

14/87

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

EXTRACTION DES ESSENCES  
PAR SOLVANTS VOLATILS DU CEDRE  
DE L'ATLAS  
APPROCHE ANALYTIQUE  
DES EXTRAITS

Proposé par :

Pr. R. BELABBES  
Mme R. DERRICHE

Etudié par :

Melle BOUAICHA  
Nassima

Dirigé par :

Pr. R. BELABBES  
Mme R. DERRICHE

PROMOTION : JUIN 87

Bavaldi

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
POPULAIRE  
المكتبة —  
BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

وزارة التعليم و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

EXTRACTION DES ESSENCES  
PAR SOLVANTS VOLATILS DU CEDRE  
DE L'ATLAS  
APPROCHE ANALYTIQUE  
DES EXTRAITS

Proposé par :

Pr. R. BELABBES

Mme R. DERRICHE

Etudié par :

Melle BOUAICHA

Nassima

Dirigé par :

Pr. R. BELABBES

Mme R. DERRICHE

PROMOTION : JUIN 87

M E M B R E S      D U      J U R Y

- PRESIDENT : Mr BOURKIZA - Chargé de cours à l'E.N.P.
- PROMOTEURS : Mr R. BELABBES - Professeur à l'E.N.P.  
Mme R. DERRICHE - Chargée de cours à l'E.N.P.
- EXAMINATEURS : Mr M. BENIDDIR - Maître assistant stagiaire,  
Mr Y. BOUMGHAR - Maître assistant stagiaire.
- INVITE : Mr BOUSSNADJI - Chef de Département du Laboratoire  
de contrôle de la qualité :  
Ministère du Commerce.



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
BIBLIOTHÈQUE  
المكتبة  
المدرسة الوطنية للهندسة المعمارية

وزارة التعليم العالي  
المدرسة الوطنية للهندسة المعمارية

Département : Génie chimique

دائرة : الهندسة الكيميائية

Promoteurs : Pr BELABBES - Mme DERRICHE

الموجه : السيد بلعابس السيدة دريش

Elève ingénieur : Mlle BOUAICHA Nassima

الطالبة مهندسة : بوعايشة نسيمة

الموضوع : خلع الزيوت من شجر الأرز الأطلسي بواسطة مائل خفيف  
ملخص : عملنا هذا يستهدف خلع الزيوت بواسطة مائل خفيف من الأوراق  
الإبرية ونخيمات الشجيرة جهاز الخلع المعاصر من م. و. ف. خ. (م. (الشفة)  
حاولنا تحسين وقت الخلع لمختلف أقسام الشجرة ، واختيار السائل  
بالإضافة لذلك نرغب في معرفة الأهمية لحضور هذا الأخير  
وفي مرحلة أخيرة أعطينا لمحة عن طبيعة المكونات الموجودة  
تعبير مخلصو

Sujet : EXTRACTION DES ESSENCES DU CEDRE DE L'ATLAS PAR SOLVANTS VOLATILS.

Résumé : Notre travail a consisté à faire une extraction des essences par solvants volatils, des aiguilles, rameaux et du bois issus du tronc, dans un appareil d'extraction, emprunté à l'E.N.A.F.L.A. (la Chiffa). Nous avons fait une optimisation du temps d'extraction pour les différentes parties de l'arbre, un choix du solvant, ainsi que l'influence du lavage de la matière première par ce dernier. Et enfin, dans une dernière étape, nous avons donné un aperçu sur la nature des composés susceptibles de se trouver dans nos extraits.

Subject : EXTRACTION OF THE ESSENCE FROM THE ATLAS CEDAR USING VOLATIL SOLVENTS.

Synopsis : Our work consists of extracting the essence from the leaves, branches and the wood, using an extraction apparatus provided by ENAFLA (la Chiffa). We are optimised the time of extraction for the different parts of the plant, the solvent choice, as well as the influence of the washing of the raw material by the solvent.

And finally, we have been able to give an idea on the nature of the components likely to be found in the extract.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

A mes très chers parents,

A mes frères et belles soeurs,

A mes nièces et neveu.



R E M E R C I E M E N T S

- Ce travail a été réalisé au Département de Génie Chimique de l'E.N.P., sous la direction de Mr BELABBES, Professeur à l'E.N.P. et Mme DERRICHE, chargée de cours dans le même établissement. Qu'ils trouvent, ici, l'expression de ma profonde gratitude pour leur aide et leurs conseils précieux.
- J'exprime, ma sincère reconnaissance, à Mr BOURKIZA, chargé de cours au Département de Génie Chimique, pour l'honneur qu'il me fait, de présider les travaux de mon jury.
- Que Mrs M.BENIDDIR et Y.BOUMGHAR, maîtres-assistants stagiaires, trouvent, ici, l'expression de mes vifs remerciements, pour avoir bien voulu accepter de faire partie de ce même jury.
- Par ailleurs, je tiens à remercier les responsables des Institutions où j'ai été souvent amenée à solliciter le concours matériel et l'utilisation de leurs équipements scientifiques et techniques, en particulier :
  - Mr TERAÏ et Mme BEL-ARI du Laboratoire de Technologie (INA).
  - Mr BOUSNADJI, Chef de Département du Laboratoire du contrôle de la qualité (Ministère du Commerce).
  - Mlle BRAHIMI.
  - Mr ZERAÏA, chargé de cours au Département de foresterie (INA).
  - Au responsable de la bibliothèque du Département de Technologie (INA).
- Aux responsables du parc national de Chréa.
- Mes remerciements vont également à :
  - Mr CHABA, du Département de foresterie. (INA).
  - Mr BOUAMOUD, du Département de Génie Chimique.
  - Et enfin, Mlles N.YAÏCI et Z.LAKROUM du Département de Génie Chimique, pour leur aide et leur sympathie.

# S O M M A I R E



## CHAPITRE I : GENERALITES.

PAGES

I.1 - Introduction.....	1
I.2 - Historique.....	2
I.3 - Présentation botanique de l'espèce.....	6
I.4 - Ecologie.....	8

## CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 - Introduction.....	9
II.2 - Les méthodes d'extraction.....	10
II.3 - Observations sur les essences concrètes et résinoïdes.....	22
II.4 - Transformation des essences concrètes en absolues.....	25
II.5 - Composition chimique.....	26
II.6 - Importance et utilisation du cèdre.....	28
II.7 - Conclusion.....	29

## CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 - Introduction.....	31
III.2 - Méthodes et appareillage.....	31
III.3 - Adaptation de l'appareillage pour l'extraction par solvants.....	33
III.4 - Provenance de la matière végétale.....	33
III.5 - Modes opératoires et détermination des conditions opératoires optimales.....	35
III.6 - Analyses.....	48
III.7 - Conclusion générale.....	69



CHAPITRE I : GENERALITES



## I.1 - INTRODUCTION :

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 y a 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.

Finalement, cette branche de la parfumerie qui est surtout une agro-industrie, souffre du manque d'intérêt accordé à ces cultures. Actuellement, l'E.N.A.F.L.A. a pris en main la situation et cherche à développer cette grande culture et à améliorer son industrie.

(L'I.N.A)

Les huiles essentielles constituent un mélange complexe de substances aromatiques, aliphatiques et surtout terpéniques. (1)

En effet, l'analyse complète d'une huile essentielle rest une oeuvre de longue durée, même en utilisant les méthodes les plus modernes de séparation et d'identification.

Les huiles essentielles sont généralement utilisées à l'état brut ou purifié. Elles constituent la source de substances destinées à la production de parfums, d'arômes et à des préparations thérapeutiques. Elles sont également utilisées en cosmétologie et en industries alimentaires.(2).

Le traitement des huiles essentielles fournit des sous-produits employés comme substituts des essences en savonnerie, en tannerie, dans les industries de peintures et de vernis.(3).

Connaître le ou les responsables de la flaveur caractéristique d'une plante ou d'un fruit est une des raisons de l'étude qualitative et quantitative des huiles essentielles.

Parmi ces huiles essentielles, celle du bois de cèdre suscite de l'intérêt. Elle est obtenue par différents modes d'extraction. Nous citerons les plus utilisés :

- L'entraînement à la vapeur d'eau.
- L'extraction par des solvants volatils.

Notre travail porte sur l'extraction par solvants volatils et l'analyse de cette essence par chromatographie.

Nous aurons à déterminer le meilleur solvant parmi l'éther de pétrole, le n-hexane, l'alcool éthylique et l'acétone; ainsi que les conditions opératoires optima pour le bois de cèdre, les aiguilles et les rameaux.

## I.2 - HISTORIQUE :

L'histoire des parfums est celle de l'humanité : longtemps utilisés à l'état brut, les matières naturelles odorantes ont progressivement été associées à des produits plus élaborés, à mesure qu'apparaissaient, d'une part, de nouvelles méthodes



d'extraction des principes odorants et, d'autre part des méthodes modernes de synthèse chimique.

Le parfumeur, ayant à sa disposition des produits odorants originaux, a progressivement pu donner libre cours à son goût et à son imagination.

#### I.2.1.- La naissance du parfum :

A l'aube de l'humanité, l'homme cueillait très certainement des fleurs pour conserver avec lui les parfums qu'il trouvait dans la nature et qu'il jugeait agréables, mais la parfumerie proprement dite est née quand un esprit inventif chercha des sources permanentes et constantes de matières premières. C'est ainsi que les premiers parfums furent certainement d'origine végétale, obtenus par combustion de gommes, de résines, de lichens ou d'écorces. Le mot " parfum " témoigne de cette ancienne pratique : il vient du Latin " per fumum " qui signifie " à travers la fumée "

#### I.2.2. - Origine et usage :

Il existe de nombreux documents attestant l'usage des parfums dans l'antiquité, en Orient principalement. Les parfums servaient à soigner les malades ( car ils ont souvent une forte action anti-microbienne ) et, naturellement, à exalter l'individu. L'art de la parfumerie proprement dit semble avoir été connu des Chinois, des Hindous, des Egyptiens, des Hébreux, des Assyriens puis des Arabes, des Grecs et des Romains. (4).

En Egypte, par exemple, environ deux mille ans avant notre ère, les embaumeurs remplissaient les corps des morts de sciure de bois odorants, et les enveloppaient avec des bandes trempées dans des huiles parfumées; la peau était frottée



d'huile de cèdre et de myrrhe (une gomme produite par exsudation du balsamier). Les principes odorants, sous forme d'huile ou de graisse, étaient également utilisés pour la toilette et, dans les écrits anciens, il est fait mention du " Kyphi ", l'une des premières eaux de toilette, reprise plus tard par les Grecs et les Romains: ce parfum, selon Plutarque, était composé d'environ 16 ingrédients, dont la myrrhe, le safran, le genièvre et le chypre.

I.2.3. - Découverte du premier procédé d'extraction par entraînement à la vapeur :

Le médecin et philosophe Avicenne (980 - 1037) élabore la première méthode d'extraction d'huiles volatiles de fleurs au moyen de l'alambic, et l'on dit qu'il fabriqua le premier l'eau de rose. La distillation d'Avicenne était une extraction par entraînement à la vapeur d'eau : dans un alambic, on chauffait l'eau contenant les matières premières qui, en s'évaporant, entraînent les principes volatils; par condensation, on récupérait une eau parfumée de laquelle se séparait souvent une huile plus odorante que l'eau : c'est l'huile essentielle ou essence.

Rapidement , la distillation se répandit en Orient et les huiles essentielles, de grande valeur marchande, furent importées en Europe par des marchands italiens.(5).

I.2.4. - Développement des techniques d'extraction :

Au dix-huitième siècle, la parfumerie devient une industrie à Grasse, où l'on assiste à un nouveau développement technique. Outre l'expansion à travers l'Europe des essences obtenues par distillation, apparaît l'extraction à froid des fleurs par les corps gras.

Cette méthode appelée "enfleurage" se pratique encore exceptionnellement aujourd'hui : le procédé utilise la propriété qu'ont les graisses d'absorber très facilement les émanations parfumées des plantes sans interrompre complètement la vie de la fleur. (6).

Le dix-neuvième siècle est caractérisé par le passage du travail individuel au travail industriel. Le procédé de distillation s'est amélioré.

Un nouveau procédé d'extraction fait son apparition, celui de l'extraction par solvants volatils, dû à un Français "Robiquet", qui constata dans un mémoire sur l'arôme de la Jonquille publié en 1835, que certaines plantes comme la jonquille, le jasmin, la tubéreuse, l'héliotrope, ..., donnaient de mauvais résultats, lorsqu'on voulait extraire leur parfum par distillation à la vapeur. (7).

Le principe de cette extraction par solvant est très simple : on dissout les substances odorantes dans un solvant que l'on évapore ensuite.

Il s'aperçut qu'en épuisant la jonquille au moyen de l'éther, on obtenait, après évaporation de ce solvant, un résidu cireux conservant intacte l'odeur de la fleur.

Mais ce n'est qu'en 1836 qu'une étude parut; elle est due à Millon, Chef de laboratoire de chimie d'Alger, qui expérimenta tous les solvants à point d'ébullition peu élevé connus à cette époque, comme le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'alcool méthylique.

Les solvants les plus variés furent ensuite proposés, notamment le sulfure de carbone par Pivers en 1863, l'éther de pétrole par Hirtzel en 1864, le chlorure de méthyle par Camille Vincent en 1868; mais la première réalisation industrielle est



dûe à Louis Roure qui en 1870 conçut et exécuta un appareil permettant d'extraire le parfum avec récupération du solvant, en opérant sur quelques centaines de kilogrammes de fleurs.

Quelques années plus tard, Massignon créa la première usine importante à Grasse.

### I.3. - PRESENTATION BOTANIQUE DE L'ESPECE :

La qualité et la valeur commerciale d'une huile essentielle dépendent de nombreux facteurs qui ont une incidence, non seulement sur la composition, mais aussi sur le rendement.

Ces facteurs sont liés à :

a - L'espèce botanique: Origine de la plante, son âge, son état sanitaire, maturité des feuilles et des fruits, cycle végétatif.

b - Des conditions climatiques et géologiques: Nature du sol, situation géographique, ensoleillement, pluviosité et hygrométrie.

c - L'extraction: Mécanique, hydrodistillation ou par solvant.

Il est donc indispensable, avant de procéder à l'extraction, de bien connaître l'origine et la définition botanique de la plante, car la nature des huiles essentielles est liée à la matière végétale d'origine.

#### I.3.1. - Situation géographique de l'espèce :

En 1950, Boudy estimait que le cèdre de l'Atlas couvrait une superficie de 145.000 hectares dont 116.000 au Maroc et 29.000 en Algérie. (8).

Ces forêts de cèdres se caractérisent par un âge très avancé avec des arbres pouvant atteindre quatre siècles.





#### I.4 - ECOLOGIE :

Le cèdre de l'Atlas est un arbre essentiellement montagnard, dont l'aire naturelle se situe au Maroc et en Algérie.

##### I.4.1. - Altitude :

En Algérie, sur le versant Nord de l'Atlas Tellien (Blida), le cèdre commence à apparaître vers 1.300 à 1.400m; sur le versant Sud, il débute à 1.400m. Dans l'Aurès, il part de 1.400m à 1.500m pour monter à 2.200m, sa limite supérieure.

##### I.4.2. - Climat :

Du point de vue climatique, le cèdre est moins plastique que son compagnon, le chêne vert. Il est à son optimum sous le climat méditerranéen humide et froid à continentalité un peu accentuée. (9).

##### I.4.3. - Etage bioclimatique :

Le *cedrus Atlantica* est un endémique de l'Afrique du Nord. C'est un arbre s'accomodant à des climats très différents:

- Humide - Le Rif.
- Sub-humide - Le Moyen-Atlas.
- Semi-aride - Les Aurès et le grand Atlas Oriental. (9).

##### I.4.4. - Les températures :

Le cèdre, sauf au stade de plantule, supporte facilement les variations de températures, de même que des limites assez grandes de minima à maxima. Il accepte assez bien la neige et résiste à 25°C en atmosphère sèche. (10).

Il est à sa place dans les régions de 10°C à 11°C de températures annuelles et sur des sols bien drainés. Cependant, le cèdre exige une atmosphère humide. (9).

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

### II.1 - INTRODUCTION :

Les huiles essentielles sont des substances odorantes, huileuses, volatiles, peu solubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans les solvants tels que l'alcool et l'éther; elles sont incolores ou jaunâtres, inflammables, s'altérant facilement à l'air en se résinifiant.(11).

Elles ont de tout temps retenu l'attention des gens par leur valeur aromatique et suscité l'intérêt de nombreux chercheurs par leur composition chimique.(8).

Ce sont des mélanges complêxes largement répandus dans le règne végétal. Leur utilisation remonte aux temps les plus anciens; cependant, leur connaissance chimique n'a été élucidée qu'au siècle dernier.

Elles doivent être définies d'après :

- La matière végétale d'où elles proviennent.
- Leur mode d'obtention.
- Leur composition chimique.

Voyons maintenant leur mode d'obtention, nous donnerons plus loin leur application et composition chimique.



## II.2 - LES METHODES D'EXTRACTION :

Les méthodes d'extraction des principes odorants des matières végétales ont considérablement progressé grâce à la chimie moderne. Selon les techniques, on obtient des pommades, des huiles essentielles, des résinoïdes ou des infusions. La principale méthode d'extraction est la distillation. C'était jadis un entraînement à la vapeur d'eau, mais l'extraction se pratique aujourd'hui avec des solvants volatils. La basse température d'ébullition permet notamment d'éviter la décomposition des molécules odorantes les plus fragiles. L'enfleurage, d'autre part, est une méthode très ancienne, fondée sur la forte affinité des graisses et des huiles pour les molécules organiques odorantes. Elle produit ainsi ce que l'on appelle une pommade. On reprend ces pommades à l'alcool pour obtenir les lavages alcooliques, puis par distillation de l'alcool, on produit les concrètes ou absolues de pommades. La troisième grande méthode d'extraction est l'expression, c'est à dire un simple pressage des matières premières qui se pratique surtout pour les hespéridés : citrons, oranges, mandarines,...

### II.2.1. - L'enfleurage :

Certaines fleurs comme le jasmin et la tubéreuse continuent leurs activités physiologiques en développant et en émettant du parfum même après leur cueillette. Ce phénomène a été étudié par Passy et Hess.(12). La graisse possède un grand pouvoir absorbant et si elle est mise au contact des fleurs odorantes, elle absorbe facilement le parfum émis. On utilise de la graisse animale très raffinée, composée de 70 % de Saindoux et 30 % de suif, que l'on dépose en couche mince sur les deux faces de plaques de verre, elles-même disposées sur des châssis de bois à quelques centimètres les unes au-dessus des autres.



Les fleurs sont déposées délicatement et manuellement sur la face supérieure des plaques dont la graisse absorbe aussi certains des produits les moins volatils; les substances volatiles diffusent et sont absorbées par la couche de graisse.

Toutes les 24 heures, pour le jasmin, et toutes les 72 heures, pour la tubéreuse par exemple, on jette les fleurs et l'on recharge les plaques jusqu'à ce que l'on ait fait passer deux kilogrammes de fleurs par kilogramme de graisse, ce qui dure environ un mois. Enfin, on recueille la graisse parfumée, on la fond au bain-marie, on la décante et on la filtre. En refroidissant, on obtient une pommade qui restitue fidèlement l'odeur de la fleur.

#### II.2.2. - Macération ou digestion :

Une variante de la méthode précédente, à chaud, permet d'extraire le parfum des fleurs dont la production d'odeur s'arrête à la cueillette, comme la rose, la fleur d'oranger, l'acacia et le mimosa; (c'est-à-dire que les activités physiologiques de ces fleurs sont stoppées par la cueillette).

Le principe est simple : il consiste à faire extraire le parfum des fleurs par immersion dans des graisses chaudes. En d'autres termes, la même quantité de graisse chaude est systématiquement traitée avec plusieurs quantités de fleurs fraîches, jusqu'à ce que la graisse soit saturée de parfums de fleurs. Les fleurs épuisées sont évacuées et la graisse odorante appelée "pommade" est vendue en tant que telle ou bien traitée en la lavant avec de l'alcool; les extraits alcooliques peuvent être vendus ou bien concentrés sous vide donnant une absolue. Cette technique est plus rapide que l'enfleurage.

