

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

13/95

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Hydrosolubilité et volatilité des huiles essentielles de
Rosmarinus officinalis L., d'Eucalyptus globulus L. et
d'Artemisia herba-alba Asso., et leur incidence
sur le rendement en huile obtenue par entraînement
à la vapeur d'eau.

Proposé par:

Mme S. CHARCHARI

Etudié par:

Mr S. FEKHAR

Dirigé par:

Mme S. CHARCHARI

PROMOTION : Juillet 1995

E.N.P. 10, Avenue Hacén BADI - EL-HARRACH - ALGER

DEDICACES

A mes chers parents pour tout leurs sacrifices à mon égard;

A mes soeurs et à mon frère pour leurs encouragements et leurs soutien moral;

A tous mes amis;

Je dédie ce modeste travail

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Madame S. CHARCHARI pour son aide, ses précieux conseils et ses encouragements tout au long de mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur Y. BADJAH, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène d'Alger, pour son aide et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Mes remerciements à tous les membres du jury.

Mr	: E.H.BENYOUSSEF	Maître assistant à l'ENP	Président
M ^{elle} :	C.BOUTEKEDJIRET	Maître assistante à l'ENP	Examineur
M ^{elle} :	A.DAHOUN	Maître assistante à l'ENP	Examineur
Mme:	S.CHARCHARI	Maître assistante à l'ENP	Rapporteur

- Pour avoir bien voulu juger et critiquer ce travail.

Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

قصد معرفة تأثير حرارة القطارة على مردود،
وتركيبة زيوت الإكليل العادي، الأوكالبتوس،
الكروي، والشيح الجزائري، قمنا باستخلاص هذه
الزيوت بواسطة الجربخار الماء في جهاز شبه
صناعي. التغييرات الملحوظة على ذوبانية هذه
الزيوت في الماء وتبخرها في المجال الحراري
10 إلى 50°م أُستنتجة تطبيقيا، ومثلثة
بواسطة عبارات رياضية.

RESUME

L'influence de la température du distillat sur le rendement et la composition des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L., d'*Eucalyptus globulus* L., et d'*Artemisia herba-alba* Asso., lors de leur extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote, a été étudiée. Les variations observées ont été attribuées à l'hydrosolubilité et à la volatilité de ces huiles, dont l'évolution dans l'intervalle de température de 10°C à 50°C, a été déterminée expérimentalement et représentée par des expressions mathématiques.

ABSTRACT

The distillate temperature influency towards the yield and the essential oil composition of a *Rosmarinus officinalis* L., d'*Eucalyptus globulus* L., and a *Artemisia herba-alba* Asso., were studied during of their extraction by the steam distillation in a pilot plant. The variations wich noticed were attributed to a water solubility and a volatility of these oils, wich the evolution between 10°C and 50°C, was determined by experience and represented by the mathematics expressions.

Liste des symboles et des abréviations.

A.herba-alba Asso.	: Artemisia herba-alba Asso
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse.
E.globulus.L	: Eucalyptus globulus Labillardière.
E_R	: Ecart relatif, en %.
FFAP	: La phase stationnaire de CPG.
FID	: Détecteur à ionisation de flamme
HE	: Huile essentielle.
M	: Masse de la matière végétale séchée, en g
R_{HE}	: Rendement de huile essentielle en %.
$R_{HE'}$: Rendement de huile primaire, en %.
$R_{HE''}$: Rendement de huile secondaire, en %.
R_{inf}	: Valeurs inférieures des rendements, en %
R_{sup}	: Valeurs supérieures des rendements, en %.
R.officinalis.L	: Rosmarinus officinalis LINNE.
S	: Hydrosolubilité de l'huile essentielle, en mg/100ml ⁻¹
\bar{S}	: Moyenne des hydrosolubilités en mg/100 ml.
S_c	: Hydrosolubilité calculé par des expressions mathématiques, en mg/100ml.
S_d	: Déviation standard.
S_R	: Déviation standard relative, en %.
V	: Volatilité en g/hm ² .
\bar{V}	: Valeur moyenne de la volatilité, en g/hm ² .
V_c	: Volatilité calculée par des expressions mathématiques, g/hm ² .
V_d	: Volume de distillat, en litres
W	: Volume de la curbite, en litres

d_{20}^{20}	: Densité.
n	: Nombre d'essais.
$m_{HE'}$: Masse d'huile primaire en g.
$m_{HE''}$: Masse d'huile secondaire, en g.
t	: Temps d'extraction, en min.
tr	: Traces, en %.
v	: Vitesse de distillation, en %.
Δ	: Intervalle de variation du rendement autour de valeur moyenne, en %.
η_D^{20}	: Indice de réfraction.

SOMMAIRE

Introduction

I- La matière végétale

I.1- Rappels botaniques

I.2- Lieux de végétation

I.3- Utilisation traditionnelle

I.4- Matière végétale utilisée

II- Les huiles essentielles de *R.officinalis* L., d'*Eucalyptus globulus* L.,
et d'*Artemisia herba-alba* Asso.

III- Hydrosolubilité et volatilité des huiles essentielles

III.1- Evolution de l'hydrosolubilité des huiles essentielles en
fonction de la température

III.1.1- Détermination expérimentale de la variation de
l'hydrosolubilité des huiles essentielles de *R.officinalis* L.,
d'*Eucalyptus globulus* L., et d'*Artemisia herba-alba* Asso.

III.1.2- Estimation de la reproductibilité des résultats

III.2- Evolution de la volatilité des huiles essentielles en fonction
de la température.

III.2.1- Détermination expérimentale de l'évolution de la volatilité
des huiles essentielles de *R.officinalis* L., d'*Eucalyptus globulus* L.,
et d'*Artemisia herba-alba* Asso.

IV- Entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de

R.officinalis L., d'*Eucalyptus globulus* L., et d'*Artemisia herba-alba*
Asso. à l'échelle semi-pilote.

IV.1- Le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau

IV.2- Description de l'installation semi-pilote d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

IV.2.1- La chaudière

IV.2.2- Le distillateur ou alambic

IV.2.3- Le condenseur

IV.2.4- Receveur de condensat

IV.3- Protocole expérimental

IV.4- Incidence de la température du distillat sur le rendement en huile obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

V- Etude analytique des huiles essentielles de *R.officinalis*, d'*Eucalyptus globulus* L., et d'*Artemisia herba-alba* Asso.

V.1- Détermination des propriétés physico-chimiques

V.2- Analyse par chromatographie en phase gazeuse des huiles essentielles

V.2.1- Conditions opératoires

V.2.2- Identification des principaux constituants

V.2.3- Incidence de la température du distillat sur la composition des huiles essentielles de *R.officinalis* d'*Eucalyptus globulus* L..

Conclusion

Bibliographie

INTRODUCTION

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

Ce procédé n'a pratiquement pas évolué du point de vue technologique, mais la recherche de l'optimisation et de la maîtrise de ses paramètres est toujours d'actualité.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de l'un de ces paramètres, en l'occurrence, la température du distillat, lors de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L, *Eucalyptus globulus* L. et *Artemisia herba-alba* Asso.

Notre choix s'est porté sur ces trois espèces, car elles sont très répandues en Algérie et à notre connaissance des études, dans ce sens, les concernant n'ont pas été effectuées jusqu'à présent.

Aussi, nous avons, tout d'abord, étudié l'évolution de l'hydrosolubilité et de la volatilité de ces trois huiles, en fonction de la température, dans l'intervalle 10 à 50°C. L'allure des courbes établies a permis de prévoir les valeurs optimales de la température du distillat dans chacun des cas.

Les résultats des essais d'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de ces trois espèces, effectués à l'échelle semi-pilote ont confirmé le choix judicieux de ce paramètre du procédé et ont permis, en outre, d'observer l'influence de la température du distillat sur le rendement et la composition des huiles essentielles étudiées.

CHAPITRE I

LA MATIERE VEGETALE

Rosmarinus officinalis L., *Eucalyptus globulus* L. et *Artemisia herba-alba* Asso. sont trois espèces caractéristiques de la flore algérienne. D'aspect très différent, spontanées ou cultivées (pour les deux premières), elles appartiennent aux différentes familles botaniques, mais toutes les trois sont largement utilisées en médecine traditionnelle, grâce aux huiles essentielles qu'elles renferment.

I-1 - Rappels botaniques:

**Rosmarinus officinalis* Linne appartient à la famille des Labiées de l'ordre Rosmarinétalia et au genre *rosmarinus* L. [1]

Il tient son nom de Ros Maris qui signifie écume de mer. Les noms Romarin, Common Rosmary, herbe aux couronnes, Oldman, Echter Rosmarin, Iklil, Encensier, Rosmarine, Rosmarin, Hassalban, Ayazir et Touzala lui sont aussi attribués. [1-3,6-9].

Cette plante, représentée à la figure 1a, est ligneuse, très ramifiée et peut atteindre deux mètres de hauteur. Ses feuilles sont nombreuses, dures, étroites, linéaires et mesurent jusqu'à trois centimètres de long. Ses fleurs, longues de un à trois centimètres, sont disposées en épis courts et séries partant de l'aisselle des feuilles. La morphologie des fleurs, illustrée à la figure 1-b, permet de distinguer *Rosmarinus officinalis* L. des deux autres espèces appartenant au même genre: *Rosmarinus eriocalyx* L. et *Rosmarinus tomentosus* L.

Les inflorescences de *Rosmarinus officinalis* L. ont un calice à pilosité pruineuse très courte. Leurs épis à bractées squamiformes, rapidement caduques, sont longs de 1 à 2 millimètres [1,3,4,5,7].

Comme tout les représentants de la famille des Labiées, *Rosmarinus officinalis* L. possède une structure sécrétrice d'huile essentielle à caractère exogène, très active. L'huile essentielle est produite par des glandes composites (figure 1c). Elles sont constituées d'un pied monocellulaire, surmonté de 8 à 16 cellules sécrétrices, longilignes et écartées l'une de l'autre dans leurs extrémités supérieures, formant ainsi une sorte de creuset. L'ensemble est recouvert d'une cuticule épaisse. L'huile essentielle, sécrétée par ces cellules, s'accumule dans le creuset et fait gonfler la cuticule. Les glandes composites sont situées à la surface des feuilles et des fleurs et peu sur les tiges [10].

* *Eucalyptus globulus* Labillardiere appartient à la famille Myrtacées et au genre *Eucalyptus* qui compte près de 200 espèces et plusieurs centaines de variétés. Cette espèce a été décrite pour la première fois par LABILLADIERE en 1799 [11].

Le nom *Eucalyptus* vient du grec, Eu: bien et Kalypto: couvrir, par référence à l'operculum qui recouvre les étamines jusqu'à qu'elles soient totalement développées [12].

Eucalyptus globulus L. est un grand arbre, originaire d'Australie. Son tronc est blanc-bleu et lisse. A l'âge de 4 ans, le tronc atteint une hauteur d'environ 8 mètres et un diamètre de 20 centimètre. A partir de 7 ans, l'arbre s'élève à une hauteur de 15 mètres et peut être considéré comme adulte.

La particularité d'*Eucalyptus globulus* L., qui le distingue des autres espèces de ce genre, réside dans ses feuilles en faucilles de longueur entre 23 et 46 centimètres et dans la forme particulière de son fruit, comme montré à la figure 2 a [11].

La structure sécrétrice de l'*Eucalyptus globulus* L. est endogène, située essentiellement à l'intérieur de la feuille. La cellule sécrétrice initiale subit des transformations donnant lieu à un cloisonnement, autour duquel se forme un massif de cellules. Celles-ci s'écartent, en laissant un méat ou poche sécrétrice où elles déversent l'huile essentielle. La coupe transversale de la feuille présentée à la figure 2 b, montre que ces poches sécrétrices sont insérées entre la parenchyme palissadique et le mésophylle de la feuille [15].

