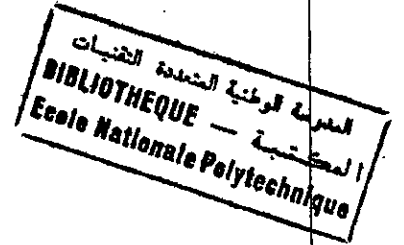


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
 MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
 ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Ecole Nationale Polytechnique  
 Département de Génie Chimique



Projet de Fin d'études

# Extraction d'une huile essentielle d'anis vert

Proposé par :

Mr E.H. Benyoussef

Etudié par :

M<sup>lle</sup> K. Bourenane

Dirigé par :

Mr E.H. Benyoussef  
 Mr M. Belhadj

PROMOTION  
 Juin 2000

E.N.P. 10, Avenue Hassen Badi- EL HARRACH - ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# Dédicaces

A toute ma famille proche et lointaine

A tous ceux qui me sont chers en signe de reconnaissance et de profonde  
affection





## Membres du jury

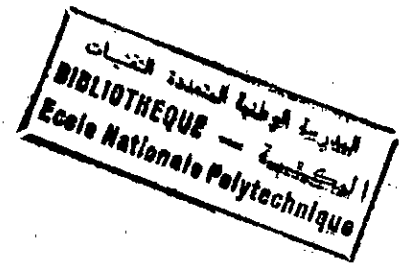
Président : Mr T.Ahmed zaïd  
Maître de conférence

Examineurs : Mme S. Charchari  
Maître de conférence

Mme R. Derriche  
Maître de conférence

Rapporteur : Mr EH. Benyoussef  
Docteur d'état, chargé de cours à l'E.N.P

Invité : Mr M.Belhadj  
Ingénieur d'état en agronomie, SAÏDAL



# Remerciements

Cet humble et précieux travail a été réfléchi avec sérénité au centre de recherche et de développement ( CRD) de Saïdal implanté à El -Mohammadia ( El-Harrach) et corrigé par messieurs EH. Benyoussef et M. Belhadj consécutivement promoteur et copromoteur.

Qu'ils trouvent l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide, la compréhension et les conseils utiles qu'ils m'ont prodigués pendant toute la durée consentie à sa réalisation.

Aussi et avec un sens de dextérité que mes remerciements vont aux personnes qui m'ont orienté et apporté la contribution suffisante et l'encadrement pratique nécessaire afin d'asseoir l'objectif de cette étude et sont

A. Chakou : ~~monsieur~~ le directeur du dit établissement  
Le staff technico - administratif du laboratoire analytique.

Je réserve exclusivement mes profonds respects au bureau du jury qui a accepté la tâche d'apprécier, d'évaluer et enfin de juger avec fiabilité et impartialité le sujet traité. Sa composante appréciée est :

Monsieur T. Ahmed Zaïd	: président de jury
Madame S. Charchari	: membre
Madame R. Derriche	: membre
Monsieur EH. Benyoussef	: membre
Monsieur M. Belhadj	: membre

Ma fidèle pensée et sincère s'adresse à tous les professeurs du départements Génie-Chimie de l'école nationale polytechnique d'El Harrach.

Enfin je remercie avec vivacité mes amis intimes qui m'ont soutenu le long de mon cursus universitaire.

ملخص

يتناول هذا العمل دراسة مختلف طرق الإستخلاص للزيت الأساسية لبذور ( حبة الحلاوة )، حيث نظرنا إلى دراسة حركية بالتقطير المائي لهذه البذور و تبعا لها بالتخطيط العملي للتجارب و ذلك لمعرفة أثر طحنها و أثر سرعة بخار الماء على مردود و على سرعة الإستخلاص لزيته الأساسية .  
في الأخير أجرينا دراسة تحليلية للزيت المستخلصة بواسطة الفروماتوغرافية الغازية .

المفاتيح: الإستخلاص، التقطير المائي، حبة الحلاوة، مردود، الزيت الأساسية، طيارة

résumé

le mémoire ainsi réalisé, s'appuie sur une étude cinétique d'extraction par hydrodistillation des graines d'anis vert, suivi d'une planification factorielle des expériences. Son but est de déterminer l'effet du broyage et du débit de vapeur d'eau sur le rendement en essence de ces graines. Il est de même dans l'extraction par solvants volatils par l'influence de quelques solvants sur le rendement en cette essence.

A titre de complément, une étude analytique par chromatographie en phase gazeuse a été pratiquée sur cette huile essentielle.

Mots clés : extraction, hydrodistillation, anis vert, rendement, huile essentielle, volatil

abstract

This modest work shows the effect of grinding and the distillat flow on the anise seeds oil yield. This result is obtained with a cinetique extraction study by the using of anise seeds water distillation and factoriel planification of experience. The influence of volatils solvants extraction is also studied. In the end an analytic study is done by the use of the gas chromatography

Keys words: extraction, water distillation, anise, yeild, essentiel oil, volatil.

## Nomenclature



H.E : Huile Essentielle

$R_{H.E}$  : Rendement en Huile Essentielle

t : durée d'extraction

$m_{M.V}$  : masse de Matière Végétale

$m_{H.E}$  : masse de l'Huile Essentielle

$V_{H.E}$  : Vitesse instantanée de distillation

$a_1$  : effet individuel du débit du distillat sur le rendement

$a_2$  : effet individuel du broyage des graines d'anis sur le rendement en leurs huile essentielle

$a_{12}$  : effet conjugué débit-broyage sur le rendement

$b_1$  : effet individuel du débit du distillat sur la vitesse instantanée

$b_2$  : effet individuel du broyage sur la vitesse instantanée

$b_{12}$  : effet conjugué débit-broyage sur la vitesse instantanée

H : humidité

## Glossaire



**Acné** : toute lésion de la peau au niveau des follicules

**Aleurone** : réserves azotées des graines

**Aphrodisiaque** : se dit de certaines substances excitantes

**Carminatif** : qui à la propriété de faire expulser les gaz intestinaux

**Cordiforme** : sous forme de cœur

**Elixir parégorique** : médicaments qui calme les douleurs

**Euphorisant** : antidépresseur

**Galactagogue** : qui favorise la sécrétion lactée

**Hoquet** : contraction spasmodique du diaphragme

**Ombellifères** : famille des plantes comprenant des herbes caractérisées par une racine pivotante, des feuilles engainantes, des fleurs en ombelles

**Ovoïde** : qui à la forme d'un œuf

**Purgative** : qui à la propriété de purger, de stimuler les évacuations intestinales

**Scléreux** : à parois imprégnées de lignine (sclérifié)

**Stomachique** : facilite la digestion gastrique

**Zona** : affection d'origine virale, caractérisée par une éruption de vésicules disposées sur le trajet des nerfs sensitifs

## Liste des tableaux :

Tableau 1 : Rendement en essence d'anis de différentes origines .....	15
Tableau 2 : Composition de l'huile essentielle d'anis vert.....	16
Tableau 3 : Rendement en concrète des graines d'anis vert pour différents solvants.....	31
Tableau 4 : Evolution du rendement en huile essentielle pour différentes granulométries du substrat végétal.....	34
Tableau 5 : Domaine d'étude.....	35
Tableau 6 : conditions opératoires de la planification des expériences.....	36
Tableau 7 : Evolution des rendements en fonction du temps du plan d'expérience $2^2$ .....	37
Tableau 8 : Variation des effets individuels et de l'effet conjugué sur le rendement.....	38
Tableau 9 : Evolution des vitesses en fonction du temps du plan factoriel $2^2$ .....	39
Tableau 10 : Variation des effets individuels et de l'effet conjugué sur la vitesse...	41
Tableau 11 : Evolution des rendements de l'huile et d'un constituant de l'huile en fonction du temps.....	44



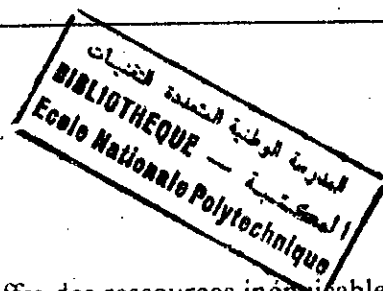


## Liste des figures :

Figure 1 : Vue générale de la plante.....	
Figure 2 : Fruit et coupe transversale du fruit.....	
Figure 3: Schéma du dispositif expérimental d'extraction par solvant dans un soxhlet.....	30
Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental d'hydrodistillation.....	33
Figure 5 : Influence de la granulométrie de la matière végétale sur la cinétique d'hydrodistillation.....	34
Figure 6: Définition du domaine d'étude.....	36
Figure 7 : Evolution des rendements en fonction du temps.....	37
Figure 8 : variation des effets individuels et de l'effet conjugué sur le rendement en huile essentielle en fonction du temps.....	38
Figure 9 : vitesses d'hydrodistillation.....	40
Figure 10 : effets simples et conjugué du débit et du broyage sur la vitesse d'hydrodistillation.....	41
Figure 11 : cinétique d'hydrodistillation d'un constituant de l'huile essentielle...44	
Figure 12 : appareil de Dean et Stark	

المدارس الوطنية المتعددة التخصصات  
المهنية —  
BIBLIOTHEQUE —  
Ecole Nationale Polytechnique

# Introduction



Le monde végétal offre des ressources inépuisables et l'homme depuis les temps les plus anciens, a appris à utiliser les végétaux avec opportunité pour ses besoins élémentaires, en ramassant tout d'abord les racines, les feuilles, les graines et les fruits sauvages et en se consacrant à la culture des espèces les plus intéressantes pour être sûr d'obtenir une récolte abondante.

L'une des valorisations possible de cette richesse naturelle, qui sont les plantes et l'extraction de leurs essences, produit très recherché par les industries de l'aromatisation, de la parfumerie, des cosmétiques, de la pharmacie, de la chimie fine Etc.

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

C'est dans ce contexte, que nous nous proposons d'apporter une contribution à la valorisation de l'anis vert en menant des études cinétiques de son hydrodistillation.

Après l'étude de l'influence de la nature du solvant sur le rendement global en extrait, nous passerons à l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires sur le rendement en l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, et ce à l'échelle du laboratoire.

Par ailleurs, nous suivrons la cinétique d'extraction d'un constituant de l'huile essentielle par analyse chromatographique des échantillons obtenus lors de l'évolution du rendement en fonction de la durée d'extraction.

# Etude bibliographique

## Chapitre I : Matière végétale

I-1- Introduction .....	2
I-2- Description botanique.....	2
I-3- Culture et récolte.....	4
I-4- Composition chimique .....	5
I-5- Utilisation.....	5

## Chapitre II : Les huiles essentielles

II-1- Définition.....	6
II-2- Répartition des huiles essentielles.....	6
II-3- Localisation des huiles essentielles .....	7
II-4- Formation des huiles essentielles .....	7
II-5- Principaux constituants des huiles essentielles .....	8
II-6- Facteurs de variabilité des huiles essentielles .....	9
II-7- Utilisation des huiles essentielles .....	12
II-8- Toxicité des huiles essentielles .....	12
II-9- Conservation des huiles essentielles .....	13

## Chapitre III : L'huile essentielle d'anis vert

III-1- Introduction.....	14
III-2- Extraction de l'essence .....	14
III-3- Caractères.....	15
III-4- Composition.....	16
III-5- Utilisation.....	17
III-6- Spécification.....	17

## Chapitre IV : Les procédés d'extraction

IV-1-Introduction.....	18
IV-2- Théorie de la distillation.....	18
IV-3- Modes d'extraction.....	20
IV-3-a- entraînement à la vapeur d'eau .....	21
IV-3-b- hydrodistillation.....	21
IV-3-c- extraction par solvant volatils.....	22
IV-3-d- enfleurage.....	22
IV-3-e- macération.....	23
IV-3-f- extraction par dioxyde de carbone supercritique ou liquide.....	23
IV-3-g- extraction au forane 113.....	23

## Chapitre V : Plan d'expériences

V-1-Introduction.....	25
V-2-Terminologie.....	25
V-3 Planification factorielle des expériences.....	26

### I-1- Introduction:

L'anis fait partie des plantes aromatiques connues et employées dès l'antiquité. Il est mentionné dans les Veda et dans la Bible. Les écrits de Discoride, de Columelle et de Pline en signalent la culture en Egypte et en Crète, et son emploi médical a été décrit à la même époque par Scribonus Largus, Macellus Empiricus et Alexandre Trallianus. Au quatrième siècle, Palladius indiquait la manière de cultiver l'anis. En 970, l'Asie Mineure et les pays côtiers de la Méditerranée fournissaient de l'anis, et l'Espagne en expédiait au douzième siècle. Charlemagne, dans ses capitulaires de 812, prescrit la culture de l'anis dans les Alpes septentrionales. En 1305, l'anis comptait à Londres au nombre des aromates imposables, et au début du seizième siècle il était cultivé en Angleterre concurremment avec le fenouil. [ 1 ]

### I-2- Description botanique

L'Anis vert (*pimpinella anisum* L. ) est une herbe annuelle, spontanée en Egypte et au Moyen-Orient et largement cultivé dans différentes régions au climat assez chaud notamment l'Afrique du nord et le Sud de l'Europe.

Cette plante appartient à la famille des Apiacées. La classification systématique de l'Anis vert décrite par Quezel & Santa en 1962 est la suivante :

Embranchement : spermaphytes

Sous Embranchement : *Dicotyledone*

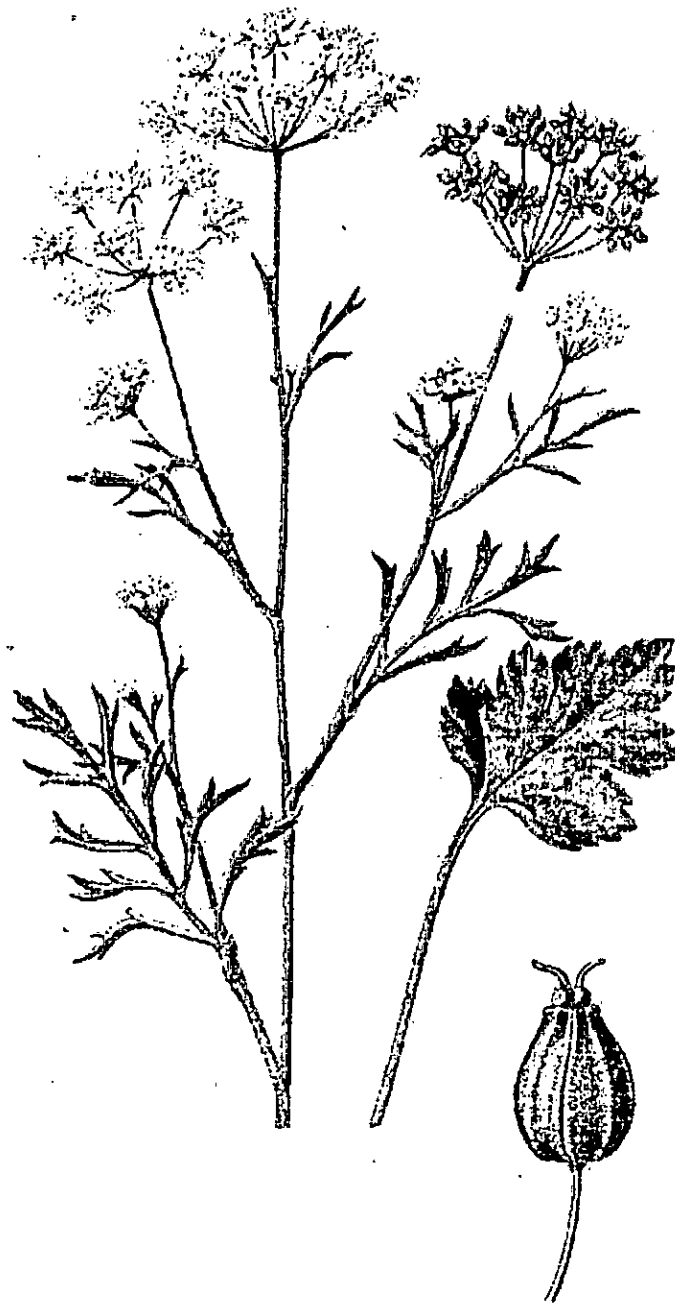
Famille : *Apiacées*

Ordre : Ambellales

Genre : *pimpinella*

Espèce : *anisum* L [ 2 ]

La plante atteint environ 50cm de hauteur à tiges droites cylindriques , rameuses , pubescentes. Les feuilles sont peu nombreuses . les fleurs sont petites, blanches en ombelles. Le fruit présente une forme ovoïde, un peu rétrécis au sommet ,de 5mm de long et de 2 à 3 mm de large. les deux méricarpes restent ordinairement unis entre eux et au pédicelle de 2 à 10mm de long, de couleur gris verdâtre, ils ont une odeur aromatique agréable et une saveur chaude et sucrée. [2,3,4] (voir fig (1))



---

# Anis Vert

*Pimpinella anisum L.*

FIGURE 1 : Vue générale

A la loupe, on distingue de fins poils tecteurs sur la face dorsale, et cinq côtes primaires peu saillantes.