#### II.2.3. - Distillation par entraînement à la vapeur d'eau :

Par cette méthode, on entend le passage de la vapeur d'eau saturée ou surchauffée et, souvent à des pressions plus hautes que la pression atmosphérique, introduite à travers un col

de vapeur en dessous de la charge et continue de manière ascendante à travers un plateau perforé chargé de matières à distiller.

La vapeur pénètre la matière végétale et entraîne les constituants volatils de l'huile, elle est ensuite condensée. La récupération de l'huile essentielle se fait ensuite par décantation puis par extraction par des solvants organiques.

#### II.2.4. - Hydrodistillation :

Proposée par Garnier en 1891, l'hydrodistillation est la méthode la plus utilisée pour l'extraction des huiles essentielles. Ce procédé permet non seulement d'isoler les huiles essentielles à l'état pur, mais aussi de fournir de meilleurs rendements.

Il permet avec un matériel et une main-d'oeuvre restreints de traiter de grandes quantités de matières premières à la fois et de produire à bon marché, une quantité assez importante d'HE.

Le procédé est simple : il consiste à tremper la matière végétale dans l'eau bouillante, et de faire passer ensuite de la vapeur que l'on condense. L'huile essentielle est récupérée par décantation puis par extraction par solvants organiques.

Cependant, ce procédé ne peut être appliqué à tous les cas, car certaines substances odorantes sont altérées à la température d'ébullition de l'eau. Certains constituants des huiles essentielles peuvent être perdus par évaporation, par oxydation, dissolution, résinification, alors que d'autres peuvent être engendrés ou transformés. (13).



### II.2.5. - Extraction au CO2 :

Le principe de cette méthode est basé sur la bonne solubilité dans le CO2 de la plupart des constituants de matières végétales aromatiques et, ou de produits semi-finis tels que les concrètes.

L'extracteur est rempli de matière végétale, puis rempli au CO2. La pression et la température à l'intérieur du bac d'extraction sont réglées en fonction du procédé de fabrication mis au point. Le CO2 saturé est ensuite pompé dans un bac de séparation dans lequel la pression et la température sont plus basses que le bac d'extraction. Le produit est retiré et le CO2 restant est pompé dans le bac à charbon pour être purifié et recyclé. (16).

Avantages de cette nouvelle méthode d'extraction :

- Il n'y a pas de solvants toxiques résiduels, ce qui est particulièrement approprié pour les matériaux utilisés pour les arômes.
- Une température de procédé basse, ce qui est assez important lorsqu'on traite des produits instables et, ou sensibles à la chaleur.
- Une sélectivité importante (extraction de la caféïne).
- Il n'y a pas de risque d'incendie.
- Une économie d'énergie : pas de perte en solvant tel que l'éther de pétrole ou de solvants organiques tels que l'hexane ou le benzène.
- Les paramètres d'extraction par CO2 peuvent être variés en fonction des caractéristiques du produit désiré.



### II.2.6. - Extraction par solvants volatils :

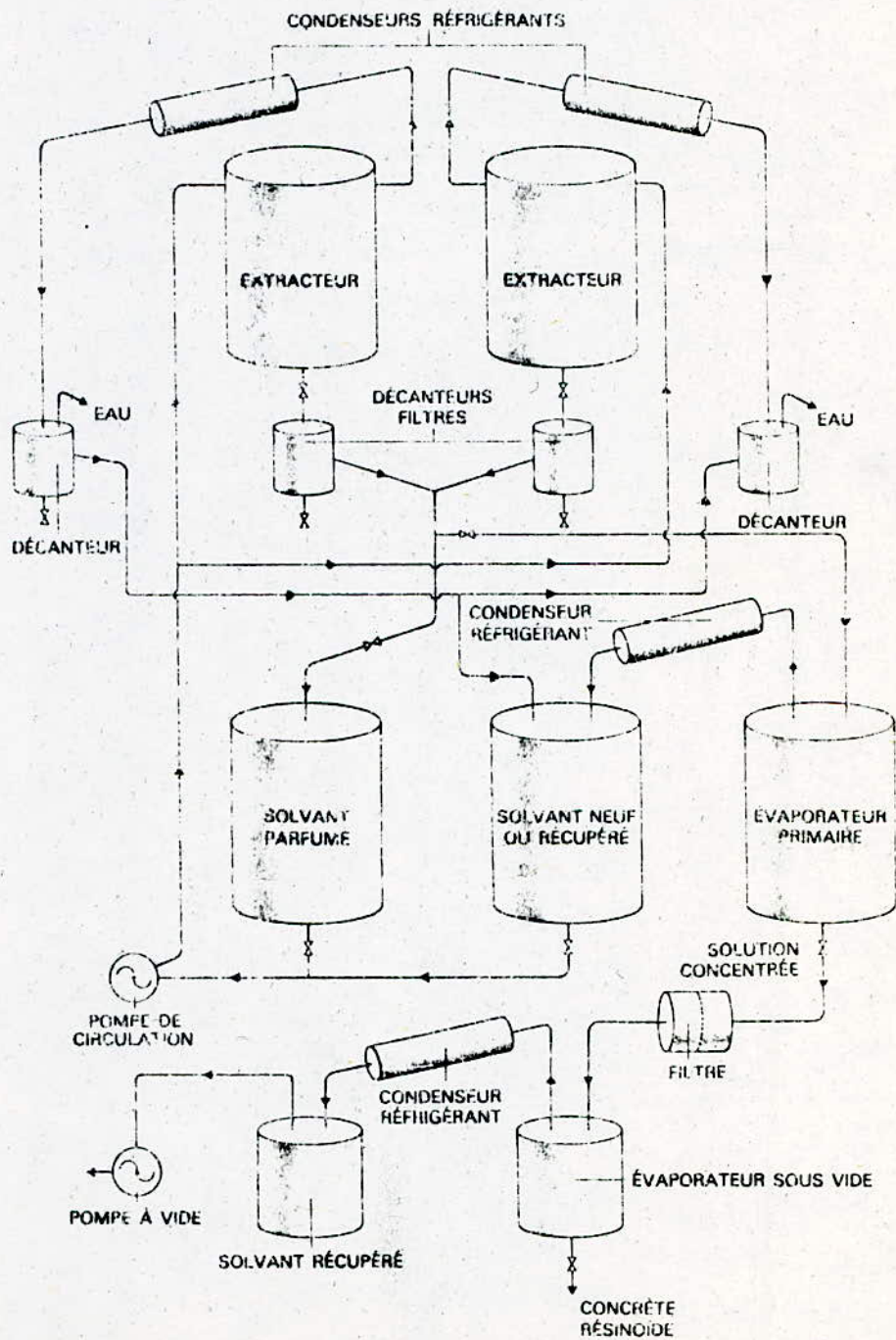
Pour extraire de nombreux produits naturels, on utilise aujourd'hui des solvants volatils, qui respectent les constituants les plus fragiles et donnent des produits olfactivement plus ressemblants à la matière première. De plus, les solvants extraient un certain nombre de produits non volatils (cires,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

#### II.2.6.1. - Principe de cette extraction :

Il consiste à faire macérer la matière première avec le solvant à froid ou à chaud, afin de faire passer les substances odorantes dans le solvant. On soutire ensuite la solution parfumée et on l'évacue, à travers un décanteur filtre vers un évaporateur primaire, où l'on distille le solvant. Simultanément, on place un nouveau solvant sur la matière première et on répète l'épuisement; on répète jusqu'à cinq fois cette extraction pour le même lot de matières premières, puis par injection de vapeur, on distille la matière végétale égouttée afin de récupérer la totalité du solvant. La vapeur d'eau entraîne le solvant dans un col de cygne et dans le condenseur réfrigérant monté sur l'extracteur. Le distillat passe à travers le décanteur et est évacué. Dans l'évaporateur primaire, pendant ce temps, la distillation du premier lavage s'effectue à pression atmosphérique et le solvant est concentré 50 à 100 fois. Puis il est soutiré dans des filtres par aspiration, directement dans l'évaporateur à vide.

Dans cet appareil, on parachève l'élimination du solvant en distillant d'abord à pression atmosphérique, puis à basse pression.(4).

INSTALLATION D'EXTRACTION PAR  
SOLVANTS VOLATILS -





On obtient finalement un produit liquide à chaud, et solide ou pâteux à froid : c'est l'essence concrète. Une meilleure compréhension du procédé sera faite en examinant le schéma donné en page (14bis).

La purification ultérieure consiste en une nouvelle extraction à l'alcool éthylique à 96 degrés, une filtration, un glaçage pour améliorer la solubilité du produit final en éliminant les cires végétales, une deuxième filtration et une évaporation par distillation qui donne un produit parfaitement soluble dans l'alcool et de concentration olfactive maximale.

Les produits d'extraction par solvants ont un grand avantage, à savoir leur odeur presque naturelle. D'autre part, certains types de fleurs, comme le jasmin, la tubéreuse, la jonquille, la jacinthe, l'acacia, le mimosa et la violette ne produisent pas d'huiles volatiles avec la distillation par vapeur d'eau, et doivent être par conséquent extraits par solvant. Une perte en solvant de 10 litres par 100 kilogrammes de fleurs de jasmin reste insignifiante comparée au prix de l'absolue de jasmin qui est de plusieurs centaines de Dollars par livre (jusqu'à 2.000 Dollars la livre en 1946). (12).

Nous verrons plus loin la situation des plantes aromatiques en Algérie en donnant l'évolution des prix d'achat à la production et de vente des matières premières aromatiques ainsi que les gains dégagés par cette culture.

#### II.2.6.2. - Les solvants :

##### a) - Propriétés du solvant d'extraction idéal :

Les principales propriétés pour le solvant utilisé en huilerie, selon Despiauc (14), afin d'obtenir une bonne qualité d'huile extraite au moindre coût d'exploitation, sont :



- { - Un point d'ébullition peu mais suffisamment élevé avec un intervalle de distillation étroit, afin de faciliter l'élimination du solvant dans l'huile.
- { - Un point de fusion au-dessous de 0°C pour éviter les cristallisations dangereuses.
- { - Une faible viscosité pour faciliter les transferts.
- { - La non miscibilité et la non solubilité à l'eau, bien qu'il existe des procédés de récupération, dont il faudra tenir compte du point de vue économique.
- { - Des propriétés calorifiques (chaleur spécifique et chaleur de vaporisation faibles), permettant d'effectuer une récupération aisée et économique.
- { - Etre conforme aux normes de sécurité et de salubrité et donc, dans le cadre des recherches actuelles, être si possible ininflammable, inexplusif, peu toxique par lui-même.
- { - Un pouvoir solvant suffisant, mais également une bonne sélectivité pour éviter l'extraction de produits qu'il faudrait ensuite éliminer au raffinage.
- { - Conserver à l'huile sa qualité d'origine, c'est-à-dire ne pas favoriser l'introduction de produits toxiques, et ne pas modifier la saveur d'origine.
- { - Etre inerte sans nécessiter l'addition de stabilisants, être compatible avec les matériaux métalliques et plastiques.
- { - Avoir un bon pouvoir mouillant (faible tension superficielle).

En fait, il n'existe pas de solvant avec lequel toutes ces exigences soient satisfaites. Aussi, le choix du solvant repose t-il sur la considération d'avantages d'importance majeure, et sur l'empirisme. Cependant, on peut perfectionner

la récupération du solvant, sélectionner des matériaux d'appareillage inertes, éliminer les impuretés nuisibles, améliorer la sécurité vis à vis des dangers d'incendie, d'explosion et d'intoxication.

b) - Choix du solvant :

L'usage du solvant doit être économique, on est de ce fait conduit à considérer son prix d'achat, le coût de la distillation, les pertes, en particulier au sujet du traitement des végétaux frais, dans lequel on utilise une forte proportion de solvant, compte tenu du rendement en extrait, et pour lequel on doit garder l'ensemble des constituants odorants.

L'éther de pétrole a la préférence pour la fabrication des essences concrètes, le benzène et dans une moindre mesure le toluène, les alcools éthyliques et méthyliques.

On utilise moins fréquemment, en particulier pour la fabrication de certains résinoïdes, les dichloroéthylènes et le trichloroéthylène. Ce dernier a l'avantage de l'ininflammabilité, toutefois sa purification poussée est difficile et coûteuse, et il libère facilement de l'acide chlorhydrique au contact de l'eau. Cet acide agresse l'appareillage, donne des sels métalliques nuisibles, élimine des bases odorantes, engendre des produits organiques chlorés, néfastes pour la stabilité olfactive et la coloration des extraits.

Les éthers éthylique et isopropylique sont inflammables et toxiques. Ils se peroxydent à l'air, ce qui rend dangereuse leur distillation. Ils sont trop peu sélectifs, et ne sont utilisés aujourd'hui que pour des essais de laboratoire.



L'alcool et l'acétone sont surtout utilisés dans la fabrication de résinoïdes, ils s'enrichissent en eau en cours d'extraction, et perdent de ce fait une partie de leur pouvoir dissolvant. (15). Ils peuvent être utilisés pour éliminer des extraits de fortes proportions de paraffines, de glycérides, de cérides, substances peu solubles dans ces solvants froids.

L'alcool est aussi utilisé dans le traitement des concrètes éthéropétroliques ou benzéniques, pour donner des absolues avec élimination des "cires" insolubles, les résinoïdes éthéropétroliques ou benzéniques par le même solvant livrent les résinoïdes solubles.

Le choix du solvant est en réalité limité, et on peut dire actuellement que l'éther de pétrole et les hydrocarbures inférieurs (pentane, butane et propane) sont à peu près les seuls employés. L'éther ordinaire donne lui aussi d'excellents résultats, mais son prix trop élevé et son point d'ébullition (36°C) est trop bas pour que la récupération soit facile à réaliser.

L'éther de pétrole pris en considération est la fraction des hydrocarbures saturés du pétrole, dont 95% distillent entre 64 et 70°C.

La fraction au-dessous de 64°C doit être peu importante sous peine de pertes aggravées à l'usage; la fraction non distillée à 85°C doit être insignifiante et pratiquement inodore. Ce solvant est constitué en majeure partie de n-hexane, de diisopropyl-méthane et de diméthyl-propyl-méthane.

Dans le tableau n°I, nous donnons les propriétés physiques des solvants usuels.



TABLEAU I - Propriétés physiques des solvants usuels.

SOLVANTS	I	II	III	IV	V
- Propane	-42,1°C	0,5002	-	81,8	-
- n-Butane	- 0,5°C	0,5758	-	92,1	-
- Iso-butane	-11,7°C	0,5593	-	87,6	-
- n-Pentane	36,1°C	0,6262	1,3575	85,4	-
- n-Hexane	68,7°C	0,6594	1,3747	84,1	-
- Benzène	80,1°C	0,8789	1,5011	94,1	118
- Toluène	110,6°C	0,8669	1,4960	86,3	26
- Méthanol	64,5°C	0,7914	1,3287	263,3	160
- Ethanol	78,3°C	0,7893	1,3614	202,1	76
- Acétone	56,2°C	0,7908	1,3588	122,7	277
- CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40,7°C	1,3260	1,4237	78,7	349
- CHCl=CHCl Trans.	47,7°C	1,2595	1,4462	71,2	-
- CHCl=CHCl Cis	60,2°C	1,2892	1,4490	74,5	-
- CCl <sub>2</sub> =CHCl	87,0°C	1,4564	1,4770	56,0	-
- CFC13 (Fréon 11)	23,8°C	1,4973	1,3849	43,9	-
- CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (Fréon 12)	-29,8°C	1,3704	-	40,3	-
- CFC1 <sub>2</sub> CFC1 <sub>2</sub> (Fréon113)	47,7°C	1,5748	1,4146	37,4	-
- CFC1 <sub>2</sub> CC1F <sub>2</sub> (Fréon114)	4,1°C	1,4702	-	37,7	-

I: Point d'ébullition 760 torr; II:  $d_4^{20}$ ; III:  $n_D^{20}$ ; IV: Chaleur de vaporisation à l'ébullition en cal/g; V: Pression de vapeur à 30°C, en torr.

c) - Danger de la manipulation des solvants :

L'emploi quotidien des solvants inflammables et toxiques présente de grands dangers, et les précautions à prendre lors de leur manipulation sont souvent négligées.

Tous les solvants sont à l'origine, chez l'ouvrier, de troubles légers de jugement, d'imprécision dans la coordination des mouvements, d'augmentation du nombre des erreurs. Par conséquent, la rotation du personnel aux postes de travail est hautement recommandé.

La pénétration cutanée des solvants est particulièrement redoutable. Des vêtements et des gants imprégnés de solvant doivent être quittés immédiatement. Cependant, il est important d'attirer l'attention sur les dangers que peuvent avoir ces solvants, en présentant un tableau donnant le point d'inflammabilité du solvant en creuset ouvert, les limites inférieures et supérieures d'explosivité des mélanges avec l'air, à 20°C, donnés en % volume. (Tableau II).

Le Tableau III donne les limites de concentration entraînant des effets toxiques.

II.2.6.3. - Appareillage :

Dans l'industrie, il existe deux types d'extracteurs :

a) - Extracteur statique : Avec une capacité de 1.200 litres, c'est-à-dire 135 kilogrammes de fleurs de jasmin, et 180 kilogrammes de fleurs de rose. Il faut 400 à 450 litres de solvant pour extraire 100 Kg de fleurs; la perte de ce dernier

T A B L E A U      I I

S O L V A N T S	I	II	III
- Propane	-	2,37	9,50
- n-Butane	-	1,86	8,41
- Iso-Butane	-	1,80	8,44
- n-Pentane	-49,3°C	1,40	7,80
- n-Hexane	-25,8°C	1,25	6,90
- Benzène	-11,1°C	1,41	6,75
- Toluène	4,4°C	1,27	6,75
- Méthanol	11,2°C	6,72	36,50
- Alcool éthylique	12,2°C	3,28	18,65
- Acétone	-17,7°C	2,55	12,80
- CHCl=CHCl, mélange, stéréoisomère	6,0°C	9,70	12,80
- CCl <sub>2</sub> =CHCl	Ininflammable	-	-

I - Point d'inflammabilité en creuset ouvert.

II - Limite inférieure d'explosivité du mélange avec l'air, à 20°C en pourcentage volumique.

III - Limite supérieure dans les mêmes conditions.



T A B L E A U     I I I

S O L V A N T S	I	II	III	IV
- Propane	11.000	3.500	1.000	-
- n-Butane				
- Iso-butane				
- n-Pentane				
- n-Hexane				1.800
- Benzène	5.000	1.600	100	80
- Toluène	4.000	1.200	200	-
- Méthanol	2.500	700	250	260
- Alcool éthylique	15.000	4.000	1.000	1.900
- Acétone	10.000	2.000	1.000	2.400
- CCl <sub>2</sub> =CHCl	11.000	4.400	200	-
- CHCl=CHCl	2.000	400	40	-

I : Concentration entraînant des effets toxiques graves après exposition.

II : Concentration entraînant l'intoxication par exposition continue et prolongée.

III : Concentration au-dessus de laquelle l'installation doit-être considérée comme défectueuse à tout point de vue.

IV : Selon le Threshold Limit Committee of the American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1966.

Toutes ces valeurs sont exprimées en mg/m<sup>3</sup> d'air à 20°.

est de 12 à 14 litres pour 100 Kg de fleurs traitées. Cependant, il existe un appareillage de récupération de solvant qui réduit considérablement ces pertes.

Les extracteurs statiques sont de forme cylindrique en position verticale, à l'intérieur desquels se trouvent plusieurs grilles métalliques perforées, disposées horizontalement autour d'un axe central vertical qui sert de support.

Les fleurs sont chargées sur ces grilles de manière uniforme en évitant les monticules; le solvant peut alors pénétrer la masse de manière libre et uniforme. Un couvercle métallique est rabattu et fermé avec des crochets.