* *Artemisia herba-alba* Asso, appartient à la famille des Astéracées et au genre *Artemisia*, section *Serphidium* Bess [11, 13].

Elle est connue en Algérie sous les noms de Chih, Ipsi, Zezare ou Armoise blanche, [14]. C'est une plante très odorante, ligneuse, se présentant sous forme de buissons blancs laineux de 30 à 80 centimètres de hauteur. Les feuilles sont longues, étroites et alternées, très divisées et espacées. Les fleurs sont jaunes groupées en capitules, dont le réceptacle ne présente pas d'écailles. Le fruit est un akène comprimé sans aigrette, ni couronne au sommet [14].

Les organes sécréteurs d'*Artemisia herba-alba* Asso. sont exogènes. Les glandes composites, appelées poils sécréteurs sont constituées, comme le montrent les figures 3 et 4, d'un court pied et d'une tête à plusieurs étages superposés de cellules le tout enveloppé d'une membrane [15]. Elles produisent l'huile essentielle qui s'accumule sous la membrane ou cuticule.

I-2- Lieux de végétation:

* *Rosmarinus officinalis* L. est répandu sur tout le pourtour méditerranéen, dans les montagnes peu élevées du littoral et jusqu'au début du Sahara. Il affectionne les endroits secs et ensoleillés, où la pluviométrie est parfois faible et très aléatoire. On le trouve généralement sur les sols incultes, les talus pierreux où la nature des sols est calcaire, argileuse ou argileuse -limoneuse.

* Introduit en Algérie par Ramel en 1854 [16], *Eucalyptus globulus* L. occupait en 1954 près de 6000 hectares, dont plus de la moitié en Oranie. Aujourd'hui, on le retrouve sur le littoral à El-Kala et Azzefoun, ainsi que dans la plaine de Mitidja [17].

* *Artemisia herba-alba* Asso. est très répandue en Algérie. Elle affectionne les climats secs et chauds et forme des peuplements importants dans les zones arides [18]. Abondante sur les Hauts plateaux, plus rare au Sahara, elle couvre aujourd'hui près de 3 millions d'hectares [19].

I-3- Utilisation traditionnelle :

* *Rosmarinus officinalis* L. a été utilisé comme encens lors des cérémonies religieuses. Son huile essentielle rentre dans la composition de nombreux produits pharmaceutiques et cosmétiques. Il a été montré qu'elle a un effet tonifiant sur le coeur et provoque la transpiration. En usage externe, elle peut limiter des gangrènes [4,8,9,20-22].

* *Eucalyptus globulus* L. a été introduit dans des terrains marécageux pour les sécher, en raison de sa croissance extrêmement rapide. Il est largement utilisé en médecine traditionnelle comme désinfectant des voies respiratoires et comme vermifuge. Son huile

essentielle fait partie de près de 200 préparations pharmaceutiques et de parfumerie [23].

* *Artemisia herba-alba* Asso .jouit d'une très large utilisation notamment en infusion, en décoction ou pour parfumer le thé et le café. Elle est utilisée en médecine traditionnelle contre les refroidissements, les perturbations digestives, la faiblesse musculaire et contre le diabète sucré. On lui attribue aussi des effets vermifuge, antispasmodique, émollient, diurétique et cicatrisant [24].

1-4- Matière végétale utilisée:

Nos travaux ont été effectués sur des lots de *Rosmarinus officinalis* L. cueillis en période de floraison (mars 1995) aux environs des Pins maritimes (Alger). *Artemisia herba-alba* Asso fleurie a été récoltée en début de Janvier 1995 aux environs de la ville de Berriane, située à 45 Km Nord de Ghardaia. Quant à l'*Eucalyptus globulus* L., il a été récolté en période de formation des boutons floraux (Avril 1995) dans la région de Belfort (Alger).

Les trois espèces ont été identifiées à l'herbarium de l'Institut National Agronomique d'Alger.

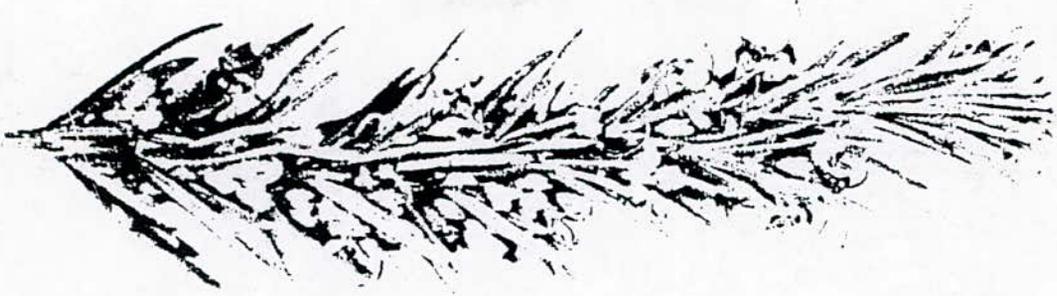
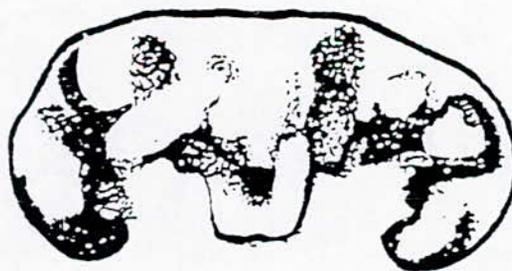


Figure 1a: Aspect général de *Rosmarinus officinalis* L.



Figure 1b: Inflorescences du *Rosmarinus officinalis* L.



1 mm

Figure 1c: Section transversale d'une glande composite sécrétrice d'huile essentielle

Figure 1: *Rosmarinus officinalis* L.

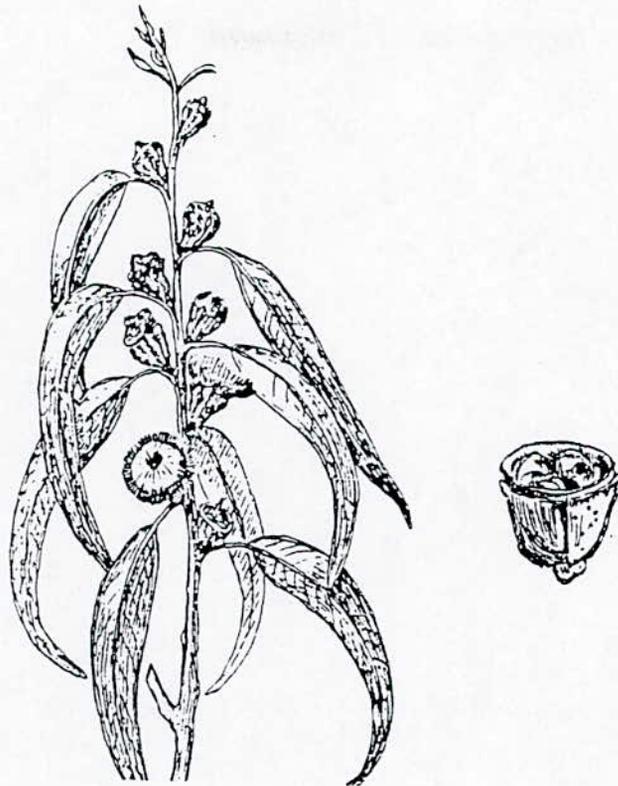


Figure 2a: Rameau avec feuilles en faucilles, boutons floraux, fleurs épanouies et fruit dont opercule est enlevé

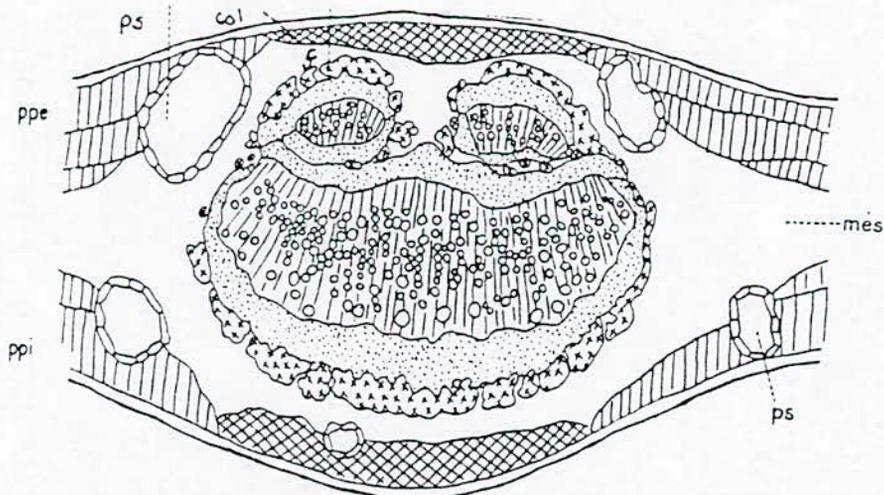


Figure 2b: Coupe transversale d'une feuille d'*Eucalyptus globulus* L.
 Col: Collenchyme, f: ilots fibreux périlibériens, PPe: parenchyme palissadique de la face supéro-externe à 3 assises, PPi: parenchyme palissadique de la face infero-interne avec mésophylle entre ces deux couches; Ps : poche sécrétrice.

Figure 2: *Eucalyptus globulus* .L



Figure 3 : Vue de l'épiderme de la tige d'*Artemisia herba-alba* (Gr: 80 X)



Figure 4 : Glande sécrétrice d'huile essentielle (Gr: 160X)

CHAPITRE II

**LES HUILES ESSENTIELLES DE
ROSMARINUS OFFICINALIS L., D'EUCALYPTUS
GLOBULUS L. ET D'ARTEMISIA HERBA-ALBA ASSO.**

Les huiles essentielles sont communément appelées essences. Si les pharmacopées attribuent le terme « huile essentielle » au produit obtenu par hydrodistillation des végétaux, actuellement, ce terme est élargi aux produits de l'entraînement à la vapeur d'eau ou encore de la distillation mixte [25].

Les huiles essentielles sont des substances odorantes, huileuses, volatiles, inflammables. Elles sont généralement, liquides à la température ambiante et leur densité est inférieure à l'unité. Leurs indices de réfraction sont assez élevés, compris, pour la plupart, entre 1.45 et 1.56. [25].

La composition chimique des huiles essentielles est complexe. On y trouve de composés appartenant, le plus souvent, à la classe des terpènes: hydrocarbures, aldéhydes, cétones, alcools, éthers, esters et acides. Les séries aliphatique et aromatique sont également représentées.

Les huiles essentielles de nos trois espèces sont largement étudiées. Des travaux très récents [15,25-28] ont été menés sur les huiles des espèces algériennes. Les résultats de ces travaux, relatifs à la composition chimique et aux propriétés physico-chimiques des huiles, sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1: Composition chimique et propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L., d'*Eucalyptus globulus* L. et d'*Artemisia herba-alba* Asso. d'Algérie.

(Composé)	Espèce (Ref.)	R. officinalis L. [20]	E. globulus L. [18]	A. herba-alba Asso L. ⁽¹⁾ [21]
	Teneur relative en %, des principaux constituants.			
α - pinène		tr ⁽²⁾	10.5	tr
camphène		tr	-	0.2
β - pinène		tr	0.3	
p- cymène		tr	1.6	0.4
α - terpinéol		9.5	0.4	0.3
terpinen 4 - 01		2.6	0.7	tr
pinocarvéol		-	0.2	-
bornéol		10.1	-	tr
linalol		1.1	-	-
globulol		-	1.4	-
1.8- cinéole		7.5	74.2	0.5
α - thuyone		-	-	66.7
β -thuyone		-	-	22.2
chrysanthène		-	-	0.3
camphre		12.1	-	9.4
pinocarvone		-	1.8	-
β - caryophyllène		13.9	0.4	-
aromadendrène		-	0.9	-
α - copaène		2.3	-	-
α - murolène		3.8	-	-

ϵ - murolène	4.8	-	--
α - farnesène	1.1	-	-
γ - cadinène	2.6	-	-
δ - cadinène	7.0	-	-
calacorène	0.9	-	-
α - humulène	3.3	-	-
oxyde de caryophyllène	2.4	-	-
oxyde d'humulène	0.3	-	-
Propriétés physico-chimiques			
Densité, d_{20}^{20}	0.860 - 0.920 ⁽³⁾	0.906 - 0.925 ⁽³⁾	0.953
Indice de réfraction η_D^{20}	1.4660 - 1.4750 ⁽³⁾	1.4590 - 1.4670 ⁽³⁾	1.4580

(1) chémotype à α - thuyone.