L'examen microscopique de la coupe transversale montre, sur l'épicarpe, des papilles et des poils tecteurs coniques cellulaires, verruqueux, dans le mésocarpe de nombreuses poches sécrétrices de petite taille et quelques cellules scléreuses. [ 2 ]

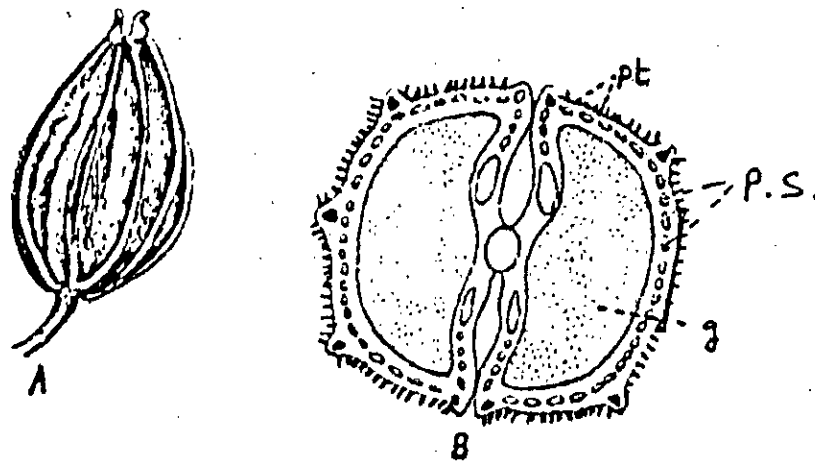


figure 2 : Anis vert (*pimpinella anisum* L.)

A : fruit ; B : coupe transversale du fruit, p.t. : poils tecteurs ; p.s. : poches sécrétrices ; g.: graine.

### I-3- Culture et récolte :

L'anis vert n'occupe le sol que quatre à cinq mois, et la récolte enlevée, on peut faire en temps voulu les labours nécessaires pour les semis d'Automne.

Il se plaît sous climat méditerranéen chaud et sec, aime les expositions chaudes du Sud est, lui réserver les terres fertiles, perméables.

Le sol doit être léger, sablonneux et renferme du calcaire, on sème du mars à mai suivant les régions ( Algérie, Lorraine ).

Avant Le semis : il est conseillé de faire un essai sur du buvard humide dans une assiette car les graines perdent assez facilement leur faculté germinative.

Une fois le fruit atteint sa maturité, et qu'il est suffisamment dur, on coupe les ombelles avec des ciseaux sans trop secouer la plante car les graines se détachent facilement. Après la récolte, on bat légèrement les ombelles sur une toile avec des baguettes flexibles.

Les principales cultures d'Anis se trouvent en Europe méridionale (Espagne, Italie) et orientale (U.R.S.S. ; Bulgarie), en Afrique du Nord, en Inde. [ 2,5, 6 ]

#### **I-4- composition chimique**

Le fruit d'Anis renferme des polysaccharides, des lipides (15-20%), des flavonoïdes, un glucoside de l'acide p- hydroxybenzoïque et 20-30 ml/kg d'huile essentielle. [ 2, 8 ]

#### **I - 5- utilisation**

Le fruit d'Anis vert inscrit à la pharmacopée française est un stimulant de la digestion, un antispasmodique, carminatif, aromatisant, utilisé en infusé (à 10 g pour mille) et rentrant dans la composition des espèces purgatives (codex, 1937). Il est aussi réputé galactagogue, expectorant, oestrogénique. Cette dernière activité est liée à un stilbène provenant de la dimérisation de l'anéthol. Il fournit, par distillation à la vapeur d'eau, l'essence d'anis officinale servant à préparer le soluté alcoolique d'essence d'anis (officinal) employé comme aromatisant. [ 2,8,9 ]

L'anis vert sert à la préparation de liqueurs « anisette », il est utilisé, ainsi que l'essence, en confiserie et parfumerie (eau de toilette, dentifrices). [ 10, 12 ]

Les tourteaux d'anis (fruits privés d'essences) ont une valeur nutritive due à l'huile et à l'aleurone, et peuvent être utilisés dans l'alimentation des animaux. [ 2 ]

Cette plante est digestive par excellence, mais l'essence contenue dans ces graines est toxique à haute dose et la teneur en cette essence décroît rapidement au cours du stockage ((1% par mois). Le fruit doit être conservé en récipient bien fermé, à l'abri de la lumière [5,9]



### II-1- Définition :

La huitième édition de la pharmacopée française (1965) a défini une huile essentielle, appelée encore essence ou huile volatile, comme étant un produit de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus au moins modifiés au cours de l'extraction. Pour extraire ces principes volatils, il existe divers procédés, deux seulement sont utilisés pour la récupération des essences officinales : la distillation dans la vapeur d'eau de plantes à essence ou de certains de leurs organes, et le procédé par expression. Depuis la neuvième édition en 1972, la pharmacopée n'utilise plus que le terme : *huile essentielle*. [ 13]

Depuis octobre 1987, la norme AFNOR NF T75-006 définit une huile essentielle comme étant un produit généralement odorant obtenu soit par entraînement à la vapeur d'eau de végétaux ou de partie de végétaux, soit par expression du péricarpe frais de certains hémipéricarpés. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques. [13, 14]

Les huiles essentielles sont généralement volatiles, incolores ou jaunâtres, elles sont solubles dans la plupart des solvants organiques, tels que l'Ether éthylique, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'Ether de pétrole, l'hexane ... etc. . La solubilité dans l'alcool fournie pour certaines essences un critère de pureté. La plupart des essences sont plus légères que l'eau, avec une densité qui se situe entre 0.85 et 0.98.

Les huiles essentielles ne sont pas miscibles à l'eau, et ne s'y dissolvent qu'en très faibles proportions. Cependant, malgré cette faible solubilité, elles communiquent à l'eau après un contact plus au moins prolongé, une odeur plus au moins intense. [15,16]

Les huiles essentielles sont aussi bien utilisées pour leurs vertus médicinales que pour leurs caractères organoleptique. [ 13 ]

### II-2- Répartition des huiles essentielles :

Les huiles essentielles n'existent quasiment que chez les végétaux supérieures. Les genres capables d'élaborer les constituants qui les composent sont répartis dans une

cinquantaine de familles dont beaucoup sont des Lamiales, des Astérales, des Rutales, mais aussi des Laurales ou des Magnoliales. Seules les Violales ( qui peuvent renfermer des principes odorants ) semblent n'élaborer mono ou sesquitérpène.

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : fleurs (bergamotier, tubéreuse...), mais aussi feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier...) et, bien que se soit moins habituel, dans des écorces (cannelier), des bois ( bois de cèdre, bois de rose...), des racines ( vétiver ), des rhizomes ( curcuma, gingembre...), des fruits ( anis, badiane...) des graines ( muscades...).

Si tous les organes d'une même espèce peuvent renfermer une huile essentielle, la composition de celle-ci peut varier selon la localisation. Ainsi, dans le cas de l'oranger amer, le péricarpe frais du fruit ( zeste ) fournit l'huile essentielle d'orange amère ou essence de curaçao ; la fleur fournit l'essence de Néroli et l'hydrodistillation de la feuille, des familles et des petits fruits conduit à l'essence de petit grain bigaradier. La composition de ses trois huiles essentielles est différente. [ 13 ]

### II-3- Localisation des huiles essentielles :

Le plus souvent les huiles essentielles existent toutes formées dans les plantes et sont alors localisées soit dans les glandes sécrétrices, soit dans des canaux intracellulaires [9] ; elles se caractérisent par une force vitale, l'énergie qu'elles renferment. On dit qu'elles sont aux plantes ce que l'âme est à l'être humain. [ 17 ]

### II-4- Formation des huiles essentielles :

Parmi les constituants d'une huile essentielle, il s'en trouve souvent un dont l'odeur est caractéristique de cette essence ; ce constituant est alors en même temps la fraction qui a la plus grande valeur. [ 18 ]

Presque toutes les familles des plantes participent à la production des huiles essentielles, bien que toutes les parties de la plante puissent les produire, celles-ci s'accablent de préférence, dans un organe déterminé ( fleurs, fruits, feuilles,... ) [ 16 ].

## II-5- Principaux constituants des huiles essentielles :

La composition de l'essence d'une même plante est très variable. Selon qu'elle est extraite de l'un ou l'autre organe de cette plante ; il s'en suit que ces produits ont également des propriétés fort différentes. C'est ainsi par exemple, que l'essence de racine de cannellier a une composition tout autre que l'essence de l'écorce et que cette dernière à son tour ne présente que peut d'analogie avec l'essence des feuilles. Mais il arrive souvent que les essences provenant d'une même partie de plante accusent entre elles des différences notables dues à l'état de maturité, aux conditions climatiques ou encore à la nature du sol. Même lorsque ces dernières conditions sont identiques, on peut parfois obtenir des essences de caractères différents si l'on apporte quelques modifications au procédé de distillation. [ 18 ]

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables de constituants qui appartiennent, de façon quasi-exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distincts : le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phényl-propane (beaucoup moins fréquent) d'autre part.

### -a- Les terpénoïdes :

Les terpénoïdes rencontrés dans les huiles essentielles sont les terpènes les plus volatils c'est à dire ceux dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée : ce sont les mono et sesquiterpènes. [ 13 ]

#### Les monoterpènes : ( composés en $C_{10}$ ) :

Se sont des hydrocarbures cycliques et volatils de formule brute  $C_{10}H_{16}$ , se trouvant dans les essences naturelles. Ils sont en grande partie responsables de l'odeur âcre des plantes, quelques uns sont employés en parfumerie.

A ces monoterpènes, se rattachent leurs produits d'hydrogénation  $C_{10}H_{18}$  et  $C_{10}H_{20}$ . Ainsi qu'un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales notamment, les alcools, les aldéhydes et les cétones. On rattache aussi à cette série isoprénique, des composés acycliques.

#### Les sesquiterpènes (composés en $C_{15}$ ) :

Ce sont des composés de formule brute  $C_{15}H_{22}$ ,  $C_{15}H_{24}$  ou  $C_{15}H_{26}$  constitués de

trois éléments isopréniques, disposés de façon à donner des structures aliphatiques mono ou poly cycliques. Ils se trouvent dans divers essences naturelles. [ 19, 20 ]

#### -b- Les composés aromatiques :

Les composés aromatiques dérivés du phénylpropanes ( $C_6 - C_3$ ) sont beaucoup moins fréquents que les précédents. Ce sont très souvent des allyl. Et propénylphénols, parfois des aldéhydes, caractéristiques de certaines huiles essentielles d'Apiaceae( anis, fenouil, persil...) : anéthole, anisaldéhyde, apiol, méthyl - chavicol..., mais aussi celles de la girofle, de la muscade, de l'estragon, de l'acore, des cannelles... ( eugénol, myristicine, asardres, cinnamaldéhyde,...). Des composés en  $C_6 - C_3$  comme la vanilline ou l'anthranilate de méthyle peuvent être également rencontrés dans les huiles essentielles.

#### -c- Les composés d'origines diverses :

Selon le mode de récupération utilisé, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydrodistillation : carbures ( linéaire et ramifiés, saturés ou non ), acides (  $C_3$  à  $C_{10}$  ), alcools, aldéhydes, esters acycliques, lactones. [ 13 ]

### II-6 Facteurs de variabilité des huiles essentielles :

Les facteurs responsables de la variabilité des H.E. sont généralement au nombre de quatre : l'existence de chimiotypes, l'influence du cycle végétatif, des facteurs extrinsèques et du procédé d'obtention.

#### a- L'existence des chimiotypes :

Les chimiotypes, ou races chimiques, sont très fréquents chez les plantes à H.E. L'un des exemples les plus démonstratifs est celui du thym ( *thymus vulgaris* ) de la méditerranée occidentale qui présente sept chimiotypes différents : six dans les garrigues du sud de la France et un en Espagne. Le même phénomène s'observe pour d'autres espèces du genre *thymus* mais aussi pour d'autres Lamiaceae.

#### b- L'influence du cycle végétatif :

Pour une espèce donnée, la proportion des différents constituants d'une huile essentielle peut varier de façon importante tout au long du développement. Ainsi, pour la coriandre par exemple, la teneur en linalol est 50% plus élevée dans le cas du fruit mûr que dans celui du fruit vert.

### c- L'influence des facteurs extrinsèques :

Il s'agit là de l'incidence des facteurs de l'environnement et des pratiques culturales. La température relative, la durée totale d'insolation et le régime des vents exercent une influence directe, surtout chez les espèces qui possèdent des structures histologiques superficielles de stockage. Lorsque la localisation est plus profonde, la qualité est beaucoup plus constante. Par exemple, dans le cas de la menthe poivrée, les jours longs et les nuits tempérées conduisent à des rendements en huile essentielle plus élevés et à une augmentation de la teneur en menthofurane. Au contraire les nuits froides favorisent la formation de menthol.

Les pratiques culturales sont également déterminantes sur le rendement et la qualité du produit final. L'apport d'engrais et l'influence des variations d'azote, de phosphore, et de potassium ont été étudiés pour diverses espèces. L'expérience montre qu'il n'y a de règle générale applicable dans tous les cas. Le régime hydrique est un autre élément fondamental, là encore et toute généralisation s'avère hasardeuse. [ 13 ]

### d- Influence du procédé d'obtention :

La labilité des constituants des huiles essentielles explique que la composition du produit obtenu par hydrodistillation est souvent différente de celle du mélange de constituants initiateurs présents dans les organes sécréteurs du végétal. Au cours de l'hydrodistillation, l'eau, l'acidité et la température peuvent induire l'hydrolyse des esters mais aussi des réarrangements, des isomérisations, des racémisations, des oxydations...etc.

### *Comment choisir une bonne huile essentielle ?*

On distingue grosso modo deux types d'essences : celles qui sont utilisées en parfumerie et dans les produits cosmétiques, dites de qualité industrielle, et celles qui conviennent à un emploi thérapeutique. Les premières sont généralement de moindre qualité ; cela tient à divers facteurs, dont on a parlé déjà, notamment au procédé de distillation utilisé qui ne permet pas d'extraire la totalité des principes actifs de la plante. C'est le type de produit que l'on trouve dans le réseau commercial habituel. Les huiles essentielles de qualité thérapeutique sont plus difficiles à trouver : il faut généralement s'adresser à un aromathérapeute pour les obtenir.

Selon Luc Larrivée, aromathérapeute, pour être en mesure d'évaluer la qualité d'une huile essentielle on devrait trouver sur l'étiquette ou l'emballage les renseignements suivants :

### -1- L'espèce botanique :

Pour comprendre cela, il faut savoir que la nomenclature botanique internationale tient compte à la fois du genre et de l'espèce d'une plante. Dans le cas de l'*Eucalyptus globulus*, par exemple, *Eucalyptus* est le genre et *globulus*, l'espèce. Or, à l'intérieur du même genre - *Eucalyptus* -, les principes actifs peuvent varier considérablement d'une espèce à l'autre. Ainsi, l'*Eucalyptus globulus* est utile pour le traitement des voies respiratoire alors que l'*Eucalyptus citriodora* convient mieux pour le traitement de l'arthrite. Malgré l'importance de cet élément d'information, rares sont les fabricants d'huiles essentielles ordinaires qui inscrivent l'espèce sur l'étiquette.

### -2- L'organe de la plante :

S'agit-il de la fleur, de la feuille, de la racine ou de la plante entière ? on sait que la composition et la teneur en principes actifs d'une plante peuvent varier selon les organes. Prenons l'exemple de la cannelle dont on tire une essence à partir de l'écorce et une autre à partir des feuilles. L'essence d'écorce, que l'on peut prendre par voie interne, contient en moyenne 70% d'aldéhyde cinnamique, un principe actif utilisé comme antiseptique pour traiter les infections intestinales, comme euphorisant et comme aphrodisiaque.

L'essence de feuille de son côté, ne devrait jamais être prise par voie interne, son activité antiseptique est beaucoup moindre ( elle renferme à peine 5 à 6 % d'aldéhyde cinnamique ) que celle de l'essence d'écorce, et elle ne possède aucun effet euphorisant ou aphrodisiaque.

### -3- Le chimiotype :

Le chimiotype, c'est en quelque sorte la signature de l'huile essentielle, le principe actif que l'on recherche pour ses effets thérapeutiques. Dans l'*Eucalyptus globulus*, c'est l'eucalyptol qui est recherché pour le traitement des affections respiratoires. Une bonne huile essentielle d'*Eucalyptus globulus* devrait renfermer environ 60 % d'eucalyptol.

La seule manière de s'assurer de la qualité d'une essence est donc de connaître son chimiotype ainsi que la teneur en principe actif. Si l'information « *Eucalyptus globulus* - eucalyptol 60 » apparaît sur le contenant, on sait exactement ce qu'on achète. [21]

## II-7- Utilisation des huiles essentielles :

L'industrie du parfum est le débouché principal des huiles essentielles, des concrètes, des absolues et autre résinoïdes. La cosmétologie et le secteur de produits d'hygiène sont également des consommateurs, même si le coût souvent élevé des produits naturels conduit à privilégier les produits synthétiques.

Les huiles essentielles trouvent également des applications dans diverses industries telles que les industries agroalimentaires ( tous les secteurs alimentaires sont consommateurs : boissons non alcoolisées, confiserie, produits laitiers, soupes, sauces, snacks, boulangerie sans oublier la nutrition animale ), et les industrie chimiques qui utilisent des isolats ( substances pures isolées des huiles essentielles ) comme matière première pour la synthèse de principes actifs médicamenteux, de vitamines, de substances odorantes...etc. Les isolats sont également utilisés en parfumerie. [ 13 ]

D'après la littérature et les aromathérapeutes, ces vraies petites merveilles engendrent des actions de régulation des systèmes nerveux (central et neurovégétatif ) et des glandes endocrines (thyroïde, surrénales, etc. ) ; des actions de régulation et de drainage des organes ; des actions de stimulation des défenses de l'organisme actions symptomatiques.

Bref, les huiles essentielles servent de traitement contre une multitude de maladies et exercent un pouvoir exceptionnel contre les envahisseurs extérieurs. Encore incapable de combattre le cancer et le sida, elles renforcent cependant les systèmes immunitaires déficients.

