.77~~
~~29.46~~
~~30.26~~
~~30.94~~
~~31.99~~
~~32.61~~
~~33.27~~
~~33.73~~
~~34.18~~
~~34.85~~
~~35.56~~
~~36.76~~
~~37.23~~
~~37.72~~
 39.39 40.40

2 heures Rou : 3h30 mn - 4h
 volume injecte : ≈ 2 ltr
 AT=8

CHROMATOGRAMME N°2

à aiguilles coupées

programmation:



11.1	
11.1	2.38 <i>α-pi'ne</i>
3.59	3.22 <i>β-pi'ne</i>
3.77	3.70
4.76	4.14
5.26	5.13 <i>γ-Terpinène</i>
5.59	5.58
5.77	5.77
6.11	6.16
6.89	6.66
7.95	7.62
8.41	
9.12	9.34
10.21	
10.93	
11.82	11.89
12.48	13.30
13.22	13.80
13.41	13.41
14.17	14.17 <i>Bornéol</i>
15.54	15.54
16.85	15.88
17.51	17.51
18.82	18.82
19.52	19.52
19.86	19.86
19.96	19.96
20.23	20.23
20.66	20.66
20.95	20.95
21.72	21.72
22.50	22.50
23.30	23.30
23.77	23.77
24.37	24.37
25.41	25.41 <i>incoune</i>
26.89	26.89
27.51	27.51
28.39	28.39
29.14	29.14
29.96	29.96
30.61	30.61
31.70	31.70
31.70	31.70
32.94	32.94
34.48	34.48
34.48	34.48
35.27	35.27
35.97	35.97
36.50	36.50
37.41	37.41
38.33	38.33
39.05	39.05
39.61	39.61

échantillon : 0-30 mn.
 volume injecté : 0,2 µl
 AT = 8.

1000 1000 1000PT EVAL:
= 8
= 12.
= 8
1000 999 1000PT EVAL:
= 12.

CHANNEL A INJECT 16/05/19 09:46:32

Retention Time (min)	Retention Time (min)	Retention Time (min)	Retention Time (min)	Retention Time (min)	Retention Time (min)
1.8	1.98				
2.24		2.37	α -pinène		
4.16	3.32				
4.67	4.18	4.53	β -pinène	4.00	
5.55	4.45				
6.35			δ -Terpinène		
7.52					
9.02	9.27				
10.86	9.88				
10.28		10.83			
11.58	11.72				
12.24		13.00			
14.33	14.00		Borneol		
15.00	15.00				
16.89					
17.85					
18.25					
20.00	20.17				
20.81	21.19				
21.00					
22.00					
23.97	23.67				
24.50	24.50				
25.32			inconnu		
26.85	27.19				
28.32					
30.00	30.00				
31.00	31.00				
32.00	32.00				
33.00	33.00				
34.00	34.00				
35.00	35.00				
35.86	36.05				
37.09	37.59				
38.58	38.94				
39.53					

échantillon 30-60 min.
Volume injecté V=0,2 ml
AT=8.

1000PT EVAL:
= 12.