(2) tr: traces < 0.01%.

(3) selon AFNOR [29].

La commercialisation des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L. et d'*Eucalyptus globulus* L. est réglementée par des normes AFNOR [29]. Quant à l'huile d'*Artemisia herba-alba* Asso, parmi les chémotypes définis [15, 30, 31], un seul présente intérêt commercial: c'est celui, dont huile est constituée de (31± 3%) de α - thuyone et de (38± 3%) de camphre. Ce type d'huile, connu sous le nom d'essence de Marrakech, est le plus appréciée par les parfumeurs et actuellement, le Maroc en est le principal producteur [32].

CHAPITRE III

HYDROSOLUBILITE ET VOLATILITE DES
HUILES ESSENTIELLES

L'hydrosolubilité et la volatilité sont deux propriétés physico-chimiques des huiles essentielles qui méritent une attention particulière, lors de la mise en oeuvre de leur extraction par entraînement à la vapeur d'eau. Ces deux propriétés interviennent en effet, au cours de la récupération de l'huile des eaux de distillation. Comme la plupart des propriétés physico-chimiques, l'hydrosolubilité et la volatilité des huiles essentielles sont plus ou moins affectées par la température. Il est important de connaître l'évolution de ces deux propriétés en fonction de la température, afin de maîtriser l'un des paramètres de l'entraînement à la vapeur d'eau qu'est la température du distillat.

III-1- Evolution de l'hydrosolubilité des huiles essentielles en fonction de la température:

Appliqué aux huiles essentielles, le terme d'hydrosolubilité S désigne aussi bien la solubilité colloïdale de l'huile que la solubilité moléculaire de ses constituants. Généralement, l'augmentation de la température provoque une diminution de la solubilité colloïdale; par contre, elle favorise la solubilité moléculaire. La compétition entre ces deux types de solubilité est à l'origine de trois cas de comportement des huiles essentielles dans l'eau en fonction de la température:

- 1° l'hydrosolubilité demeure constante dans un intervalle assez large de températures;
- 2° l'hydrosolubilité diminue, puis augmente avec l'élévation de la température;
- 3° l'hydrosolubilité augmente, puis diminue lorsque la température augmente.

Ces trois cas de comportement ont été observés [15, 33-36] pour les huiles essentielles de fenouil (cas 1°), de menthe, de lavande et d'armoises (cas 2°) et de cannelle (cas 3°).

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

III-1-1- Détermination expérimentale de l'évolution de l'hydrosolubilité des huiles essentielles de Rosmarinus officinalis L., d'Eucalyptus globulus L. et d'Artemisia herba-alba Asso.

Nous avons procédé à la détermination de l'hydrosolubilité S de nos trois huiles, en adoptant le protocole expérimental proposé par Gueorguiev [37].

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

Les mesures de concentrations d'huile solubilisée dans l'eau ont été effectuées respectivement à 10°, 20°, 30°, 40° et 50°C. Pour chacune de ces températures, les essais relatifs à l'hydrosolubilité de R. officinalis L., et d'Eucalyptus globulus L., ont été répétés 4 à 6 fois. Le nombre d'essais répétitifs pour A. herba-

alba Asso a été limité à 2, la quantité d'huile disponible étant insuffisante.

Pour quelques uns des essais, le temps de contact entre l'eau et l'huile a été prolongé jusqu'à 48 heures. Les valeurs d'hydrosolubilité ainsi déterminées se sont révélées de même ordre de grandeur que celles estimées pour une durée de contact de 2 heures.

Suivant ce même protocole expérimental, nous avons déterminé aussi l'hydrosolubilité de 1,8- cinéole, l'un des constituants principaux de l'huile essentielle d'Eucalyptus globulus L. Trois essais répétitifs ont été effectués pour chaque température.

III-1-2- Estimation de la reproductibilité des résultats

La reproductibilité des résultats a été estimée, pour les valeurs de l'hydrosolubilité de 1,8- cinéole et des huiles essentielles de R. officinalis L. et d'E. globulus L., par la déviation standard relative S_r , en %, définie par la relation (1) suivante:

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

dans laquelle S_d ; désignant la déviation standard s'écrit selon la formule (2):

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

où par S_i sont désignés les valeurs expérimentales des essais répétitifs, \bar{S} est leur moyenne arithmétique et n désigne le nombre d'essais répétitifs [38].

Les résultats expérimentaux obtenus sont réunis dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2: Variation de l'hydrosolubilité S des huiles essentielles de *R. officinalis* L., d'*E. globulus* L, d'*A. herba-alba* Asso.et du 1,8- cinéole en fonction de la température T .

T°C	R.officinalis L.		E. globulus L.		A.herba-alba	1,8- cinéole	
	\bar{S} mg/100ml	Sr (%)	\bar{S} mg/100ml	Sr (%)	\bar{S} mg/100ml	\bar{S} mg/100ml	Sr (%)
10	275	2.59	355	0.84	370	464	6.10.
20	240	1.80	209	1.91	325	358	6.50
30	244	7.50	253	0.39	357	392	6.30
40	248	0.40	293	6.95	368	-	-
50	251	4.90	332	2.50	364	442	6.8

Nous constatons que l'hydrosolubilité de chacun de nos trois huiles et du 1,8-cinéole diminue dans l'intervalle de température de 10° à 20°C et augmente avec la température dans l'intervalle de 20° à 50°C. Ceci traduit le fait que dans les quatre cas étudiés, aux environs de 20°C, la concentration micellaire des huiles et du 1,8-cinéole approche sa valeur critique. Au delà de cette température, les micelles sont détruites et l'hydrosolubilité résulte de la seule solubilité moléculaire de ses constituants qui augmente avec la température.

En outre, dans l'intervalle de 10 à 20°C, les variations les plus importantes de l'hydrosolubilité sont observées pour l'huile essentielle d'E. globulus L., et pour le 1,8-cinéole.

Enfin, la reproductibilité des résultats est satisfaisante.

Sur la base des résultats expérimentaux nous avons établi les équations mathématiques exprimant la variation de l'hydrosolubilité S des huiles essentielles des trois espèces et du 1,8-cinéole en fonction de la température T . Celles-ci sont regroupées dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3: Hydrosolubilité des huiles essentielles de *R. officinalis* L., d'E. globulus L., *A. herba-alba* Asso. et du 1,8-cinéole.

Equations mathématiques exprimant $S = f(T)$.

Huiles essentielles	Intervalle de températures °C	Expression mathématique de $S = f(T)$
R. officinalis L.	10 - 20	$S = -3.870 T + 313.600$
	20 - 50	$S = 0.370 T + 232.800$
E. globulus L.	10 - 20	$S = -14.630 T + 501.500$
	20 - 50	$S = 4.145 T + 127.900$
A. herba-alba Asso.	10 - 20	$S = -4.520 T + 415.600$
	20 - 50	$S = -0.0915 T^2 + 7.663 T + 208.870$
1,8-cinéole	10 - 20	$S = -8.820 T + 534.000$
	20 - 50	$S = 2.751 T + 306.086$

Nous avons estimé l'écart relatif E_R entre les valeurs expérimentales \bar{S} et les valeurs S_c calculées à partir des équations établies, par la relation (3) suivante:

$$E_R = \frac{|S - S_c|}{S_c} \cdot 100 \quad (3)$$

La valeur maximale de E_R évaluée pour l'ensemble d'essais n'excède pas 1.5%.

Les équations établies expriment correctement les résultats expérimentaux, comme le montrent les figures 4 à 8, sur lesquelles sont représentés les points expérimentaux et $S = f(T)$ des huiles essentielles étudiées et du 1,8-cinéole .

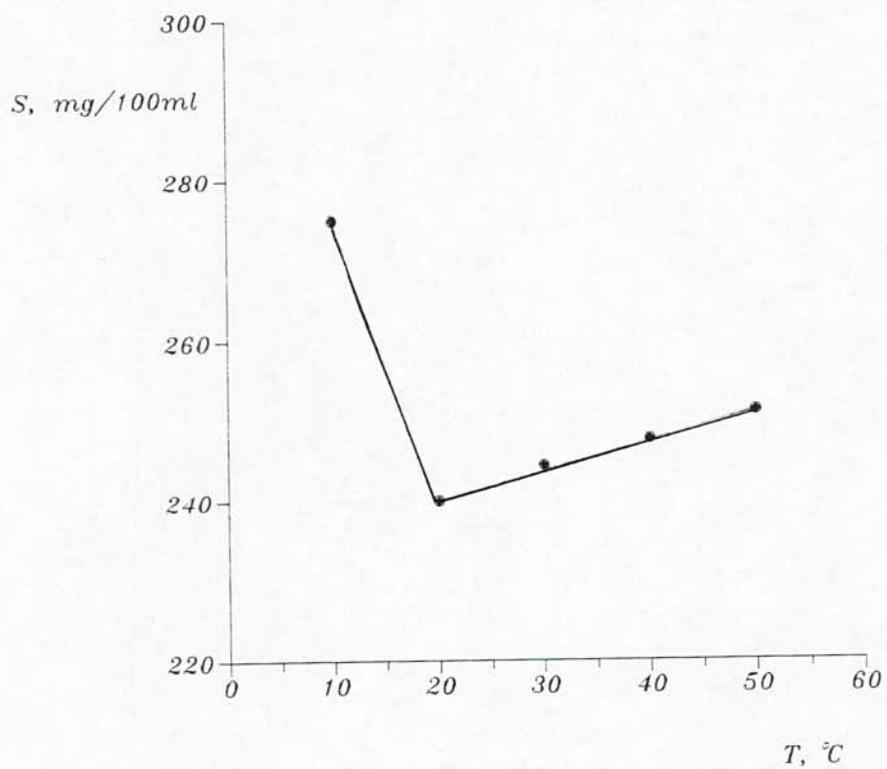


Figure 5: Variation de l'hydrosolubilité S de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. en fonction de la température T

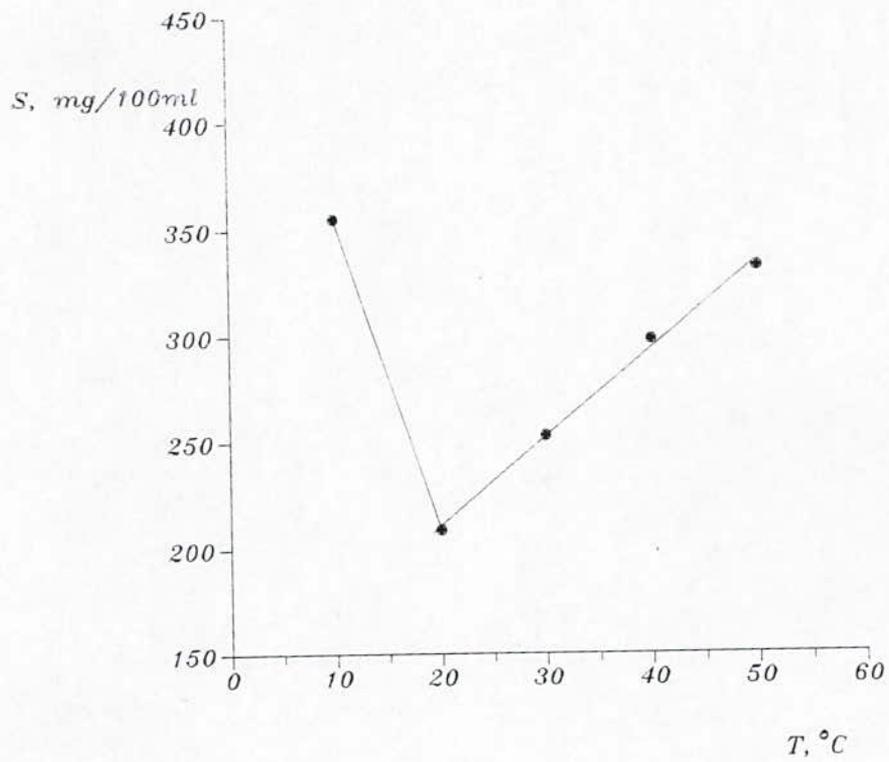


Figure 6: Variation de l'hydrosolubilité S de l'huile essentielle de *Eucalyptus globulus* L. en fonction de la température T