Exemple précis d'utilisation des essences : Acné, Grippe, Hoquet, Insomnie, Maux de tête, Rhumatismes, Zona, etc.

Exemple d'actions symptomatiques des huiles essentielles : Antibactérienne, Antibiotique, Antalgique, Anti-infectieuse, anti-inflammatoire, Antispasmodique, Antivirale, etc. [17]

## II-8- Toxicité des huiles essentielles :

Malgré les pouvoirs miraculeux qu'on lui confère, l'aromathérapie (traitement des maladies par les essences des plantes ) peut également entraîner de graves conséquences en

d'autres mots, ce n'est pas parce que les huiles essentielles sont employées à l'intérieur d'une médecine douce qu'elles sont pour autant inoffensives.

Elles peuvent créer des effets secondaires et possèdent un potentiel toxique non négligeable. Les huiles essentielles ont le potentiel de déclencher, tout comme plusieurs autres produits, des réactions allergiques suite à une absorption ou à une exposition prolongée.

Des effets secondaires mécaniques sont susceptibles d'apparaître. Ils sont causés par l'action irritante de certaines huiles essentielles pures au niveau de la peau ou des muqueuses. Cette irritation est principalement due à la présence de phénols parmi les constituants des essences. Comme ces huiles sont insolubles dans l'eau elle ont pour effet d'irriter le tissu.

Des effets contraires à ceux désirés peuvent survenir suite à des dosages inappropriés. Exemples d'effets : épilepsie, action excito-stupéfiante, action stupéfiante, soporifique. [17]

## **II-9- Conservation des huiles essentielles :**

La conservation des huiles essentielles doit se faire dans de petites bouteilles opaques et fermées hermétiquement, parcequ'elles sont volatiles et sensibles à la lumière. Il est préférable aussi de les garder seulement pendant 24 mois, après quoi l'efficacité diminue beaucoup. [17]



### III-1- Introduction:

L'huile volatile d'anis, à cause de la propriété qu'elle possède de se solidifier, a dû être connue dès le moment où l'on a préparé l'eau ~~par~~ <sup>par</sup> ~~la~~ <sup>la</sup> ~~distillation~~ <sup>distillation</sup> de cette semence ; toutefois, sa préparation n'a été décrite que dans les écrits de Jérôme Brunshwig, d'Adam Loncier, de Walter Ryff, de Canrad Gesner, de Jérôme Rubens et de Porta [1]. En 1540, Valérius Cordus [2] appela l'attention sur la facilité avec laquelle l'essence se concrète, et près d'un siècle plus tard Robert Boyle décrivit de nouveau la concrétion « butyreuse » de l'essence d'anis.

Au nombre des livres de médecine et des taxes, dans lesquels figura en premier lieu l'essence d'anis, il faut citer la pharmacopoea Augustana de 1580 [3], le Dispensatorium Noricum de 1589, et la taxe de Berlin de Mathieu Placco de 1574. [4]

Les premières études de cette huile volatile furent faites. Par Th. De Saussure en 1820, Dumas ainsi que Blanchet et Sell en 1833, A. Cahours en 1841, A. Laurent et Gerhardt en 1842. Gerhardt donna le nom d'anéthol au stéaroptène de l'essence d'anis, et Cahours insista sur l'identité de ce stéaroptène avec celui de l'essence de fenouil, identité qu'avait été reconnue auparavant par Blanchet. [ 18 ]

On connaît dans le commerce deux essences d'anis presque identiques par leur composition et leurs propriétés : l'une est extraite des graines de *pimpinella anisum* L. (ombellifères) et constitue l'essence d'anis proprement dite ; l'autre tiré des fruits de *illicium verum* (Magnoliacées) est l'essence d'anis étoilée ou badiane, la première est désignée sous le nom d'essence d'anis, la seconde sous le nom d'essence de badiane. [ 27 ]

### III-2- Extraction de l'essence :

Les fruits d'anis doivent leur odeur et leur saveur à l'huile essentielle qu'ils renferment. Ils ne rendent la totalité de leur essence que lorsqu'on les distille à l'état divisé.

Les différences assez accentuées qu'on constate dans ce relevé ne sont pas toujours dues à la diversité de natures des fruits eux – même, mais proviennent souvent du mélange, intentionnel ou non, et qui atteint parfois jusqu'à 30% de parties d'ombelles, de semences étrangères, de terre et de petites pierres.

**Tableau 1 : rendement en essence d'Anis de différentes origines**

Différentes origines	Rendement en essence %
Anis de l'Asie centrale	2,75
Anis de Bulgarie	2,4
Anis du Chili	de 1,9 à 2,6
Anis de l'Espagne	3,0
Anis de l'Italie (Bologne)	3,5
Anis de l'Italie (Ponille)	2,7 à 3,0
Anis de Macédoine	2,2
Anis du Mexique	1,9 à 2,1
Anis de Moravie	2,4 à 3,2
Anis de la Prusse orientale	2,4
Anis de Russie	2,2 à 3,2
Anis de Syrie	1,5 à 6,0
Anis de Thuring	2,4

• La proportion des additions de substances inorganiques peut se déterminer par le dosage des cendres (l'anis pur laisse de 7 à 10 % de cendres). [ 22 , 23 ]

### III-3- Caractères :

L'essence d'anis vert forme à une température moyenne (supérieure à 20°C) un liquide incolore fortement réfringent, à odeur sui générés, dont la saveur franchement douce et intense. Elle se prend à froid en une masse cristalline d'un blanc de neige, qui commence à fondre à 15° ou au-dessus, et se liquifier entièrement de 18° à 20° suivant le cas, on peut refroidir l'essence liquide bien au dessous de son point de solidification sans qu'elle se prenne, et elle peut demeurer longtemps à cet état de surfusion.

Le point de solidification est le point le plus élevé qu'atteint un thermomètre plongé alors dans la substance ce point dépend de la proportion d'anéthol contenu dans l'essence, il constitue un bon critère de la qualité de l'essence et va de 15° à 19°, mais n'est pas inférieur à 18° dans les bonnes essences.

Il est rationnel de déterminer la densité à 20°, dans l'essence fondue :  $d_{20}$  de 0,980 à 0,990. L'essence d'anis dévie légèrement à gauche le plan de la lumière polarisée :  $\alpha_D$  jusqu'à 1° 50' ;  $n_D$  (20°) de 1,557 à 1,559. Il faut de 1,5 à 3 volumes d'alcool à 90° pour obtenir une dissolution parfaite.

Lorsque l'essence d'anis est exposée pendant longtemps à la lumière ou au contact de l'air (surtout à l'état de fusion) sa faculté de cristalliser diminue et finit par disparaître entièrement. Ce phénomène est dû à la formation des produits d'oxydation (aldéhyde anisique et acide anisique) ainsi que de polymères (photoanéthol, di-p-méthoxystilbène, fusible de 214° à 215°), on constate en même temps une diminution de l'indice de réfraction et une augmentation de la densité qui peut aller jusqu'à rendre l'essence plus lourde que l'eau ; elle devient également plus soluble dans l'alcool à 90°. [ 24, 25, 26 ]

### III-4- Composition :

L'essence d'anis vert est formée principalement de deux combinaisons isomères  $C_{10}H_{12}O$ , à savoir l'anéthol, solide à la température ordinaire, et le méthyl-chavicol, qui est liquide. L'anéthol, élément le plus précieux, donne à celle-ci ses propriétés caractéristiques. Il forme des feuillets et houppes d'un blanc neigeux, fond à 22,5° en un liquide incolore, fortement réfringent et optiquement inactif, qui dégage une odeur franche d'anis et possède une saveur douce et intense.

Cette composition est donnée dans le tableau suivant :

**Tableau 2 : composition de l'huile essentielle d'Anis vert**

Composé	La teneur (%)
E-anéthol	84-93
Z-anéthol	Moins de 0,5
Linalol	0,1 – 1,5
Estragole (méthyl-chavicol)	0,5 – 6
$\alpha$ -terpinéol	0,1 – 1,5
Aldéhyde anisique (anisaldéhyde)	0,1 – 3,5

L'Anis vert contient également : le 2-méthyl butyrate du 1-(E)-propényl-2-hydroxy-5-métoxy-benzène. D'autres dérivés (acide anisique, alcool et cétone anisiques) peuvent être présents dans l'huile essentielle partiellement oxydées. [7,8,22]

### III-5. Utilisation :

L'huile essentielle d'Anis est utilisée en pharmacotechnie comme aromatisant. Elle entre dans la formulation de la teinture d'opium benzoïque (plus connue sous le nom d'élisir parégorique). La liquoristerie utilise largement les huiles essentielles anisées [8, 24, 25].

### III-6. Spécifications :

Les caractéristiques de l'huile d'anis selon la norme AFNOR [28] sont :

#### Caractéristiques organoleptiques :

**Aspect** : liquide limpide ou masse cristalline.

**Couleur** : incolore à jaune pâle à l'état liquide.

**Odeur** : caractéristique, rappelant celle de L'anéthol

#### Caractéristiques physiques :

**Densité** :  $d_{20}^{20}$  : minimum 0,980,  
maximum : 0,990

**Indice de réfraction à 20°C** : minimum : 1,5520  
maximum : 1,5590.

**Pouvoir rotatoire à 20°C** : compris entre  $-2^\circ$  et  $+2^\circ$ .

**Point de congélation** : minimum :  $15^\circ\text{C}$ ,  
maximum :  $19,5^\circ\text{C}$ .

**Miscibilité à l'éthanol à 90% (v/v) à 20°C** : Il ne doit pas être nécessaire d'utiliser plus de trois volumes d'éthanol à 90% (v/v) pour obtenir une solution limpide ou légèrement opalescente avec un volume d'huile essentielle.

### **IV-1- Introduction :**

La distillation est un procédé de séparation des composés d'un mélange de deux ou de plusieurs liquides, elle est basée sur la différence virtuelle de leurs pressions de vapeur. [ 17,19 ]

La distillation des huiles essentielles est menée de deux manières : " récupération et fractionnement". La première opération a trait à la séparation de l'huile dans sa globalité à partir de la matière végétale dans laquelle elle se trouve ; tandis que la deuxième trouve son application dans le cas de séparation d'un composé à partir du mélange constituant l'huile.[29]

Selon le critère de miscibilité, deux types de distillation peuvent être envisagés :

-1- Distillation de mélange de liquides non miscibles, formant ainsi deux phases, elle s'applique à une restriction ou fractionnement des huiles essentielles, et mieux encore pour extraire les huiles volatiles de plantes aromatiques par entraînement à la vapeur.

-2- Distillation de mélanges de liquides miscibles, en toute proportion en formant alors une seule phase liquide.

La différence peut s'expliquer en considérant le phénomène lors de l'ébullition. [ 30]

### **IV-2- Théorie de la distillation :**

#### **IV-2-1- Rappel :**

Le point d'ébullition est la température à laquelle sous pression atmosphérique ou toute autre pression de vapeur spécifique, un liquide est transformé en vapeur, soit encore la température à laquelle la pression de vapeur du liquide devient égale à celle de l'extérieur.[31]

Le nombre total des molécules présentes dans l'espace de vapeur, au dessus du mélange liquide à deux phases à une température donnée, sera égal à la somme des nombres de molécules de chacun des constituants pris séparément. Ainsi, la composition de la vapeur à une température donnée ne dépendra pas de la composition du liquide mais uniquement des pressions de vapeur de chacun des constituants de ce mélange.

Dans le cas des mélanges complètement miscibles formant une seule phase liquide et homogène, les constituants obéissent à la loi de Raoult.

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i \quad (1)$$

Où :

$P_i$  : la pression partielle du constituant  $i$

$P_i^0$  : la pression du constituant  $i$

$X_i$  : la fraction molaire du constituant  $i$  en phase liquide.

En d'autres termes, la pression partielle de chaque constituant de la solution est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide. D'après la loi de Dalton, la pression de vapeur de la solution est la somme des pressions partielles de tous les constituants.

$$P = \sum P_i \quad (2)$$

Ainsi, le nombre de molécules de chaque constituant du mélange homogène présent dans la phase vapeur sera nécessairement plus petit que celui des molécules dans le même constituant si le liquide pur est vaporisé.

On assimilant les mélanges hétérogènes, tels que les huiles essentielles à un mélange binaire de liquides non miscibles, l'application de la règle des phases conduit à un système univariant. Par conséquent, si on fixe la pression, le système devenant invariant, bouillira à une température constante et donnera une vapeur de composition fixe, à condition que le système soit bien agité et que les deux phases liquides soient présentes.

En effet, si chaque constituant peut se vaporiser sans contrainte, la pression de vapeur du système sera égale à la somme des pressions de vapeur des constituants purs. Ainsi, la température d'ébullition du mélange sera inférieure à celle de chaque liquide seul. [ 32 ]

$$P = \sum P_i^0 \quad (3)$$

En distillant un composé liquide dans l'eau de point d'ébullition inférieur à celui de l'eau, le volume d'eau recueilli en distillat est inférieur à celui de composé insoluble. Par contre, en hydrodistillation un composé liquide insoluble de point d'ébullition élevé, la phase

majoritaire en distillat est celle de l'eau. Ainsi, lors de la distillation d'un composé insoluble dans l'eau, la présence de celui-ci en distillat varie inversement avec son point d'ébullition. Cependant cette variation diffère d'une substance à une autre.

En effet, plusieurs substances de points d'ébullition très voisins apparaîtront dans le distillat avec des proportions différentes, par contre, les substances présentant des différences de points d'ébullition marquées peuvent s'observer dans le distillat avec des proportions quasi identiques. Ces anomalies sont principalement dues à la diversité des structures chimiques et à la réactivité des constituants de l'huile essentielle.

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

$$\frac{m_w}{m_H} = \frac{P_w^0}{P_H^0} \cdot \frac{M_w}{M_H} \quad (4)$$

où :

$m_w$  : la masse de l'eau

$m_H$  : la masse de l'huile

$P_w^0$  : la pression de vapeur de l'eau pure

$P_H^0$  : la pression de vapeur de l'huile pure

$M_w$  : la masse moléculaire de l'eau

$M_H$  : la masse moléculaire de l'huile.

Lors de la distillation, il est possible de modifier partiellement le rapport eau / huile dans le condensât en changeant la pression de travail. [ 16, 31, 30 ]

### IV-3- Modes d'extraction :

Divers procédés sont actuellement utilisés pour l'extraction des produits aromatiques des végétaux, et selon la technique utilisée, des pommades, des concrètes, des absolues, des résinoïdes ou des infusions. *L'extraction permet d'obtenir des huiles essentielles*

Plusieurs procédés d'extraction sont utilisés de longue date, toutefois les normes liées à l'utilisation industrielle des extraits limitent en général le choix du procédé. La localisation

histologique des composés aromatiques dans le végétal peut aussi orienter le choix technologique.

Ces dernières années deux procédés ont vu le jour, il s'agit de l'extraction au dioxyde de carbone et de l'extraction au forane 113 [33]

#### **IV-3-a- Entraînement à la vapeur d'eau :**

Le plus anciens des procédés d'extraction d'huiles essentielles à partir des végétaux. De la vapeur fraîche, saturée ou surchauffée est fréquemment à des pressions plus hautes que l'atmosphère, est introduite en dessous de la charge végétale placée sur un plateau perforé. Une partie de l'huile essentielle est présente à la surface de la plante et immédiatement extraite par la vapeur, le reste arrive à la surface une fois que la vapeur diffuse à travers la couche du tissu de la plante. Les produits ainsi extraits sont séparés par simple décantation. [34, 35, 36]

L'inconvénient de cette méthode c'est qu'elle provoque la décomposition et la polymérisation des huiles essentielles ainsi que la formation d'artéfacts due à la chaleur et à la vapeur d'eau.

De plus il y'a certaines réactions d'hydrolyse entre l'eau et quelques constituants de l'huile essentielle, particulièrement les esters à température élevée. [31]

#### **IV-3-b- Hydrodistillation :**

Le principe de ce mode consiste à mettre la matière végétale en contact directe avec l'eau bouillante. Un courant de vapeur passe du bas vers le haut. Les poches à essences, soumises à l'action de l'humidité et de la chaleur, éclatent et libèrent les huiles essentielles, devenues volatiles. Entraînées dans le serpentin de refroidissement, elles se condensent. Le mélange, constitué d'eau et d'huile essentielle, entre en ébullition et, à la sortie du serpentin, il y'a séparation des deux éléments par différence de densité ( les H.E sont généralement plus légères que l'eau ) [ 17 ] .

L'avantage de cette méthode réside dans le contact directe entre la plante et l'eau bouillante. Cette technique est réservée habituellement aux dosages des huiles essentielles au laboratoire. [37, 39]



Les inconvénients de ce mode d'extraction sont :

- Certaines substances sont altérées à température élevée en présence d'eau.
- Certains constituants des essences, solubles dans l'eau, ne se trouveront pas dans l'essence ou tout au moins n'y seront que partiellement représentés. [ 35 , 38 ]

#### IV-3-c- Extraction par solvants volatils :

Les huiles essentielles ont la propriété d'être solubles dans les solvants organiques, particulièrement les hydrocarbures aliphatiques (pentane, hexane ) ou aromatique.

On opère le plus souvent à température ambiante. Le produit obtenu , après évaporation du solvant est appelée concrète.

