

Ministère aux Universités

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**DEPARTEMENT : Génie Chimique**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

SUJET

**ETUDE CINÉTIQUE DE L'ENTRAÎNEMENT  
A LA VAPEUR D'EAU  
ET DE L'HYDRODISTILLATION  
DES HUILES ESSENTIELLES DU BOIS  
DE CEDRE DE L'ATLAS**

Proposé par :  
M<sup>me</sup> R.DERRICHE

Etudié par :  
M<sup>elle</sup> S.BOUSTILA

Dirigé par :  
M<sup>me</sup> R.DERRICHE

PROMOTION : JUIN 1992

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère aux Universités

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE CINÉTIQUE DE L'ENTRAÎNEMENT  
A LA VAPEUR D'EAU  
ET DE L'HYDRODISTILLATION  
DES HUILES ESSENTIELLES DU BOIS  
DE CEDRE DE L'ATLAS

Proposé par :  
M<sup>me</sup> R.DERRICHE

Etudié par :  
M<sup>elle</sup> S.BOUSTILA

Dirigé par :  
M<sup>me</sup> R.DERRICHE

PROMOTION : JUIN 1992

MINISTÈRE AUX UNIVERSITÉS  
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DÉPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE  
PROMOTEUR : MADAME R. DERRICHE  
ÉLÈVE INGÉNIEUR : M<sup>elle</sup> SAIDA BOUSTILA

وزارة الجامعات  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
دائرة : الهندسة الكيميائية  
الموجهة : السيدة ر. دريش  
الطالبة : الأنسة س. بوسطيلة

---

Subject : Contribution to a Kinetic study of essential oil extracts from Algerian cedar wood by steam and water distillation.

Summary : Our work consists first to study the influence of three operatory parameters on the Kinetic's curve of steam distillation; then the chemical phenomena involved during the water distillation of cedar wood which depends on the acidite of the water in which the plant is soaked.

---

Subject : Contribution à l'étude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation des huiles essentielles du bois de cèdre.

Résumé : Notre travail consiste en l'étude de l'influence de trois paramètres opératoires sur la courbe cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau; puis les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de l'hydrodistillation du bois de cèdre qui dépendent de l'acidité de l'eau dans laquelle est immergé le végétal.

---

الموضوع : المساهمة في دراسة حركية للزيوت الأساسية المستخلصة من حطب الأرز بواسطة الجرب بخار الماء والتقطير بالماء.

الملخص : تناول هذا العمل إستخلاص الزيوت الأساسية من حطب الأرز بواسطة الجرب بخار الماء ودراسة بعض العوامل المؤثرة على المردود الإجمالي ، كما حاولنا دراسة بعض الظواهر كيميائية فيزيائية امتدخلة أثناء التقطير بالماء والتي تتعلق بجموونة الماء الذي يوجد فيه النبات.

DEDICACES

A ma mère et mon père  
A ma deuxième mère Ourida  
A mes frères et soeurs  
A mon beau frère  
A mes neveux et nièces  
A tous ceux qui me sont chers

Membres du jury

Présidente :

Madame T. DJELLAS

Chargée de cours

Examineurs :

Madame S. CHARCHARI

Chargée de Cours

Monsieur R. BELABBES

Professeur

Monsieur E-H. BENYOUSSEF

Maître assistant

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique sous la direction de Madame DERRICHE chargée de Cours au département. Qu'elle trouve, ici, l'expression de ma profonde et sincère gratitude pour les précieux conseils et encouragements qu'elle m'a constamment prodigués.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Madame DJELLAS, chargée de Cours au département, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse ; qu'elle trouve, ici, l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens également à remercier sincèrement Madame CHARHARI, chargée de Cours, Monsieur le professeur BELABBES et Monsieur BENYOUSSEF, maître assistant, pour avoir bien accepté d'être membres du jury.

Mes plus vifs remerciements vont à mes amis pour leur aide et leur soutien moral ; ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

I. INTRODUCTION.....	1
PARTIE THEORIQUE	
II. MATIERE VEGETALE .....	5
II 1. GENERALITES.....	6
II 2. PRESENTATION BOTANIQUE DU BOIS DE CEDRE.....	6
II 2.1. BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN.....	7
II 2.1.1. CLASSIFICATION.....	7
II 2.1.2. ALTITUDE.....	8
II 2.1.3. REPARTITION DU CEDRE EN ALGERIE.....	8
II 3. QUALITES ET USAGES.....	9
III. HUILES ESSENTIELLES .....	10
III 1. GENERALITES.....	11
III 1.1. DEFINITION.....	11
III 1.2. LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LES PLANTES.....	12
III 1.2.1. LOCALISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE DANS LE BOIS DE CEDRE.....	13
III 1.3. PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES HUILES ESSENTIELLES.....	14
III 1.3.1. TERPENES.....	14
III 1.3.2. SESQUITERPENES.....	14
III 1.3.3. DITERPENES.....	14
III 1.3.4. TRITERPENES.....	14
III 1.3.5. TETRATERPENES.....	15