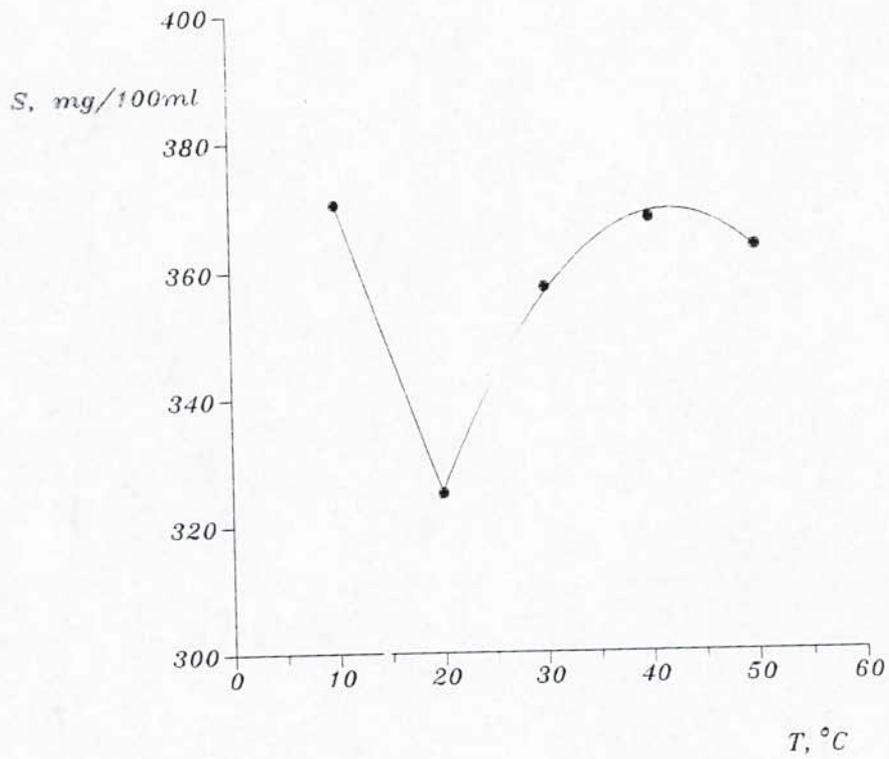


Figure 7 : Variation de l'hydrosolubilité S de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso. en fonction de la température T

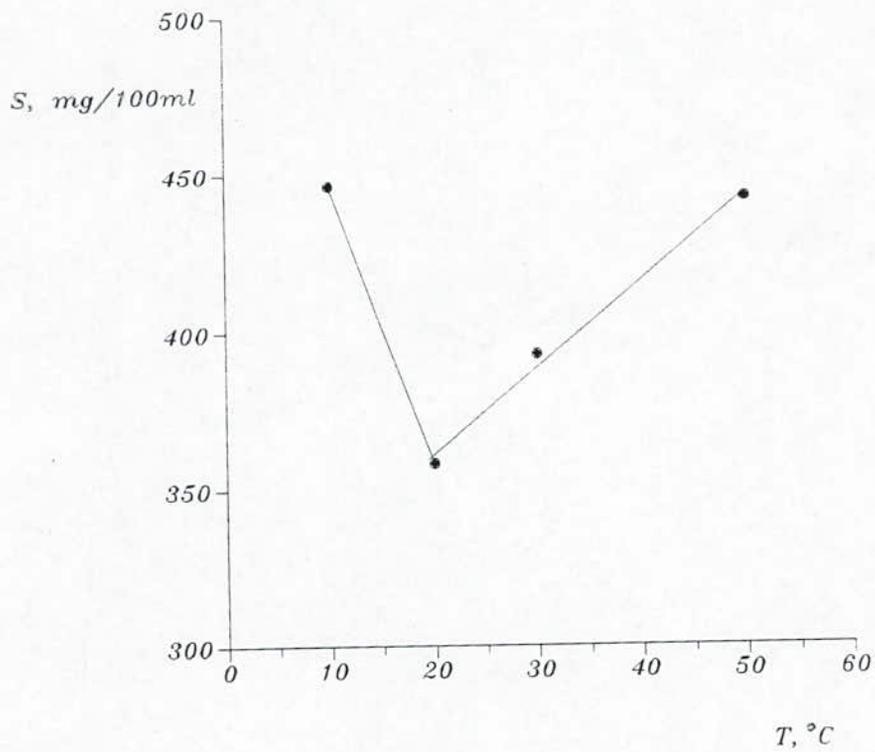


Figure 8 : Variation de l'hydrosolubilité S du 1,8-cinéole en fonction de la température T

Le minimum de l'hydrosolubilité observé à 20°C, laisse espérer une diminution de la quantité d'huile solubilisée dans les eaux de distillation, si au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau de ces huiles, la température du distillat soit maintenue à 20°C.

III-2- Evolution de la volatilité des huiles essentielles en fonction de la température .

L'évaporation des huiles essentielles augmente avec la température et dépend également de la durée de son action, de la surface d'évaporation et enfin de la composition chimique de ces huiles. Elle est appréciée par un critère de volatilité V exprimant la masse d'huile, en grammes, évaporée en une heure par unité de surface.[33].

Selon la valeur de V à 20°C, les huiles essentielles sont réparties en quatre catégories [33]:

- huiles très volatiles: $V \geq 30 \text{ g/hm}^2$.
- huiles de volatilité moyenne: $V = 10 - 30 \text{ g/hm}^2$.
- huiles peu volatiles: $V = 5 - 10 \text{ g/hm}^2$.
- huiles non volatiles: $V < 5 \text{ g/hm}^2$.

Les travaux [33-36] menés sur la volatilité des huiles essentielles classent l'huile essentielle de fenouil dans la première catégorie, l'huile de menthe, dans la deuxième, l'huile de lavande fait partie des huiles peu volatiles, et l'huile de rose - des huiles non volatiles.

III-2-1- Détermination expérimentale de l'évolution de la volatilité des huiles essentielles de Rosmarinus officinalis L., d'Eucalyptus globulus L., et d'Artemisia herba-alba Asso.

Nous avons déterminé la volatilité des huiles essentielles de *R.officinalis* L., d'*E.globulus* L., d'*A.herba-alba* Asso. et du 1,8-cinéole respectivement à 10°, 20°, 30°, 40° et 50°C, en utilisant le protocole expérimental suivant.

Un gramme d'huile, pesé avec une précision de 10^{-4} g, est introduit dans un cristalliseur de forme cylindrique, de 3.5 cm de diamètre et 3 cm de hauteur, muni d'un couvercle rodé. Le cristalliseur contenant l'huile sans son couvercle est placé dans un bain thermostaté à température fixe, pendant deux heures. La masse d'huile évaporée est déterminée par pesée et rapportée à l'unité du temps et de surface.

Pour chaque température, les essais ont été répétés au moins deux fois, sauf pour l'huile d'*A. herba alba* Asso.

La reproductibilité des résultats a été estimée par la déviation standard relative S_r , en %, définie par la relation (1).

Le tableau 4 regroupe les valeurs moyennes \bar{V} de volatilité, déterminées expérimentalement, ainsi que celles de la déviation standard relative S_r .

Tableau 4: Variation de la volatilité V des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L. d'*Eucalyptus globulus* L., d'*Artemisia herba-alba* Asso, et du 1,8-cinéole en fonction de la température T .

T °C	R.officinalis L.		E.globulus L.		A.herba-alba Asso.	1,8-cinéole	
	\bar{V} g/hm ²	S _r (%)	\bar{V} g/hm ²	S _r (%)	\bar{V} g/hm ²	\bar{V} g/hm ²	S _r (%)
10	18.16	0.61	8.63	8.44	48.02	2.18	13.76
20	21.41	1.87	28.06	1.03	61.17	40.33	4.95
30	118.38	1.80	118.92	5.63	83.57	163.29	0.38
40	233.96	3.09	235.81	6.90	125.71	303.81	2.34
50	330.11	1.09	441.16	3.48	154.29	519.69	0.01

Les valeurs de la volatilité V estimées à 20°C permettent de classer les huiles essentielles de *R.officinalis* L. et d'*E. globulus* L., parmi les huiles de volatilité moyenne et celle d'*A. herba-alba* Asso., dans la catégorie des huiles très volatiles.

D'autre part, nous constatons que ces valeurs à 20°C pour l'huile essentielle d'*E. globulus* L et 1,8-cinéole sont respectivement 3 et 8 fois supérieures à celles observées à 10°C.

Enfin, on observe la même évolution de la volatilité V de l'huile essentielle d'*E. globulus* L. et de son constituant principal 1,8-cinéole.

Le traitement mathématique des résultats expérimentaux a permis d'établir des équations exprimant la variation de la volatilité V

en fonction de la température T. Le tableau 5 ci-après regroupe ces équations.

Tableau 5: volatilité des huiles essentielles de *R. officinalis* L , d'*E. globulus* L , d'*A. herba-alba* Asso et de 1,8-cinéole.
Equations mathématiques exprimant $V = f(T)$

Huile essentielle	Intervalle de température °C	Expression mathématique de $V = f(T)$
<i>R. officinalis</i> L	10 - 20	$V = 0.357 T + 14.590$
	20 - 50	$V = 10.407 T - 188.207$
<i>E. globulus</i> L.	10 - 50	$V = 0.284 T^2 - 6.324 T + 43.626$
<i>A. herba-alba</i> Asso.	10 - 50	$V = 0.036 T^2 + 0.602 T + 36.728$
1,8-cinéole	10 - 50	$V = 0.226 T^2 - 3.002 T + 2.820$

La validité des expressions mathématiques établies a été appréciée par la valeur de l'erreur relative E_R , estimée par la relation (3). La valeur minimale de E_R observée n'excède pas 6.17%. Ceci signifie que les équations proposées représentent correctement les résultats expérimentaux, comme les montrent les figures 9 à 12.