Le traitement à froid de la concrète par de l'alcool absolu permet ensuite de séparer les ~~styrac~~ et obtenir après évaporation de l'éthanol, la phase dite absolue qui contient la majeure partie des composés odorants. [ 34 ]

Cette méthode a l'avantage de produire des extraits plus complets de point de vue aromatique que les huiles essentielles obtenues par entraînement à la vapeur d'eau. Cependant, l'effet thermique sur les extraits oblige l'utilisation de solvants à bas point d'ébullition et limite ainsi le choix des solvants. [ 40 ,41] Par différence de densité les huiles essentielles son généralement plus légères que l'eau. [ 17 ]

#### IV-3-d- Enfleurage :

Cette technique est réservée aux organes végétaux particulièrement fragiles que sont les fleurs. En raison du prix productif de cette matière première, et de l'importante main d'œuvre que cette technique requiert, celle-ci n'est quasiment plus pratiquée. Elle consiste à mettre les pétales en contact avec les corps gras sur des châssis superposés à température ambiante. Au bout de quelques jours, le saindoux ou l'axonge, généralement utilisés, sont saturés en essence végétale.

On renouvelle ensuite les fleurs jusqu'à l'obtention d'une pommade de plus en plus parfumée. La pommade ainsi obtenue est épuisée par l'éthanol absolu dans lequel les corps gras sont peu solubles. Les composés volatils extraits par la fraction éthanolique sont isolés par simple évaporation de l'alcool. [ 42 , 43 ]

#### IV-3-e- Macération :

A l'inverse de l'enfleurage où l'extraction s'effectuait à température ambiante, la macération utilise les mêmes graisses mais à chaud, ce qui a pour effet d'augmenter leur pouvoir absorbant. Cette opération présente donc l'avantage d'être rapide de sorte qu'elle s'applique préférentiellement aux fleurs.

Ce procédé fut longtemps utilisé pour l'obtention du parfum de rose, de violette, de mimosa, ... Avant l'avènement du procédé d'extraction au moyen de solvants volatils. [29, 42]

#### IV-3-f- Extraction par dioxyde de carbone supercritique ou liquide :

Il s'agit d'un procédé qui utilise le dioxyde de carbone sous deux états, liquides ou supercritique.

Cette technique est basée sur le fait que certains gaz, notamment le dioxyde de carbone, dans des conditions de pression dites critiques ou supercritiques, présentent un pouvoir de dissolution accru vis à vis de divers composés tels que les huiles essentielles, les arômes, les colorants naturels etc., ...

Le diagramme de phase pression / température du dioxyde de carbone traduit l'état d'équilibre des trois phases ( ou point triple ). Au delà du point critique ( 31,4°C , 73 bars ), le dioxyde de carbone ne peut plus être liquéfié, il est dit en état supercritique sa densité est alors voisine de celle des liquides et ses qualités dissolvants sont plus au moins sélectives selon la température, la pression et la nature des solutés. Les industries utilisent actuellement le dioxyde de carbone sous ses deux états liquide ou supercritique, selon un même schéma de fonctionnement, où seules les pressions diffèrent. [ 44 ]

Le protocole opératoire de cette extraction est comme suit :

- Introduire le CO<sub>2</sub> dans un extracteur préalablement rempli de matière végétale ou de produit semi-fini, où règne les conditions opératoires optimales de pression et de température. Après absorption des constituants, la solution CO<sub>2</sub> saturée d'extrait subit une détente avant d'être envoyée dans un séparateur, pour la condensation des produits et l'élimination du solvant ( CO<sub>2</sub> ) qui après purification dans un piège utilisant du carbone et recompression dans un compresseur est recyclé et introduit dans l'extracteur. [ 31 ]

#### IV-3-g- Extraction au forane 113 :

L'application du concept de raffinage végétal, à l'instar du raffinage pétrolier comme une séparation séquencée sans dégradation des différents constituants d'une plante à

l'extraction des huiles essentielles, a permis de mettre au point une technologie originale d'extraction dont les produits sont :

- Les huiles végétales et les cires.
- Le support solide constitué de polysaccharides.

Le protocole opératoire de ce procédé d'extraction ou forane 113 est simple dans son principe. Il se compose de trois étapes :

- *Extraction proprement dite* qui permet donc une double valorisation du végétal en une seule étape, on récupère un résidu végétal sec, donc stable et valorisable par ailleurs, car le forane 113 entraîne également l'eau.
- *Recyclage du solvant* : le solvant est recyclé vers le réacteur extraction par distillation. Cette seconde étape produit une concrète, c'est à dire un mélange d'huile lipidique et l'huile essentielle.
- *Séparation de l'huile essentielle* : elle peut être pratiquée par simple entraînement à la vapeur des composés aromatiques. [42]

## V-1- Introduction :

L'expérimentateur, quelque soit son domaine d'études est confronté au problèmes difficiles de l'organisation optimale de ses essais. Comment obtenir les bonnes informations dans les meilleurs délais et à moindre coût ?

Pour résoudre ce type de problèmes, une science de l'organisation des essais a démarrée au début du vingtième siècle et elle s'est lancée dans des travaux d'optimisation du choix des essais et de celui de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. Les scientifiques ont constaté ensuite que la méthode des plans d'expériences est au moins trois à quatre fois plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais et que cette méthode apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de conduire son expérimentation avec sûreté et précision [ 4 5, 4 6].

## V-2- Terminologie :

### V-2-a- Réponse, facteurs, niveaux :

- Un phénomène peut toujours être mis sous la forme mathématique suivante :

$$Y = f ( x_1, x_2, \dots, x_n ).$$

Avec :

Y : grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur cette grandeur est appelée la réponse ou la grandeur d'intérêt ;

$X_i$  : variables sur lesquelles l'expérimentateur peut agir ; ces variables peuvent être continues ou discontinues ; on les appelle les facteurs ;

f : fonction mathématique qui explique le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux ( $x_i$ ) . Dans le cas des plans d'expériences, cette fonction mathématique est souvent un polynôme. [ 4 5]

### V-2-b- Coordonnées centrées réduites :

Lorsque l'on étudie un facteur  $x_i$ , on définit toujours en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure.

Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, on définit généralement un nouveau système de coordonnées qui a pour origine l'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

Soient :

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

$x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}$  : leurs niveaux inférieurs

$x_{1s}, x_{2s}, \dots, x_{ns}$  : leurs niveaux supérieurs.

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

$$(x_{1i} + x_{1s})/2 = x_{1m}; \quad (x_{2i} + x_{2s})/2 = x_{2m}; \quad (x_{3i} + x_{3s})/2 = x_{3m}; \quad \dots; \quad (x_{ni} + x_{ns})/2 = x_{nm}.$$

Les variables réduites s'écrivent sous la forme :

$$x_1 = (x_1 - x_{1m}) / \Delta x_1; \quad x_2 = (x_2 - x_{2m}) / \Delta x_2; \quad \dots; \quad x_n = (x_n - x_{nm}) / \Delta x_n;$$

où :

$$\Delta x_1 = (x_{1s} - x_{1i}) / 2; \quad \Delta x_2 = (x_{2s} - x_{2i}) / 2; \quad \dots; \quad \Delta x_n = (x_{ns} - x_{ni}) / 2$$

Le domaine expérimental est alors transformé dans le nouveau système en un hypercube centré à l'origine  $(0, 0, \dots, 0)$  et dont les sommets ont pour coordonnées  $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$ . [ 16, 30 ]

L'intérêt des v.c.r est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines expérimentaux retenus et quels que soient les facteurs. Ce qui donne une grande généralité de présentation à la théorie des plans d'expériences. [ 43 ]

### V-3- Planification factorielle des expériences :

Un modèle est la représentation plus au moins approchée d'un processus, il est dit mathématique lorsque l'ensemble du processus soumis à l'examen est décrit de manière simplifiée, au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques.

Le modèle permet de faire des prévisions, de formuler des recommandations. Il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation. [ 45 ]

Le plan d'expériences consiste à réaliser une série d'essais selon un programme systématique permettant d'aboutir à l'élaboration d'un modèle mathématique moyennant le minimum d'essais. [ 46 ]

#### V-3-a- Méthodologie :

L'un des plans les plus utilisés est le plan factoriel à deux niveaux ( plan factoriel  $2^k$  ). Un tel plan nécessite  $2^k$  essais. Il s'agit de plan pour lequel on étudie  $K$  facteurs prenant chacun deux niveaux. Ce modèle est un polynôme de forme :

$$Y = a_0 + \sum a_{ij} \cdot x_i x_j + \sum a_{ijk} \cdot x_i x_j x_k + \dots + \sum a_{ijkl \dots k} \cdot x_i x_j \dots x_k \quad (1)$$

Un plan  $2^k$  comporte  $2^k$  points expérimentaux qui se situent aux  $2^k$  sommets d'un hypercube à  $K$  dimensions. Le modèle mathématique contient  $2^k$  coefficients qui sont inconnus. L'ensemble des résultats d'un plan  $2^k$  conduit donc à un système de  $2^k$  équations à  $2^k$  inconnues. Ce système peut se mettre sous forme matricielle :

$$Y = X \cdot A \quad (2)$$

$Y$  : matrice colonne ( $2^k, 1$ ), ayant comme composantes les réponses de chaque essai.

$A$  : matrice colonne ( $2^k, 1$ ), ayant comme composantes les effets des facteurs et toutes les interactions ; elles sont les inconnues qu'on veut déterminer .

$X$  : matrice carrée ( $2^k, 2^k$ ), composée de  $-1$  et  $+1$  ; suivant des niveaux  $x_i$  ( une colonne  $+1$ , le reste selon le niveau  $\pm 1$  ).

On a :

$$X^t \cdot X = n \cdot I \quad (3)$$

Avec  $I$  : matrice unité.

En utilisant les deux relations (2) et (3) on trouve :

$$X^t \cdot Y = X^t \cdot X \cdot A \quad (4)$$

$$X^t \cdot Y = n \cdot I \cdot A \Rightarrow A = \frac{1}{n} \cdot X^t \cdot Y \quad (5)$$

La relation (5) est valable pour tous les plans factoriels complets. Chaque élément de  $A$  est donc de la forme :

$$a_i = \frac{1}{n} [\pm y_1 \pm y_2 \pm \dots \pm y_n] \quad [15, 36]$$

# Etude expérimentale

## Chapitre I : cinétique d'extraction

1-1- Introduction.....	28
1-2- Echantillonnage.....	28
1-2-a- théorie de l'échantillonnage.....	28
1-2-b- procédure.....	29
1-3- Extraction par solvant volatils .....	29
1-3-a-Appareillage.....	29
1-3- b- Mode opératoire.....	30
1-3-c- conditions opératoires.....	31
1-3-d- Résultats et discussions.....	31
1-4- Hydrodistillation.....	32
1-4-a- Mode opératoire et appareillage.....	32
1-4-b- Résultats et discussions.....	33
1-4-c- Conclusion .....	35
1-5- Etude cinétique de l'hydrodistillation par planification factorielle des expériences.....	35
1-5-a- Méthodologie.....	35
1-5-b- Résultats.....	37

Chapitre II : Analyse de l'huile essentielle d'anis vert .....	42
--	----

## I-1- Introduction

Cette partie sera consacrée à l'étude de l'extraction de l'essence des graines d'Anis vert (*pimpinella anisum.L.*), provenant de la région de Biskra située géographiquement au sud- Est algérien.

A cet effet les deux procédés d'extraction utilisés sont les suivants :

- l'extraction par solvant volatil avec une étude de l'influence de la nature du solvant sur le rendement global en extrait.
- Concernant le procédé d'hydrodistillation, nous nous intéressons à l'étude de la cinétique d'entraînement de l'huile essentielle et ce, pour différentes granulométries du substrat végétal, et à une planification factorielle des expériences avec deux paramètres : le débit et le broyage. Notons que dans tous les cas notre réponse sera une évolution du rendement en huile essentielle et non une valeur durendement.

Dans l'étude de l'influence de la variation de quelques paramètres opératoires sur une réponse donnée, qui dans notre cas est le rendement en essence, l'échantillonnage de cette matière végétale s'avère alors nécessaire pour l'obtention de résultats fiables.

## I-2- Echantillonnage

### I-2- a- Théorie de l'échantillonnage

Nous souhaitons toujours, en pratique, pouvoir tirer des conclusions valides à propos de groupes étendus ou d'objets. Au lieu de considérer le groupe en entier, dit population, nous sommes conduit à n'envisager qu'une petite partie de celui-ci que nous appelons échantillon. Nous le faisons dans le but d'établir certains faits concernant la population, à partir de résultats obtenus en étudiant l'échantillon ; c'est le procédé de l'inférence statistique et le processus de choix de l'échantillon est l'échantillonnage.

Afin que les conclusions de la théorie de l'échantillonnage et de l'inférence statistique soient valables, les échantillons choisis doivent être représentatifs de la population.



Pour obtenir un échantillon représentatif, on procède à un échantillonnage aléatoire. Ce qui revient à considérer que chaque élément de la population a une chance égale d'appartenir à un même échantillon[48].

### **1-2- b- Procédure**

Prenant une masse de matière végétale contenant des graines dont la granulométrie n'est pas toujours homogène. Lors de leur conditionnement, ces graines vont se répartir par ordre de masse et de diamètre de façon à ce que les grosses se mettent en haut, les petites avec la poudre en bas et les moyennes au milieu.

Pour avoir une masse ou un échantillon représentatif, c.-à-d. qui regroupe les différents diamètres de graines et en ce basant sur la théorie de l'échantillonnage décrite précédemment, on doit tout d'abord homogénéiser la masse globale, puis procéder à l'échantillonnage de la façon suivante :

- Tracer sur un papier de grandes dimensions, un carré et verser sur sa surface la masse globale d'anis vert ;
  - On mélange bien cette masse, ensuite on l'étale sur toute la surface du carré ;
  - On divise cette masse en deux masses identiques et qui représente chacune la somme des deux triangles opposés formés par les deux diagonales du carré ;
- On prend l'une des masses et on refait le même travail jusqu'à obtention de la masse voulue[49].

### **I-3- Extraction par solvant volatil**

#### **I-3-a- Appareillage :**

L'appareillage utilisé dans ce mode d'extraction est représenté sur la figure (3) et se compose

- d'un soxhlet de 125ml
- un ballon de 500ml
- un réfrigérant
- un chauffe ballon régulé

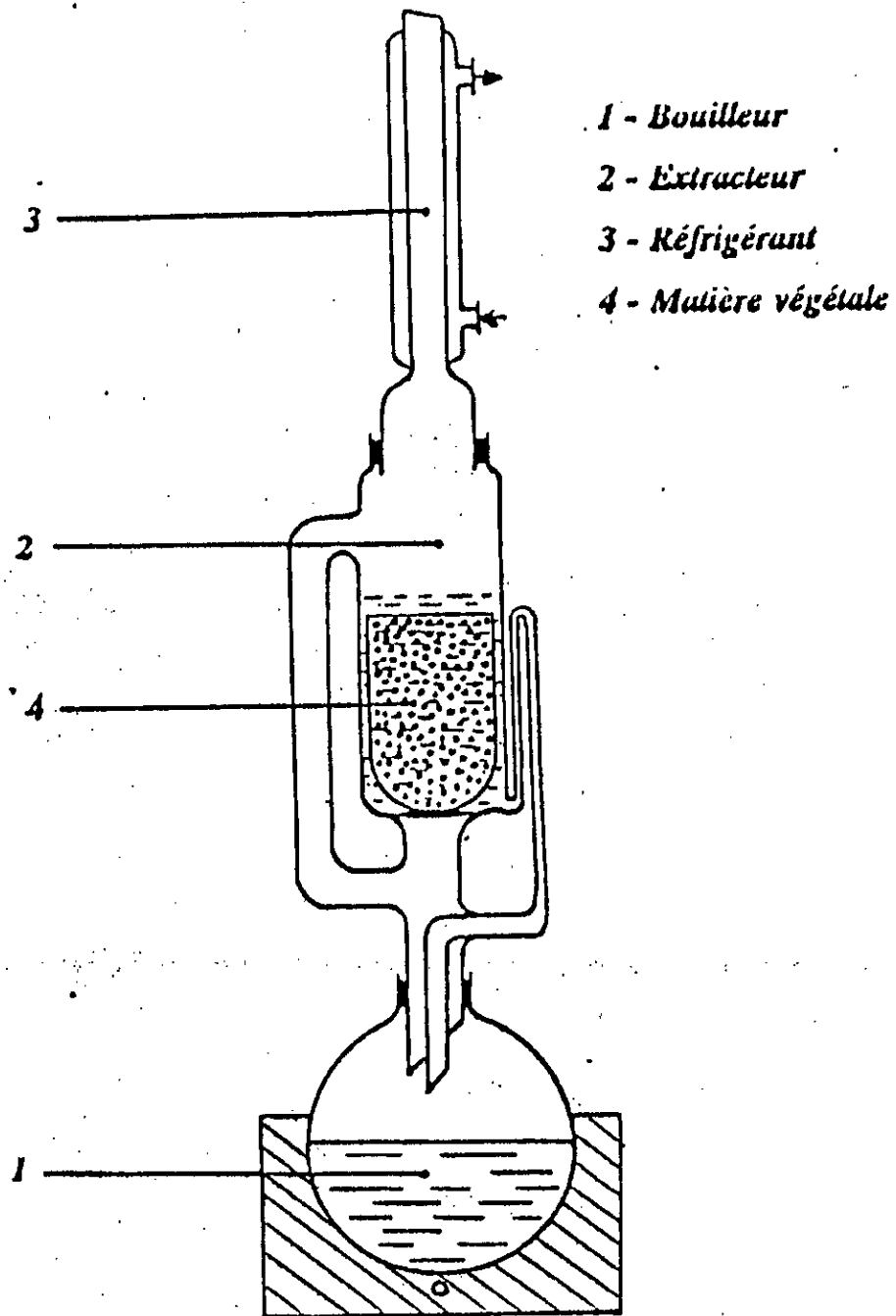


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental d'extraction par solvant dans un Soxhlet.