L'extraction est effectuée méthodiquement par des lavages successifs dans lesquels chaque lot de fleurs est traité trois fois avec le solvant : le troisième lavage est utilisé comme deuxième lavage pour le lot de fleurs suivant puis comme premier lavage. Il est finalement pompé dans l'évaporateur pour la concentration.

La plus grande quantité d'huile de fleurs se trouve dans le premier et deuxième lavage, alors que le troisième lavage ne sert qu'à éliminer les parties qui adhèrent encore aux fleurs. Mais aux périodes de pointe, on ne fait que deux lavages, pour éviter la fermentation des fleurs qui arrivent en grande quantités.

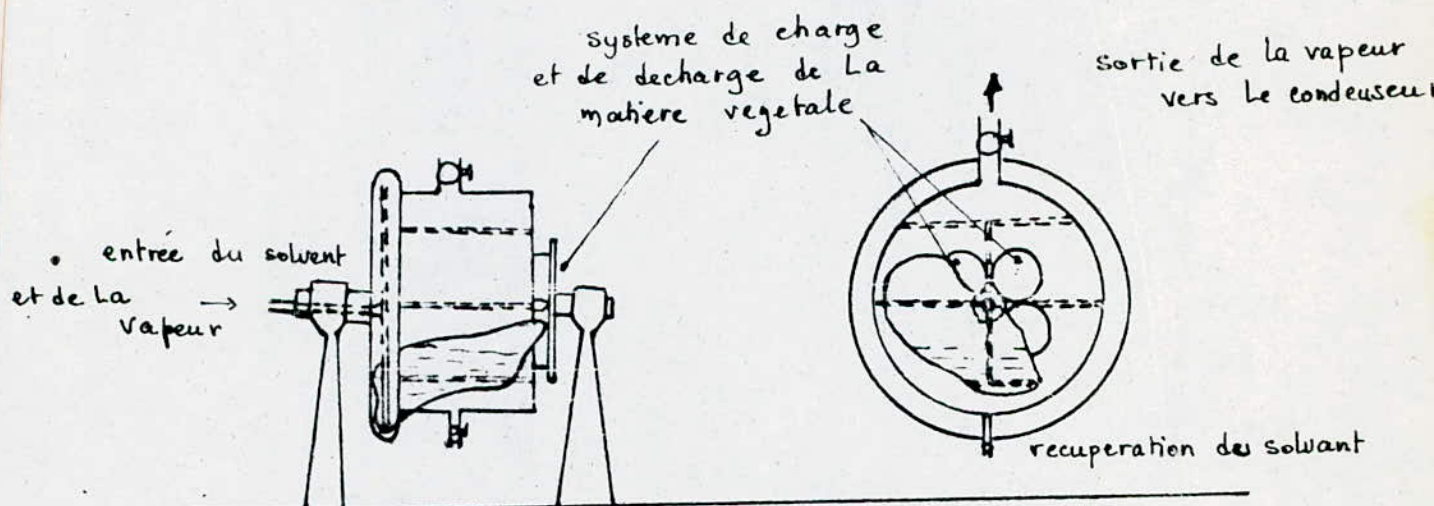
Le premier lavage nécessite 45 minutes, le deuxième lavage 35 minutes et le troisième lavage 25 minutes. Une extraction complète d'un lot de fleurs nécessite 04 à 05 heures.



b). - Extracteur rotatif :

L'appareillage consiste en un tambour tournant autour d'un axe horizontal en fer blanc. Quatre séparations métalliques perforées à l'intérieur du tambour disposées rectangulairement et horizontalement autour de l'axe central, ce qui divise l'intérieur en quatre compartiments dans lesquels les fleurs se déplacent et plongent dans le solvant existant à la base de l'extracteur.

Le liquide passe à travers les perforations et s'égoutte vers le fond du tambour lorsque le compartiment effectue un mouvement de rotation ascendant. Voir schéma ( 01 ). Il y a trois lavages successifs analogues à l'extracteur statique.



Schema 01.  
extracteur de type Garnier (rotatif).

c) - Les avantages de l'extracteur rotatif :

A travers le passage des fleurs dans le solvant, son action devient de plus en plus pénétrante et plus efficace, se traduisant par un rendement un peu plus élevé dans



la production de concrètes (il est 8% plus élevé). Et comme le solvant ne couvre pas le bas du tambour rotatif, il y a donc moins de solvant en circulation et par conséquent, les pertes par évaporation sont réduites. Il ne faut que 460 à 470 litres de solvant pour 100Kg de fleurs:

- Les pertes en solvant pour 100Kg de fleurs sont de 08 à 12 litres.
- Dans une batterie, trois ou quatre extracteurs statiques peuvent être remplacés par un extracteur rotatif.

### II.3 - OBSERVATIONS SUR LES ESSENCES CONCRETES ET RESINOIDES :

#### II.3.1. - Essence concrète :

Les essences concrètes sont obtenues à partir de substances végétales fraîches, traitées par des solvants volatils, pour donner ce que l'on appelle plus communément "pommade de fleurs".

Les essences concrètes obtenues à partir de solvants volatils se distinguent des essences obtenues par distillation non seulement par leur concentration, mais encore par leur composition. Prenons un exemple : le principe odorant de la rose se trouve dans le commerce sous deux formes :

- a) "Essence de rose de Bulgarie", obtenue par distillation à la vapeur d'eau des pétales de fleurs.
- b) "Essence de rose absolue", obtenue par extraction de la fleur par solvants volatils.

Or, le parfum de ces 2 sortes d'essence est nettement distinct, ce qui provient de ce que, pour l'essence distillée, une grande partie de l'alcool phényléthylique contenu dans la

fleur reste en dissolution dans les eaux de distillation et est donc éliminé de l'essence, tandis que dans l'extraction par solvant volatil ou dans l'enfleurage, le principe odorant de la fleur reste intact et est cédé au véhicule extracteur à l'état pur, avec une teneur beaucoup plus forte en alcool phényléthylique. C'est ainsi que l'essence de rose obtenue par distillation ne contient qu'environ 01% d'alcool phényléthylique, tandis que l'essence florale obtenue par extraction au moyen d'un solvant en contient jusqu'à 46%.

Certaines fleurs très délicates ne peuvent pas être distillées; c'est le cas du jasmin par exemple. Sous l'influence de l'eau bouillante, l'odeur fraîche du jasmin devient désagréable et les principes odorants sont décomposés à un tel point qu'il est impossible même de reconnaître la nature véritable du parfum.

Dans la fleur d'oranger, des corps comme les terpènes (limonène) ne préexistent pas dans la fleur d'oranger mais se forment, et en abondance, au cours de la distillation, au détriment de corps odorants plus précieux.

L'essence de lavande distillée est aussi nettement inférieure à l'essence obtenue au moyen de solvants. M. Gattefossé (11), en se basant sur des travaux faits quelques années auparavant, en donne l'explication : " on constate, dit-il, que la composition chimique des essences absolues est toute différente de celle des essences distillées. Alors que l'essence concrète contient en majeure partie des corps à haut poids moléculaire, qui sont de toute évidence des condensations naturelles complexes, les essences distillées, contiennent au contraire des constituants sous leur forme isolée, les complexes les plus stables, ne distillant pas, ne se retrouvent pas dans l'huile essentielle obtenue à la vapeur d'eau.



"Il y a de toute évidence, pendant le traitement par la vapeur d'eau à 100°C, une importante dislocation des liaisons naturelles, qui donne le véritable arôme de la fleur.

### II.3.2. - Les résinoïdes :

Les matières premières des résinoïdes sont sèches. Elles peuvent être divisées et leur traitement peut être prolongé sans qu'il s'ensuive des modifications importantes dans l'odeur. Il est souvent effectué en morte saison de la fabrication des concrètes. Parmi ces résinoïdes, on distingue : la fève Tonka, gousses de vanille, mousse de chêne, le benjouin, le labdanum, la myrrhe, les feuilles de Patchouli, racines de vetiver, racines d'iris.

De même que pour les essences concrètes, la distillation à la vapeur d'eau exerce un effet nuisible sur le principe odorant, au moins dans un certain sens. Par cette opération, en effet, on élimine certains éléments de la drogue, caractéristiques du complexe odorant, aussi petite que soit leur quantité. Comme ces éléments ne sont pas entraînés par la vapeur d'eau au cours de la distillation, ils sont définitivement perdus et l'essence obtenue en est privée.

Cette manière de voir est conforme à la théorie selon laquelle, des quantités infinitésimales de certains éléments dans les mélanges complexes peuvent jouer un très grand rôle, même lorsque ces éléments ne constituent pas des principes aromatiques proprement dits, mais simplement des productions accessoires du végétal. Or, ce rôle est dévolu précisément aux résines et aux cires végétales dans le complexe odorant, auquel elles peuvent donner une tonalité bien déterminée. (11). C'est donc une erreur de considérer les cires et les résines végétales



comme impuretés parasitaires du principe odorant des fleurs, car elles peuvent être des adjuvants utiles pour sa mise en valeur, et par conséquent jouer le rôle de fixateur, car les essences absolues, dépouillées de cire et de résine sont beaucoup plus volatiles et plus fugaces que les essences concrètes correspondantes. De plus, un grand nombre de parfumeurs, pour réaliser certains effets odorants, préfèrent les essences concrètes aux essences absolues.

#### II.4 - TRANSFORMATION DES ESSENCES CONCRETES EN ABSOLUES :

La concrète est fondue ou dissoute dans de l'alcool chaud. Il faut ajouter 08 à 10 fois cette quantité d'alcool, et la masse est remuée pendant une longue période dans des batteuses, il faut 05 à 06 lavages de concrètes de manière systématique. Après avoir séparé la solution claire des cires insolubles dans l'alcool, le premier lavage est alors totalement refroidi dans un réfrigérateur à des températures allant de -20°C à -25°C; à ces températures, davantage de cire va précipiter, elle est ensuite filtrée à basse température. La solution claire résultante peut être utilisée en tant que telle dans les parfums d'alcool.

Les absolues sont des huiles visqueuses avec une couleur plus ou moins prononcée en fonction du degré de purification final. Les absolues sont solubles dans les alcools concentrés et représentent la forme la plus concentrée des huiles ou essences de fleurs naturelles utilisées dans la fabrication des parfums.

Les absolues contiennent d'habitude de 50 à 80% de cires solubles dans l'alcool et seulement 20 à 25% d'huile volatile qui peut être séparée de l'absolue par distillation à la vapeur.

Cependant, ces huiles volatiles provenant des absolues ne sont pas disponibles sur le marché en raison de leur prix excessivement élevé.

## II.5 - COMPOSITION CHIMIQUE :

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de substances appartenant aux classes les plus diverses. La majeure partie de ces huiles est constituée de dérivés terpéniques avec différents sous-groupes : hydrocarbures, alcools, esters, aldéhydes, cétones, ..., elles renferment également des composés aliphatiques et aromatiques.

### II.5.1. - Les terpènes :

En 1887, Wallach énonça les premières bases concernant l'assemblage isoprénique des terpènes. Plus tard, Ruzicka et ses collaborateurs précisèrent et étudièrent dans le domaine pratique "la règle isoprénique". Les squelettes carbonés terpéniques sont divisés en unités isopréniques, disposées en général en tête à queue. (17).

Les terpènes sont des hydrocarbures cycliques, multiples de  $C_5H_8$ . Nous distinguons :

- Les monoterpènes  $(C_5H_8)_2$  à deux unités isopréniques.
- Les sesquiterpènes  $(C_5H_8)_3$  à trois unités isopréniques.
- Les diterpènes  $(C_5H_8)_4$  à quatre unités isopréniques.
- Les polyterpènes  $(C_5H_8)_n$  à n unités isopréniques.

Les monoterpènes ( $C_{10}H_{16}$ ) et les sesquiterpènes ( $C_{15}H_{24}$ ), et dans une moindre mesure les diterpènes ( $C_{20}H_{32}$ ), sont largement répandus dans presque toutes les huiles essentielles.



II.5.2. - Composition chimique des huiles essentielles du cèdre :

L'étude de la composition chimique des huiles essentielles du bois de cèdre a fait l'objet de nombreux travaux, notamment ceux de Guenther, de J.A. Wenniger et collaborateurs...

II.5.2.1. - L'huile essentielle du bois de cèdre de Virginie:

Wenniger et ses collaborateurs ont fait l'étude de la composition chimique de l'huile essentielle du bois de cèdre de Virginie obtenue par distillation à la vapeur d'eau. Ils ont trouvé que les principaux constituants de cette huile sont : le cédrol C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (03 à 14%), le cédrene C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> (environ 80%) et le cédrenol. (18).

L'huile essentielle contient quelques hydrocarbures sesquiterpéniques connus :  $\beta$ -élémane,  $\alpha$ -cédrene, caryophylène, thujopsène,  $\alpha$ -humulène,  $\beta$ -humulène, valencène, cuparène, cuprénène. (19, 20, 21).

II.5.2.2. - L'huile essentielle des feuilles de cèdre :

Ikeda et ses collaborateurs ont, en 1962, utilisé les datas des temps de rétention dans une colonne remplie pour tenter d'identifier les hydrocarbures monoterpéniques (6,7%) dans une huile de feuilles de cèdre. (22):

- |                                  |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
| - $\alpha$ -pinène (15,6%).      | - $\alpha$ -terpinène (3,3%).   |
| - $\alpha$ -thujène (13,0%).     | - Myrcène (10,5%).              |
| - Camphène (12,5%).              | - Limonène (8,8%).              |
| - $\beta$ -pinène (2,3%).        | - $\beta$ -phellandrène (1,3%). |
| - Sabinène (15,0%).              | - $\gamma$ -terpinène (7,6%).   |
| - $\delta$ -3 carène (0,3%).     | - p-cymène (8,0%).              |
| - $\alpha$ -phellandrène (0,4%). |                                 |



Essence de cèdre obtenue par distillation,  
à la vapeur d'eau du bois.

Caractères organoleptiques	Essence de cèdre de l'Atlas	Essence de cèdre de Virginie et de Juniperus Mexica sheide et espèces voisines.
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aspect</li> <li>- Couleur</li> <li>- Odeur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- liquide</li> <li>- jaune pâle à brun</li> <li>- boisée, caractéristique, légèrement empyreumatique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- liquide assez visqueux</li> <li>- jaune pâle</li> <li>- boisée</li> </ul>
Constantes physiques		
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Densité : <math>d_{20}^{20}</math></li> <li>- Indice de réfraction: <math>n_D^{20}</math></li> <li>- Pouvoir rotatoire: <math>(\alpha_D^{20})</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 0,929 à 0,945</li> <li>- 1,5090 à 1,5170</li> <li>- + 43° à 74°, exceptionnellement + 35°.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 0,941 à 0,956</li> <li>- 1,5020 à 1,5070</li> <li>- -27° à -50°</li> </ul>

II.5.2.3. - Huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas :

La composition chimique de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas a fait l'objet d'un travail de Magister non encore soutenu, de Mr Boumghar Yacine : dans les conditions optimum, l'huile obtenue par distillation à la vapeur d'eau et dont la composition a été identifiée à environ 75% comporte les constituants suivants :

- [ - $\alpha$ -himachalène (10,7%).
- [ - $\beta$ -himachalène (26,9%).
- [ - $\beta$ -himachalène epoxyde (8,9%).
- [ - Alcool sesquiterpénique (6,85%).
- [ - Cis- $\alpha$ -atlantone (4,2%).
- [ - Trans- $\alpha$ -atlantone (20,2%).

II.6 - IMPORTANCE ET UTILISATION DU CEDRE :

Le cèdre est un bois noble qui demanderait à être davantage utilisé. Il possède de très bonnes qualités qui le fait rechercher pour certains ouvrages : embarcations, menuiserie diverse; il est aussi utilisé en intérieur d'armoire-penderie à cause de son odeur très particulière qui éloigne les insectes; il est travaillé facilement à la main et certains pays l'utilisent pour la fabrication de boîtes à cigares.(23).

L'essence de bois de cèdre est un produit qui trouve son emploi en médecine pour les traitements de bronchites, de la tuberculose, de la blennorrhagie ainsi que certaines affections de la peau.(24).

Parmi les constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre, le cédrol ou camphre de cèdre sous forme de cristaux blancs, est d'odeur plaisante et persistante, suggestive du bois de cèdre.



est utilisé principalement comme fixatif dans les parfums, cosmétiques et savons.

## II.6 - CONCLUSION :

Actuellement, l'Algérie s'attache à promouvoir la culture des plantes aromatiques, pour donner un nouvel essor à cette industrie.

Le tableau ci-après donne un aperçu sur les prix pratiqués actuellement sur ces cultures florales.

Nature des cultures	Frais culturaux/ha	Coût production/ha	Gain/ha
Jasmin	68.000,00DA	120.000,00DA	52.000,00DA
Géranium	5.000,00DA	8.000,00DA	3.000,00DA
Tubéreuse	15.000,00DA	60.000,00DA	45.000,00DA
Bigaradier	8.000,00DA	24.000,00DA	16.000,00DA
Verveine	30.000,00DA	120.000,00DA	90.000,00DA

Pour le jasmin par exemple, le rendement à l'hectare est d'une moyenne de 4.000 Kg de fleurs soit :

$$4.000 \text{ Kg} \times 30,00 \text{ DA} = 120.000,00 \text{ DA.}$$

N.B : 01 Kg de fleurs coûte 30,00 DA.

Or, pour avoir 01 Kg, il faut environ 10.000 fleurs, et un bon travailleur peut passer deux heures à les récolter.



Chaque kilogramme de concrètes de jasmin, extraite au n-hexane, nécessite 370 à 450 Kg de fleurs et 02 Kg de concrètes donnent 01 Kg d'absolue de jasmin. Le prix de cette concrète, en 1985, était estimé à 24.000,00 DA.

Les prix très élevés pratiqués de nos jours pour ces concrètes florales pourraient devenir une source de revenus importante pour le pays.

Les besoins du marché national demeurent limités et concernent principalement les matières suivantes :

- Essence de géranium = 2.000 Kg.
- Essence de petit grain = 500 Kg.
- Essence de lavande et lavandin = 5.000 Kg.
- Eau de fleur d'oranger = 40.000 litres.
- Feuilles de verveine sèche = 2.000 Kg.

Le principal débouché est constitué par la P.C.A., laquelle les destine à la fabrication des produits pharmaceutiques.

Les besoins nationaux sont appelés à connaître une évolution conséquente en raison des exigences de la clientèle et du contrôle de la qualité, car il ne suffit pas de planter et de récolter les fleurs, mais il importe de les transformer dans les meilleures conditions pour présenter sur le marché mondial un produit compétitif et de bonne qualité.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 - INTRODUCTION :

Notre travail a consisté à faire l'extraction des essences du bois, des feuilles et des rameaux de cèdre, par des solvants volatils, comme l'éther de pétrole, le n-hexane, l'alcool éthylique et l'acétone, afin de faire un choix parmi ces solvants, et de déterminer le temps d'extraction donnant le meilleur rendement.

Nous donnerons aussi les caractéristiques organoleptiques ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'essence extraite des différentes parties de l'arbre avec ces solvants.

Nous terminerons alors ce travail par une analyse chromatographique, afin de faire un essai d'identification des principaux constituants de cette essence.

III.2 - METHODES ET APPAREILLAGE :

III.2.1. - Appareillage :

L'appareillage permettant l'extraction par solvants volatils est simple ; il comprend trois éléments principaux :

a) - Alambic :

C'est un cylindre en cuivre assez épais appelé cucurbite, surmonté d'un couvercle de forme cônica appelé plus communément chapiteau muni de vis papillons et de ressorts afin d'assurer l'étanchéité et d'éviter les fuites éventuelles. Celui-ci est prolongé par une conduite cylindrique appelée col



de cygne le raccordant au condenseur et par laquelle passe le mélange de vapeur eau-solvant.