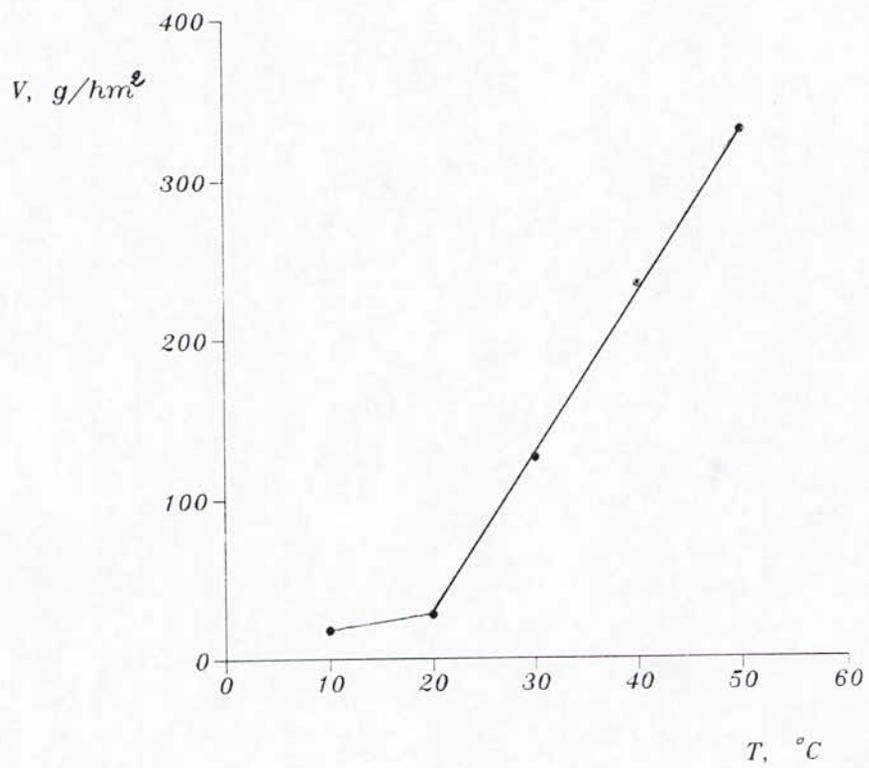


Figure 9 : Variation de la volatilité V de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. en fonction de la température T

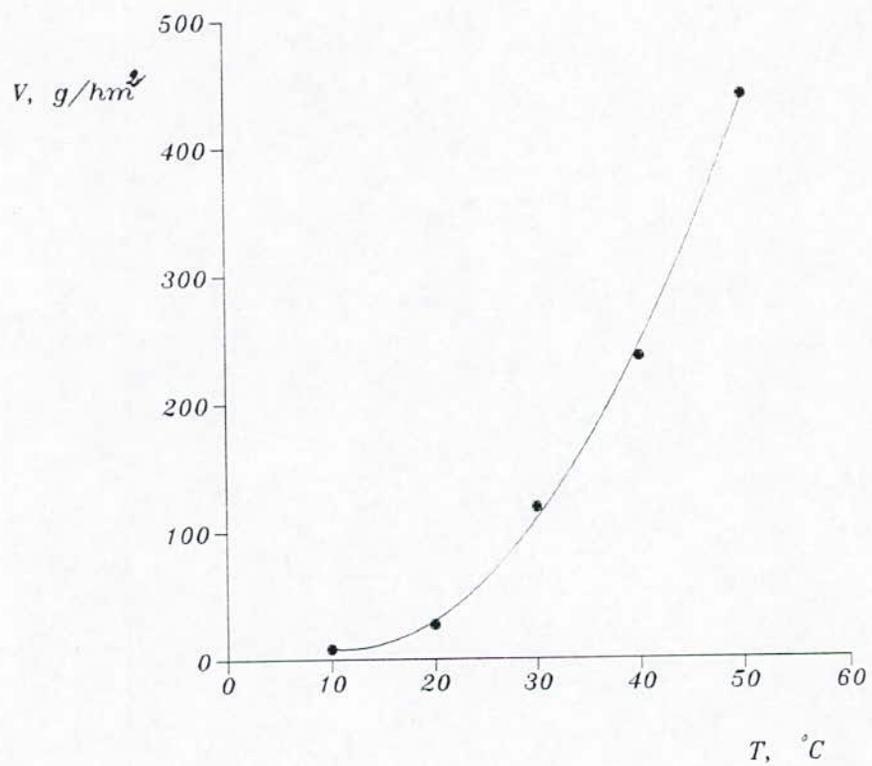


Figure 10 : Variation de la volatilité V de l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus* L. en fonction de la température T

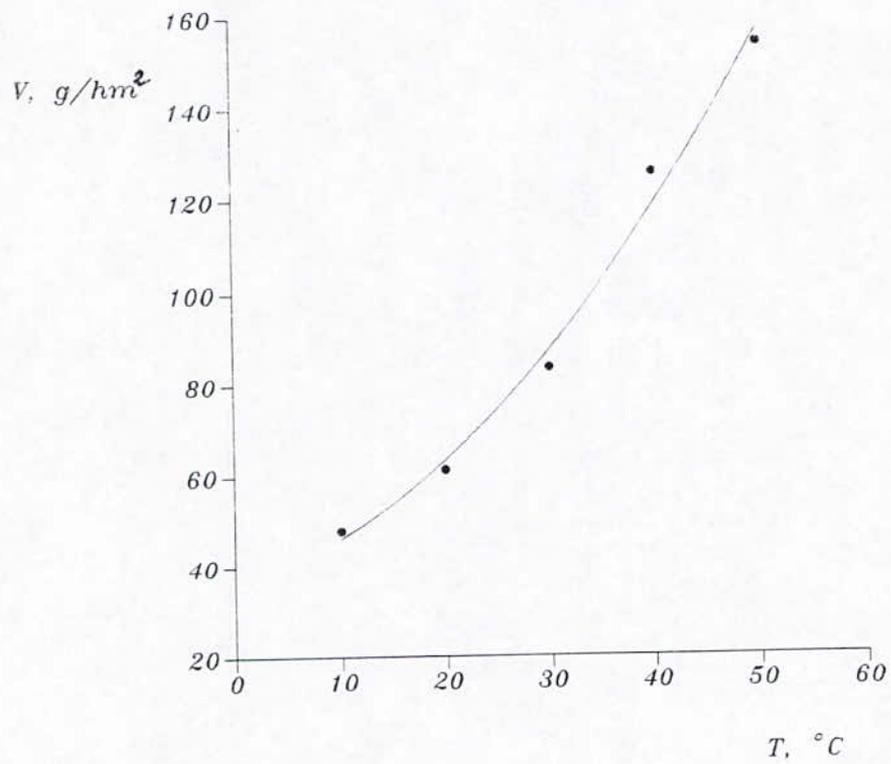


Figure 11 : Variation de la volatilité V de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso. en fonction de la température T

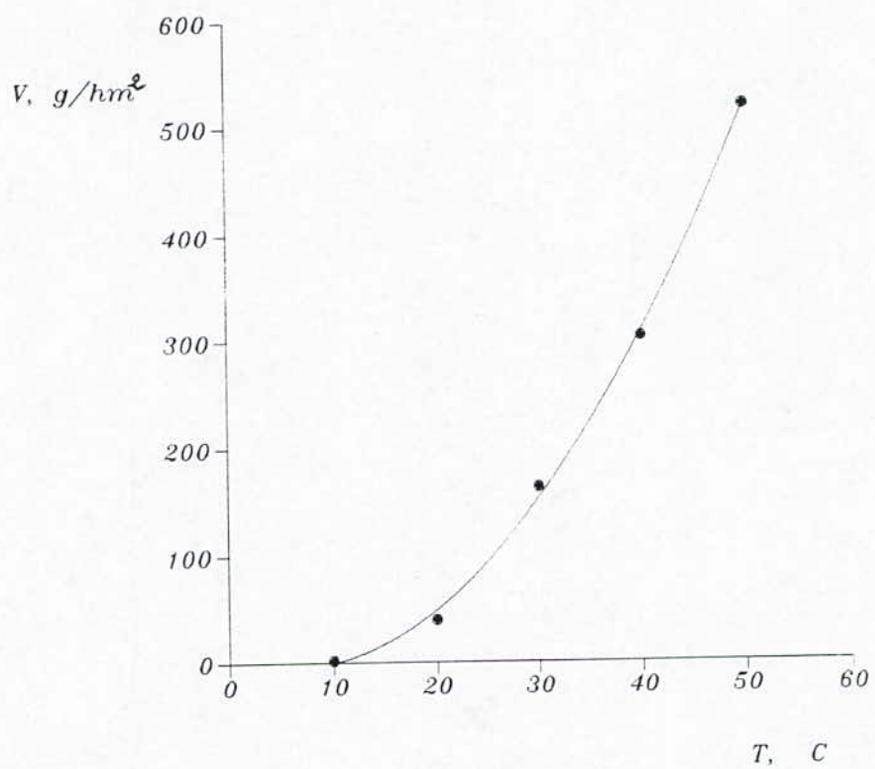


Figure 12: Variation de la volatilité V du 1,8-cinéole en fonction de la température T

Les variations de l'hydrosolubilité **S** et de la volatilité **V** de nos trois huiles, observées dans l'intervalle de températures étudié, laissent prévoir une influence importante de la température du distillat sur le rendement en huile, lors de l'entraînement à la vapeur d'eau.

CHAPITRE IV

**ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DES HUILES
ESSENTIELLES DE ROSMARINUS OFFICINALIS L.,
D'EUCALYPTUS GLOBULUS L. ET D'ARTEMISIA HERBA-ALBA
ASSO. A L'ECHELLE SEMI-PILOTE**

IV-1- Le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau

De nos jours, la plupart des huiles essentielles sont obtenues par des procédés de distillation: hydrodistillation entraînement à la vapeur d'eau ou distillation mixte.

Le mode de récupération des matières odorantes de végétaux par la vapeur d'eau peut s'effectuer de deux manières selon l'état des sites de stockage d'huile essentielle: soit par osmose, soit par diffusion libre. En effet, lorsque les sites de stockage d'huiles essentielles du végétal sont intacts, le phénomène d'osmose sera observé, par contre, lorsque leurs parois cellulaires sont détruites, c'est la diffusion libre qui intervient.

A la température d'ébullition de l'eau, une partie de l'huile se dissout dans l'eau, ayant diffusée à l'intérieur des glandes sécrétrices, par osmose à travers de la membrane cellulaire. La solution résultante huile-eau exerce une pression osmotique et s'infiltré à travers les pores élargies de la paroi cellulaire et atteint la surface, où l'huile sera vaporisée et entraînée par la vapeur d'eau [39].

Le mélange des vapeurs d'huile et d'eau refroidi, condensé et l'huile est récupérée par décantation. Cette huile est appelée huile primaire. Les eaux de distillation renferment une certaine quantité d'huile essentielle solubilisée. Si cette quantité est importante, les eaux de distillation sont soumises soit à une distillation (cohobation), soit à l'extraction par solvant volatil, afin de récupérer l'huile essentielle qu'elles renferment. L'huile essentielle ainsi récupérée est appelée huile secondaire. Elle peut représenter 1 à 95% de l'huile totale [40].

Souvent, la qualité de l'huile secondaire ne répond pas aux normes exigées et n'est pas mélangée à l'huile primaire, mais sa récupération est imposée afin d'éviter la pollution de l'environnement, en rejetant les eaux de distillation.

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

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

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

où par m'_{HE} et m''_{HE} sont désignées respectivement les masses d'huile primaire et secondaire.

L'un des principaux paramètres intervenant dans le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau est la vitesse de distillation v . Elle est fonction du débit de vapeur, définie par le volume du distillat recueilli en une heure, dans un appareil de distillation d'une capacité de 100 litres [40]:

$$v = \frac{V_d \cdot 60 \cdot 100}{t \cdot W}$$

où v désigne la vitesse de distillation, en %, V_d le volume du distillat, en litres, t la durée d'extraction, en minutes et W le volume de la cucurbite, en litres.