### 1-3-b- mode opératoire

On procède lors de cette manipulation comme suit :

- 1- Peser la quantité de graines suffisante pour remplir la cartouche du soxhlet ;
- 2- Mettre les graines pesées dans la cartouche;
- 3- Placer la cartouche dans le soxhlet ;
- 4- Remplir les 2/3 du ballon avec du solvant ;
- 5- Assembler le montage
- 6- Mettre en marche le chauffe ballon ;
- 7- Ouvrir le robinet d'eau passant par le réfrigérateur ;
- 8- Le solvant est porté à ébullition ;
- 9- Les vapeurs de solvant se condensent dans le réfrigérant ;
- 10- Les gouttelettes de solvant s'écoulent dans le récipient du soxhlet, et entre en contact avec les graines ;
- 11- Quand le solvant condensé atteint son plus haut niveau, il retourne par trop-plein dans le ballon et le cycle évaporation - condensation se poursuit jusqu'à épuisement total des graines
- 12- L'extrait avec le solvant est recueilli dans le ballon.
- 13- Après épuisement total des graines, le solvant chargé d'extrait subit une distillation atmosphérique suivie d'une distillation sous vide pour récupérer l'extrait.

### I-3-c- conditions opératoires

- Les solvants utilisés sont :
  - Ethanol ( $C_2H_5-OH$ ) qui a un point d'ébullition de  $78.3^{\circ}C$
  - Hexane ( $C_6H_{14}$ ) avec un point d'ébullition de  $68^{\circ}C$
  - Méthanol ( $CH_3-OH$ ) , son point d'ébullition est de  $64,9^{\circ}C$
- Temps de contact de 04 jours
- Taux d'humidité de 5.9822%

### I-3-d- Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau suivant :

Tableau 3 : rendement en concrète des graines d'Anis vert pour différents solvants

Solvant	Rendement (%)
Ethanol	24.63
Hexane	21.01
Méthanol	25.15

L'examen de ce tableau, montre que le rendement en extrait varie entre 21% pour l'hexane et 25.1% pour le méthanol. Ce dernier présente une grande affinité pour les produits lourds contenus dans la matière végétale (cires et résines).

Ainsi, la comparaison de ces rendements est peu significative à cause de la sélectivité des différents solvants. Cependant, il reste que le choix de celui-ci repose, en premier lieu, sur l'usage auquel est destiné l'extrait.

## I-4- Hydrodistillation

### I-4-a- mode opératoire et appareillage

Le protocole opératoire suivi pour une étude cinétique d'hydrodistillation est le suivant : Après avoir pesé la matière végétale, nous la plaçons directement dans un ballon contenant un volume d'eau à peu près égale au 2/3 de son volume.

Ensuite nous portons l'ensemble à ébullition; les vapeurs ainsi dégagées traversent le coude et se condenseront dans le réfrigérant en formant un distillat qui sera recueilli par fractions dans le temps.

L'huile essentielle(phase surnageante) est séparée de l'eau par simple décantation et extraction liquide/liquide au moyen de l'éther diéthylique ( $C_4H_{10}O$ ) qui est caractérisé par :

- La température d'ébullition :  $T_{eb}=34.6^{\circ}C$
- La densité :  $d_4^{20}=0.715$
- Le point d'éclair : PE= $40^{\circ}C$  (très inflammable)
- La masse moléculaire :  $M=74.12g/mol$ .

Dans le but d'étudier l'influence de la granulométrie de la matière végétale sur la cinétique d'hydrodistillation, nous avons suivi l'évolution du rendement en huile essentielle  $R_{HE}$  en fonction de la durée  $t$  d'extraction et ce, pour

- Des graines entières ;
- Des graines concassées(broyage grossier) ;
- Des graines réduites en poudre(broyée)

Ces trois hydrodistillations ont été menées durant (03) trois heures dans un dispositif expérimental schématisé sur la figure (4)

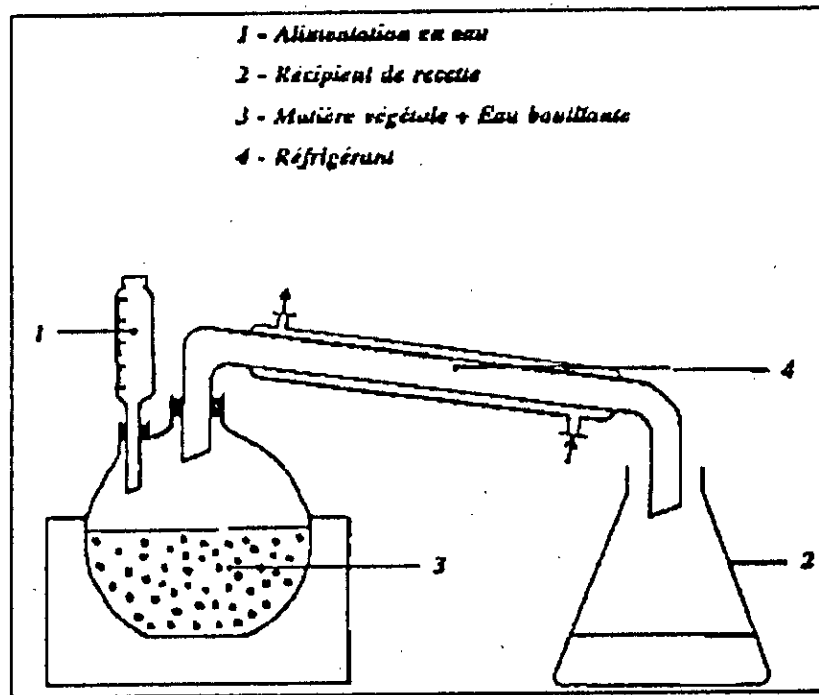


Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental d'hydrodistillation.

#### I-4-b- Résultats et discussions

Le rendement en huile essentielle  $R_{HE}$  est exprimé par la relation suivante :

$$R_{HE} = (m_{HE} / m_{MVS}) \times 100 \quad (1)$$

avec

$m_{HE}$ : masse de l'huile essentielle

$m_{MVS}$ : masse de matière végétale sèche

cette dernière masse se calcule avec la relation suivante

$$m_{MVS} = m_{MV} (1 - H) \quad (2)$$

avec

$m_{MV}$ : masse de matière végétale

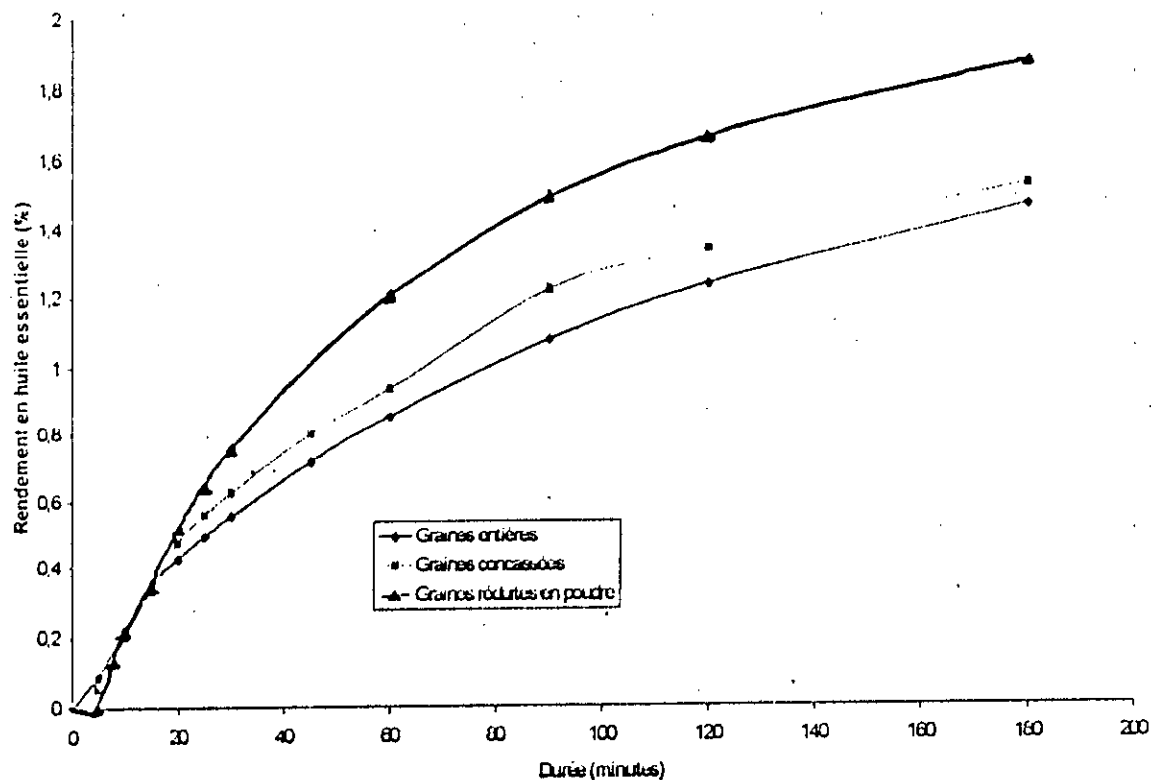
H: taux d'humidité (H=5.9822%)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant et représentés par la figure 5

Tableau 4 : Evolution du rendement en huile essentielle pour différentes granulométries du substrat végétal

Temps (mn)	Rendements (%)		
	Graines entières	Graines concassées	Graines broyées
0	0	0	0
5	0.0907	0.053	0.001
10	0.2251	0.203	0.215
15	0.3526	0.342	0.336
20	0.4244	0.475	0.513
25	0.4929	0.559	0.643
30	0.5535	0.626	0.753
45	0.7167	0.799	1.011
60	0.8497	0.933	1.200
90	1.0780	1.222	1.490
120	1.2351	1.337	1.655
180	1.4648	1.526	1.870

Figure 5 : Influence de la granulométrie de la matière végétale sur la cinétique d'hydrodistillation



Les résultats obtenus montrent que le rendement en huile essentielle est affecté par le broyage du substrat végétal. En effet, les graines réduites en poudre conduisent à un meilleur rendement que celles entières ou concassées. Ceci peut être attribué au fait que la surface d'échange offerte par les premières est plus importante.

La figure montrant l'évolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'extraction pour les trois granulométries, illustre l'effet prépondérant de ce paramètre.

#### I-4-c- conclusion

D'après les résultats obtenus, il est recommandé d'exercer un broyage fin de la matière végétale, préalablement à son hydrodistillation. Ce prétraitement permet de réduire la durée d'extraction et de minimiser ainsi le coût de l'opération.

#### I-5- Etude cinétique de l'hydrodistillation par planification factorielle des expériences

Précédemment, nous avons conclu que le broyage de la matière végétale influe beaucoup sur le rendement en huile essentielle, ainsi nous avons envisagé une planification factorielle des expériences avec deux paramètres qui sont:

- le broyage et le débit de vapeur.

Les niveaux inférieurs et supérieurs attribués aux paramètres étudiés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Domaine d'étude

Paramètres	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Débit (ml/mn)	1.04	2.67
Broyage	non	oui

#### I-5-a- Méthodologie

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

$$x_1 = (v - v_m) / \Delta v \quad (\text{débit ou vitesse de distillation})$$

$$x_2 = (b - b_m) / \Delta b \quad (\text{broyage})$$

avec

$$v_m = (v_1 + v_2) / 2$$

$$b_m = (b_1 + b_2) / 2$$

et

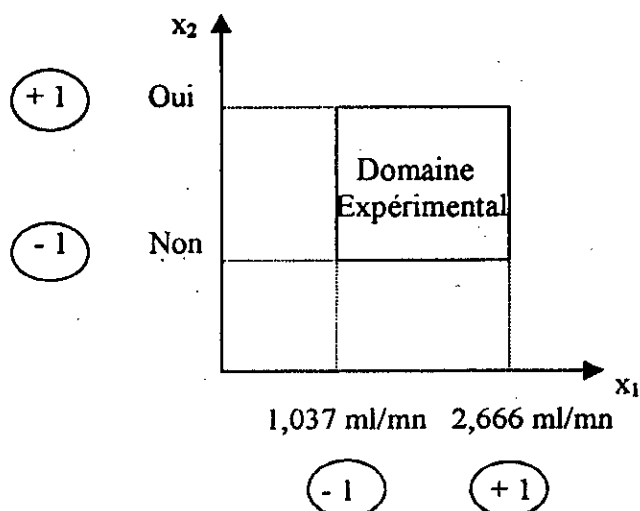
$$\Delta v = (v_1 - v_2) / 2$$

$$\Delta b = (b_1 - b_2) / 2$$

Le domaine expérimental est décrit dans un repère orthonomé à deux dimensions correspondantes aux variables réduites  $(x_1, x_2)$ , par un carré dont les sommets ont pour coordonnées  $(-1, +1); (+1, +1); (+1, -1); (-1, -1)$ . Voir figure 6. Les variables réelles et réduites sont représentées dans le tableau suivant:

**Tableau 6 : conditions opératoires de la planification des expériences**

Expériences	Paramètres réels		Paramètres réduits	
	Débit	Broyage	$x_1$	$x_2$
1	1.037	Oui	-1	+1
2	1.037	Non	-1	-1
3	2.666	Oui	+1	+1
4	2.666	Non	+1	-1



**Figure 6 : définition du domaine d'étude**



### 1-5-b- Résultats

En utilisant la relation (1) décrite précédemment pour le calcul du rendement en huile essentielle, et ce, pour les (4) quatres sommets du carré, nous avons abouti aux résultats suivants :

Tableau 7 : Evolution des rendements en fonction du temps du plan d'expérience 2<sup>2</sup>

Temps (mn)	Rendements R <sub>HE</sub> (%)			
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
0	0	0	0	0
5	0.0444	0.0907	0.0896	0.0517
10	0.2089	0.2251	0.4053	0.1042
15	0.3344	0.3526	0.5780	0.1918
20	0.4470	0.4244	0.7344	0.2453
25	0.5385	0.4929	0.8269	0.3857
30	0.6467	0.5535	0.9034	0.4443
45	0.8935	0.7167	1.0636	0.6083
60	1.1240	0.8497	1.2183	0.7148
90	1.3368	1.0780	1.3893	0.8766
120	1.5326	1.2351	1.4170	1.0000
180	1.7211	1.4648	1.5828	1.1773

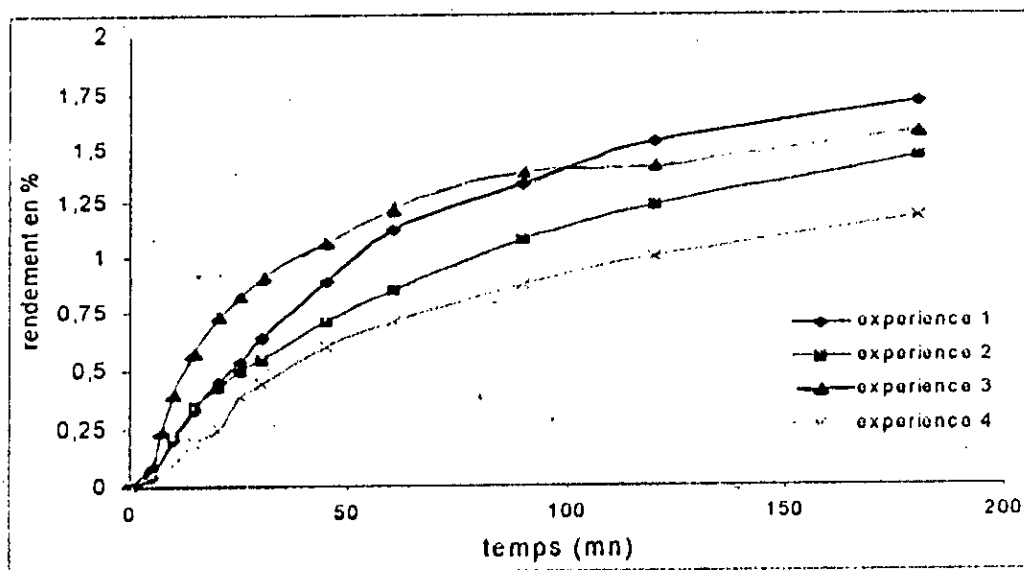
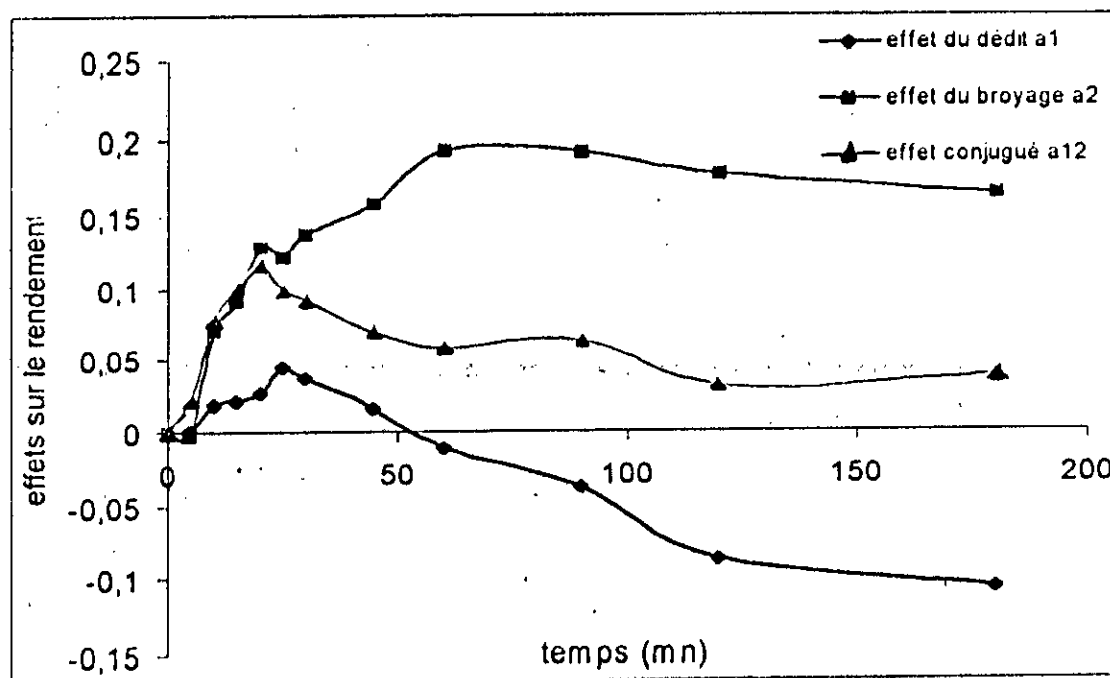


Figure 7 : Evolution des rendements en fonction du temps.