mp 5

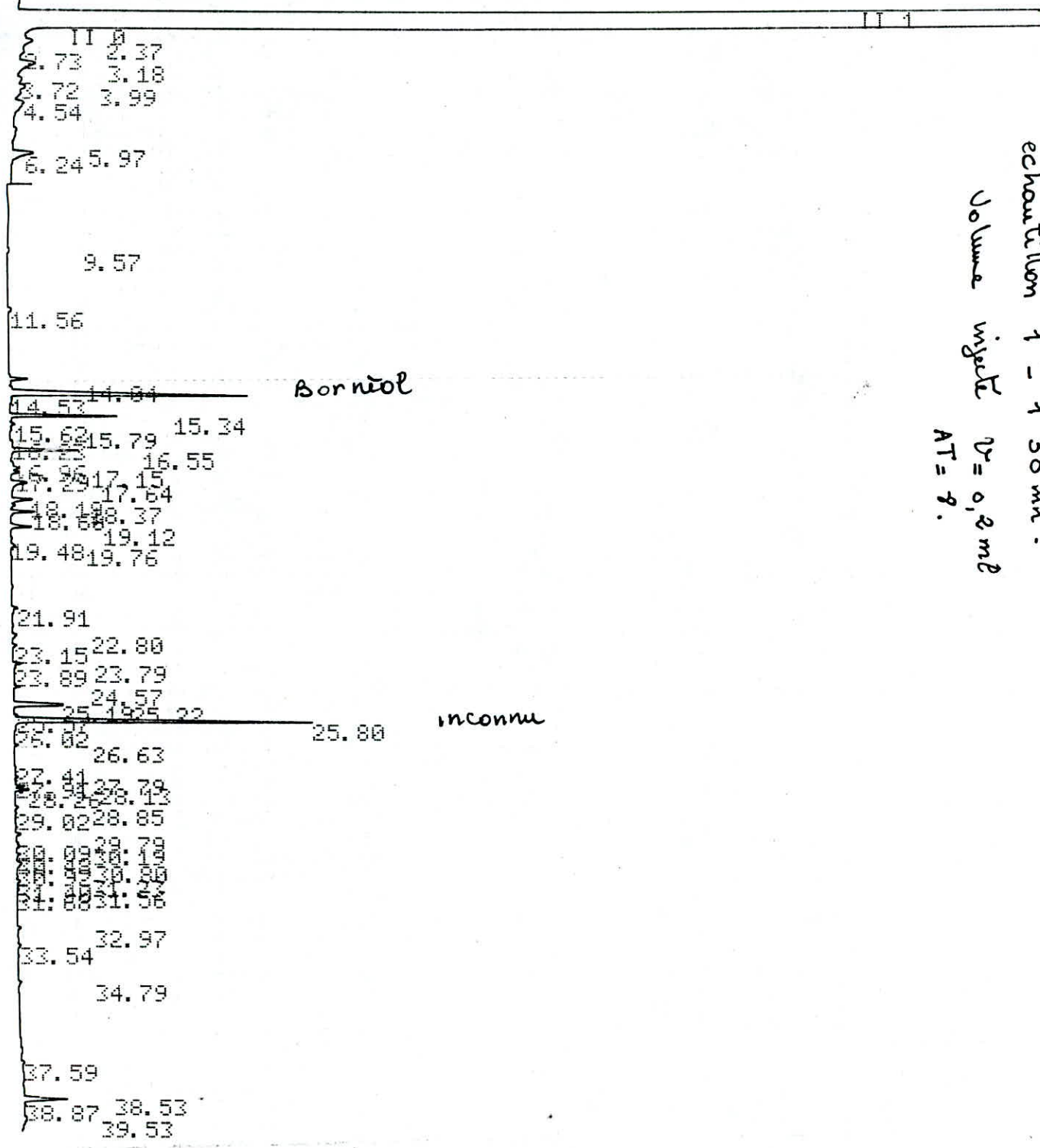
och 1^h 1^h 30 mn.

45%

CHANNEL A INJECT 16/05/19 10:40:06

v: 0,1 ml

2



Borنيول

inconnu

*echantillon 1^h - 1^h 30 mn -
Volume injecte V = 0,2 ml
AT = 8.*

181

Retention Time (min)	Retention Time (min)	Retention Time (min)
2.41	2.33	
3.76	3.23	
4.43	4.06	
4.59		
5.48		
	6.27	
7.57		
	9.56	
10.31		
	10.77	
11.60		
	12.26	
13.93	14.00	
14.89	14.71	
15.52	15.06	15.38
15.89		
16.99	17.17	16.62
17.77	17.69	
18.48	18.21	
	18.64	
19.15		
19.77	19.51	
	20.15	
21.15		
22.05	21.93	
22.82	22.41	
	23.17	
23.84	23.92	
24.59		
	25.20	
25.80		25.84
26.06		
	26.66	
27.15	27.43	
27.81	27.93	
28.13	28.28	
29.04	29.17	
29.50		
29.72	29.44	
30.08	29.70	
30.81	30.00	
31.70	31.07	
32.99	32.85	
33.57	33.90	
	33.91	
34.84		
35.18	35.05	
	36.21	
37.60		