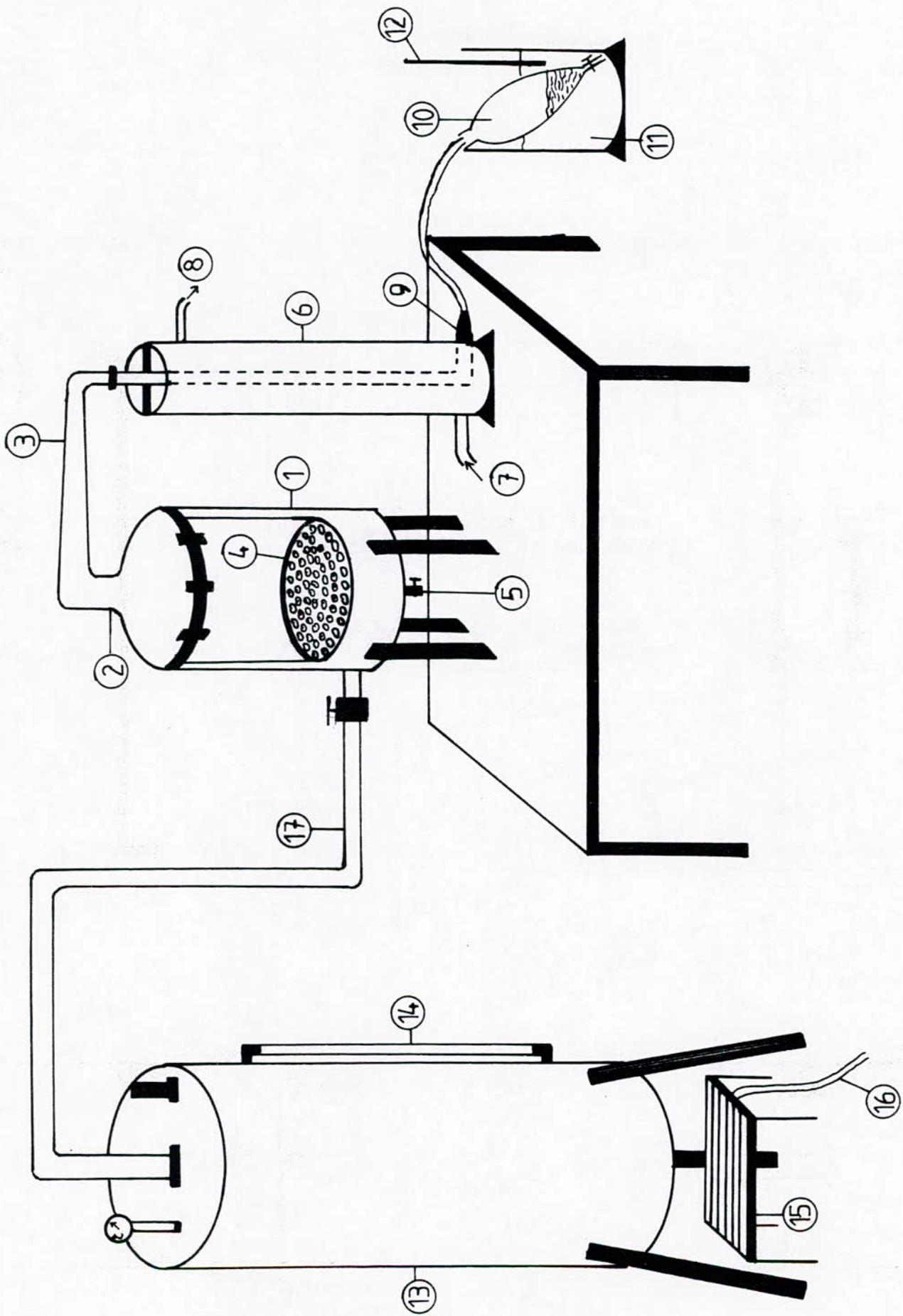


Figure 13: Schéma de l'appareillage

IV.2- Description de l'installation semi-pilote d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

L'installation semi-pilote d'extraction que nous avons utilisé est schématisée à la figure 13. Elle est constituée d'une chaudière, d'un alambic et d'un condenseur.

LEGENDE DE LA FIGURE 13

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

IV-2-1- La chaudière

La chaudière est un bac cylindrique de 0,40 m de diamètre et de 1 m de hauteur surmonté à sa partie supérieure d'une sortie de vapeur commandée par une vanne et d'une soupape de sécurité. Le niveau d'eau dans la chaudière est contrôlé à l'aide d'un tube en verre fixe le long de la paroi latérale du bac.

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

Afin de minimiser les pertes de chaleur, la surface latérale de la chaudière est recouverte de liège.

IV-2-2- Le distillateur ou alambic

L'alambic est constitué de deux parties: l'une cylindrique en cuivre, de capacité 12.66 l, appelée cucurbite, l'autre conique, appelée chapiteau, se prolonge à sa partie supérieure par une conduite nommée "col de cygne".

Un cylindre à fond perforé, utilisé comme support de la matière végétale, peut être inséré à l'intérieur de la cucurbite.

La liaison entre la cucurbite et le chapiteau est assurée par une bride, munie d'un joint étanche en caoutchouc.

IV -2-3- Le condenseur

Le condenseur est un échangeur de chaleur qui sert à refroidir et condenser les vapeurs d'eau chargées d'huile essentielle. C'est un cylindre en cuivre de 0,28 m de hauteur et de 0,24 m de diamètre. Il est constitué de deux tubes concentriques, de diamètres différents. Dans le tube intérieur s'écoule le distillat à contre courant de l'eau de refroidissement, circulant dans le tube extérieur.

IV -2-4- Receveur de condensat

Le receveur de condensat, dans notre cas est une ampoule à décanter de deux litres placée dans un bain thermostaté muni d'un thermomètre de contrôle.

IV-3- Protocole expérimental

Nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielles de *R. officinalis* L., d'*E. globulus* L., et d'*A. herba-alba* Asso., dans des conditions opératoires déterminées expérimentalement comme optimales lors d'études antérieures [15, 25, 27, 28].

Aussi, la durée d'extraction a été fixée à 2 heures pour les trois espèces. La vitesse de distillation pour *R. officinalis* L et *A. herba-alba* Asso. a été maintenue à $6.0 \pm 0.1\%$ et à $6.37 \pm 0.04\%$ pour *E. globulus* L.

Lors des essais, nous avons utilisé les sommités fleuries de *R. officinalis* L. et d'*A. herba-alba* Asso. et les petites tiges, les feuilles et les fruits verts d'*E. globulus* L. Un échantillonnage des lots de chacun des trois espèces a été effectué, afin de traiter lors des essais des échantillons représentatifs. Pour chaque série d'essais des échantillons de même taux d'humidité ont été utilisés. Le taux d'humidité a été déterminé par la méthode normalisée [40].

La matière végétale, 500 g pour *R. officinalis* L. et *E. globulus* L., et 300 g pour *A. herba-alba* Asso., est introduite dans la cucurbite et répartie uniformément sur le support. Après la fermeture de l'alambic, la vapeur d'eau est envoyée à travers la matière végétale et entraîne avec elle l'huile essentielle. Les vapeurs quittant l'alambic sont refroidies et condensées dans le condenseur. Le condensât est récupéré à la sortie de condenseur dans une ampoule à

décanter, placée dans un bain thermostaté, la température duquel est maintenue pendant toute la durée d'extraction à une valeur fixée, respectivement à 10°, 20°, 30°, 40° et 50°C.

L'huile primaire est ensuite récupérée par décantation. Les eaux résiduelles sont extraites plusieurs fois à l'éther diéthylique afin de récupérer l'huile secondaire.

Suivant ce protocole expérimental, nous avons réalisé au moins 2 essais répétitifs pour chaque valeur de la température de distillat et pour chacun des trois espèces.

IV 4. Incidence de la température du distillat sur le rendement en huile obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

Les rendements en huile primaire R'_{HE} et secondaire R''_{HE} ont été calculés par les relations (4) et (5). Par ailleurs, nous avons estimé l'intervalle Δ de variation des rendements obtenus lors des essais répétitifs, autour de la valeur moyenne par l'expression (7) suivante:

$$\Delta = \frac{R_{sup} - R_{inf}}{2} \quad (7)$$

où R_{sup} et R_{inf} désignent respectivement les valeurs supérieure et inférieure des rendements obtenus lors des essais répétitifs.

Enfin, pour chacun des essais le rapport, en %, entre les rendements en huile secondaire R''_{HE} et totale R_{HE} a été évalué.

Les tableaux 6, 7, et 8 regroupent respectivement les résultats obtenus lors de l'extraction des huiles essentielles des trois espèces étudiées.

Tableau 6: Entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote de l'huile essentielle de *R. officinalis* L. Rendements en huile primaire R'_{HE} et secondaire R''_{HE} récupérées à différentes températures T. du distillat.

T,°C	$R'_{HE} \pm \Delta, \%$	$R''_{HE} \pm \Delta, \%$	$R''_{HE} / R_{HE} \%$
10	$0,680 \pm 0,016$	$0,040 \pm 0,011$	5,56
20	$0,916 \pm 0,003$	$0,017 \pm 0,006$	1,83
30	$0,663 \pm 0,012$	$0,047 \pm 0,004$	6,62
40	$0,608 \pm 0,022$	$0,075 \pm 0,009$	10,98
50	$0,333 \pm 0,019$	$0,047 \pm 0,001$	12,37

Tableau 7: Entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote de l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus* L. Rendements en huile primaire R'_{HE} et secondaire R''_{HE} récupérées à différentes températures T du distillat.

T,°C	$R'_{HE} \pm \Delta, \%$	$R''_{HE} \pm \Delta, \%$	$R''_{HE} / R_{HE} \%$
10	$0,255 \pm 0,036$	$0,046 \pm 0,011$	15,28
20	$0,142 \pm 0,007$	$0,021 \pm 0,003$	12,88
30	0,061 —	$0,025 \pm 0,001$	29,07
40	$0,044 \pm 0,011$	$0,020 \pm 0,004$	31,25
50	$0,036 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,002$	34,54

Tableau 8: Entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso.

Rendements en huile primaire R'_{HE} et secondaire R''_{HE} récupérées à différentes températures T du distillat.

$T^{\circ}C$	$R'_{HE} \pm \Delta, \%$	$R''_{HE} \pm \Delta, \%$	$R''_{HE} / R'_{HE} \%$
10	0,039 —	$0,019 \pm 0,000$	32,76
20	$0,083 \pm 0,006$	$0,005 \pm 0,000$	5,68
30	$0,015 \pm 0,001$	$0,028 \pm 0,002$	65,12
40	$0,011 \pm 0,000$	$0,022 \pm 0,002$	66,67
50	$0,007 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,002$	56,25

L'examen de ces résultats montre que les meilleurs rendements R'_{HE} en huile primaire de *R. officinalis* L. et d' *A. herba-alba* Asso. sont obtenus lors des essais pour lesquels la température T . du distillat est de $20^{\circ}C$. Ceci est en accord avec les variations de l'hydrosolubilité S et de la volatilité V en fonction de la température, observées pour les huiles essentielles de ces deux espèces.

On constate, également, qu'à cette température de $20^{\circ}C$, les rendements R''_{HE} en huile secondaire atteignent leurs valeurs minimales et représentent respectivement 1,83% et 5,68% du rendement total en huile. Par conséquent, dans ces deux cas le traitement supplémentaire des eaux de distillation peut être évitée, si la température du distillat lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, est maintenue à $20^{\circ}C$.

Les meilleurs rendements en huile primaire R'_{HE} et secondaire R''_{HE} d'*Eucalyptus globulus* sont obtenus lors de l'essai pour lequel la température T du distillat est de $10^{\circ}C$. Ceci peut être

attribué au fait qu'à cette température, la volatilité de l'huile est très faible (8.63 g/hm^2) et sa solubilité dans l'eau est la plus élevée (355 mg/100 ml).

Le rapport R'_{HE} / R_{HE} étant de 15,28 %, le traitement des eaux de distillation peut s'avérer nécessaire, si la valorisation de l'huile secondaire est économiquement justifiée ou si ces eaux sont très polluantes.