Les courbes ainsi obtenues présentent des allures comparables, mais des différences entre les rendements sont à noter. En effet, nous remarquons que les meilleurs rendements sont obtenus lors des expériences 1 et 3 qui sont relatives toutes les deux à des graines réduites en poudre, résultat prévisible du moment que la série d'essais précédente a montré l'effet positif de ce paramètre sur le rendement en huile essentielle.

**Tableau 8 : variation des effets individuels et conjugué sur le rendement**

Temps (mn)	Effet du débit, $a_1$	Effet du broyage, $a_2$	Effet conjugué, $a_{12}$
0	0	0	0
5	0.0015	-0.0021	0.0210
10	0.0188	0.0712	0.0793
15	0.0207	0.0920	0.1011
20	0.0270	0.1279	0.1166
25	0.0453	0.1217	0.0989
30	0.0368	0.1380	0.0914
45	0.0154	0.1580	0.069
60	-0.0101	0.1944	0.0573
90	-0.0372	0.1928	0.0634
120	-0.0876	0.1786	0.0298
180	-0.1064	0.1654	0.0373



**Figure 8: Variation des effets individuels et de l'effet conjugué sur le rendement en huile essentielle en fonction du temps**

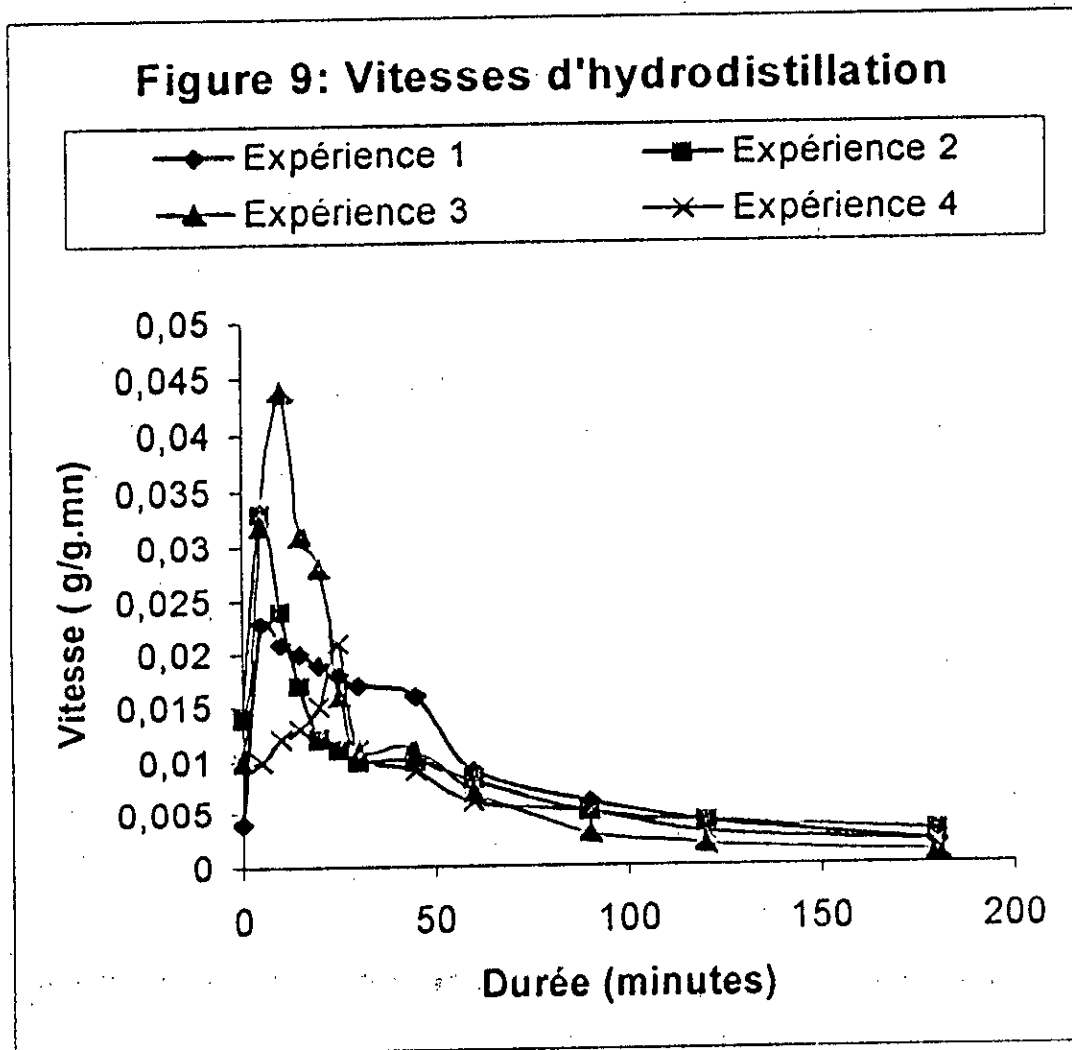
Par ailleurs si nous comparons les expériences 1 et 3 d'une part et d'autre part les expériences 2 et 4, nous remarquons que dans chacun des deux cas le fait d'augmenter le débit de vapeur affecte négativement le rendement en huile essentielle. Pour mieux interpréter ces influences nous avons calculer les effets individuels de chacun des deux paramètres et leur effet conjugué pour différentes durée d'hydrodistillation, ce qui nous a permis de tracer l'évolution de ces effets lors de l'hydrodistillation.

Ces résultats montrent que le broyage de la matière végétale a un effet, sur le rendement en huile essentielle, positif et globalement croissant durant les trois heures d'hydrodistillation ; alors que le débit de vapeur d'eau présente un effet positif durant la première heure de traitement et négatif par la suite. Cet effet négatif du débit de vapeur d'eau pourrait être causé par le fait que le système de condensation des vapeurs produites est le même pour le faible et le fort débit de vapeur et de plus nous avons utilisé le même débit d'eau de réfrigération et à la même température, alors il se peut que la condensation est moins bonne dans le cas des forts débits que dans le cas des faibles débits de vapeurs d'eau. Quant à l'effet conjugué des deux paramètres, il présente des valeurs positives pendant toute la durée d'hydrodistillation mais son importance est moindre, comparée aux deux effets individuels.

A partir des résultats obtenus, nous avons déterminé les vitesses instantanées d'hydrodistillation par le calcul des pentes des tangentes aux courbes donnant le rendement en fonction de la durée de traitement. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau 9 : Evolution des vitesses en fonction du temps du plan factoriel 2<sup>2</sup>**

Temps (mn)	Vitesse $V_E$ (g/g .mn )			
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
0	0.004	0.014	0.010	0.010
5	0.023	0.033	0.032	0.010
10	0.021	0.024	0.044	0.012
15	0.020	0.017	0.031	0.013
20	0.019	0.012	0.028	0.015
25	0.018	0.011	0.016	0.021
30	0.017	0.010	0.011	0.011
45	0.016	0.010	0.011	0.009
60	0.009	0.008	0.007	0.006
90	0.006	0.005	0.003	0.005
120	0.004	0.004	0.002	0.003
180	0.002	0.003	0.001	0.002

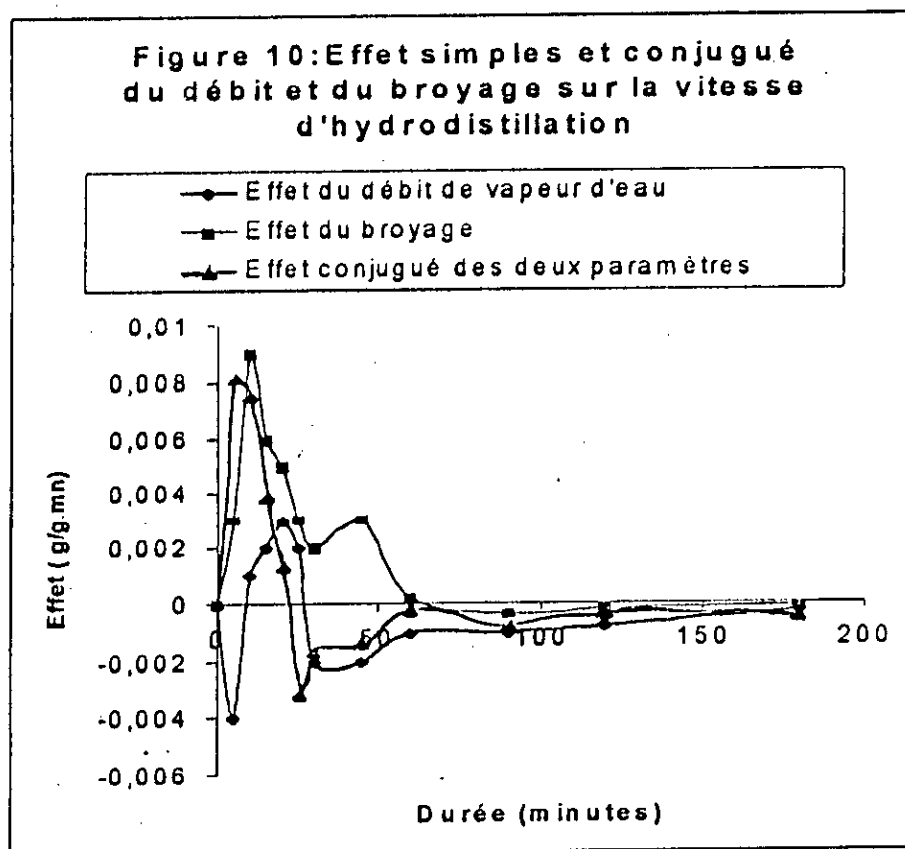


Nous constatons que toutes les vitesses présentent des allures généralement décroissantes, la vitesse la plus élevée en début de processus est donnée par la courbe relative à l'expérience 3, ensuite vient l'expérience 2, les expériences 1 et 4 donnent des vitesses plus faibles. Notons que les courbes vitesses ont tendance à se confondre au delà de la première heure de traitement.

De la même manière que précédemment nous avons calculé et tracé l'évolution des effets individuels du broyage et du débit de vapeur d'eau et de leur effet conjugué sur la vitesse d'hydrodistillation.

Tableau 10 : variation des effets individuels et conjugué sur la vitesse

Temps (mn)	Effet du débit, $b_1$	Effet du broyage, $b_2$	Effet conjugué, $b_{12}$
0	0	0	0
5	-0.004	0.003	0.0082
10	0.001	0.009	0.0075
15	0.002	0.006	0.0039
20	0.003	0.005	0.0013
25	-0.002	0.003	-0.0032
30	-0.002	0.002	-0.0016
45	-0.002	0.003	-0.0014
60	-0.001	0.0002	-0.0002
90	-0.001	-0.0004	-0.0008
120	-0.0008	-0.0002	-0.0004
180	-0.0003	-0.0001	-0.0005



Ces courbes montrent que l'effet du broyage sur la vitesse est positif et le plus important, l'effet du débit de vapeur d'eau est négatif. Notons que les deux paramètres étudiés n'ont pratiquement pas d'effets sur la vitesse d'hydrodistillation après une heure de traitement.

# Chapitre II

De composition très complexe, les huiles essentielles contiennent un nombre très important de constituants appartenant en majeure partie à la classe des terpènes.

La complexité de ces mélanges naturels volatils a nécessité d'avoir des techniques de séparation et d'analyse très performantes. En effet, depuis quelques années, la chromatographie en phase gazeuse (C.G.) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.G./S.M.) ont donné une efficacité nouvelle à l'analyse des substances volatiles.

En vue d'apprécier la qualité de huiles produites, il est impératif de mener une étude analytique aussi bien par chromatographie en phase gazeuse que par couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Mais lors de ce travail nous pu passer que quelques échantillons en chromatographie en phase gazeuse, ce qui nous permettra de tracer la cinétique  $\Delta w$  des constituants majoritaires.

Les huiles essentielles récupérées ont été soumises, en premier lieu, à des analyses par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est de marque CHROMPACK, série CP 9001, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La séparation a été effectuée sur une colonne capillaire en silice fondue, greffée d'une couche de polydiméthylsiloxane (DBP1).

Les conditions opératoires d'analyse par C.G. sont les suivantes :

**Colonne:**

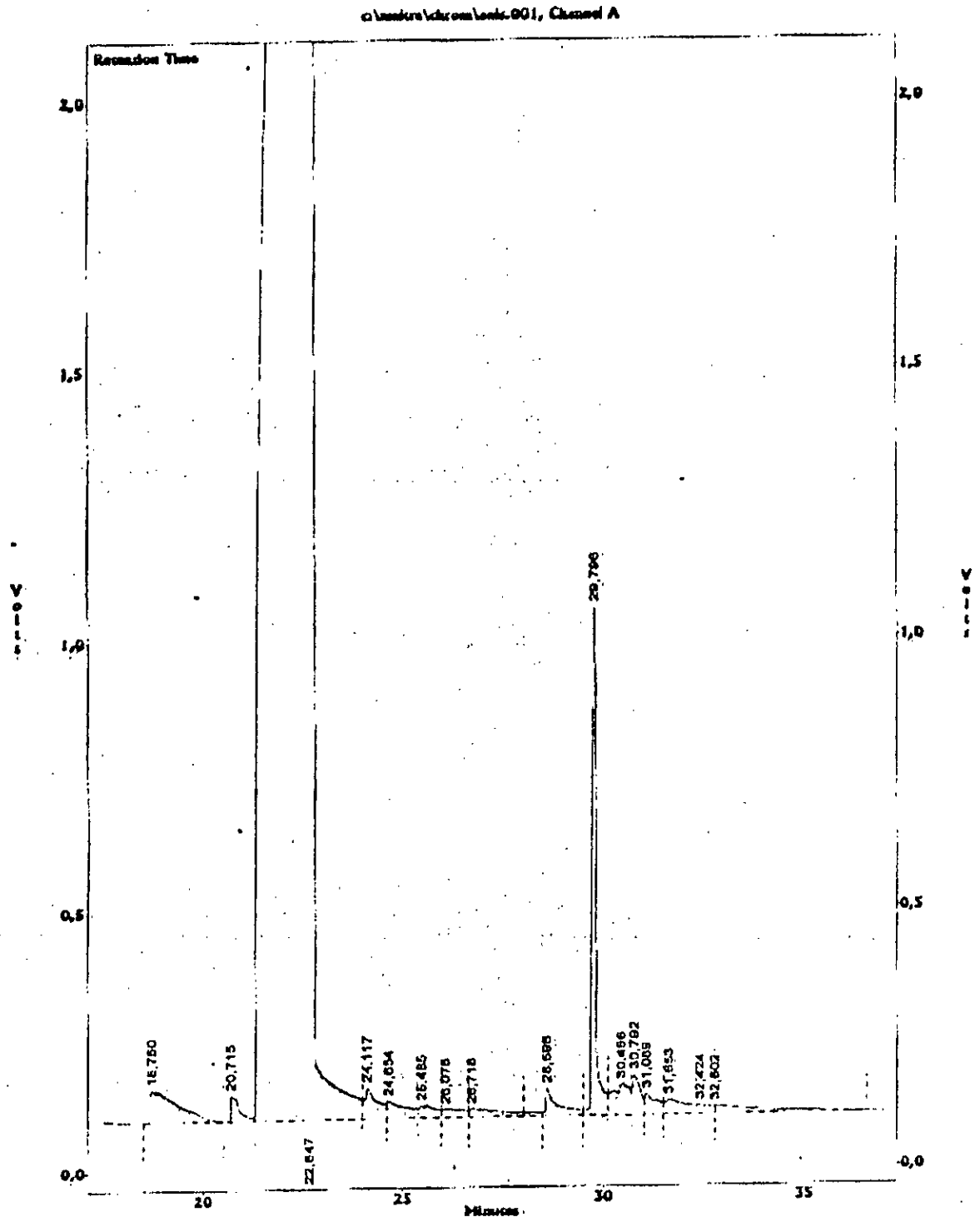
Phase stationnaire	: DBP1.
Nature	: Silice fondue.
Longueur	: 50 mètres.
Diamètre intérieur	: 0,32 millimètre.
Épaisseur du film	: 0,4 $\mu$ m

**Températures:**

Injecteur	: 250°C.
Détecteur	: 300°C.
Colonne	: 50 à 220°C à raison de 3°C / minute.

**Gaz vecteurs:**

C.G.	: Helium, Débit = 1 millilitre / minute.
Volume injecté	: 0,5 microlitre.