Dans la cucurbit, de 27 cm de hauteur et 23 cm de diamètre, sont placés horizontalement trois plateaux perforés. Le fond de la cucurbit est légèrement sphérique et se termine par un robinet permettant la récupération du solvant chargé d'huile. Latéralement, se trouve une tuyère permettant le passage de la vapeur.

b) - Condenseur :

C'est un récipient de forme cylindrique muni en son centre d'une conduite dans laquelle sont condensées les vapeurs d'eau chargées de solvant, et s'adaptant au col de cygne de l'alambic. Un tuyau lui est adapté à sa sortie supérieure, permettant l'arrivée d'eau nécessaire à la réfrigération. Deux robinets sont placés sur la partie inférieure : l'un permet l'évacuation de cette eau de façon continue, l'autre servant à la récupération du solvant par la vapeur d'eau. Ses dimensions sont les suivantes : hauteur  $H=53$  cm ; diamètre  $D=11$  cm ; diamètre de la conduite intérieure  $d=2,2$  cm.

c) - La source de vapeur :

Les vapeurs servant à récupérer le solvant proviennent d'une chaudière de forme parallélépipédique, recouverte d'amiante, munie de six résistances chauffantes, d'une soupape de sécurité, d'un thermomètre permettant le contrôle de la température des vapeurs d'eau, d'une entrée et d'une sortie d'eau et d'un indicateur de niveau. La puissance de chauffe utilisée est :

$$P = 6 \text{ kW}$$

### III.3 - ADAPTATION DE L'APPAREILLAGE POUR L'EXTRACTION PAR SOLVANTS :

L'appareillage sur lequel nous avons travaillé a été emprunté à l'unité de production des essences de plantes à parfum de la Chiffa (ENAFILA).

Cet appareil a été conçu pour faire l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau; nous nous sommes donc préoccupés en un premier temps à l'adapter à l'extraction par solvants volatils. Pour cela, nous avons fabriqué au niveau du Département de Génie mécanique de l'E.N.P., trois plateaux perforés pour supporter la matière végétale dans chacun des deux alambics utilisés.

Nous avons procédé de la façon suivante : sur une tôle de cuivre de 01 m<sup>2</sup>, nous avons tracé, à l'aide d'un compas, 06 cercles de 20 cm de diamètre chacun, que nous avons découpés avec une cisaille. Sur les disques obtenus, nous avons encore tracé plusieurs cercles distants de 01 cm sur lesquels nous avons mis les empreintes des trous à percer à l'aide d'un marteau et d'un étau. Nous procédons alors à la perforation avec une perceuse électrique munie d'une mèche de 03 mm de diamètre.

La dernière étape a consisté en la fabrication de supports sur lesquels reposent les plateaux; pour cela nous avons découpé six plaques rectangulaires de 10 x 03 cm, que nous avons pliées en deux dans le sens de la longueur et dont on replie encore les deux extrémités en angle droit; nous les fixons sur le plateau du milieu par des rivets afin qu'ils puissent supporter les plateaux supérieur et inférieur de l'alambic. Ces plateaux sont séparés par 07 cm de hauteur.

### III.4 - PROVENANCE DE LA MATIERE VEGETALE :

Les feuilles, les rameaux et le bois de cèdre de l'Atlas proviennent de la station de Chréa (Wilaya de Blida).





### III.5 - MODES OPERATOIRES :

#### a) - Purification des solvants :

Avant de procéder à toute extraction, il est nécessaire de s'assurer de la pureté des produits utilisés, car de celle-ci dépend la qualité de l'essence obtenue. Pour cela, nous avons monté un appareillage (voir schéma) permettant cette purification préalable chaque fois que c'était nécessaire comme ce fût le cas pour l'acétone. Il a fallu procéder de la manière suivante :

- \* Mettre le solvant dans un ballon à deux cols, muni d'une ampoule à décanter afin de permettre l'alimentation continue en solvant au fur et à mesure que la charge diminue.
- \* Chauffer ensuite à la température d'ébullition du produit.
- \* Les vapeurs montent par une colonne de Vigreux de 25 étages théoriques. Celle-ci retient les impuretés qui retombent dans le ballon.
- \* Les vapeurs du solvant, ainsi purifié, se condensent dans un réfrigérant et sont recueillies dans un ballon de recette.
- \* La pureté du produit est ensuite vérifiée en faisant une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

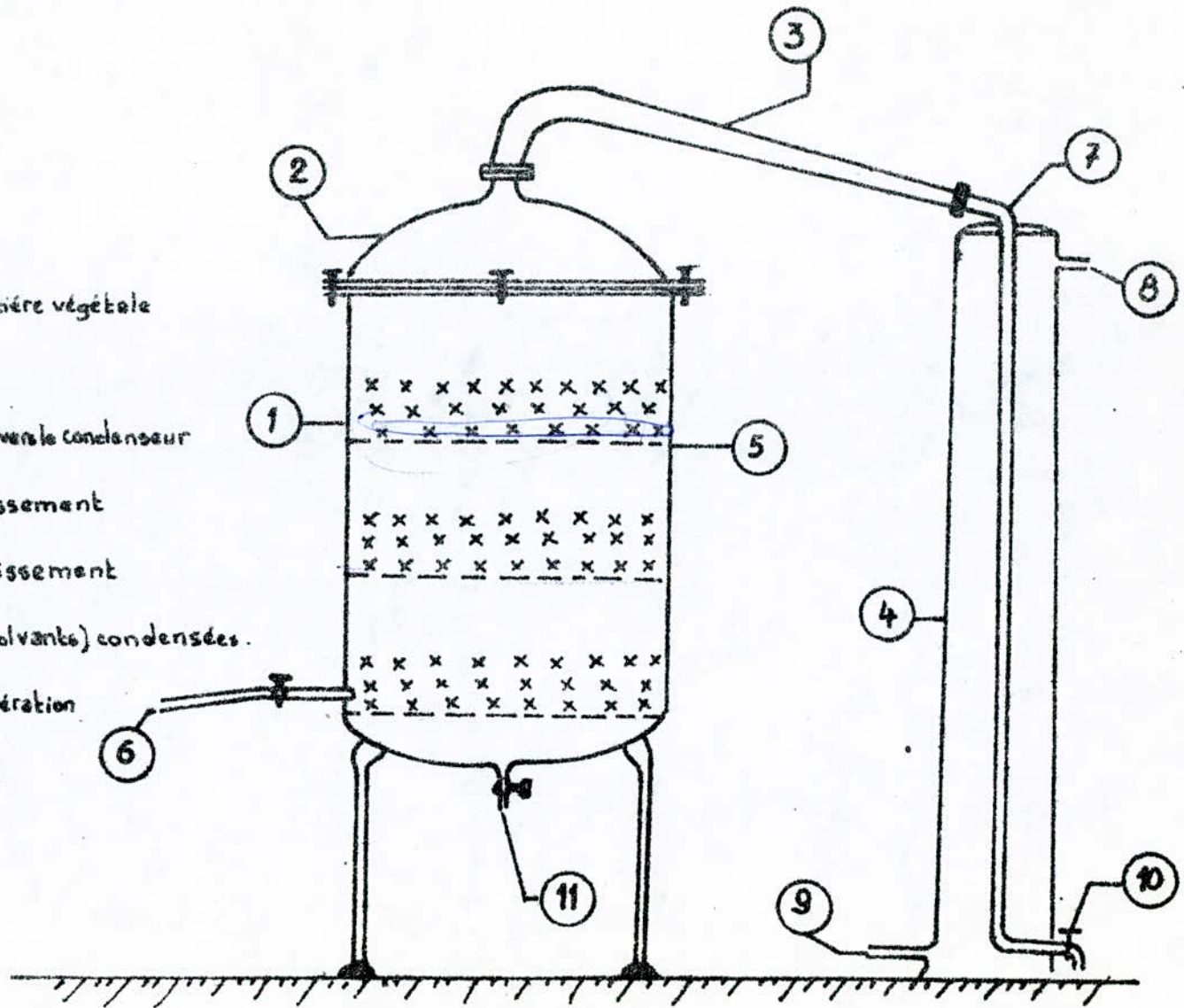
Par ce procédé, nous avons pu atteindre un degré de pureté de 99,98%.

#### b) - Extraction à froid :

- \* L'ensemble aiguilles et rameaux sont coupés à l'aide d'un hachoir manuel en petits morceaux de 04 à 05 cm de longueur.
- \* La matière végétale est ensuite pesée et répartie uniformément sur les plateaux pour une bonne infiltration du solvant et afin d'éviter les chemins préférentiels créés par la vapeur lors de



1. Cucurbite
2. Chapiteau
3. Col de Cygne
4. Condenseur
5. Plateau perforé chargé de matière végétale
6. Entrée de vapeur
7. Sortie de vapeur de l'alambic vers le condenseur
8. Entrée de l'eau de refroidissement
9. Sortie de l'eau de refroidissement
10. Sortie des vapeurs (eau-solvants) condensées.
11. Robinet permettant la récupération du solvant chargé d'essence



APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

la récupération du solvant, qui adhère à la surface du végétal.

\* Nous vérifions alors que le robinet de vidange et la vanne permettant l'entrée de la vapeur d'eau dans la cucurbitte sont bien fermés.

\* Nous procédons au remplissage de la cucurbitte par le solvant jusqu'à ce que toute la matière végétale y baigne.

\* Nous fermons alors celle-ci à l'aide du chapiteau et col de cygne qu'on adapte au condenseur.

\* Une fois le temps d'extraction écoulé, nous récupérons le solvant chargé d'huile par le robinet de vidange de la cucurbitte.

\* Nous ajoutons alors une nouvelle charge de solvant frais, qu'on laisse pendant un certain temps et que nous récupérons de la même manière que précédemment. Nous avons donc effectué un lavage.

\* Nous ouvrons les robinets d'entrée et de sortie d'eau de refroidissement du condenseur.

\* Nous ouvrons les vannes de la cucurbitte et celle de la chaudière pour permettre le passage de la vapeur d'eau.

\* La vapeur en pénétrant par la partie inférieure de la cucurbitte, monte à travers la matière végétale en se chargeant de solvant. Le mélange de vapeur (eau-solvant) est ensuite condensé et récupéré dans une éprouvette graduée.

- Remarques :

a) Lors de la récupération du solvant par la vapeur d'eau, nous observons la formation de deux phases dans l'éprouvette graduée, lorsqu'il s'agit de l'éther de pétrole et le n-hexane. Nous arrêtons donc le passage de la vapeur, lorsque le volume de solvant surnageant la phase aqueuse reste constant.

Pour l'acétone et l'alcool éthylique solubles dans l'eau, nous observons une seule phase; nous arrêtons alors la récupération du solvant, lorsqu'on obtient le même volume du mélange eau-solvant que celui pour l'éther de pétrole et le n-hexane; ce qui dure environ 45 minutes.



Propriétés des solvants utilisés.

36'

Nom	Formule	Masse molaire	Aspect	Densité d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Pt d'ébullition (°C)	Polarité	Toxicité
Acétone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58,08	Liquide incolore	0,792	56,5	Semi-polaire	élevée
n-Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86,17	Liquide incolore	0,659	69,0	apolaire	élevée
Alcool éthylique	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,07	Liquide incolore	0,789	78,4	semi-polaire	élevée
Ether de pétrole	/	/	Liquide incolore	0,650	40 à 65		élevée

b) Durant nos manipulations, nous avons effectué un seul lavage vu la non disponibilité des solvants en quantité suffisante.

c) - Récupération du solvant :

Nous utilisons dans ce cas le même appareillage que pour la purification, et nous procédons de la même manière que celle-ci, c'est-à-dire que nous portons à ébullition le mélange essence-solvant. Ce dernier étant plus léger, ses vapeurs montent le long de la colonne de vigreux, se condensent et sont récupérées dans le ballon de recette.

Etant donné qu'un chauffage à une température élevée peut nuire à la qualité de l'essence, nous réduisons celle-ci en utilisant un appareil du type "rotavapor" auquel est adaptée une pompe qui permet de faire le vide et par conséquent de réduire la température d'ébullition du solvant qui sera ainsi récupéré dans sa presque totalité.

Cette dernière opération est nécessaire, puisque nous savons que la qualité du parfum est en raison inverse du nombre de calories mis en oeuvre. Elle est aussi fonction de la durée du chauffage.

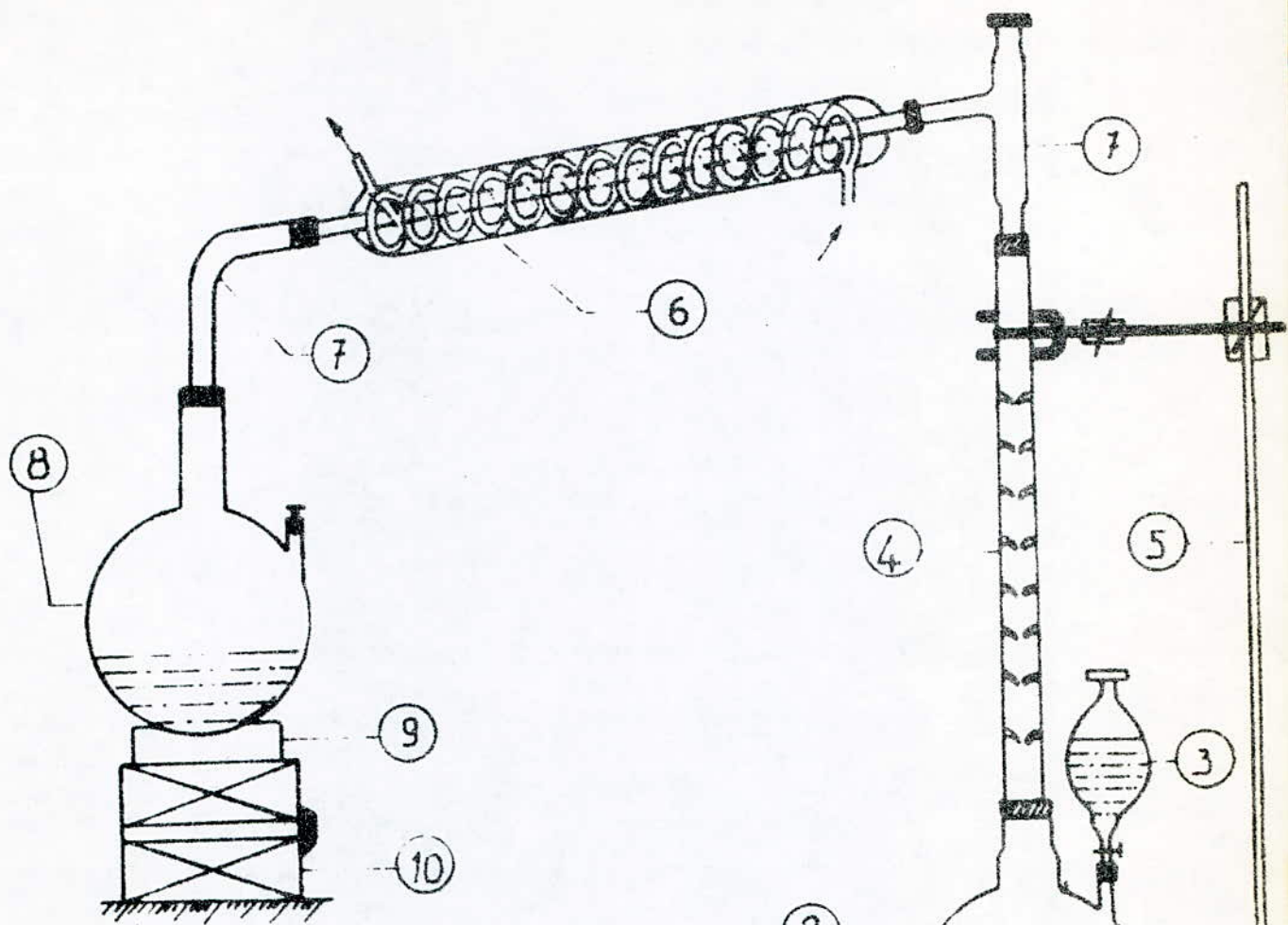
III.5 - DETERMINATION DES CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMALES :

III.5.1. - Optimisation du temps d'extraction pour l'obtention du maximum d'extrait :

III.5.1.1.- Extraction du mélange aiguilles et rameaux du cèdre :

Dans cette partie, nous étudierons essentiellement l'influence du temps d'extraction sur le pourcentage de





- 1 - Chauffe ballon
- 2 - Ballon contenant: l'huile + solvant
- 3 - Ampoule à décantier
- 4 - Colonne de Vigreux
- 5 - Support avec noix et statif
- 6 - Réfrigérant à serpentins
- 7 - Coudes
- 8 - Ballon de recette contenant le solvant
- 9 - Porte ballon
- 10 - Boyle

**APPAREILLAGE DE PURIFICATION  
ET DE RECUPERATION DU SOLVANT**

résinoïde extrait, nous verrons alors les pertes en solvant qui en découlent.

La masse de la matière végétale est de 200 gr par plateau (il en existe 03 par alambic). Elle a été choisie en remplissant préalablement l'alambic de cette matière de façon à occuper le plus grand volume, en évitant les tassements. Le volume de solvant utilisé est  $V = 09$  litres.

Tableau I - Influence du temps d'extraction sur les pertes en solvant.

Temps d'extraction	1h	1h30	2h	2h30	3h	4h
Volume de solvant récupéré à la vapeur d'eau en(ml)	80	75	130	35	90	150
Volume total de solvant récupéré en(ml)	8780	8770	8790	8810	8760	8750
Perte de solvant en % vol.	2,44	2,55	2,33	2,11	2,67	2,78

Tableau II - Influence du temps d'extraction sur le rendement en résinoïde des aiguilles et rameaux.

Temps d'extraction	0h30	1h	1h30	2h	2h30	3h	4h
Masse de résinoïde en (g)	3,29	5,65	5,73	4,66	2,49	1,55	1,12
%mass. de résinoïde d'extrait	0,55	0,94	0,96	0,78	0,42	0,26	0,19



- Interprétation des résultats (tableau I et II) :

Nous remarquerons tout d'abord qu'on obtient un maximum d'extrait avec un temps d'extraction de 1h30. Le rendement augmente, atteint un maximum, puis diminue au lieu de rester constant. Nous pourrions penser qu'il s'agit là du phénomène d'osmose, qui n'est autre qu'un phénomène de diffusion entre deux solutions de concentrations différentes, à travers la membrane perméable de la cellule végétale. En effet, le solvant pénètre celle-ci à travers la membrane et elle se gonfle. Et suivant la nature du solvant et de la cellule végétale il peut dissoudre de l'huile uniquement des cires et des pigments. Il est donc passé de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée, une fois les substances dissoutes, il refait le trajet inverse; ce qui correspond au rendement maximum obtenu. Cependant, nous remarquons que le pourcentage d'extrait diminue considérablement. Nous pourrions penser qu'il y a interpénétration cellulaire, c'est-à-dire que le milieu extérieur à la cellule est plus concentré le mélange huile-solvant passera de nouveau vers la cellule végétale ce qui pourrait éventuellement expliquer la diminution du rendement. Il y a donc une influence réciproque entre le milieu interne du végétal et le milieu externe, qui n'est autre que la solution de solvant.

Les pertes en solvant, comme nous le remarquons par la lecture du tableau I, augmentent lorsqu'on prolonge le temps d'extraction; ce qui est à prévoir, car elles sont dues essentiellement à l'évaporation, surtout lorsque le solvant possède un point d'ébullition bas. Cependant, elles restent minimes (de l'ordre de 2,5%). Nous pouvons donc supposer que notre installation est assez efficace.

III.5.1.2.- Extraction du bois de cèdre :

De même que pour l'extraction des aiguilles et rameaux, nous déterminerons l'influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle, ainsi que les pertes en solvant. L'extraction a été faite à l'éther de pétrole. Nous procéderons de la même manière que précédemment, c'est-à-dire que nous mettons le bois coupé en copeaux sur un des plateaux de l'alambic, de façon à avoir le maximum de charge tout en évitant les tassements de la matière végétale; nous en tirons une masse de 150 g par plateau, soit un total de 450 g par alambic. Le volume de solvant dans lequel baigne la matière est de 09 litres.