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

CHAPITRE V

**ETUDE ANALYTIQUE DES HUILES ESSENTIELLES
DE R.OFFICINALIS L., D'E.GLOBULUS L. ET
D'ARTEMISIA HERBA-ALBA ASSO.**

V-1- Détermination des propriétés physico-chimiques

Les huiles essentielles des trois espèces étudiées, obtenues par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote ont été caractérisées par leur densité d_{20}^{20} et leur indice de réfraction η_D^{20} . Ces deux propriétés physico-chimiques de nos huiles, ont été déterminées selon les méthodes normalisées [29]. Elles sont réunies dans le tableau 9 suivant.

Tableau 9: Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de *R. officinalis* L., d'*Eucalyptus globulus* L., et d'*A. herba-alba* Asso.

Propriété	<i>R. officinalis</i> L.	<i>E. globulus</i> L.	<i>A. herba-alba</i> Asso.
d_{20}^{20}	0.8829	0.909	0.9207
η_D^{20}	1.4746	1.4924	1.4623

En comparant les densités et les indices de réfraction des huiles essentielles de *R. officinalis* L., et d'*E. globulus* L., à ceux mentionnés par les normes AFNOR, on constate qu'elles se trouvent dans les intervalles exigées par ces normes.

Par contre, les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle d'*A. herba-alba* Asso s'écartent des valeurs de référence [15]. Les écarts sont probablement dus aux différences de la composition chimique entre les deux huiles étudiées.

V-2- Analyse par chromatographie en phase gazeuse des huiles essentielles de R. officinalis L., d'E.globulus et d'A. Herba-alba Asso

V-2-1- Conditions opératoires

Les échantillons d'huiles primaires et secondaires ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un chromatographe HELWETT PACKARD HP 5710, muni d'un détecteur FID et d'un intégrateur enregistreur HP 339 A.

Les conditions opératoires d'analyse, identiques pour les huiles essentielles des trois espèces, sont présentées dans le tableau 10.

Tableau 10: Conditions opératoires d'analyse par CPG

Colonne	
* Phase stationnaire	FFAP
* Nature	Silice fondue
* Longueur, m	25
* Diamètre intérieur, mm	0.20
Température, °C	
* Injecteur	250
* Détecteur, FID	300
* Colonne	60 (4 mn), 60 - 250° à 4°C/mn, 250° (8mn)
Gaz vecteur	Hydrogène
* Pression d'entrée, psi	3.5
* Débit ml/mm	0.6
* Volume injecté, µl	0,2

V-2-2- Identification des principaux constituants

Les chromatogrammes types des huiles essentielles de *R. officinalis* L., *d'E. globulus* L. et *d'A. herba-alba* Asso. sont présentés respectivement par les figures 14, 15 et 16.

L'identification des principaux constituants a été effectuée par comparaison de leurs indices de rétention à ceux des étalons et ceux de la littérature [41].

Les tableau 11 et 12 regroupent les teneurs relatives, en %, des constituants majoritaires des huiles essentielles de *R. officinalis* L. et *d'E. globulus* L. Quant à *A. herba-alba* Asso, nous rapportons dans le tableau 13 les résultats d'analyse des échantillons d'huile primaire et secondaire obtenus lors de l'essai pour lequel la température du distillat a été maintenue à 20°C et qui a donné le meilleur rendement en huile essentielle.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1 α -pinène | 9 1,8 cinéole |
| 2 camphène | 10 p-cymène |
| 3 β -pinène | 11 camphre |
| 4 sabinène | 12 bornéol |
| 5 Δ^3 -carene | 13 acétate de bornyle |
| 46 6 α -phellandrène | 14 terpinen-4-ol |
| 7 myrcène | 15 β -caryophyllène |
| 8 limonène | 16 humulène |

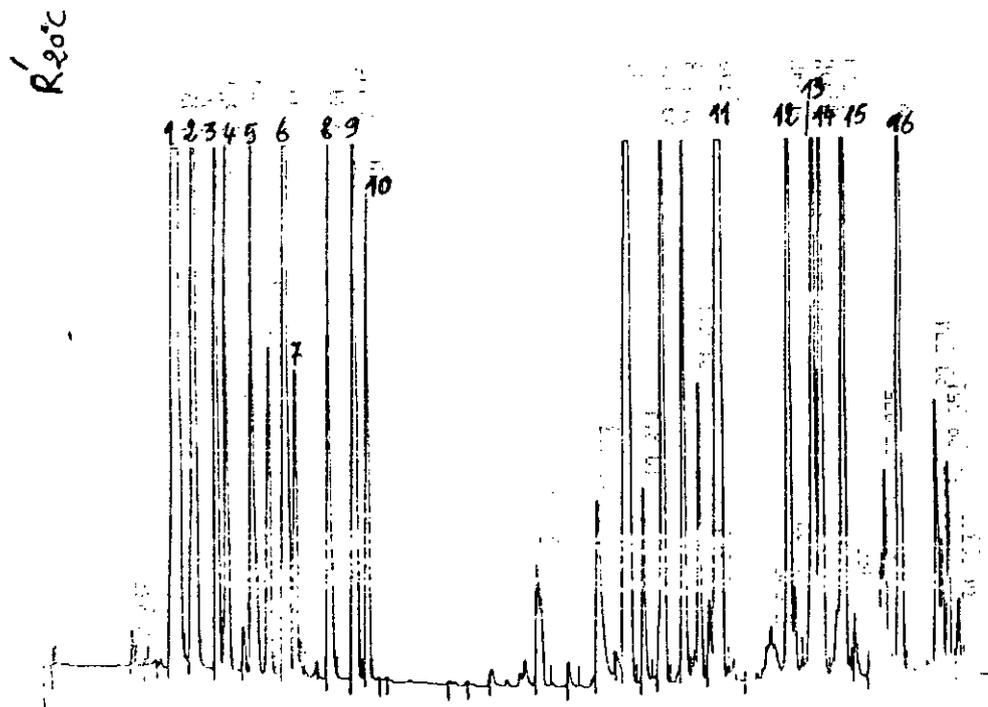
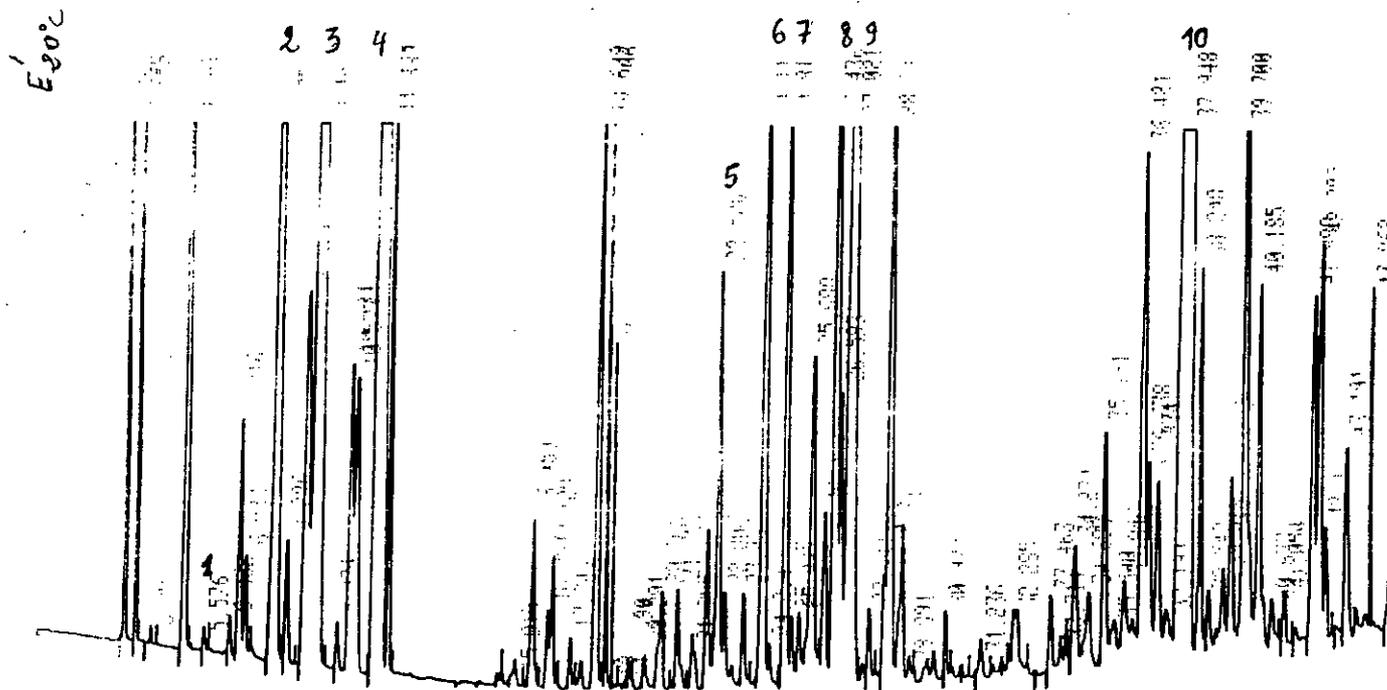


Figure 14: Chromatogramme type de l'huile essentielle de R.

officinalis L., obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.



- | | | | |
|--------------------------|-----------------------|-----------|----------------------|
| 1 α -pinène | 3 α -terpinène | 5 camphre | 7 acétate de bornyle |
| 2 α -phellandrène | 4 1,8-cinéol | 6 bornéol | 8 terpinen-4-ol |
| 9 caryophyllène | 10 globulol | | |

Figure 15: Chromatogramme type de l'huile essentielle d'*E. globulus* L,
obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

1 Δ^3 carène

4 α -thuyone

2 α -terpinène

5 β -thuyone

3 1,8 cinéole

6 chrysanthénone

7 camphre

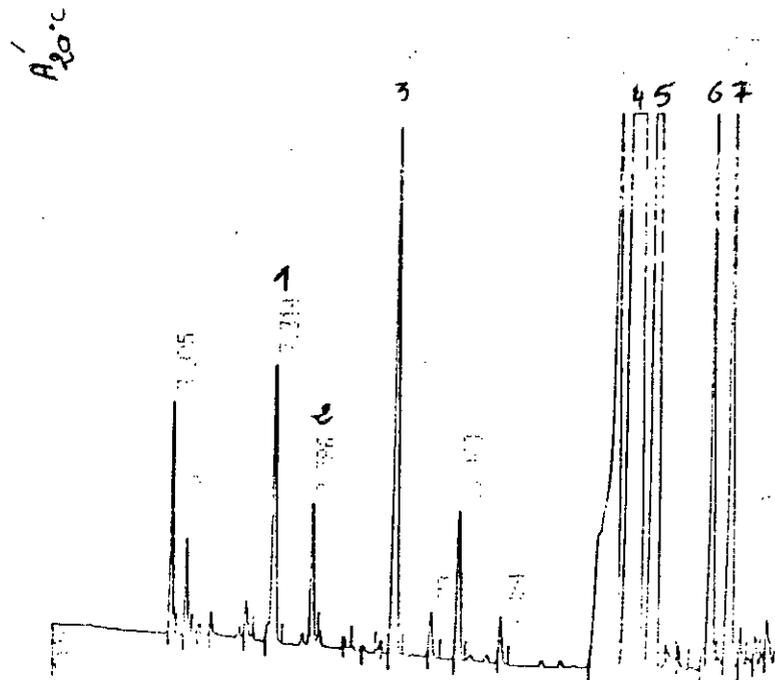


Figure 16: Chromatogramme type de l'huile essentielle d'A. herba-alba Asso. obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

Tableau 11: Teneur relative, en %, des principaux constituants dans les huiles primaires et secondaires de *Rosmarinus officinalis* L. récupérées à différentes températures T du distillat.