α -pinène
 Camphène
 β -pinène
 B₃-Carène
 Limonène
 α -terpinène

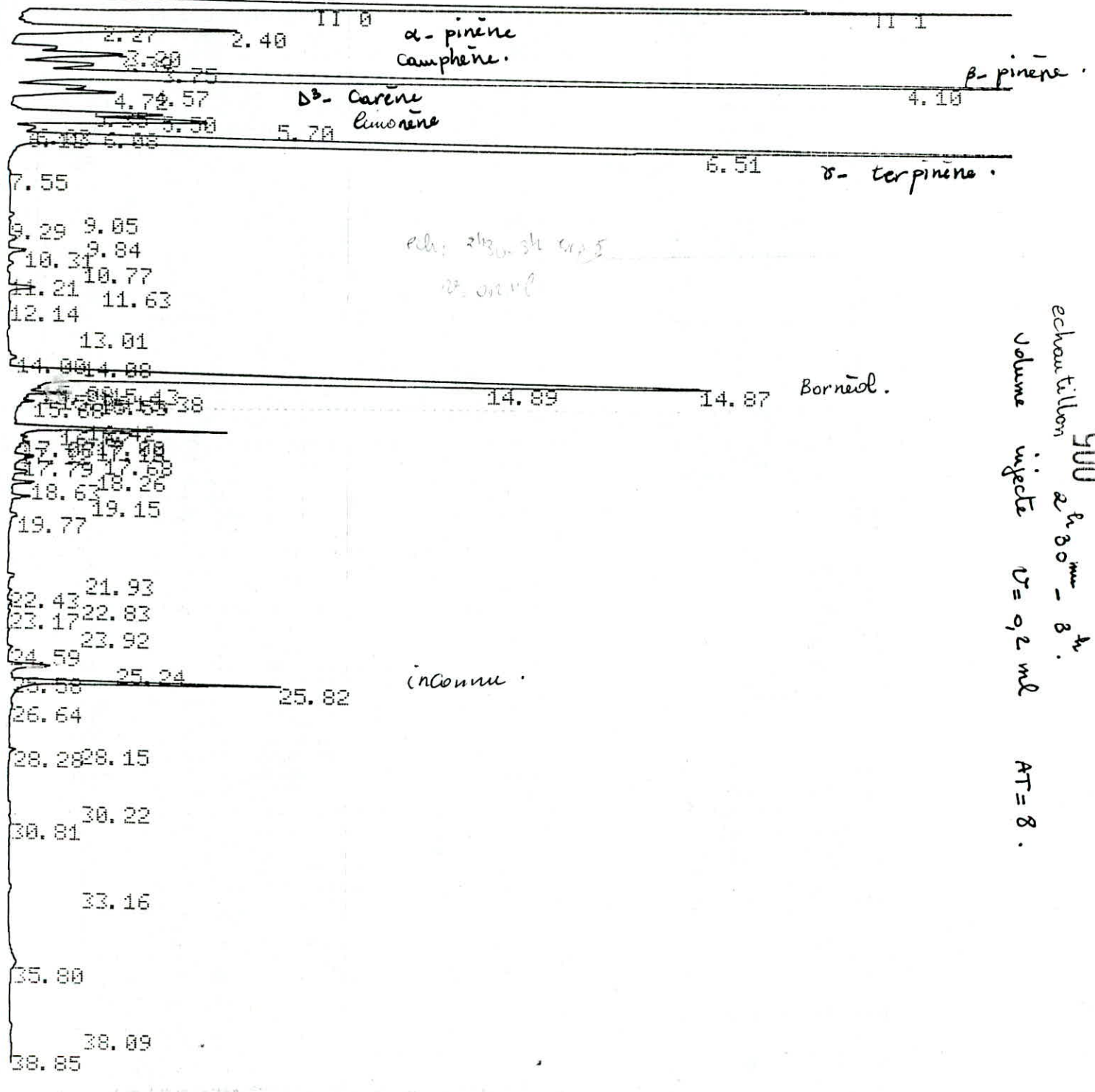
borneol

inconnu

echantillon :
 Volume :
 1^h 30 min - 2^h
 injecté V = 0,2 ml
 AT = 8,

ech: 2/30/19

HANNEL A INJECT 16/05/19 13:21:41



500
 ech: 2/30/19
 2 x 30 min - 8 min
 Volume injektör U= 0,2 ml
 AT= 8

1001 1001 1001 1000PT EVAL:
F= 12.

CHANNEL A INJECT 16/05/19 14:15:23

0.0, 2ml

3h, 300 exp 3 800
10/10

2.20	2.88		
3.77	3.41	camphène	2.42 α-pinène
4.51	4.76	β-carene	β-pinène
5.39	5.75	limonène	4.19
6.85	6.85		α-terpène
7.60	7.41		6.61
8.40			
9.08	9.32		
9.91	10.35		
10.82	11.25		
11.67	12.18		
12.53	13.05		
13.75	14.12		
14.26	15.30		
15.30	16.95		
16.95	17.35		
17.35	17.88		
18.40	18.73		
19.84	19.89		
20.19	20.81		
21.27	22.01		
22.01	22.90		
22.90	23.69		
24.66	25.96		
26.23	27.22		
27.22	27.86		
28.65	28.65		
29.00	29.00		
29.00	29.00		
29.00	29.00		
29.00	29.00		
31.46	31.30		
32.23	31.72		
33.01	32.89		
33.61	33.95		
34.84	35.69		
36.56	37.16		
37.64	38.66		
38.66	39.00		

Borniol.