Tableau III - Influence du temps d'extraction sur la perte en solvant.

Temps d'extraction	1h30	2h	2h30	3h	4h
Volume de solvant récupéré à la vapeur d'eau en(mg)	580	520	600	550	530
Volume de solvant recueilli après extraction à froid en (ml)	8300	8350	8300	8300	8300
Volume total de solvant récupéré en (ml)	8880	8870	8900	8850	8830
Perte de solvant en % vol.	1,33	1,44	1,11	1,66	1,88



Tableau IV - Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle.

Temps d'extraction	1h30	2h	2h30	3h	4h
Masse d'huile extraite en (g)	9,68	9,72	18,64	13,30	8,51
% mass. de l'huile	2,15	2,16	4,14	2,96	1,89

- Interprétation :

Nous remarquons d'après le tableau IV, que le rendement maximum est atteint pour un temps d'extraction de 2h30 où il est de 4,14%. Il diminue ensuite jusqu'à 1,89%. Nous pouvons penser qu'il s'agit du même phénomène que précédemment, c'est-à-dire l'osmose où il y a interpénétration cellulaire.

Vu les structures différentes des cellules végétales des aiguilles, rameaux et du bois, nous n'observons pas la même augmentation et diminution du rendement; elles sont brusques dans le cas du bois, plus ou moins uniformes dans celui des aiguilles et rameaux.

Il aurait été intéressant de voir de plus près les différentes structures des cellules végétales de chacun afin de mieux comprendre le phénomène de diffusion dont il est question.

Les pertes en solvant, dans le cas du bois comme nous pouvons le remarquer par la lecture du tableau III, sont plus faibles que celles relevées lors de l'extraction des aiguilles et rameaux. Elles sont de l'ordre de 1,5%, alors que dans le mélange aiguilles et rameaux, elles sont de 2,5%.

De plus, nous remarquons que le pourcentage en extrait est beaucoup plus important dans le cas du bois où il est de 4,14% que celui des aiguilles et rameaux où il atteint 0,96%, c'est-à-dire environ 04 fois plus.

- Remarques :

Nous n'observons pas la même nature de l'extrait en faisant l'extraction en utilisant le mélange aiguilles-rameaux et le bois.

L'extrait issu du bois est une huile assez visqueuse, alors que celui des aiguilles et rameaux est une cire colorée en vert.

III.5.2. - Amélioration du rendement par le lavage de la matière végétale :

En procédant aux lavages, nous pensons augmenter le rendement en extrait. Nous verrons d'après les tableaux V et VI de combien. Malheureusement, il ne nous a été permis de faire qu'un seul lavage avec l'éther de pétrole, étant donné l'insuffisance en produits, car pour effectuer 02 lavages, il aurait fallu 27 litre de solvant.

Nous aurions pu récupérer le solvant qui avait déjà servi à l'extraction pendant que se faisait le premier lavage, pour l'utiliser comme deuxième lavage, mais la capacité réduite des deux installations dont nous disposons ne nous permettait pas de le récupérer en un temps relativement court.

Nous donnons dans les tableaux ci-après les résultats obtenus pour un seul lavage.



Tableau V - Amélioration du rendement en extrait par lavage pour les aiguilles et rameaux.

Temps	Masse de résinoïde (g)	%mass. de résinoïde	Masse totale résinoïde	%mass. en résinoïde
Extraction 1h30	5,62	0,93	6,2 g	1,03%
1° lavage 45 mn	0,58	0,097		

- Interprétation :

Nous remarquons d'après le tableau V que le pourcentage augmente; il est passé de 0,93% à 1,03%, soit une amélioration du rendement d'environ 10%, ce qui n'est pas négligeable, surtout si nous considérons cela à l'échelle industrielle où les quantités utilisées sont beaucoup plus importantes.

Tableau VI - Amélioration du rendement en extrait par lavage, (bois utilisé en copeaux).

Masse totale du bois, m=450g ; V solv.= 09 litres pour chaque extraction.

Temps	Masse de l'essence (g)	%mass. de l'essence	Masse totale de l'essence	%mass.tot. de l'ess.
Extraction de 2h30	52,23	11,60	57,57g	12,79
1° lavage 45 mn	5,34	1,18		
1° lavage 1h15	2,30	0,51	54,53 g	12,11

- Interprétation :

Dans le cas du bois issu du tronc de l'arbre, nous remarquons une amélioration du rendement de 9,3%. Nous pouvons donc dire que le lavage permet d'augmenter de façon certaine et non négligeable, le rendement en essence.

III.5.3. - Influence de l'âge du tronc sur le rendement en essence :

Afin de voir si l'âge du tronc a une grande influence sur le rendement en essence, nous avons utilisé deux troncs d'arbres d'âges différents; l'un ayant environ 30 ans et l'autre entre 65 et 70 ans.

Tableau VII - Influence de l'âge du tronc sur le rendement en essence.

Temps d'extraction	Age	Masse de l'essence en (g)	%mass. de l'essence
2h30	30 ans	18,64	4,14
	65 à 70 ans	52,23	11,60

- Interprétation :

Nous remarquons d'après le tableau précédent que le rendement en essence pour un même temps d'extraction d'un tronc d'arbre de 70 ans est d'environ 03 fois plus élevé que celui d'un arbre de 30a



Il aurait été intéressant de suivre l'évolution du rendement en essence en fonction de l'âge du tronc afin de déterminer le rapport existant entre les deux. Nous rappellerons néanmoins que ces deux troncs sont d'aspect différent; le plus âgé a une couleur et une odeur plus prononcée que le jeune tronc. De plus, ils n'ont pas été trouvés au même endroit.

Nous pouvons donc penser que l'origine du bois utilisé a une influence certaine sur la quantité et la qualité de l'essence obtenue (âge, nature du sol, exposition de l'arbre, période d'abattage de l'arbre, ...).

III.5.4. - Comparaison des rendements obtenus par les différentes parties des branches (aiguilles et rameaux) :

Une fois le temps d'extraction optimum déterminé, il serait intéressant de voir quelle est la partie de la branche qui donne la meilleure production en résinoïde. Pour cela, nous avons utilisé séparément les aiguilles et les rameaux.

Le volume de solvant utilisé au cours de l'extraction est V= 08 litres. La masse de la charge est de 200g par plateau, soit 600g au total, répartie uniformément.

Tableau VIII - Détermination du rendement en essence, à partir des aiguilles et des rameaux.

Temps d'extraction optimum	Vol. solv. récupéré à la vapeur d'eau (ml)	Vol. tot. solv. récupéré (ml)	Pertes solv. %vol.	Masse résino. (g)	%mass. résinoïde
Aiguilles	60	7310	8,62	5,86	0,97
Rameaux	70	7470	6,62	5,03	0,84
Aiguilles et rameaux	75	8770	2,55	5,73	0,96

[ - Interprétation :

D'après le tableau VIII, nous n'observons pas une grande différence sur le pourcentage de résinoïde extrait entre les aiguilles et les rameaux. Néanmoins, il est plus élevé dans le cas des aiguilles où il atteint 0,97%, alors que pour les rameaux, il est de l'ordre de 0,84%.

Le mélange aiguilles-rameaux donne un pourcentage en essence très proche de celui des aiguilles où il est le plus élevé.

Nous pouvons donc conclure, qu'il est préférable d'extraire l'essence du mélange afin d'utiliser le maximum de matière végétale issue des branches.

III.5.5. - Influence des solvants sur le rendement en huile essentielle et résinoïde :

De toute évidence, le solvant doit extraire aisément l'ensemble des constituants odorants (sélectivité, pénétration cellulaire). Il doit être chimiquement inerte à l'égard du parfum et de l'appareillage, peu altérable et ne renfermer que le minimum d'impuretés nuisibles.

En fait, il n'existe pas de solvant avec lequel toutes ces exigences soient satisfaites. Aussi, le choix du solvant repose sur la considération d'avantages d'importance majeure.

Ceci dit, nous examinerons les facteurs déterminants le choix des différents solvants utilisés, en se rapportant en un premier temps aux tableaux donnant l'influence de ces derniers sur le rendement en essence.

Nous verrons par la suite, l'influence des solvants sur la qualité de l'extrait.



Nous avons procédé de la même manière que pour l'éther de pétrole lors de l'optimisation du temps d'extraction. Nous avons gardé les mêmes masses et volumes.

Tableau IX - Influence des solvants sur le rendement en résinoïdes des aiguilles et rameaux.

Solvant	Vol.solv.ré- cupéré à la vapeur (ml)	Vol.tot.de solv.ré- péré (ml)	Perte en solv.%Vol.	Masse de l'essen- ce (g)	%mass.de l'essence
Acétone	20	8592	4,31	45,13	7,52
Alcool éthylrique	35	8700	2,94	7,96	1,33
n-hexane	215	8380	4,50	4,08	0,68
Ether de pétrole	75	8770	1,72	5,73	0,96

Tableau X - Influence des solvants sur le rendement en essence  
du bois de cèdre.

Solvant	Vol.solv.ré- cupéré à la vapeur (ml)	Vol.tot.de solv.ré- péré (ml)	Perte en solv.%Vol.	Masse de l'essen- ce (g)	%mass.de l'essence
Acétone	250	8000	8,33	55,09	12,24
Alcool éthylrique	430	8100	5,22	33,18	7,37
n-hexane	610	8260	1,44	26,70	5,93
Ether de pétrole	600	7950	5,00	18,64	4,14

- Interprétation :

Nous pouvons penser d'après les tableaux IX et X que le meilleur solvant pourrait être celui qui donne le plus grand rendement. Or, suivant la nature de celui-ci, nous n'obtenons pas le même type d'extrait. Certains solvants extraient de la matière végétale à la fois le principe odorant, les pigments, les matières cireuses et les résinoïdes.

Le produit ainsi obtenu constitue donc un mélange de tous ces éléments. C'est le cas de l'acétone et l'alcool éthylique. Nous ne pouvons pas nous baser sur le rendement en essence pour pouvoir affirmer que tel ou tel solvant est meilleur pour l'extraction des aiguilles et rameaux ou du bois.

D'autres éléments entrent en jeu, comme l'aspect, la couleur, l'odeur de l'extrait ainsi que la composition chimique que nous préciserons plus loin.

III.6 - ANALYSES :

Des analyses approfondies à des fins commerciales ne sont pas d'usage courant. L'examen olfactif auquel se limitent beaucoup de consommateurs est indispensable mais insuffisant.

Insuffisant, parce que seule l'analyse permet d'établir le rendement en composition de parfumerie de façon objective; les termes analytiques qui peuvent appuyer les conclusions de l'examen olfactif sont définis numériquement, ils ont une valeur d'archives durables, précieuse pour qui n'a pas la connaissance directe et approfondie de la matière.

III.6.1. - Caractères organoleptiques :

a) - Odeur :

L'odorat est un sens chimique très sensible et l'habileté des parfumeurs à classer et à caractériser les substances



chimiques tient du prodige : dans les compositions parfumantes, ils parviennent à doser les produits naturels présents, et leur perception peut aller jusqu'au dix-millionième de gramme par litre d'air.

De part la nature du système olfactif, une substance pour être sentie, doit posséder certaines propriétés. La première est la volatilité (les fleurs sont très odorantes, car leurs molécules s'échappent facilement dans l'air).

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

b) - Aspect :

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

En effet, suivant la nature du produit désiré, on peut faire un choix du solvant. Et suivant son pouvoir de dissolution de la matière végétale, il peut donner un extrait en émulsion, un liquide huileux, un mélange de liquide et de solide..., relatif à une huile essentielle, pigments ou un mélange des trois.

c) - Couleur :

Au cours de la première décennie du siècle, sont apparues sur le marché, des matières premières de parfumerie : les résinoïdes décolorés (incolores). Or, la décoloration ne va pas sans pertes plus ou moins nettes de produits utiles ou même indispensables pour l'équilibre du complexe odorant. L'altérabilité des produits est accrue. Aussi, ne faut-il pas décolorer sans nécessité et il convient de rechercher un compromis entre les inconvénients d'une coloration résiduelle et la sauvegarde des notes odorantes et de

leur harmonie plutôt que de prétendre à la décoloration parfaite.

Tableau XI - Caractères organoleptiques obtenus à partir des différents solvants.

Aiguilles et rameaux	Acétone	Alcool éthylique	n-hexane	Ether de pétrole
Aspect	Mélange de liquide et solide	Pâte résineuse	Pâte résineuse	Pâte résineuse
Couleur	Brun foncé à noir	Vert foncé	Vert clair	Vert clair
Odeur	Désagréable	Caractéristiques de la chlorophylle	Fraîche caractéristiques des aiguilles	Fraîches caractéristiques des aiguilles
Bois issu du tronc				
Aspect	02 phases liquides : -translucide -opaque	Liquide très visqueux	Liquide visqueux	Liquide visqueux
Couleur	-brun -beige	Brun foncé	Jaune-oranger	Jaune-oranger
Odeur	Désagréable	Persistante	Douce caract. du bois de cèdre	Douce caract. du bois de cèdre



- Interprétation :

Nous voyons, d'après le tableau précédent, que seuls l'éther de pétrole et le n-Hexane donnent un extrait d'aspect liquide, visqueux, de couleur jaune-oranger et contenant des résinoïdes en quantité négligeable (ils restent collés aux parois du ballon de récupération de l'extrait).

Son odeur est douce et agréable, caractéristique du bois de cèdre.

L'alcool et l'acétone, en plus de l'huile essentielle, extraient des pigments et des matières cireuses. Nous remarquerons néanmoins, que dans le cas de l'alcool, les matières cireuses sont en plus faible quantité que dans l'extrait obtenu à partir de l'acétone. De plus, ces deux solvants étant solubles dans l'eau, peuvent s'en enrichir et perdre ainsi de leur pouvoir dissolvant.

Rappelons aussi, que l'extrait obtenu par l'acétone se compose de 02 phases : liquide-solide pour les aiguilles et rameaux, liquide-liquide pour le bois. La partie solide est compacte et colloïdale, de couleur presque noire. Nous pouvons penser qu'il s'agit là de pigments insolubles dans l'eau, comme la chlorophylle qui est modifiée au cours de l'extraction, ce qui provient d'un ensemble complexe d'oxydation, de déshydrogénation, d'isomérisation, etc..., qui engendrent des pigments bruns ou bruns noirâtres.

Il aurait fallu donc procéder à une filtration et une décoloration des extraits contenant les cires et les pigments pour ne laisser que les constituants odorants, afin de pouvoir se prononcer de façon objective en vue d'un choix convenable du solvant. Car, il se pourrait que derrière l'aspect repoussant et l'odeur désagréable de l'extrait, se cache une note de parfum appréciée.

- Conclusion :

L'éther de pétrole utilisé dans nos expériences, permet l'extraction d'une essence à l'odeur agréable. Mais, étant donné qu'il est composé de fractions pétrolières, dont le domaine de température d'ébullition se situe entre 40° et 65°C, il ne peut être éliminé que partiellement de l'extrait.

L'alcool et l'acétone donnent un rendement en extrait plus élevé que l'éther de pétrole et le n-hexane. Mais ils extraient des pigments qui masquent l'odeur du végétal (comme la chlorophylle). Il faudra donc les éliminer, ce qui demanderait des moyens matériels supplémentaires.

De plus, l'alcool a un point d'ébullition relativement élevé (78,4°C), qui risque d'être néfaste au principe odorant de la matière végétale.

Etant donné les moyens dont nous disposons, notre choix s'arrêtera sur le n-Hexane, qui permet d'obtenir un parfum agréable, caractéristique du bois et des feuilles de cèdre, un rendement appréciable, et de par son point d'ébullition relativement bas, préserve les principes odorants du végétal.

III.6.2. - Caractéristiques physiques :

La détermination des propriétés physiques doit être le point de départ de l'étude d'une essence; elle comprend les mesures suivantes :

a) - Détermination de la densité :

Le principe consiste en la détermination, à l'aide d'un picnomètre, de la masse d'un même volume d'huile essentielle et d'eau, à la température de référence.



La densité relative à 20°C d'une huile essentielle est le rapport de la masse volumique de cette huile à 20°C, à la masse volumique de l'eau à 04 ou 20°C. Cette grandeur est sans dimension et son symbole est  $d_4^{20}$  ou  $d_{20}^{20}$ .

Les mesures ont été faites à partir d'un picnomètre de 05 ml, d'une balance analytique digitale de haute précision et à une température de 20°C.

b) - Indice de réfraction :

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

Le principe consiste en la mesure de l'angle de réfraction de l'huile essentielle maintenue dans des conditions de transparence et d'isotropisme, la longueur d'onde de la lumière étant de 589,3 m $\mu$ , correspondant au doublet D du sodium et la température de référence étant de 20°C.

Les mesures ont été faites à partir d'un réfractomètre classique, permettant la lecture directe des indices de réfraction, compris entre 1,3000 et 1,7000 à  $\pm$  0,0002 et étalonné de manière à obtenir, à la température de 20°C, l'indice de réfraction de 1,3330 pour l'eau distillée, et d'une source lumineuse (lampe électrique).

c) - Pouvoir rotatoire :

Le pouvoir rotatoire spécifique d'une huile essentielle est égal à l'angle dont tournerait le plan de polarisation de la lumière si celle-ci traversait une épaisseur de 01 décimètre d'une solution conventionnelle d'une huile essentielle qui contiendrait 01 gramme de substance active par millilitre.

III.6.2.1. - Résultats :

Etant donné que les extraits obtenus par les différents solvants, à partir des aiguilles et des rameaux, sont des résinoïdes (pateux), nous n'avons pu effectuer les mesures des propriétés physiques que sur les extraits obtenus à partir du bois, car ils sont pour la majorité liquide.

Tableau XII - Influence du temps d'extraction sur les propriétés physiques du bois de cèdre extrait à l'éther de pétrole.

Temps d'extraction	Masse de l'essence (g)	Indice de réfraction ( $n_{20^\circ}$ )	Densité à 20°C
1h30	9,68	1,5039	0,9262
2h00	9,72	1,4880	0,8969
2h30	18,64	1,4968	0,9036
3h00	13,30	1,4802	0,8725
4h00	8,51	1,4987	0,9150

Nous voyons, d'après le tableau, qu'il n'y a pas une grande différence entre les valeurs des indices de réfraction et celles des densités. Cependant, nous ne pouvons faire aucune comparaison avec les valeurs données par la théorie, car elles ont été déterminées par un autre mode d'extraction qui est celui de l'entraînement à la vapeur d'eau.



Tableau XIII - Influence de l'âge du tronc sur les propriétés physiques.

Age	Masse d'essence (g)	Indice de réfraction ( $n_{20^\circ}$ )	Densité à 20°C
30 ans	18,64	1,4968	0,9036
65 - 70 ans	52,23	1,5014	0,9155

Les valeurs des propriétés physiques des différents troncs, ne sont pas les mêmes. En effet, l'essence issue du bois de l'arbre le plus âgé, est plus dense; son indice de réfraction est plus élevé. Nous pouvons penser que leurs constituants respectifs ne se trouvent pas dans les mêmes proportions. Nous pourrions le voir en faisant une analyse chromatographique. Mais une chose est certaine, de par leur odeur, couleur, densité, nous pouvons dire qu'ils sont de qualités différentes.

Tableau XIV - Influence des solvants sur les propriétés physiques de l'essence issue du bois.

Solvants	Masse d'essence (g)	Indice de réfraction ( $n_{20^\circ}$ )	Densité à 20°C
Ether de pétrole	18,64	1,4968	0,9036
n-Hexane	26,70	1,5036	0,9172
Alcool éthylique	33,18	1,5143	0,9706

A

Nous remarquons que l'indice de réfraction et la densité augmentent en fonction de la masse d'essence extraite. Cependant, nous ne pouvons pas comparer ces valeurs avec celles qui sont données dans la bibliographie, pour voir si elles répondent aux normes; car les essences ne sont pas obtenues avec le même mode d'extraction ( extraction par entraînement à la vapeur d'eau).