Température T du distillat °C	HUILE PRIMAIRE					HUILE SECONDAIRE				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
α -pinène	10,37	12,76	13,12	9,49	0,43	3,45	4,38	4,91	1,51	0,56
Camphène	3,07	3,52	3,83	2,52	-	tr*	1,46	1,52	0,44	-0,27
β -pinène	2,04	2,19	1,94	1,84	-	tr*	0,82	0,83	0,30	0,39
Sabinène	2,61	2,79	2,87	2,71	-	4,04	1,43	1,20	0,47	0,15
Δ^3 carène	1,21	1,17	1,13	0,99	0,26	0,82	0,51	0,43	tr	tr
α -phéllandrène	12,21	11,35	10,54	10,94	1,72	0,61	5,88	4,50	1,94	2,50
Myrcène	0,94	0,41	0,74	0,66	0,24	0,42	0,72	0,54	0,65	0,22
Limonène	2,40	2,29	2,46	1,93	0,51	tr	1,21	1,05	0,36	0,52
1,8-cinéole	6,57	6,28	6,17	6,15	1,33	3,50	3,52	2,75	1,22	1,96
p-cymène	1,58	1,41	1,41	1,33	0,49	0,50	0,77	0,58	0,24	0,47
Camphre	10,37	10,41	10,47	9,08	7,74	13,49	6,94	5,10	6,15	7,08
Bornéol	3,96	3,65	3,68	3,16	0,68	5,61	3,81	1,61	3,15	3,64
Acétate de bornyle	2,20	3,60	3,87	4,29	4,89	2,41	7,79	7,37	3,47	1,33
Terpinen-4-ol	11,43	7,79	3,05	5,42	15,87	9,42	9,72	6,61	6,15	14,29
β -caryophyllène	3,73	4,22	3,92	3,56	6,48	2,96	4,39	1,86	1,24	6,32
Humulène	2,39	4,43	3,88	5,25	8,71	7,71	7,83	7,67	6,15	8,36

* Traces < 0,01 %

Tableau 12: Teneur relative, en %, des principaux constituants dans les huiles primaires et secondaire d'Eucalyptus globulus L., récupérées à différentes températures T du distillat.

Température T du distillat °C	HUILE PRIMAIRE					HUILE SECONDAIRE				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
α-pinène	3,82	2,42	1,09	tr*	-	0,90	0,58	0,28	0,05	-
α-phellandrène	5,47	5,20	1,96	1,37	-	2,49	1,75	1,03	0,34	-
α-terpinène	13,71	14,14	8,51	7,23	-	8,97	6,98	6,18	3,01	-
Limonène	0,88	0,72	0,29	0,31	-	0,63	0,24	0,21	0,10	-
1,8-cinéole	29,91	19,56	12,59	9,75	3,45	19,58	8,43	7,59	3,73	6,24
Camphre	0,56	0,82	1,23	1,05	0,16	0,80	0,77	1,18	0,86	-
Linalol	0,49	1,77	2,13	2,56	1,31	1,93	1,91	2,19	1,86	-
Bornéol	1,40	1,44	1,95	2,02	3,26	1,85	1,22	2,04	1,60	1,51
Acétate de bornyle	1,15	0,73	0,94	1,23	1,85	0,54	1,02	0,88	0,88	0,90
Terpinen-4-OL	1,93	2,19	2,41	2,61	3,07	2,78	2,10	2,95	2,06	3,30
α-Terpinéol	0,40	0,45	0,69	0,63	1,13	0,30	0,44	0,28	0,46	2,33
β-Caryophyllène	3,18	6,41	5,18	8,87	10,92	4,10	6,71	4,90	7,04	11,29
Globulol	17,45	18,77	27,84	34,83	42,48	28,31	24,8	33,55	29,96	45,53

* Traces < 0,01 %

Tableau 13: Teneur relative, en %, des principaux constituants dans les huiles primaire et secondaire de d'*Artemisia herba-alba* Asso récupérées à une température du distillat de 20°C

Composés	Huile primaire	Huile secondaire
Δ^3 carène	1,30	-
α -Terpinène	0,56	-
1,8-cinéole	2,58	7,57
P-cymène	0,21	-
α -Thuyone	51,51	43,36
β -Thuyone	19,72	18,89
Chrysanthénone	2,71	2,83
Camphre	3,53	3,27
Borneol	0,21	tr*
Acétate de bornyle	0,29	tr

* Traces < 0,01 %

La composition chimique moyenne de nos huiles a permis de distinguer selon les constituants majeurs et leurs teneurs, le chemotype auquel appartient chacune des espèces étudiées.

* *R. officinalis* L: Chemotype à α -pinène, α -phellandrène, camphre

* *E. globulus* L.: chémoype à 1,8 cinéol, globulol, α -terpinène

* *A. herba alba* Asso.: chémoype à α et β thuyone

V.2.3- Incidence de la température du distillat sur la composition des huiles essentielles de *R. officinalis* L. et *E.globulus* L.

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

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

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

Parmi les variations des teneurs des différents constituants observées en fonction de la température du distillat, celle du 1,8-cinéole et du globulol dans l'huile essentielle d'*E.globulus* L., sont très importantes. Aussi, la teneur du 1,8-cinéole estimée à 29,91 % dans l'huile récupérée à une température du distillat de 10°C, diminue à 19,56 % dans l'huile obtenue en maintenant la température du distillat à 20°C et ne représente que 3,45 % de l'huile obtenue à une température du distillat de 50°C. Ce comportement de 1,8-cinéole est à attribuer à la variation de sa volatilité en fonction de la température, que nous avons déterminé précédemment.

CONCLUSION

Notre étude a mis en évidence l'influence de la température du distillat sur le rendement et la composition chimique des huiles essentielles de *R.officinalis* L., d'*E.globulus* L. et d'*A.herba-alba* Asso., obtenues par entraînement à la vapeur d'eau. A l'origine de cette influence, sont les variations de l'hydrosolubilité et de la volatilité de ces huiles, en fonction de la température pour lesquelles nous avons établi des expressions mathématiques, basées sur des données expérimentales.

A travers des essais d'extraction des huiles essentielles de ces trois espèces menés à l'échelle semi-pilote, la valeur optimale de la température de distillat a été déterminée dans chaque cas.

L'analyse par CPG des huiles primaires et secondaires récupérées à différentes températures du distillat, dans l'intervalle 10 à 50°C, nous a permis de constater et de suivre la variation de la teneur de leurs constituants majoritaires.

Cette étude ouvre de larges perspectives de recherche et mérite d'être élargie aux huiles essentielles de d'autres espèces végétales.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. ROL, M. JACAMON

Flore des arbres, arbustes et arbrisseaux. T3, Régions méditerranéennes, Ed. La maison rustique, Paris, 1963.

2. A. ROLET

Les plantes à parfum et plantes aromatiques.

Ed. J.B. Baillière et fils, 317-226, 1930.

3. NT.W.S. BENISTON

Fleurs d'Algérie, Ed. Ent.Nat.Liv, Ager, 1984.

4. A.S. GUBB

La flore algérienne naturelle et acquise, Ed. A. Jourdan;

127, Ager, 1913

5. P. QUEZEL; S. SANTA

Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, Ed. CNRS, Paris, 1963.

6. E. PERROT

Plantes médicinales de France, T.1, Ed. Saint-Aubin

d'Ecrosville, Paris, 1928.

7. J.A. BATTANDIER, TRABUT

Flore de l'Algérie: les dicotylédones, Ed. Adolphe et Jourdan,

45-48, Ager; 1888-90

8. C.COLIN

Dictionnaire des herbes et des épices, Ed. Denoël,
214-216, Paris, 1963.

9. Y. MAHMOUDI

Connaissance des plantes naturelles les plus utilisées en
Algérie, 10-11, Ed. Maison di Livre ANES, Blida, 1994.

10. E. GUEORGUIEV

Produits aromatiques naturels et synthétiques, Ed. de l'Institut
de technologie alimentaire, Plovdiv, Bulgarie, 6-7, 1980

11. E. PERROT

Matières premières usuelles du règne végétal, Tome II,
thérapeutique - hygiène-industrie, 1573, 1943

12. P. DURA , F. FOURD

Les huiles essentielles et la santé, Ed. La maison du bien, 1987

13. A. ENGLER, K. PRANTL

Die natürlichen flantzenfamilien, 4(5), 281-282, 1894.

14. P.QUEZEL, S. SANTA

Nouvelle flore de l'Algérie et des régions méridionales
Tome II, Ed. CNRS, 1963.

15. S. CHARCHARI

Thèse de Doctorat d'Etat, Département de Génie chimique, ENP,
Alger, 1994.

16. A. METRO

Les Eucalyptus dans le reboisement, 324, 1954

17. P. BOUDY

Economie forestière nord-africaine, tome IV, Ed Larose, 826, 1955.

18. L. TRABUT

Précis de botanique médicale, 2^{ème} édition, Masson & Cie,
Paris, 1988.

19. J.C. CELLES

Biologie et écologie végétale des régions arides,
Cycle de conférences, Université de Nice, 1990.

20. E. PERROT

La nature des plantes médicinales, Ed. Baillière et fils
318 - 319, Paris, 1947.

21. J. CLEMENT

La santé par les plantes; comment se soigner, comment se
guérir., 169- 170, Ed. Baudouin, Paris, 1979.

22. R. MAIRE

Contribution à l'étude de la flore d'Afrique du Nord.
Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord, N°23, 163-222, 1932.

23. L. BEZANGER - BEAUQUESNE

Les plantes dans la thérapeutique moderne, Ed. Maloine
206, 1986.

24. F. BABA AISSA

Les plantes médicinales d'Algérie,
Ed. Bouchène et Addiwan , 1991.

25. N.E.H. BENHABILES

Thèse de Magister, Département de Génie chimique
E.N.P. Alger, 1995.

26. L. REKAB

Thèse de Magister, Département de Génie Chimique,
ENP, Alger, 1995.

27. S. BOUCHTAOUI

Thèse de Magister, Département de Génie chimique,
ENP, Alger, 1992.

28. C. BOUTEKEDJIRET

Thèse de Magister, Département de Génie chimique,
ENP, Alger, 1990.

29. A.F.N.O.R

Les huiles essentielles, 3^{ième} édition, 1992

30. B. BENDJILALI, H. RICHARD

Rivista Italiana E.P.P.O.S, 8, 69-74, 1980.

31. B. BENDJILALI , J. SARIS, H. RICHARD

Sciences des aliments, 8, 515-517, 1982.

32. ANONYME

Parfums, cosmétiques, arômes, N°35, 55. 1984.

33. E.V. GUEORGUIEV, S.T. STILIANOV, N.S. GENOV
IXth International congress of essential oils, essential oils
technical paper Book 1, Singapor, 1983.
34. E.V. GUEORGUIEV, C.P. VELTCHEV, N.S. GENOV
Rivista Italiana E.P.P.O.S Vol. XIII, N°5, 257-262, 1981.
35. E.V. GUEORGUIEV, K.PENOV, N.S. GENOV
Travaux scientifiques de l'Institut supérieur de technologie des
industries alimentaires, Plovdiv, Bulgarie, Vol XXX, 1983.
36. S. HAMADI
Projet de fin d'études, Département de Génie chimique,
ENP, Alger, 1990.
37. E.V. GUEORGUIEV
Thèse de Doctorat d'Etat, Institut supérieur de technologie des
industries alimentaires, Plovdiv, Bulgarie, 1988.
38. O. ADMANE, KY. HOANG, N. OUAkli
Statistique, Ed. Alger, 1993
39. C.V. RECHENBERG
Theorie der gewinnung und trennung der ätherischen öle durch
distillation, Miltitz Bei Leizzig, Selbsverlag von Schimmel & Co, 1910

40. E.V. GUEORGUIEV

Technologie de la production des huiles essentielles

Ed. de l'Institut supérieur de technologie des industries alimentaires,

Plovdiv, Bulgarie, 1988

41. E. VERNIN , J. METZGER

Perfumer and flavorist, vol 11, Oct-Nov, 1986.