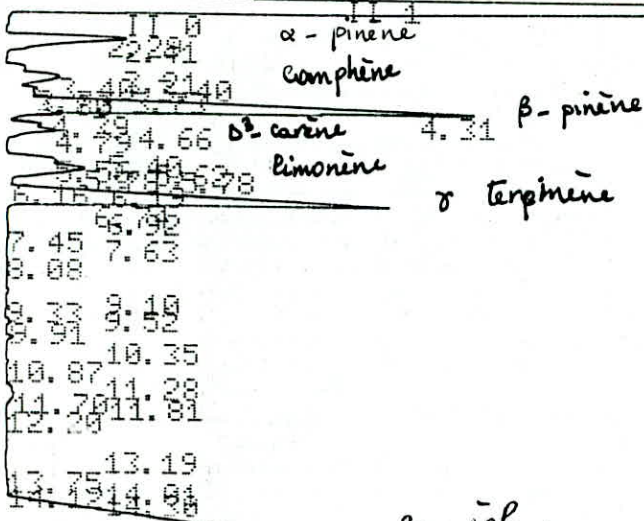
inconnu.

echauillon 3R - 3h 30 min
Volume injecté V= 0,2 ml ; AT = 8.

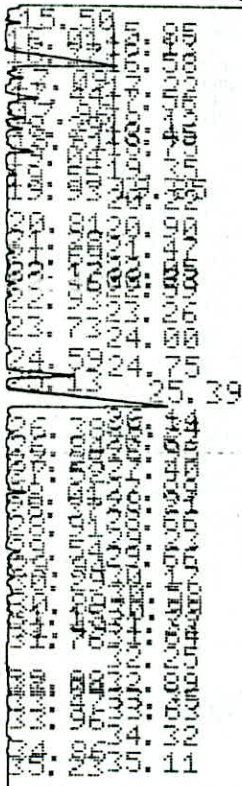
200

ATE 64.

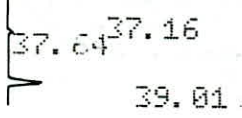
3 h 00 - 4
exp 1/5/19



Berrieöl .



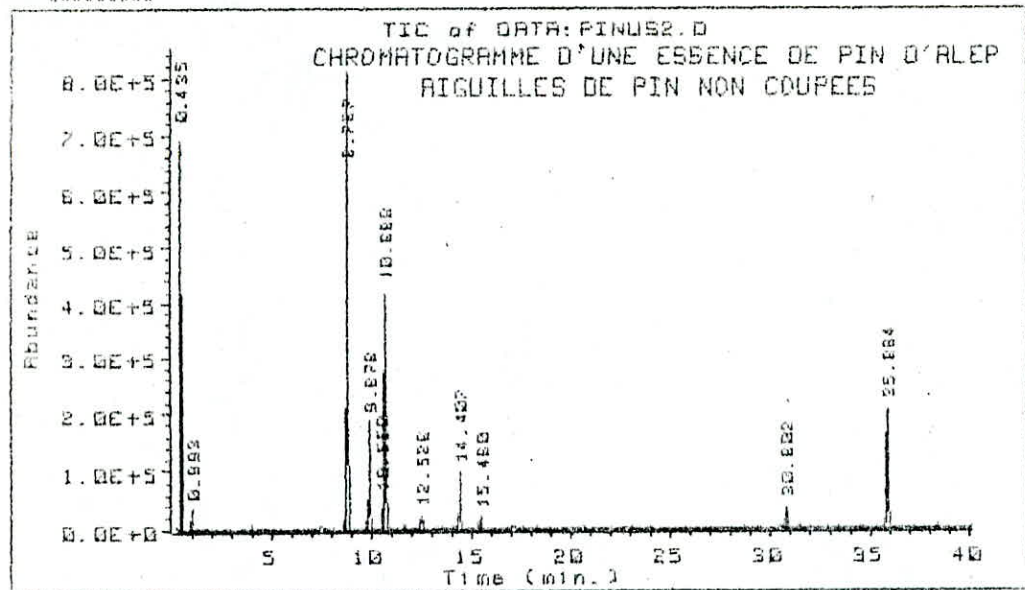
inconnu



39.01

échantillon 3^h 30 mn - 4^h.
Volume injecté 0,2 ml
AT = 8

CHROMATOGRAMME n° 3



TIC of DATA:PINUS2.D ADDING NEW LABELS TO WINDOW: 3
 Text: CHROMATOGRAMME D'UNE ESSENCE DE PIN D'ALEP Font: Stick
 Position: (0.400, 0.856), window units Color: 1 Size: 1.0 Rotation: 0
 Type text; press Position Label; move box to desired spot; press Write Label