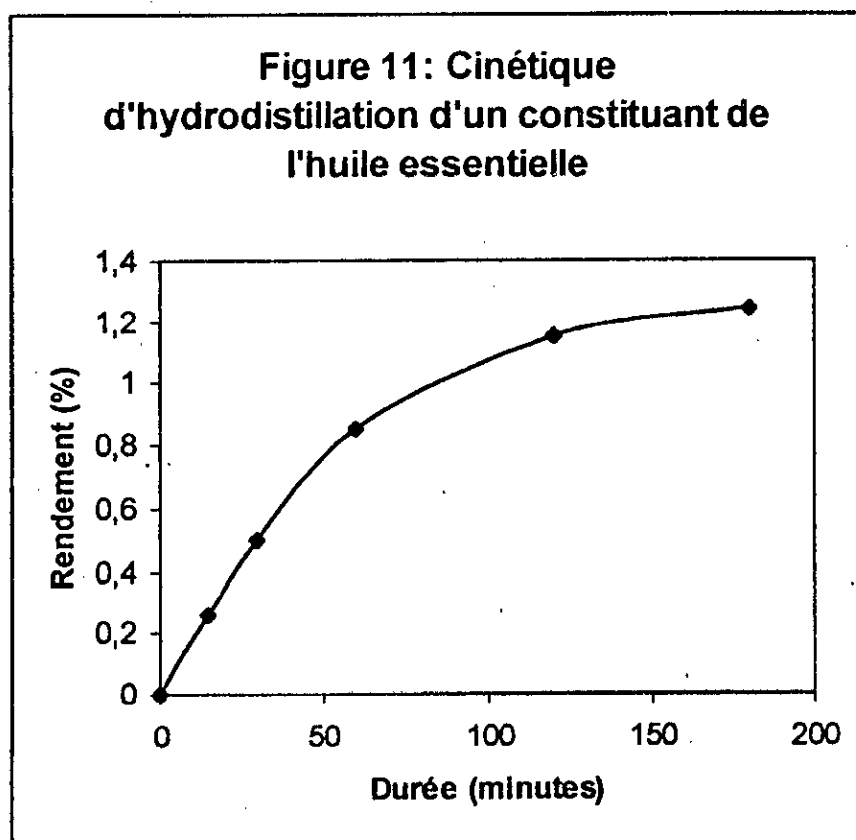


Les profils chromatographiques obtenus montre une huile très pauvres en constituants, ce peut être dû au fait que les conditions d'analyses ne sont pas au point et pour plus de précision il est nécessaire d'effectuer d'autres analyse ; cependant nous supposons que le grand pic correspond au constituant majoritaire qui peut être l'anéthole.

Par le biais de cette expérimentation nous avons pu tracer la cinétique de l'hydrodistillation du constituant relatif à ce pic.

Tableau 11: Evolution des rendements en fonction du temps du plan d'expérience 2<sup>2</sup>

Temps (mn)	Rendements R <sub>HE</sub> (%)	
	Huile essentielle	Constituant
0	0	0,000
15	0.3344	0,263
30	0.6467	0,502
60	1.1240	0,851
120	1.5326	1,153
180	1.7211	1,245



Ces résultats montrent que ce constituant a une cinétique comparable à celle de l'huile globale, mais nous remarquons une tendance vers un palier ce qui laisse supposer qu'il distille avant les autres composés et qu'au delà de trois heures il y a d'autres constituants qui distillent.

# Conclusion

Afin de contribuer à une éventuelle valorisation de nos espèces végétales, nous avons mené l'étude de l'extraction des graines d'anis vert.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont montré que:

Le rendement en extrait varie entre 21% pour l'hexane et 25.1% pour le méthanol. Ce dernier présente une grande affinité pour les produits lourds contenus dans la matière végétale (cires et résines).

Ainsi, la comparaison de ces rendements est peu significative à cause de la sélectivité des différents solvants. Cependant, il reste que le choix de celui-ci repose, en premier lieu, sur l'usage auquel est destiné l'extrait.

D'après les résultats obtenus, il est recommandé d'exercer un broyage fin de la matière végétale, préalablement à son hydrodistillation. Ce prétraitement permet de réduire la durée d'extraction et de minimiser ainsi le coût de l'opération.

Les résultats montrent que le broyage de la matière végétale a un effet, sur le rendement en huile essentielle, positif et globalement croissant durant les trois heures d'hydrodistillation ; alors que le débit de vapeur d'eau présente un effet positif durant la première heure de traitement et négatif par la suite. Cet effet négatif du débit de vapeur d'eau pourrait être causé par le fait que le système de condensation des vapeurs produites est le même pour le faible et le fort débit de vapeur et de plus nous avons utilisé le même débit d'eau de réfrigération et à la même température, alors il se peut que la condensation est moins bonne dans le cas des forts débits que dans le cas des faibles débits de vapeurs d'eau.

L'analyse montre une huile très pauvre en constituants, ce peut être dû au fait que les conditions d'analyses ne sont pas au point et pour plus de précision il est nécessaire d'effectuer d'autres analyses ; cependant nous supposons que le grand pic correspond au constituant majoritaire qui peut être l'anéthole.

Ce travail mérite d'être poursuivi et complété par une étude analytique fine, car ce que nous présentons comme analyse n'est qu'une première ébauche.

# Annexes

# Annexe 1

## Détermination du taux d'humidité

Pour ce faire , il faut se munir de l'appareil de DEAN & STARK, le réactif utilisé est le xylène ou le toluène . nous procédons alors de la manière suivante :

Dans un ballon de 500ml , nous introduisons 20 à 30 grammes (+0.001g) de matière végétale. Nous versons ensuite, 100 ml de xylène dans le ballon que nous surmontons d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué. Ensuite nous portons le mélange à reflux (2 à 4 gouttes par seconde) jusqu'au moment où le niveau d'eau se stabilise et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide. Vers la fin du dosage nous élevons le chauffage afin de récupérer toutes les gouttes déposées sur les parois du réfrigérant . enfin, nous laissons le tout se refroidir et nous notons le volume d'eau dans le récipient.

La teneur en eau dans la matière végétale est calculée par la formule suivante :

$$H = ( V \cdot 0,998 ) \times 100 / m_{MG}$$

Avec

H : la teneur en eau (%)

V : le volume d'eau ( ml )

$m_{MG}$  : la masse de la matière végétale ( g)

1- Ballon de distillation  
2-Réfrigérant  
3-Sortie d'eau

4-Chauffe ballon  
5- Tube de recette  
6-Entrée d'eau

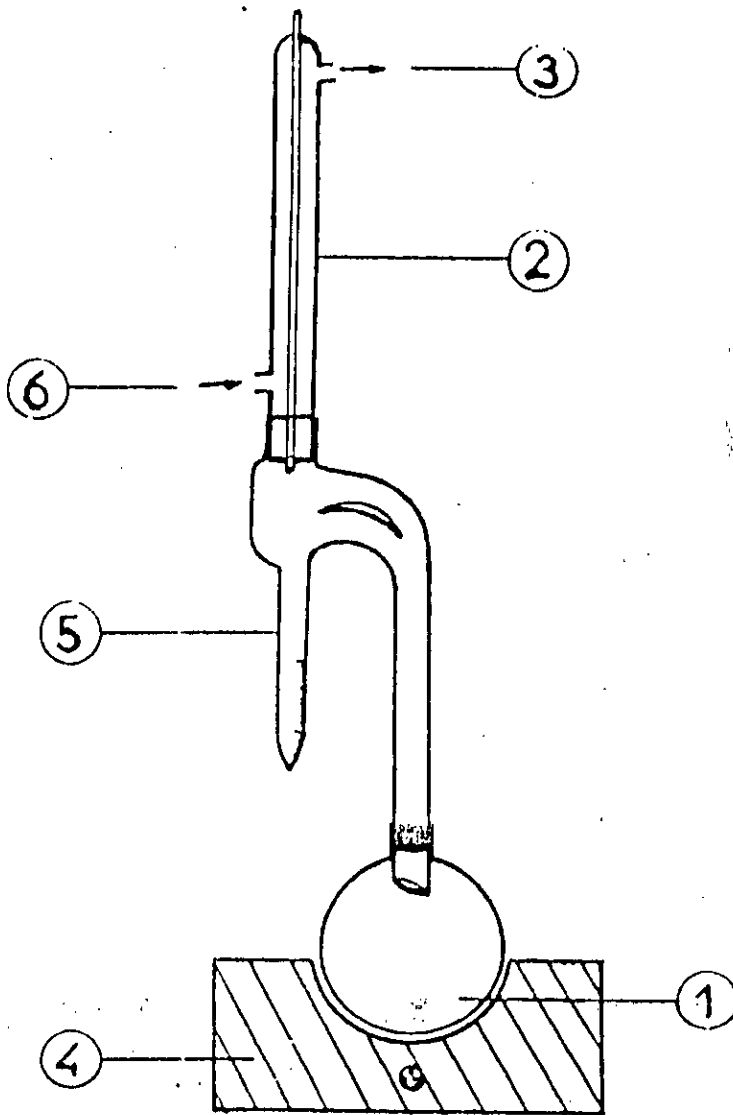
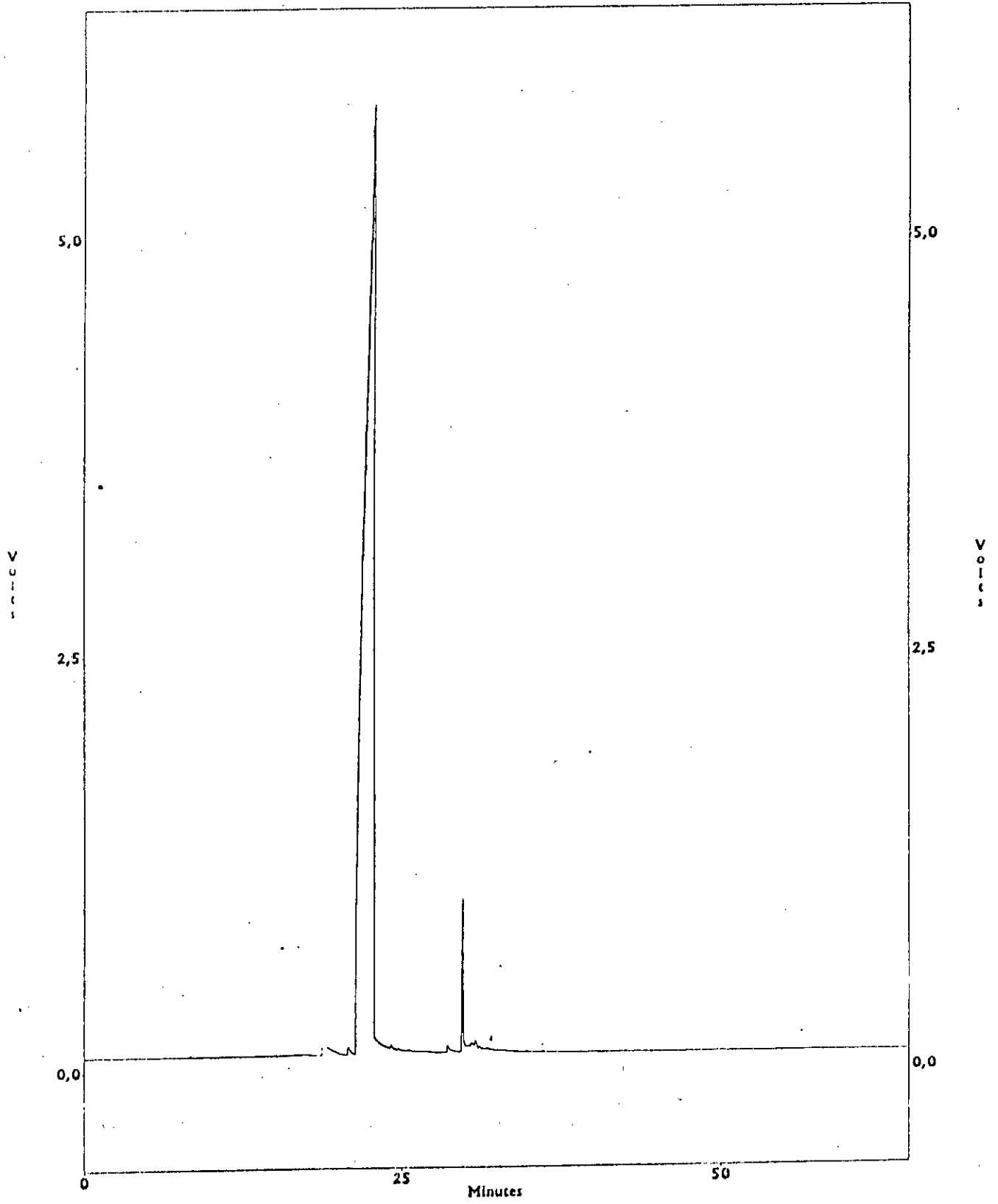