Dans ce cas aussi, seule l'analyse chromatographique peut nous renseigner sur les différences entre les valeurs données dans le tableau XIV.

### III.6.3. - Analyse chromatographique :

En général, une analyse chimique répond à deux objectifs :

- Découvrir de quels éléments se compose l'échantillon.
- Mesurer la concentration de l'un ou des éléments composant l'échantillon.

Pour cela, les techniques chromatographiques se placent maintenant parmi les méthodes les plus importantes utilisées pour l'analyse des matières organiques.

C'est la chromatographie, en phase gazeuse, qui a fourni les meilleurs résultats pour la connaissance des arômes dans le sens le plus large. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases :

- Une phase stationnaire.
- Une phase mobile : gaz vecteur inerte.

#### - Principe :

La chromatographie est la méthode d'analyse immédiate basée sur les différences d'affinité que peuvent présenter deux ou plusieurs composés pour deux phases différentes : l'une fixe et l'autre mobile. Dans le cas de la chromatographie d'adsorption gaz-solide, la phase mobile est un gaz alors que la phase fixe est consti



tuée d'un adsorbant solide.

La partie essentielle du chromatographe est la colonne. Un soluté quelconque introduit en tête de colonne (au niveau de l'injecteur) sera poussé par le gaz vecteur et il s'établira en chaque point un équilibre entre la quantité de soluté contenue dans la phase mobile et celle contenue dans la phase fixe. On détermine ainsi le coefficient de partage K.

$$K = \frac{\text{Poids du soluté par unité de volume de phase fixe}}{\text{Poids de soluté par unité de volume de phase mobile}}$$

Ce principe concerne la chromatographie de partage gaz-liquide. Dans le cas de la chromatographie d'adsorption gaz-solide, la phase mobile est toujours un gaz, alors que la phase fixe est constituée d'un adsorbant solide.

A la sortie de la colonne est placé un détecteur qui permet d'enregistrer la variation de la concentration du soluté dans le gaz vecteur en fonction du temps. Au niveau du détecteur, l'échantillon est transformé en signal électrique dont l'intensité sera mesurée sur un enregistreur à déroulement de papier.

#### III.6.3.1. - Etude de la composition des essences de cèdre :

"Les huiles essentielles sont parmi les mélanges les plus compliqués auxquels la chromatographie, en phase gazeuse, ait été appliquée ". En effet, les huiles essentielles sont des mélanges complexes existant dans des proportions variées de composés et sont différenciés par leur volatilité et leur polarité.

La séparation de ces différents produits existant parfois en très faible quantité n'est donc pas une simple affaire.

9

*W. L. M.*

- a. Choix des conditions opératoires :

Pour l'étude des huiles essentielles par la chromatographie en phase vapeur, se pose le problème du choix du procédé le plus approprié à mettre en oeuvre ainsi que les conditions opératoires les plus adéquates.

Le choix de la phase stationnaire est primordial : c'est le facteur principal intervenant dans la séparation et il dépend du mélange à analyser.

En général, on peut schématiser le problème, en disant que la polarité de la phase doit correspondre à celle des produits considérés.

Ainsi, un échantillon contenant des composés peu polaires, une phase apolaire lui est tout indiquée et inversement.

Dans le cas de l'essence de cèdre, nous avons utilisé deux phases différentes: l'une est polaire - la polyéthylène - glycol (carbowax 20 M) dans une colonne capillaire, l'autre est apolaire - la SE30.

Le choix de la phase stationnaire, étant réglé, il faut fixer la température de l'injecteur qui doit être supérieure de 20° à 25°C par rapport à la température de colonne.

Le dernier facteur important qui reste à fixer est la température de colonne. Elle dépend de l'échantillon injecté.

Lorsqu'on a affaire à un mélange complexe, comprenant des constituants à polarité et à volatilité variées, comme c'est le cas, nous sommes tenus de travailler avec une programmation de température. Ceci consiste à commencer à une température relativement faible et à augmenter celle-ci progressivement selon un programme bien choisi, que nous établirons en faisant des essais préalables jusqu'à obtenir une assez bonne symétrie des pics du chromatogramme. Dans ce cas, les substances légères les plus rapides apparaissent



à température relativement basse; les substances lourdes, plus lentes, sont accélérées au cours de l'opération.

Dans ces conditions, les constituants lourds, indécélables parfois en isotherme, deviennent visibles sur le chromatogramme ainsi que certains constituants mineurs, bien souvent, caractéristiques de l'huile essentielle.

Une fois les conditions opératoires établies, on peut procéder à l'analyse proprement dite.

L'appareillage utilisé est :

- Chromatographe type Pye-Unicam série 304.
- Enregistreur et intégrateur électronique type Pye-Unicam 4810, Computing Integrator Philips.
- Détecteur à ionisation de flamme FID.
- Colonnes classique et capillaire.

La colonne et le détecteur constituent les pièces maîtresses du chromatographe.

- La colonne :

C'est dans la colonne que le processus de séparation chromatographique apparaît, et c'est donc elle qui caractérise une bonne analyse d'une mauvaise. Ses dimensions, la phase stationnaire qui la remplit sont autant de facteurs déterminants.

- La carbowax 20 M (polyéthylène glycol) :

Présente une bonne stabilité thermique (250°C), d'où une ligne de base assez régulière. Elle permet l'étude des composés portant des fonctions chimiques polaires.

- La silicone SE30 (polydiméthylsiloxane) :

Phase apolaire, est thermiquement très stable (350°C).

- La température :

Nous avons adopté des programmations de température, suivant la nature de l'échantillon à analyser.

\* Nature des colonnes :

- La silicone SE30 :

C'est une colonne en verre de longueur  $L=1,5m$ , de diamètre  $d=0,4mm$ ; 10% de SE30, lavée aux acides et traitée au D.M.C.S. (diméthylchlorosilane), de granulométrie 100 à 120 mesh.

- La carbowax 20M capillaire :

C'est une colonne en silice fondue de polyéthylène glycol de longueur  $l=25m$ ; de diamètre intérieur  $=0,22mm$ ; de diamètre extérieur  $=0,33mm$ .

*phase stationnaire*

\* Conditions opératoires appliquées :

- Sur la SE30 : (aiguilles et rameaux)

Programmation de la température de  $50^{\circ}C$  maintenue pendant 05 mn, à raison de  $0,2^{\circ}C/mn$  jusqu'à  $65^{\circ}C$ , maintenue pendant 02 mn, puis  $0,6^{\circ}C/mn$  jusqu'à  $210^{\circ}C$ .

- Sur la SE30 : (bois)

Programmation de température de  $150^{\circ}C$  jusqu'à  $250^{\circ}C$  à raison de  $0,2^{\circ}C/mn$ :

- x Température de détection =  $300^{\circ}C$ .
- x Température d'injection =  $280^{\circ}C$ .
- x Atténuation = 32.
- x Volume injecté =  $0,1ml$ .
- x Vitesse de papier =  $0,5mm/mn$ .
- x Débit d'azote =  $30ml/mn$ .
- x Débit d'hydrogène =  $63,8ml/mn$  =  $33,8ml/min$
- x Débit d'air =  $400ml/mn$ .



Sur la carbowax 20M capillaire : en programmation :

- x Température de colonne = 70°C à 210°C à raison de 04°C/mn.
- x Température de détection = 300°C.
- x Température d'injection = 225°C.
- x Atténuation = 32.
- x Volume injecté = 0,5µl.
- x Vitesse de papier = 0,75mm/mn.
- x Débit gaz vecteur H<sub>2</sub> = 1,5ml/mn.

*Hydrogène*  
*F.I.D*

→ *ATD*

b) Essai d'identification des extraits issus du bois de cèdre obtenus par différents solvants :

Tout d'abord, nous avons pris un chromatogramme de référence, qui est celui de l'essence extraite du bois de cèdre, à partir de l'acétone; car c'est celui où nous remarquons le plus grand nombre de constituants extraits avec un pourcentage relativement élevé. De plus, il a été obtenu dans les conditions opératoires optimum (chromatogramme n°01).

L'essai d'identification a été fait de deux manières différentes :

- Par la méthode des étalons ou standards.
- Par la méthode des indices de Kovats, quand les étalons n'étaient pas disponibles.

1) Méthode des étalons :

Voir tableau suivante.

Tableau XV - Essai d'identification des constituants du chromatogramme n°1, par la méthode des étalons.

N° de pic	Nom du composé	Temps de rotation(tr)	% relatif
1	$\alpha$ -pinène	2,03	0,025
2	$\beta$ -pinène	2,23	0,051
3	Camphène	1,88	0,046
4	Phellandrène	2,72	0,047
5	Limonène	3,26	0,011
6	Camphre	3,94	0,041
7	$\alpha$ -terpinéol	4,40	0,159
8	Acétate terpényl	6,31	0,011
9	Linanol	9,18	0,257
10	Cédrène	10,32	2,300
15	Cédrol	16,85	2,293

2) Méthode des indices de Kovats pour les composés non identifiés par les étalons :

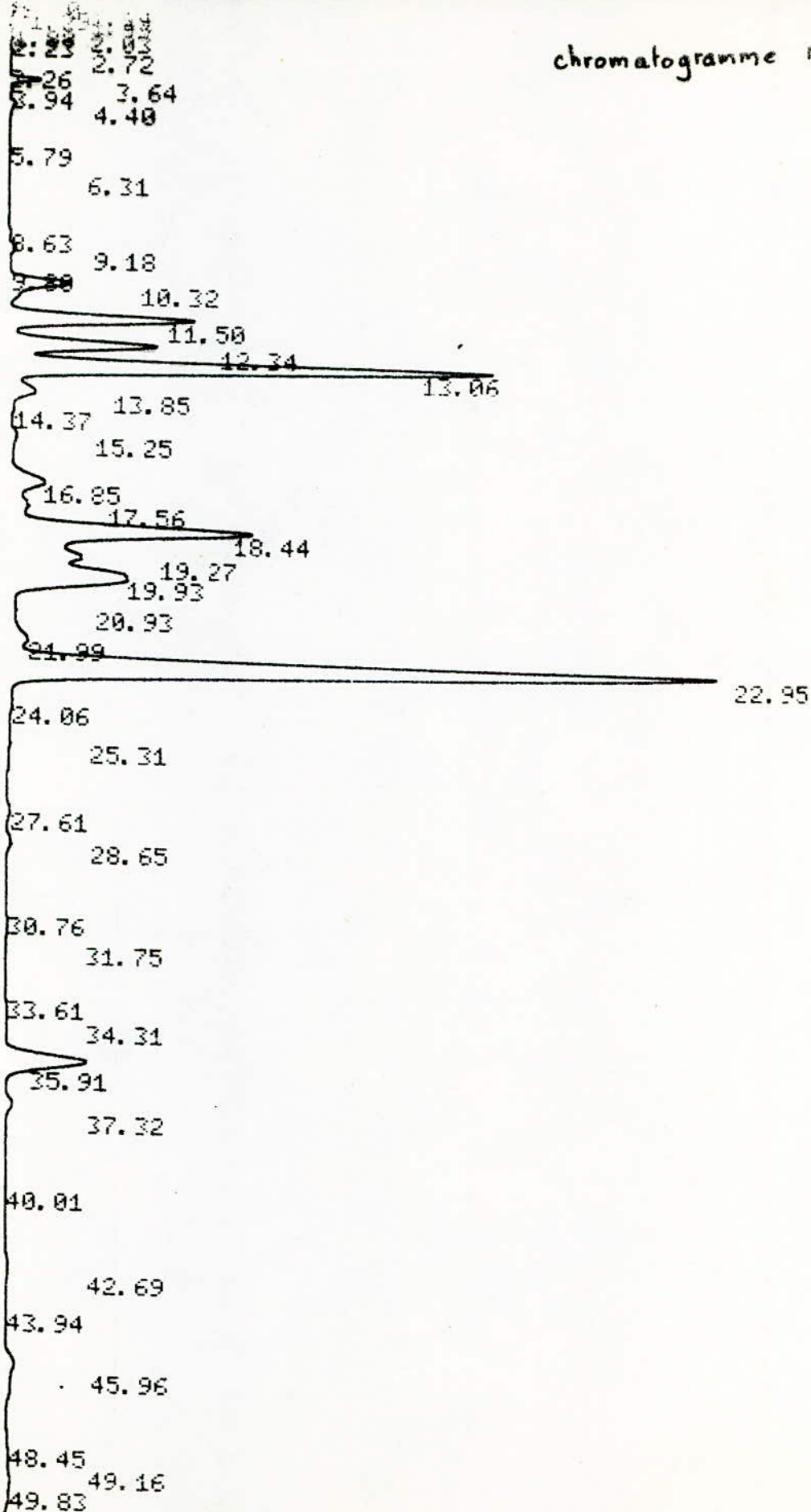
Le système des indices de rétention, décrits par Kovats, utilise les datas de rétention isothermique. Il est basé sur la linéarité de la courbe logarithmique de volume de rétention en fonction du nombre de carbones des n-alcanes, plus lourds que le n-pentane. L'indice de rétention d'un composé X est :

$$I_i(X) = 200 \cdot \frac{\log V_r(X) - \log V_r(nPz)}{\log V_r(nPz+2) - \log V_r(nPz)} + 100 \cdot Z$$

.../...



chromatogramme N° 1



PEAK#	AREA	RT	AREA	BC
1	0.004	1.87	561	01
2	0.002	2.29	744	01
3	0.227	2.81	29695	02
4	0.211	3.1	27620	02
5	1.464	3.45	191268	03
6	1.066	4.23	139273	01
7	2.434	5.37	317951	02
8	5.434	5.62	709827	02
9	5.925	5.97	773998	02
10	2.964	6.47	387203	02
11	22.422	7.12	2929030	08
12	11.076	8.19	1446819	06
13	1.43	8.78	186845	06
14	0.159	9.24	20821	06
15	0.304	9.56	39682	06
16	0.307	10.13	40045	06
17	1.706	10.75	222858	06
18	1.712	11.31	227679	06
19	0.22	12.38	28781	06
20	2.1	12.95	404978	06
21	1.653	15.26	215973	06
22	0.589	15.66	74287	06
23	0.556	16.57	85737	06
24	0.695	17.02	90725	06
25	0.784	17.46	102384	06
26	1.12	17.89	147591	06
27	0.924	18.6	120710	06
28	2.905	19.27	379495	06
29	0.616	20.1	80511	06
30	0.704	20.58	91319	06
31	1.084	20.81	141597	06
32	0.642	21.12	83905	06
33	1.977	21.98	258279	06
34	0.679	22.31	88736	06
35	1.468	22.76	191767	06
36	2.463	23.35	321731	06
37	0.421	23.77	55042	06
38	0.73	24.17	95407	06
39	0.808	24.68	105528	06
40	0.249	24.93	32558	06
41	0.626	25.28	81774	06
42	1.142	25.59	149147	06
43	0.357	26.1	40686	06
44	2.455	26.53	320716	06
45	0.344	26.87	44905	06
46	0.498	27.01	65102	06
47	0.981	27.56	128149	06
48	0.383	27.78	50095	06
49	0.957	28.12	124993	06
50	0.974	28.31	127131	06
51	0.558	29.04	72878	06
52	1.512	29.29	197596	06
53	0.525	29.69	88592	06
54	0.203	30.09	26577	06
55	0.122	30.35	15912	06
56	0.184	30.77	24038	06
57	0.061	31.12	8006	06
58	0.514	31.76	67194	07
59	0.032	32.93	4118	02
60	0.011	33.6	1453	02
61	2.913	34.06	380579	08
62	0.056	34.86	7376	06
63	0.056	35.48	7348	06
64	0.699	36.2	91369	07
65	0.023	37.4	2953	02
66	0.102	38.2	13495	03
67	0.052	39.41	6772	02
68	0.162	40.28	21194	02
69	0.045	41.7	5917	02
70	0.056	41.81	7264	02
71	0.052	42.93	6761	02
72	0.015	43.38	1934	03

temps de retention  
du chromatogramme N° 1

TOTAL 100. 13063054



où - nPz : n-alcane avec le nombre de carbone z.

- z : Nombre de carbone.

En programmation de température, nous utilisons la relation suivante :

$$I_{pn}(X) = 100. \frac{Tr(X) - Tr(nPz)}{Tr(nPz+1) - Tr(nPz)} + 100.z$$

où Tr : température d'élution.

Cette relation donne une linéarité approximative entre la température d'élution des n-alcane et le nombre de carbones, pourvu que la température initiale soit basse avant la température d'élution et que seulement un intervalle limité du nombre de carbones soit utilisé.

Nous avons donc choisi une série d'alcane : de C14 à C16. (voir chromatogramme n°2).

Programmation de la température de 150°C à 250°C à raison de 04°C/mn.

Tableau XVI - Temps de rétention et température d'élution des composés de la série d'alcane.

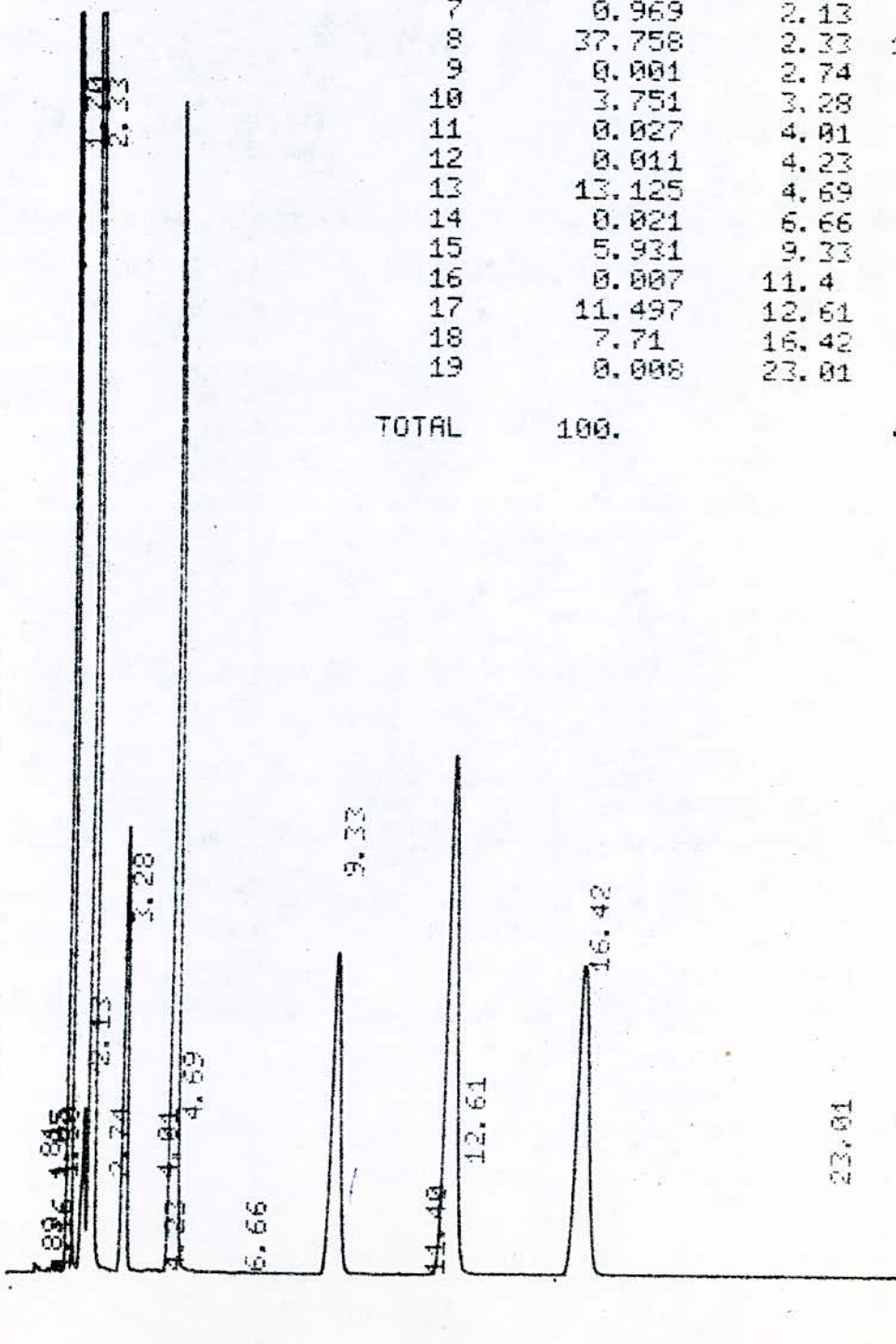
Alcane	C14	C15	C16
tr (mn)	9,33	12,61	16,42
Tr (°C)	168,66	175,22	182,84
Log Tr	5,128	5,166	5,208