*** Area Percent ***

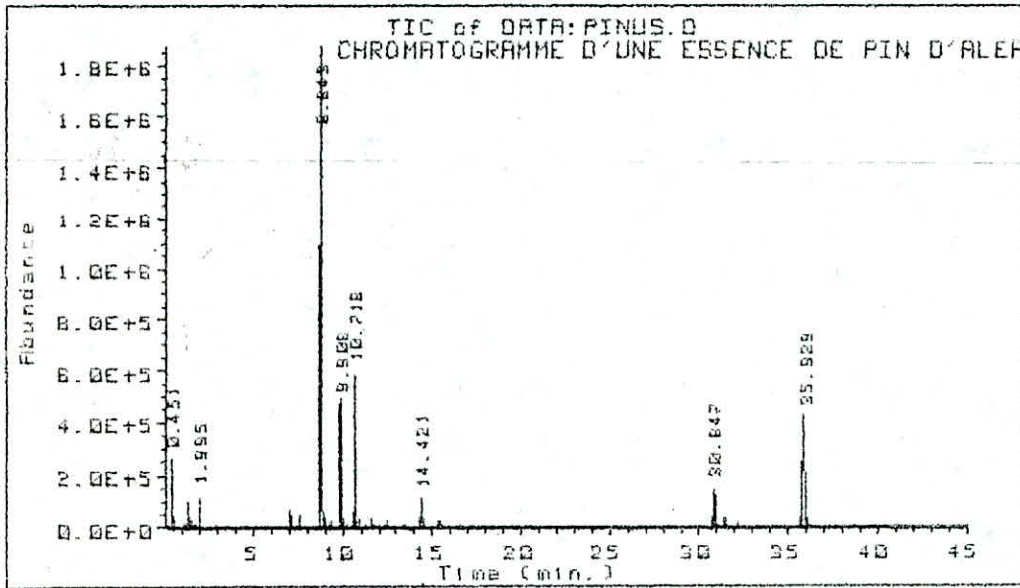
Report by Signal

Operator: TOUDERT 7 Jun 90 1:05 pm
 Sample Info : ESSENCE DE PIN D'ALEP/N 2/PFE
 Misc Info: PFE MLLE AMOKRANE
 Integration File Name : DATA:PINUS2.I
 Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
0.435	BH	9441252.1092	705150.43135	9.912	26.65
0.993	BH	438329.26053	35048.580986	0.460	1.24
8.787	BB	35430824.274	798137.38734	37.199	100.00
9.878	BH	7878934.8449	186730.00059	8.272	22.24
10.550	BH	1266496.5963	36748.143863	1.330	3.57
10.688	VH	19485089.584	414780.52174	20.457	54.99
12.526	BV	1241620.8674	23224.057958	1.304	3.50
14.407	VH	4517330.7061	98321.518371	4.743	12.75
15.460	VH	319200.24074	17957.023756	0.335	0.90
30.802	VH	1894750.9137	37582.048245	1.989	5.35
35.884	BV	13333275.714	209062.84380	13.999	37.63

END OF REPORT for file: DATA:PINUS2.I 3:24 pm 9 Jun 90

CHROMATOGRAMME n°4



TIC of DATA:PINUS.D ADDING NEW LABELS TO WINDOW: 3
 Text: CHROMATOGRAMME D'UNE ESSENCE DE PIN D'ALEP Font: Stick
 Position: (100, 0.915), window units Color: 1 Size: 1.0 Rotation: 0
 Enter the lower-left corner of the text box (or use 'Position Label' key)

*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: TOUDERT 7 Jun 90 11:19 am
 Sample Info: PINUS/PIN D'ALEP
 Misc Info: ESSENCE/PFE/MLLE AMOKRANE
 Integration File Name: DATA:PINUS.I
 Bottle Number: 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
0.451	BV	4356566.8961	263854.10385	2.087	4.25
1.995	VB	2336526.9796	120628.82396	1.119	2.28
8.843	BB	102544594.33	1880758.2044	49.125	100.00
9.908	BB	22737300.836	480132.50640	10.892	22.17
10.718	VB	29716309.449	568109.76647	14.236	28.98
14.421	VV	6687282.9930	111861.94998	3.204	6.52
30.847	BB	8563156.4450	146205.86687	4.102	8.35
35.929	BB	31801254.157	425396.41121	15.235	31.01