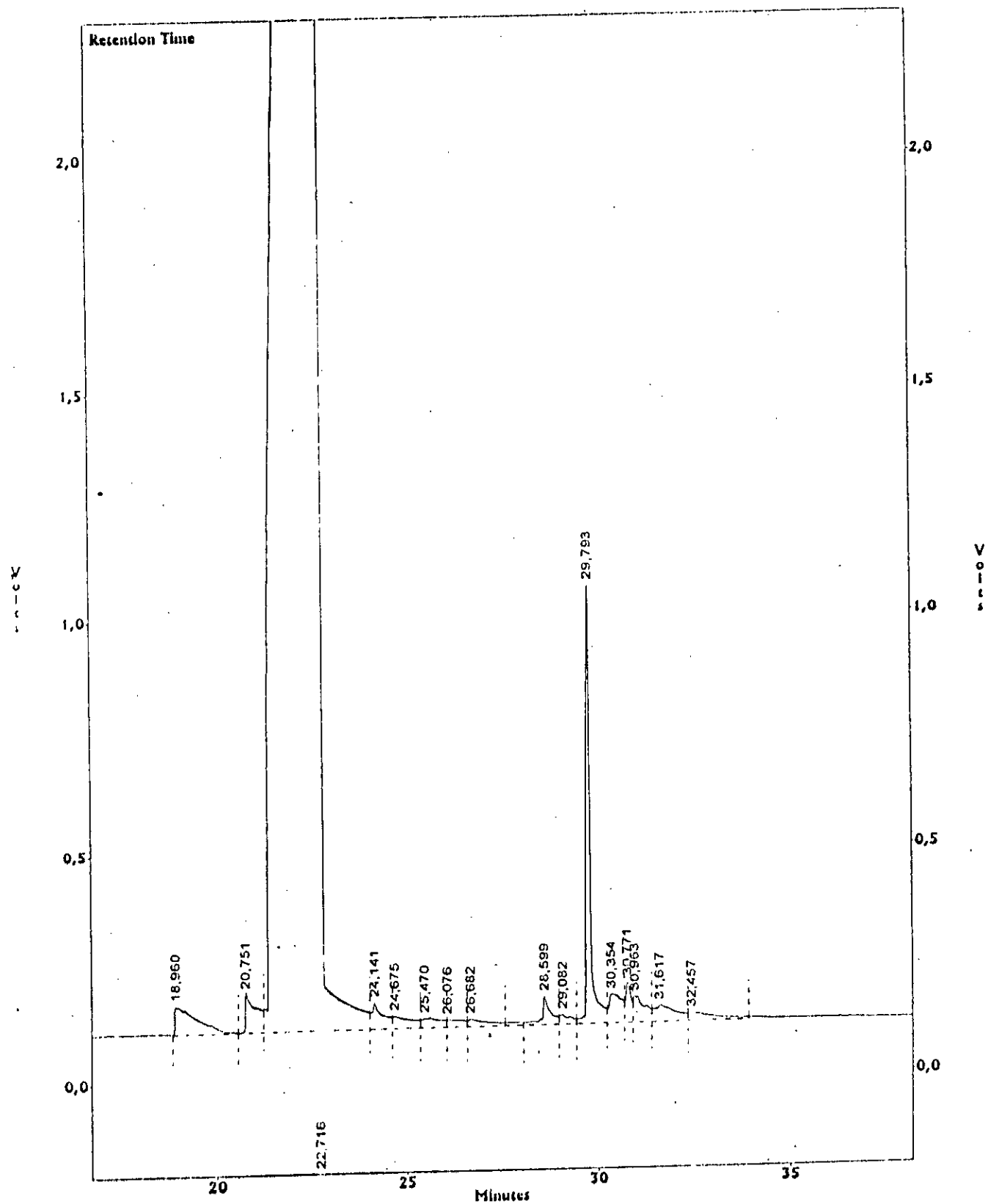
Figure 12 : Appareil de Dean & Stark

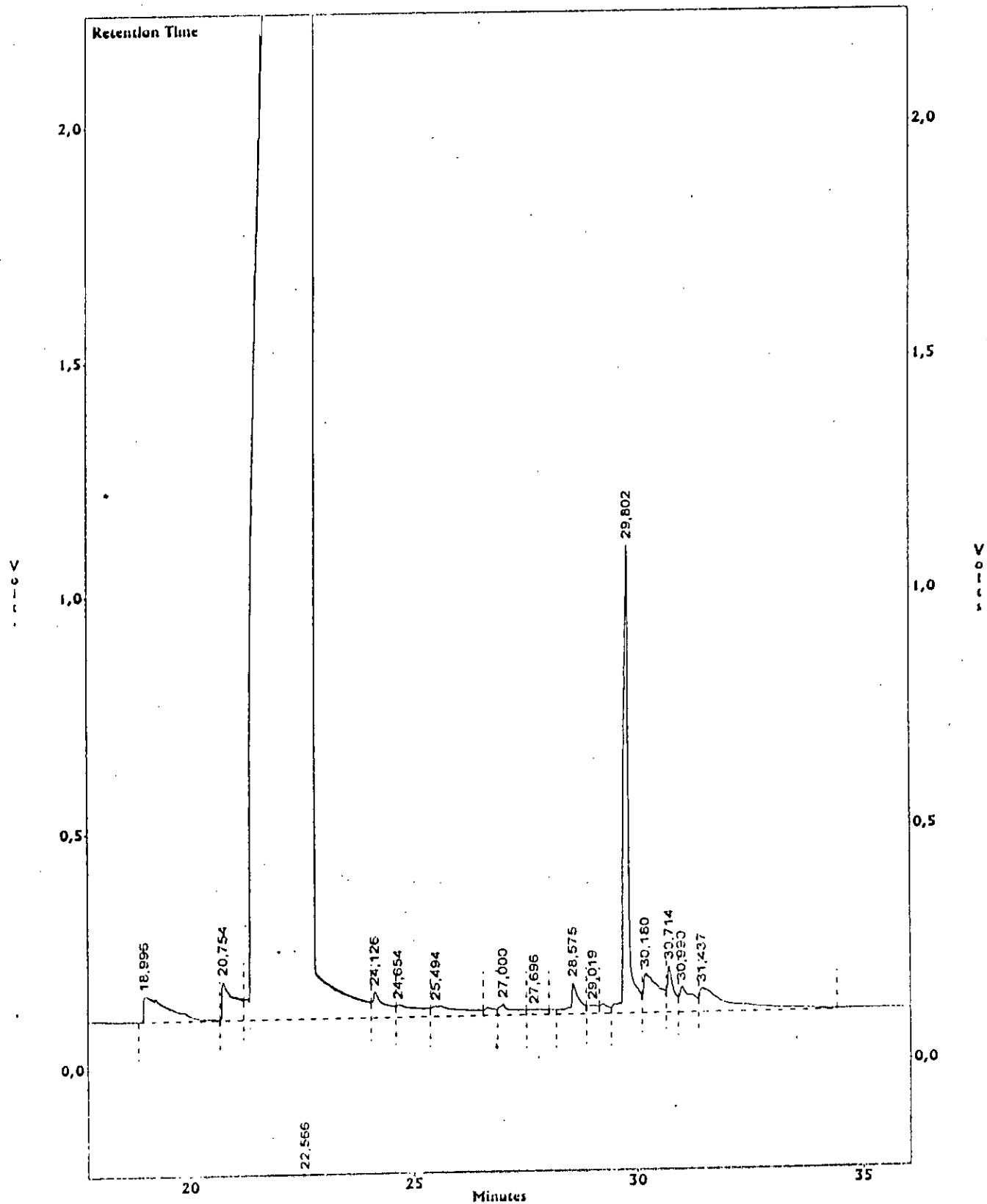


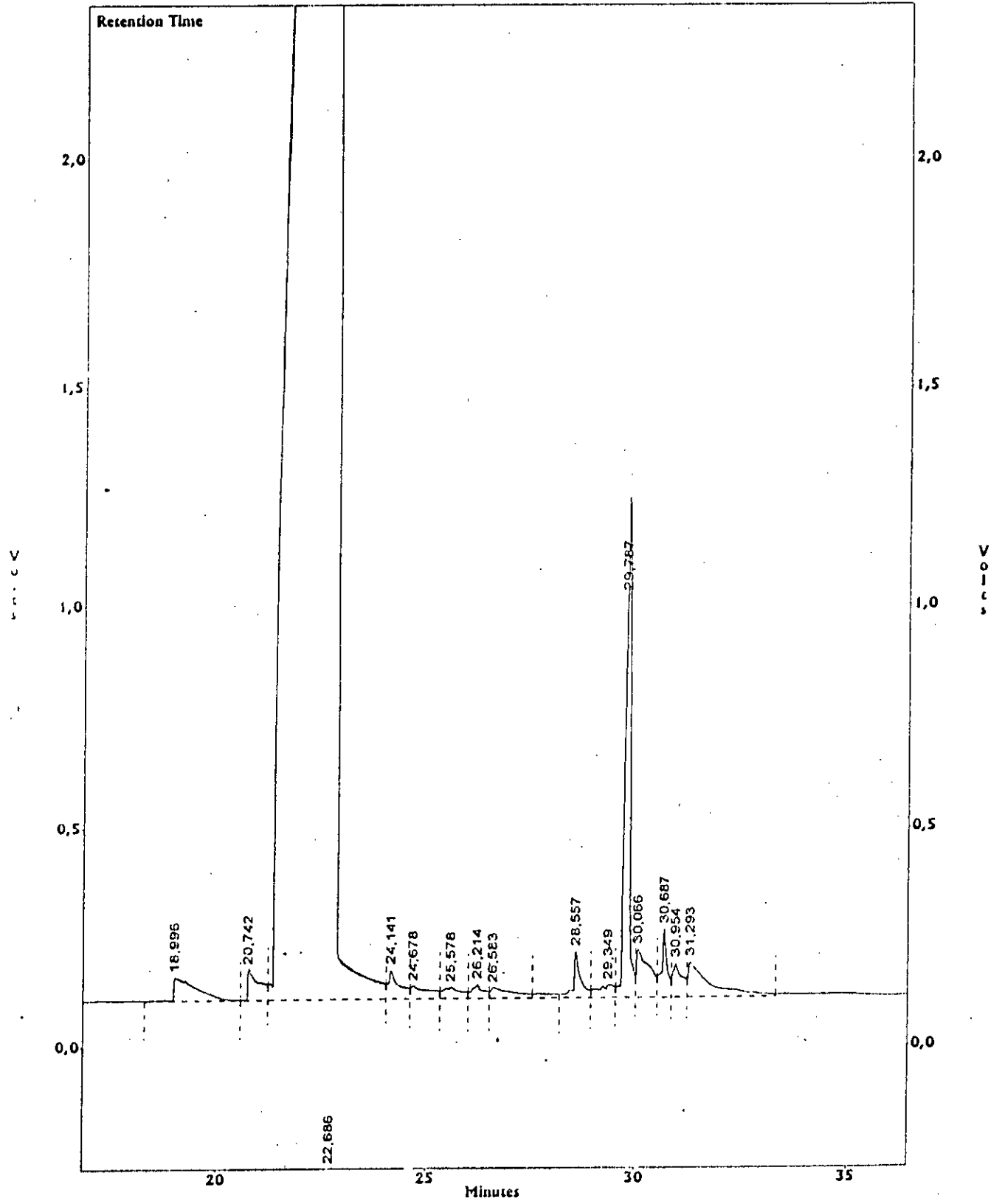
# Annexe 2

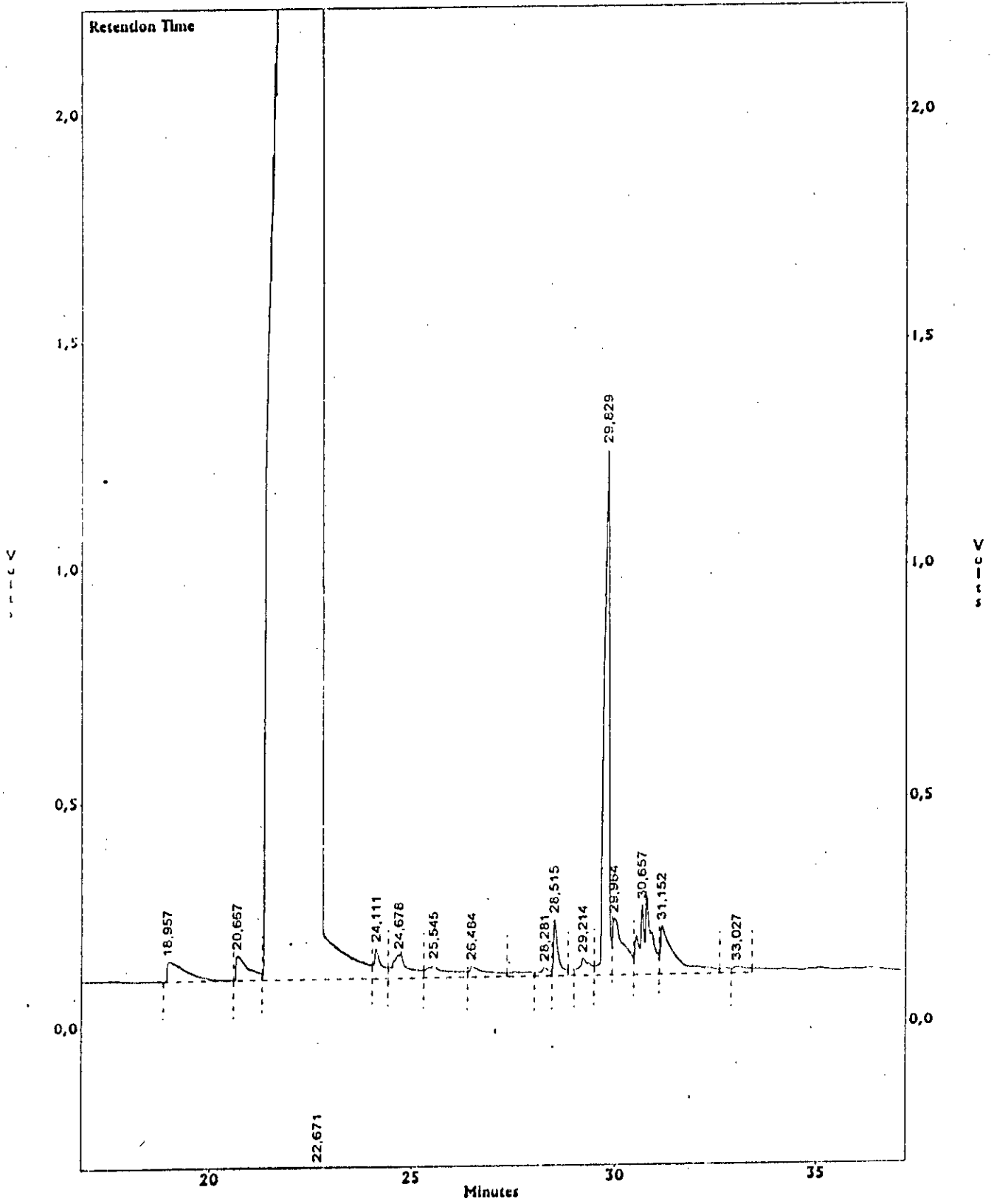
c:\maltr\chrom\anis.001, Channel A











# Bibliographie

- 1- E.Gildemeister  
Les huiles essentielles ( t1 )  
Ed : maison Schiminel et Cie, Millitz, près Leipzig. ( 1912 ) ; P. 170-172
- 2- R.R.Paris & H.Moyse  
Matière médicale ( t2 )  
Ed : Masson et cie , 1967 Paris; P.471 et 472
- 3- M.Torck & F. Trotin  
Plantes médicinales des régions tempérées  
Ed : Maloine S.A.Editeur année : 1980, Paris.
- 4- E.Grund  
Atlas des plantes médicinales  
Ed : Corbetta ( Francesse),1983(paris) ; P. 223
- 5- H. Chaumeton  
Les plantes aromatiques  
Ed : Solar ( Paris ) , 1981.
- 6- G. Wenny  
les plantes à parfum et les plantes aromatiques  
Ed : gaston dain, 1908; P.362-365
- 7- Petite encyclopédie chimique, tome I,  
Ed : technika,sofia, 1981 ; P. 65
- 8- J.Bruneton  
Pharmacognosie : Phytochimie, Plantes Médicinale  
Ed : tec et doc, mai 1999,Paris ; P. 515-517
- 9- La parfumerie moderne  
Revue scientifique et de défense professionnelle mensuelle illustrée , 1922
- 10- R. Chiej  
Les plantes médicinales .  
Ed : Solar ( guide vert ) , 1982
- 11- T. Cecchini  
Encyclopédie des plantes médicinales.  
Ed :De vecchi ,1976(paris)
- 12- L. Cretti :  
Les plantes aromatiques et médicinales. Comment les reconnaître et les utiliser  
Ed : Atlas ( Paris ) , 1981.



- 13- C. Boutekedjiret  
Etude Des Procédés d'extraction Appliqué A La Récupération Des Essences De Romarin.  
Transfert de matière et modélisation  
Thèse de doctorat , Dpt : Génie chimique, E.N.P, Alger , 1999.
  
- 14- S. Boustila  
Etude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation des huiles essentielles du bois du cèdre de l'atlas  
Projet de fin d'étude , ppt : Génie chimique, E.N.P Alger , 1992.
  
- 15- M.Bendekken  
Extraction de l'essence de nigelle par solvants volatils et par hydrodistillation  
Projet de fin d'étude, Dpt : Génie chimique , E.N.P Alger , 1994.
  
- 16- H. Mamouni  
Application des différents procédés d'extraction aux graines de coriandre  
Projet de fin d'étude, Dpt : Génie chimique , E.N.P Alger 1994
  
- 17- Que Ce Que L'aromatherapie ?  
[http :// w w w. Scedu. Montreal. Ca / profs / laroser / CRDS / aromathe. Htm](http://www.Scedu.Montreal.Ca/profs/laroser/CRDS/aromathe.Htm)
  
- 18- R. Boyle  
Historia Fluiditatis, Londres 1661 ; P. 15
  
- 19- E.Charbot  
Industrie des parfums naturels. Les principaux odorants des végétaux  
Ed : Octave Doin et fils , éditeurs 1912
  
- 20- E. Guenther  
The Essential Oils ( vol I ) , ( concentrated, terpeneless and sesquiterpenelless essential oils )  
Ed : Robert E. Krieger Rublishing co, INC 1972 ; P. 218-226
  
- 21- P.Vanier  
Les huiles essentielles , c'est pas des bonbons...  
[http:// w w w reseau proteus.net / therapies/ aromath/ huile.htm](http://www.reseau.proteus.net/therapies/aromath/huile.htm)
  
- 22- E. Gil Demeister  
Les huiles essentielles ( 13)  
Ed. maison seimmel et cie, Millitz, prés leipzig 1919 ; P 365-371
  
- 23- E.Gunther  
The essential oils ( volume IV )  
Ed. Robert E. Krieger Publishing co.Inc 1975 ; P. 566 et 567

- 24- Pharmacopée européenne, 1997, 0262 ; P. 61
- 25- Codex, 1965 ; P. 620
- 26- H. Richard  
Quelques épices et arômes et leurs huiles essentielles.  
APRIA, Ed : Ph.D. Davis, California. 1974 ; P.7-9
- 27- J.P Durvelle  
Fabrication des essences et des parfums . Chimie des parfums (13).  
Ed : Librairie centrale des sciences des forges, girardot – et cie paris 1930 ; P. 301
- 28- AFNOR  
Les huiles essentielles, huiles essentielle d'anis vert. NFT75-222.  
Avril 1976 ; P. 192
- 29- H.Tatu.  
L'industrie moderne des parfums, Paris, Baillière 1932.
- 30- P.Carree  
Précis de technologie et de chimie industrielle III.  
Ed : J.Baillere et Fils 1953.
- 31- O.Yahiaoui  
Extraction de l'essence du bois du cèdre par entraînement a la vapeur de solvant  
P.F.E, Dpt : Génie chimique, E.N.P , 1992.
- 32- P.Souchay,  
Chimie physique, thermodynamique chimique.  
Ed : Masson et Cie Paris 1968.
- 33- EH.Benyoussef  
Etude du procédé d'extraction du bois de cèdre de l'Atlas Algérien par :  
contribution à l'étude analytique des extraits obtenus  
Thèse de Magister, E.N.P, 1990.
- 34- M.Y Boumghar  
Techniques d'extraction aux espèces forestières; le cèdre du Djurdjura:  
contribution à l'étude analytique de l'huile essentielle  
Thèse de Magister E.N.P Alger, 1989.
- 35- EH. Benyoussef.  
Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et  
de nigelle. Etude de leurs processus et applications.  
Thèse de Doctorat, P.F.E, 1999.

- 36- B.Rouissi  
Extraction des huiles essentielles de coriandrum sativum.L à l'échelle semi-pilote  
P.F.E, E.N.P,1994
- 37- Pharmacopée Française, ( 11), vol 4, 5, 8  
Ed : maison neuve , Paris 1985.
- 38- S.Bouchtaoui  
L'essence d'eucalyptus globulus d'algerie, étude analytique et essais d'extraction ,  
Thèse de Magister, E.N.P , 1992.
- 39- E.Bocchio  
Hydrodistillation des huiles essentielles : théorie et applications.  
In : parfums cosmétiques, arômes n°63 1985 ; P. 61 et 62
- 40- R.Gelu,  
Industrie alimentaire et agricole  
Ed : Solar, 1989
- 41- J.Leybros et P.Freunaux,  
Extraction solide – liquide ( II – technique et appareillage )  
Ed : technique de l'ingénieur. 1990.
- 42- T.Bernard et coll.  
Extraction des huiles essentielles : chimie et technologie.  
In : Information chimie n°298 , 1988 ; P.180
- 43- J.P.Durvelle  
Fabrication des essences et des parfums  
Ed : des forges ,Paris
- 44- P.Pellerin  
Méthodes d'extraction par le dioxyde de carbone  
In : Arômes alimentaires, 1992 ; P.242-255
- 45- J.Coupy,  
Plans d'expériences,  
Ed : Technique de l'Ingénieur, 1992, P 2-10
- 46- P.Dugea et M.Girault,  
Analyse de la variance et plan d'expérience,  
Ed : Willy interscience, 1972.
- 47- P.Trambouze et J.P.Wanquier,  
Le développement des procédés de raffinage et pétrochimie,  
Ed : techip Paris, 1975.

-48- Murray R. Spiegel

théorie et application de la statistique ( série schaum)  
Ed (française ) par Alain ergas et Jean François, 1982

-49- P. Dagnelle

Principes d'expérimentation  
Ed : Les presses organiques de gembloux, A.S.B.L , 1981