FILE 1. METHOD 8. RUN 2

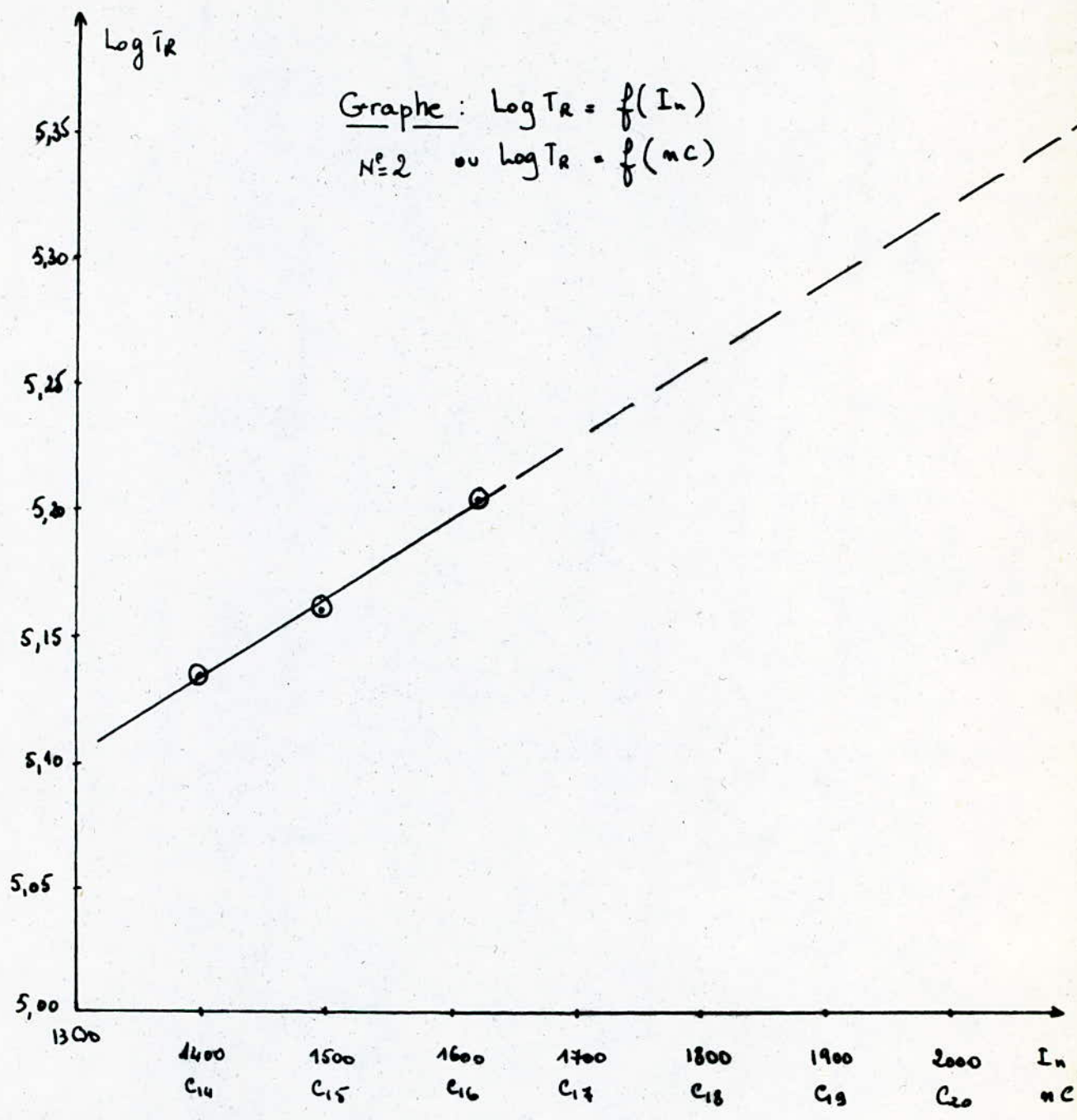
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.033	0.81	1403	02
2	0.019	0.89	795	02
3	0.004	1.05	178	02
4	0.013	1.16	561	02
5	0.033	1.3	1371	03
6	19.083	1.7	804629	08
7	0.969	2.13	40864	06
8	37.758	2.33	1592111	08
9	0.001	2.74	24	05
10	3.751	3.28	158143	05
11	0.027	4.01	1134	02
12	0.011	4.23	449	02
13	13.125	4.69	553408	03
14	0.021	6.66	892	01
15	5.931	9.33	250074	01
16	0.007	11.4	306	02
17	11.497	12.61	484770	03
18	7.71	16.42	325109	01
19	0.006	23.01	344	01

TOTAL 100. 4216565

CHANNEL A INJECT 00:27:49







Programmation de temperature :  $150^\circ \xrightarrow{2^\circ/\text{mn}} 250^\circ$   
 serie d'alcane : C<sub>14</sub>  $\rightarrow$  C<sub>16</sub>  
 sur colonne : silicone SE30

Nous traçons alors la droite :  $\text{Log Tr} = f(nC)$  ou  
 $\text{Log Tr} = f(\text{In} \tau)$ .

Nous calculons alors les températures d'élu-tion, à partir des temps de rétention pour le chromatogramme N°1.

Tableau XVII - Temps de rétention et températures d'élu-tion des composés non identifiés par la méthode des étalons.

N° pic	Temps de rétention tr (mn)	Température d'élu-tion Tr (°C)	Log Tr	Nombre de car-bones du com-posé.
11	11,50	173,00	5,153	C14
12	12,34	174,68	5,163	C15
13	13,06	176,12	5,171	C15
14	13,85	177,70	5,180	C15
16	18,44	186,88	5,230	C17
17	19,27	188,54	5,239	C17
18	21,99	189,86	5,246	C17
19	22,95	195,90	5,277	C19
20	35,91	221,82	5,402	C22

Par extrapolation de la courbe  $\text{Log Tr}=f(nc)$ , de la série d'alcanes C14 à C16, nous pouvons, à partir de la température d'élu-tion du composé, tirer le nombre de carbones lui correspon-dant.

Par cette méthode, nous ne pouvons avoir que le nombre de carbones des composés susceptibles de se trouver dans notre échantillon. Il aurait fallu procéder à d'autres analyses comme la spectrométrie de masse (SM), l'infra-rouge (IR) pour avoir des informations supplémentaires afin de pouvoir identifier avec plus



de précision, la composition chimique de notre échantillon.

Néanmoins, nous pouvons dire qu'il est composé de constituants lourds vu les temps de rétention relativement longs.

- Influence des solvants sur la composition chimique des extraits :

Nous remarquons que les chromatogrammes obtenus avec les différents solvants sont presque identiques, dans la mesure où nous retrouvons les mêmes composés (même nombre de pics), mais avec des pourcentages différents .

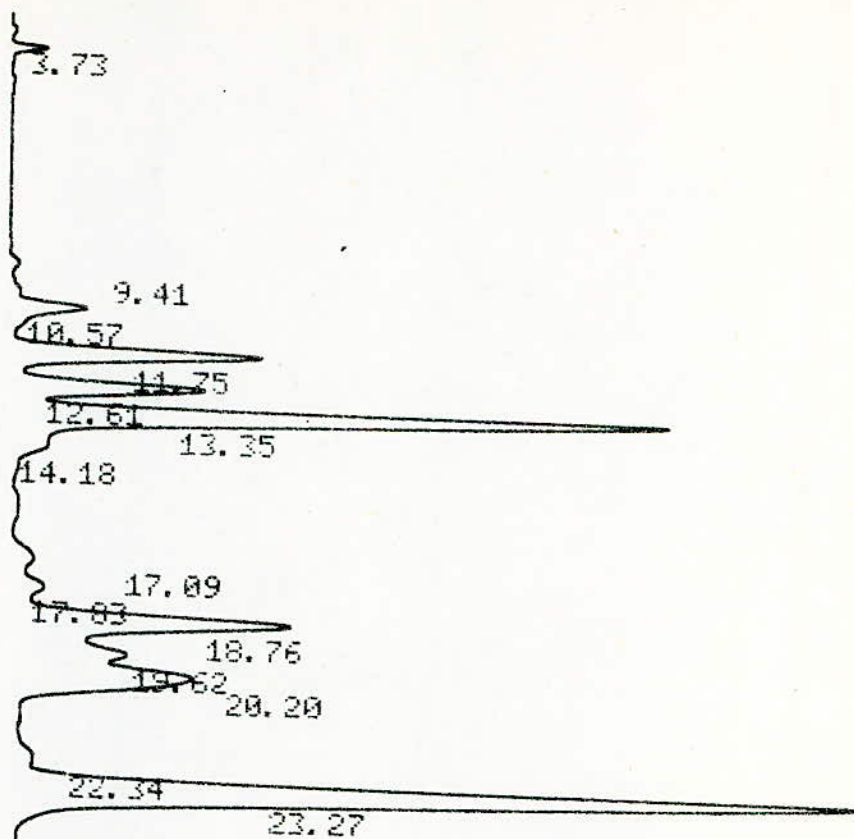
Nous allons donc suivre l'évolution du pourcentage, de l'un de ces composés, le cédrol par exemple, qui est un des constituants odorants du bois de cèdre.

Tableau XVIII - Influence des solvants sur le pourcentage

Solvants	N° des chromatogramme	Temps de rétention	% relatif
Acétone	1	16,85	2,29
Alcool éthylique	3	17,09	1,01
n-Hexane	4	17,16	1,79
Ether de pétrole	5	16,93	2,00

Nous voyons, d'après le tableau, que c'est l'acétone qui extrait le plus de cédrol, suivi de l'éther de pétrole, du n-hexane puis de l'alcool éthylique. Ce pourcentage est tout à fait relatif.

chromatogramme n° 3

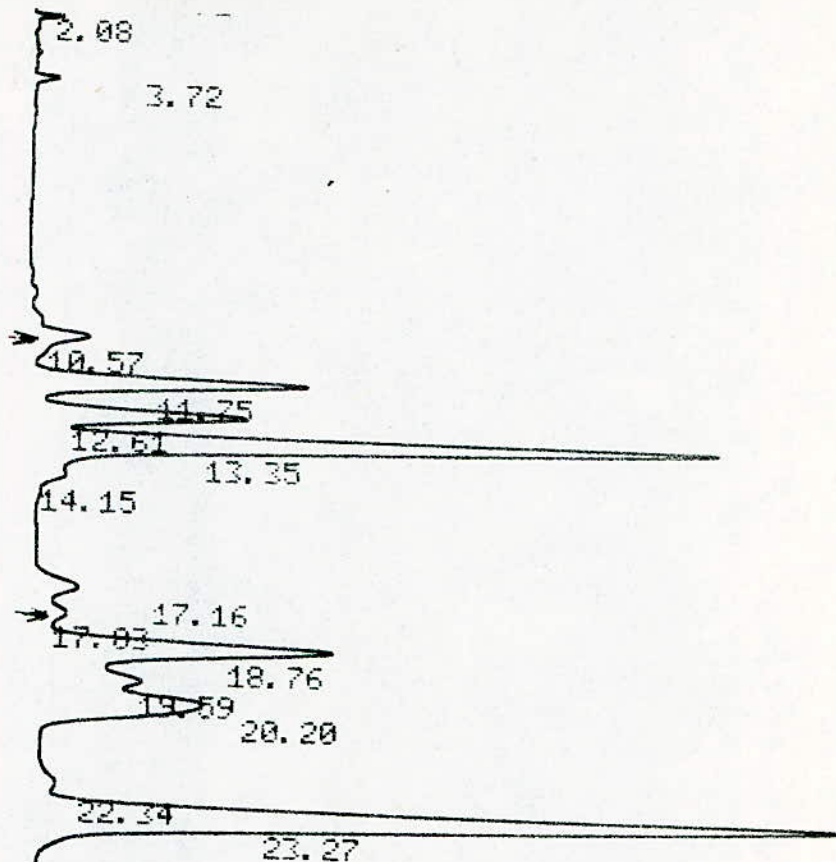


10/06/87

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	7
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	0.217	1.32	6989	01	
2	0.445	3.73	14350	01	
3	0.459	9.41	14816	02	
4	2.352	10.57	75852	02	
5	7.058	11.75	227622	02	
6	5.779	12.61	186392	02	
7	20.317	13.35	655251	02	
8	0.906	14.18	29212	01	
9	1.008	17.09	32496	01	
10	1.216	17.83	39222	01	
11	11.552	18.76	372560	01	
12	4.276	19.62	137912	01	
13	9.469	20.2	305373	01	
14	0.601	22.34	19394	01	
15	32.884	23.27	1060569	01	
16	1.461	36.26	47124	01	
TOTAL	100.		3225134		



Chromatogramme N: 4

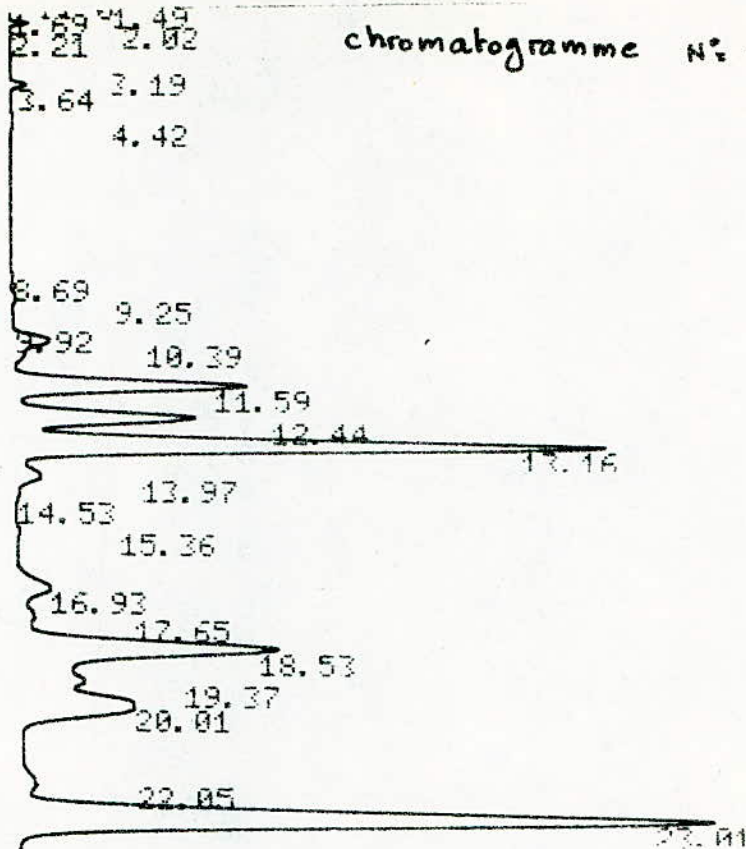


10/06/87

FILE 1.	METHOD 0.	RT	AREA	BC
1	0.189	1.31	6071	01
2	0.195	2.08	6269	01
3	0.311	3.72	10024	01
4	2.049	10.57	65978	02
5	7.709	11.75	248162	02
6	6.38	12.61	205395	02
7	21.173	13.35	681617	02
8	0.778	14.15	25056	03
9	1.791	17.16	57644	02
10	1.187	17.83	38222	02
11	12.203	18.76	392849	02
12	3.989	19.59	120407	02
13	8.904	20.2	286643	03
14	0.52	22.34	16748	02
15	31.364	23.27	1009686	03
16	1.257	36.23	40475	01

TOTAL 100. 3219246

chromatogramme N° 5



FILE	1.	METHOD	0.	RIIN	19
PEAK#	AREA%	RT	AREA	RD	
1	0.244	3.64	6761	03	
2	1.677	10.39	46456	02	
3	7.519	11.59	208227	02	
4	6.3	12.44	174459	02	
5	19.881	13.16	550548	02	
6	1.297	13.97	35920	02	
7	0.355	15.36	9825	02	
8	1.998	16.93	55338	02	
9	0.848	17.65	23478	02	
10	12.911	18.53	357530	02	
11	2.798	19.37	77496	02	
12	7.865	20.01	217793	02	
13	1.344	22.05	37220	02	
14	30.225	23.01	836996	03	
15	0.237	30.82	6565	02	
16	0.201	34.37	5560	02	
17	3.894	35.94	107831	02	
18	0.406	37.38	11248	03	

TOTAL 100.

2769203



- Influence de l'âge du tronc sur la composition chimique de l'essence :

Nous avons fait l'analyse chromatographique de l'essence extraite, à partir du vieux tronc (65-70 ans), par l'éther de pétrole, pour pouvoir comparer avec celle obtenue avec le jeune tronc (30 ans). Nous pouvons alors comparer les pourcentages de deux constituants dans les deux échantillons. Car, d'après le chromatogramme n°6, nous remarquons le même nombre de constituants extraits, mais dans des proportions différentes.

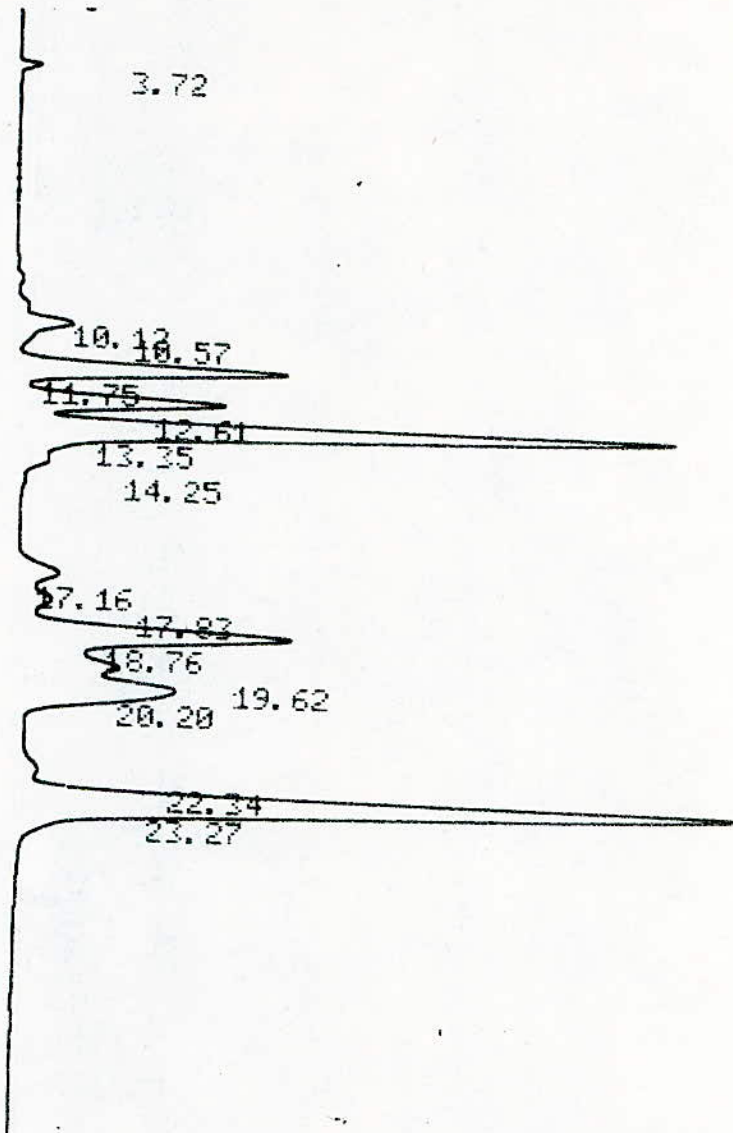
Prenons l'exemple du cédrol et d'un des composés majeurs de l'échantillon (celui qui se trouve à plus de 30% dans l'extrait).

Tableau XIX - Influence de l'âge du tronc sur le pourcentage en cédrol et d'un des constituants majeurs de l'essence extraite à l'éther de pétrole.

Age	N° des chromatogrammes	% relatif en cédrol	% relatif du constituant majeur
30 ans	5	1,79	31,36
65-70 ans	6	1,78	30,77

Nous voyons, d'après la lecture du tableau XIX, que le cédrol se trouve en proportions plus importantes dans le jeune tronc que dans le vieux. Or, ces pourcentages sont relatifs à chaque échantillon injecté dans la colonne. Donc, nous ne pouvons pas procéder, dans ce cas, à une étude comparative de la composition chimique entre les essences extraites de ces deux troncs.

chromatogramme N° 6



10/06/87

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	4
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	0.294	3.72	8669	01	
2	0.293	10.12	8656	02	
3	1.847	10.57	54523	02	
4	8.165	11.75	240988	02	
5	6.684	12.61	197265	02	
6	22.308	13.35	658411	02	
7	0.715	14.25	21893	03	
8	1.78	17.16	52544	02	
9	1.371	17.83	40456	02	
10	12.175	18.76	359329	02	
11	4.072	19.62	120174	02	
12	9.002	20.2	265693	03	
13	0.517	22.34	15265	02	
14	30.778	23.27	988408	03	
TOTAL	100.		2951474		



- Etude de la composition chimique de l'essence de cèdre issue des aiguilles et rameaux :

Nous avons pris comme chromatographie, celui qui correspond à l'extraction par l'éther de pétrole.

Nous remarquerons que le nombre de constituants extraits des aiguilles et rameaux est beaucoup plus important que celui extrait du bois. Malheureusement, il ne nous a pas été permis d'identifier ces composés, vu le nombre restreint des étalons dont nous disposions (chromatogramme n°7).

Tableau XX - Essai d'identification de quelques composés de l'essence issue des aiguilles et rameaux.

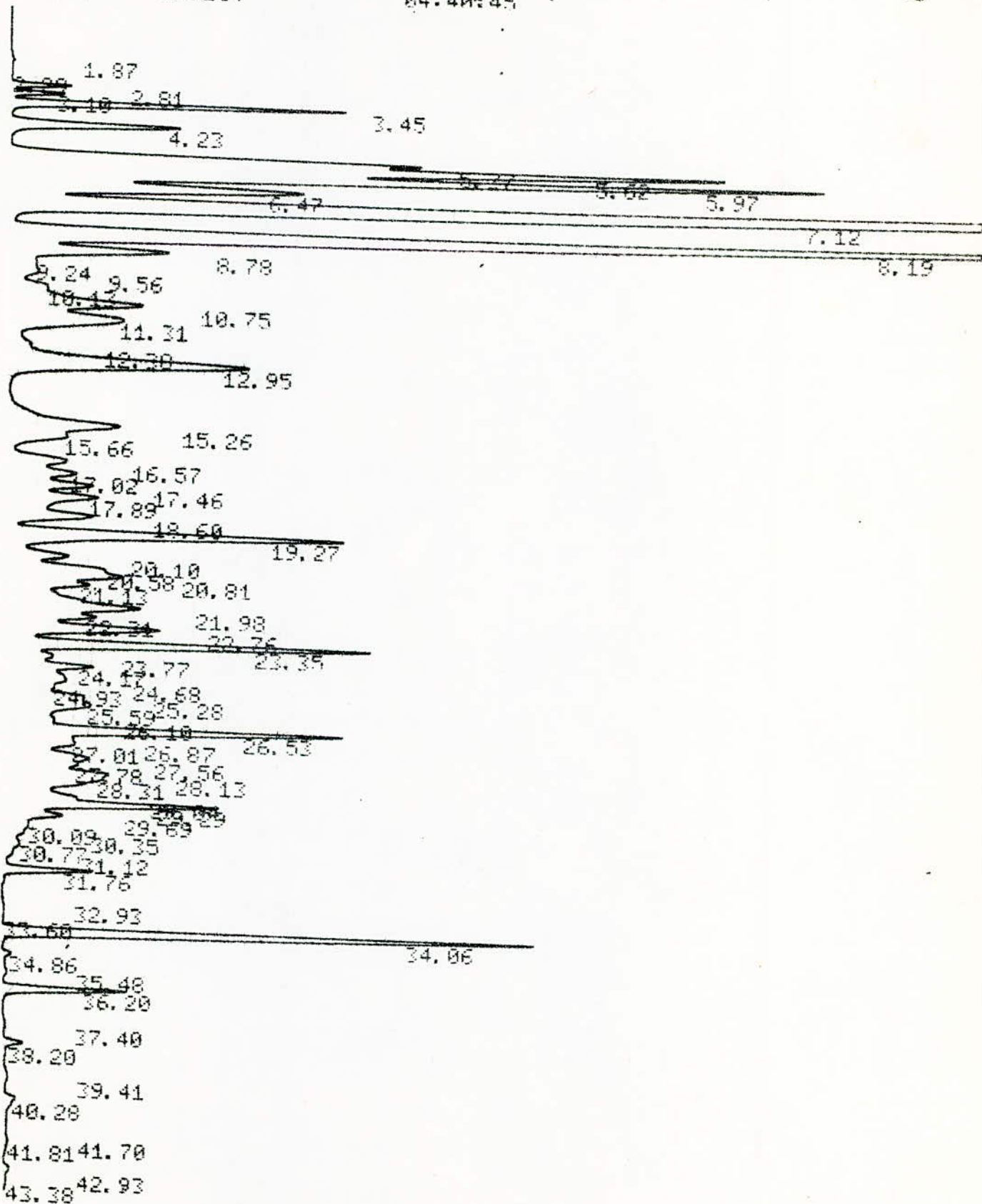
Nom des composés	Temps de rétention	% relatif
Camphène	20,81	1,084
Phellandrène	23,77	0,421
-pinène	24,68	0,808
Linanol	26,10	0,357
-pinène	26,87	0,344
p-cymène	29,04	0,558
Cédrène	36,20	0,699

N.B : Les premiers pics du chromatogramme n°7, jusqu'à un temps de rétention de 08 mn, sont ceux de l'éther de pétrole, car lors de la récupération du solvant, nous n'avons pas utilisé le vide, ce qui explique la grande quantité de solvant dans l'échantillon. La majeure partie des pics n'a pas été identifiée, car nous ne disposions pas de standards. Néanmoins, nous pouvons dire que la séparation des pics est assez bonne. L'échantillon est composé de constituants légers et lourds, dans des proportions assez variées.

HANNEL A INJECT

04:40:45

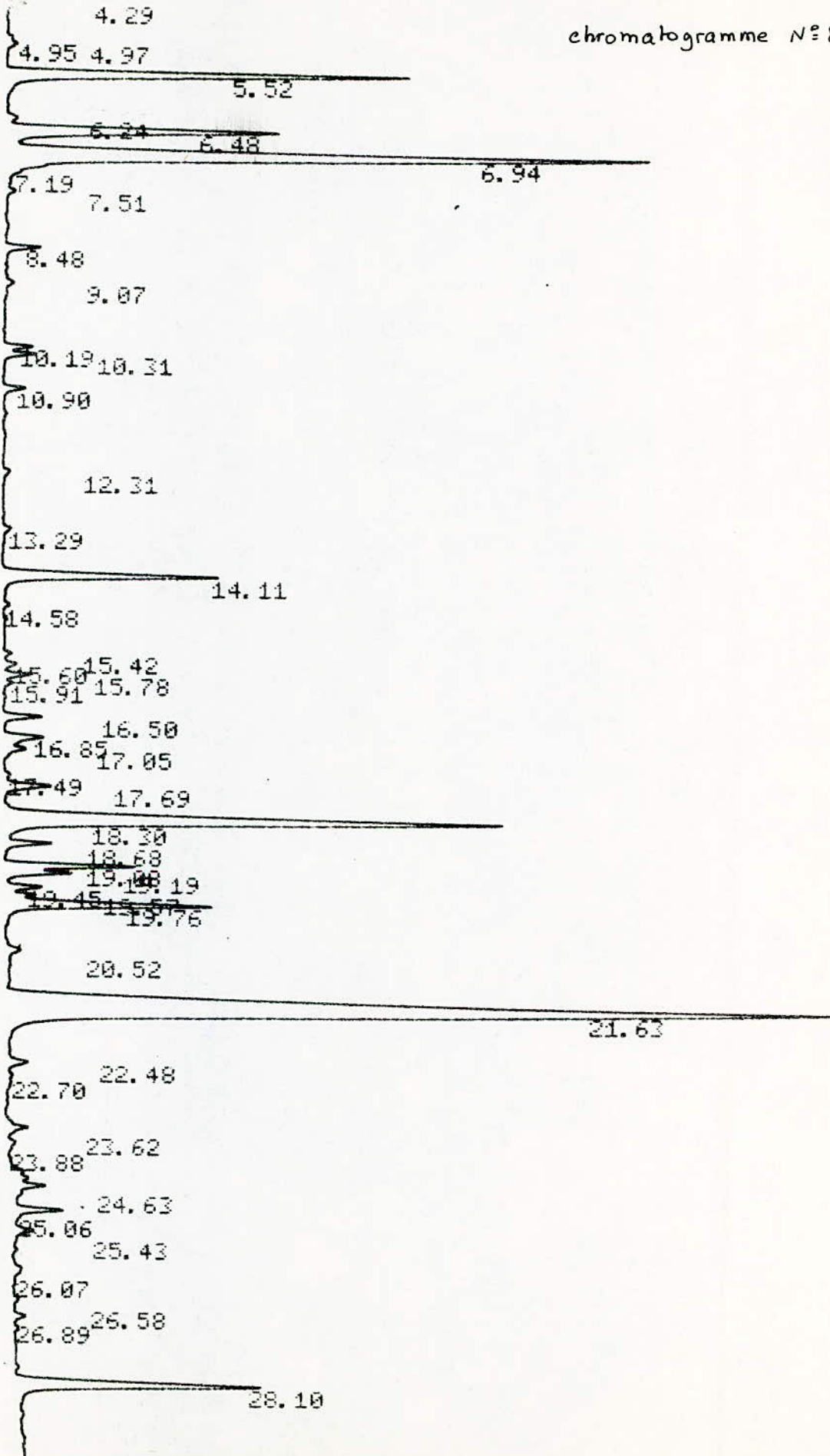
chromatogramme N° 7





- Essai d'identification sur colonne capillaire :

La dernière étape de cette étude a été de faire un essai d'identification sur une colonne capillaire polaire : la carbowax 20M. Nous donnons un chromatogramme obtenu dans des conditions opératoires optimum, dans lequel nous remarquons la nette séparation des pics représentant les différents constituants de l'essence. Malheureusement, le même problème s'est posé : la non disponibilité des étalons qui auraient permis un essai d'identification des pics représentant les différents constituants de l'essence (chromatogramme n°8).





FILE 1.	METHOD 0.	RUN 3	INDEX 3
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
3	0.226	4.29	4653 01
4	0.133	4.97	2733 03
5	6.653	5.52	136688 01
6	0.192	6.24	3937 02
7	5.696	6.48	117024 02
8	16.542	6.94	339840 09
9	0.426	8.48	8746 01
10	0.099	9.07	2034 01
11	0.359	10.19	7380 02
12	0.385	10.31	7904 03
13	0.291	10.9	5974 01
14	3.511	14.11	72124 01
15	0.157	15.6	3229 02
16	0.341	15.78	6997 03
17	0.503	16.5	10327 01
18	0.787	16.85	16166 02
19	0.401	17.05	8242 03
20	0.78	17.69	16034 03
21	12.53	18.3	257422 08
22	0.568	18.68	11679 05
23	1.963	19.08	40322 02
24	0.86	19.19	17676 03
25	0.462	19.45	9487 02
26	0.342	19.57	7016 02
27	3.71	19.76	76211 03
28	0.227	20.52	4665 01
29	32.062	21.63	658693 01
30	0.276	22.48	5673 01
31	0.482	23.62	9894 02
32	0.215	23.88	4407 02
33	1.696	24.63	34837 02
34	1.123	25.06	23066 02
35	0.731	25.43	15025 02
36	0.341	26.07	7013 02
37	0.217	26.89	4461 03
38	4.714	28.1	96844 01

temps de retention du  
Chromatogramme N° 8

TOTAL 100.

2054423

PSA(3D)

CONCLUSION GENERALE



### III.7 - CONCLUSION GENERALE :

Notre étude a porté sur l'extraction de l'essence de cèdre de l'Atlas, par solvants volatils.

Elle consistait à utiliser les différentes parties de l'arbre : les feuilles, les rameaux et le tronc, pour savoir quelle est celle qui donne le meilleur rendement, ainsi que la meilleure qualité d'essence.

Nous avons alors fait une optimisation du temps d'extraction pour chaque partie de l'arbre.

Le rendement optimum pour les aiguilles et les rameaux est de 0,96%, pour un temps d'extraction de 01h30. Pour le bois, il est de 4,14%, pour un temps d'extraction de 2h30.

Ensuite, nous avons procédé au lavage de la matière végétale. Nous avons alors remarqué que le rendement se trouvait amélioré de 10% environ. Le rendement en essence est également en rapport avec l'origine et l'âge de l'arbre. Il est d'environ 03 fois plus élevé pour un arbre de 70 ans (11,6%), que pour un arbre de 30 ans (4,14%).

Les pertes en solvant, relevées au cours de nos expériences, sont assez faibles (environ 03%), par rapport à celles de l'industrie, qui sont de l'ordre de 10% et même 15%.

Nous pourrions diminuer davantage ces pertes, en utilisant une pompe, assurant le remplissage dans l'alambic, qui serait muni d'un indicateur de niveau. Par conséquent, nous éviterons les risques de toxicité et d'inflammabilité dues au solvant.

La dernière étape d'optimisation a consisté à faire un choix parmi les solvants utilisés (éther de pétrole, acétone, hexane, alcool éthylique), pour découvrir celui qui conviendrait le mieux, du point de vue rendement et qualité de l'essence.

Chacun d'eux, donne un extrait d'aspect, de couleur et d'odeur différent.

Le rendement maximum a été obtenu avec l'acétone. Pour les aiguilles et rameaux, il est de 7,52%, pour le bois 12,24%, viennent ensuite l'alcool éthylique, le n-hexane et enfin l'éther de pétrole où il est respectivement de 7,37%, 5,93% et 4,14% pour le bois, et 1,33%, 0,68%, 0,93% pour les aiguilles et rameaux.

Les deux premiers solvants extraient d'autres matières qui masquent l'odeur du végétal, comme les tannins, les pigments, les résines, ... Cependant, pour mieux juger de la qualité de l'essence extraite, il aurait fallu procéder à une filtration des matières cireuses et à une décoloration de l'extrait.

De plus, d'autres facteurs entrent en jeu, comme le facteur économique et le danger de la manipulation de ces solvants.

Le choix du solvant est donc assez délicat. La chromatographie pourrait nous renseigner, plus, sur les quantités extraites du produit odorant de la matière première.

Nous avons vu en interprétant les chromatogrammes, que l'acétone extrait dans un pourcentage relativement élevé, par rapport aux autres solvants, les principes odorants du végétal, comme le cédrol.

Par cette analyse supplémentaire, nous pouvons donc appuyer l'hypothèse, déjà formulée dans la partie expérimentale qui dit que "souvent les produits de la meilleure apparence, les plus appréciés pour certains usages et les plus coûteux, ne sont pas, en général, ceux qui donnent les meilleurs produits".

Les composés les plus importants de nos échantillons n'ont pu être identifiés, à cause de la non disponibilité des étalons, qui aurait pu nous permettre de procéder à des recherches



plus approfondies et plus complètes.

Ces modestes travaux, qui nous ont initiés à la recherche, ont été très enrichissants, et notre souhait serait de les voir pour suivis, améliorés, afin de trouver des applications utiles et profitables dans notre pays.

--ooOoo--

## B I B L I O G R A P H I E

- 1) - Y.R.NAVES, "Qu'est-ce une huile essentielle", Ind.Chim.Belge, (1), 1964.
- 2) - Y.R.NAVES, "Au sujet des huiles essentielles nouvelles et commerciales", Riv.Ital.E.P.P.O.S. 57 (10), 1975.
- 3) - GRIMAR, DUPONT et LOQUIN, traité de chimie organique, Ed.Masson et Cie, Paris, Tome 16, 1949.
- 4) - Revue "Pour la science", Ed. Française de Scientific American N°115, Mai 1987.
- 5) - F.N.HOWES, "Vegetable gums and resins". Published by the chronica botanica company. Vol. XX, 1949.
- 6) - M.P.OTTO. " L'industrie des parfums", 2° édition, Dunod, 1961.
- 7) - H.TATU. " L'industrie moderne des parfums". Ed. J.B. Bailière, Paris, 1932.
- 8) - Anonyme, Présentation de la forêt algérienne, R.A.D.P. SEFOR, 1979.
- 9) - P.BOUDY, économie forestière Nord Africaine, monographie et traitement des essences forestières. Ed.Larose, Tome 2, 1950.
- 10) - J.TOTH, "Le cèdre". Bull. de la vulgarisation forestière, n°1/4, Institut pour le Développement forestier, 1971.
- 11) - J.P.DURVELLE, "Fabrication des essences et des plantes à parfum", J.Fritsch éditeur, Paris, 1893.
- 12) - E.GUENTHER, "The essential oils", Ed. R.E.KRIEGER, Tome I, 1972.
- 13) - J.GARNERO, "Quelques problèmes rencontrés au cours de l'obtention du contrôle et de l'étude de la composition d'une huile essentielle". Riv. Ital. E.P.P.O.S., 1-2, 1976.
- 14) - DESPIAUC, "Les solvants d'extraction", Revue française de corps gras, Paris, Vol.25, n°1, 7-9, 1978.
- 15) - Y.R.NAVES, "Technologie et chimie des parfums naturels", Ed. Masson et Cie, Paris, 1974.



- 16)- MEYER-WARNOD, ALBERT & LALOUE, *Perfum, USA*, 9, n°2, 93-104, 1984.
- 17)- W.MEULY, "Synthèse des produits terpéniques, à partir de l'isoprène". *Parf. Cosm. Sav. France*, 2, (12), 535-544, 1977.
- 18)- J.A.WENNINGER, R.L.YATES and M.DOLINSKY, Sesquiterpene hydrocarbons of commercial copaiba balsam and american cedarwood oil, *CA* 68, 6096 m, 1968.
- 19)- WALKER.G.T., *Perfums Essent oil Rec*, 59, 347, 1968.
- 20)- RIEZEBOS, G., GREAVES, J.H., *Analyst (LONDON)*, 94, 148, 1969.
- 21)- KITCHENS, G.C. DORSY, J., KAISER, GIVAUDANIAN, n°1, 3, 1971.
- 22)- Dr BRIAN M. LAWRENCE, R.J.REYNOLDS, *Perfumer & Flavorist*, Vol11 n°3, 49, Juin/Juillet 1986.
- 23)- L.EMBERGER (L), Contribution à la connaissance des cèdres et en particulier du déodora et du cèdre de l'Atlas. *Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale*. Vol.18, 77-92, 1938.
- 24)- Dr TRABUT, L'huile de cèdre de l'Atlas, bulletin science pharmacol, 1900, 262, Bull. Sem. Schimmel, Avril 1901; 58, Avril 1902, 18 Oct. 1902, 28.
- 25)- E.GUENTHER, "The essential oils", Ed.R.E.KRIEGER, T.II, 1972.