III 2. L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE.....	16
III 2.1. LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE.....	16
IV. TRAVAUX ANTERIEURS : .....	18
IV 1. COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE.....	19
IV 1.1. BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.....	19
IV 1.1.1. BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS MAROCAIN.....	19
IV 1.1.2. BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN.....	20
IV 2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE.....	22
V. DIFFERENTS PROCEDES D'EXTRACTION : .....	26
V 1. EXPRESSION A FROID.....	27
V 2. ENLEUAGE.....	28
V 3. MACERATION.....	28
V 4. EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILS.....	29
V 5. EXTRACTION PAR DIOXYDE DE CARBONE LIQUIDE OU SUPERCRITIQUE.....	30
V 6. EXTRACTION AU FORANE 113.....	31
V 7. EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	34
V 7.1. EFFET D'HYDRODIFFUSION.....	37
V 7.2. EFFET D'HYDROLYSE.....	38
V 7.3. EFFET DE LA CHALEUR.....	38
V 7.4. HYDRODISTILLATION.....	39
V 7.5. APPAREIL DISTILLATOIRE.....	39
V 7.5.1. CHAUDIERE.....	39
V 7.5.2. ALAMBIC.....	40
V 7.5.3. CONDENSEUR.....	40



V 9. PARAMETRES INTERVENANT DANS LE PROCEDE D'EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	41
V 8.1. LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE.....	41
V 8.2. LA DUREE D'EXTRACTION.....	41
V 8.3. LES COURBES DE DISTILLATION.....	41

### PARTIE EXPERIMENTALE:

VI. ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE A L'ECHELLE SEMI-PILOTE.....	43
VI 1. INTRODUCTION.....	43
VI 2. MATIERE VEGETALE.....	44
VI 3. MODE OPERATOIRE.....	44
VI 4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	45
VI 4.1. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE.....	45
VI 4.1.1. INFLUENCE DU DEBIT DE VAPEUR SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE.....	48
VI 4.1.2. INFLUENCE DE LA CLASSE GRANULOMETRIQUE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE..	50
VI 4.1.3. INFLUENCE DE LA MASSE DE MATIERE VEGETALE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE.....	52
VI 4.2. MODELISATION.....	54
VI 4.3. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE.....	67
VI 4.3.1. ANALYSE DES FRACTIONS ISSUES DE L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU.....	68
VI 4.3.2. MODELISATION.....	73

VII. EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE PAR HYDRODISTILLATION A L'ECHELLE LABORATOIRE.....	76
VII 1. INTRODUCTION.....	76
VII 2. APPAREILLAGE.....	76
VII 3. CONDITIONS OPERATOIRES.....	76
VII 4. MODE OPERATOIRE.....	77
VII 5. INFLUENCE DU pH SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE.....	79
VII 5.1. MODELISATION.....	81
VII 6. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES FRACTIONS ISSUES DE L'HYDRODISTILLATION.....	83
VII 6.1. INFLUENCE DU pH SUR LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE.....	83
VII 6.2. MODELISATION.....	96
VIII. CONCLUSION.....	102

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

INTRODUCTION

## I. INTRODUCTION

Depuis la plus haute antiquité, les parfums et les arômes furent parmi les premiers signes de reconnaissance qui marquèrent la vie des hommes. Ils furent étroitement associés à la vie spirituelle de l'homme; ainsi qu'à l'histoire de la médecine.

Au début du XVI siècle, PARACELSE, médecin Suisse étudia l'extraction de "l'âme" des végétaux sous forme de "quintessence" ou (cinquième essence) à laquelle on donnera le nom "d'esprit" puis d'essence et finalement "d'huile essentielle".

De nos jours, l'extraction des huiles essentielles à partir des espèces végétales représente une importance économique considérable vue leurs propriétés aromatiques et médicinales.

Nous nous proposons dans le présent travail de contribuer à l'étude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles du bois de Cèdre; espèce très abondante en Algérie.

En premier lieu, nous allons étudier l'influence sur la courbe de distillation des paramètres expérimentaux les plus accessibles liés à la matière végétale ainsi qu'au procédé d'extraction qui sont : le débit de vapeur, la classe granulométrique et la masse de matière végétale.

Puis nous ferons une étude des différentes fractions d'huile essentielle récupérées à différents intervalles de temps qui renseigne sur la cinétique des composés présents dans l'huile essentielle et fournit une image sur l'évolution de sa composition chimique au cours du temps.

Enfin, nous essayerons de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques pouvant intervenir lors de l'hydrodistillation du bois de cèdre, qui dépendent de l'acidité de l'eau dans laquelle est immergé le végétal ainsi, l'influence du pH est examinée.

PARTIE THEORIQUE

MATIERE VEGETALE

## II. MATIERE VEGETALE

### II.1. GENERALITES

La qualité de l'huile essentielle est rapportée à une espèce botanique dont l'identification est souvent difficile. En effet, il est rare de trouver dans une population donnée deux individus absolument identiques, les plantes constituent une espèce pouvant inclure des centaines et parfois des milliers de combinaisons génétiques.

Les modifications peuvent être apportées par plusieurs facteurs techniques : les hybridations, les races chimiques, les facteurs de mutation, les facteurs écologiques et géographiques, les variations ontogéniques, traumatisme ou parasitisme du végétal et le site producteur de l'huile essentielle.

Ainsi, avant toute extraction, il est nécessaire de situer la plante du point de vue de l'espèce botanique. (1), (2)

### II.2. PRESENTATION BOTANIQUE DU BOIS DE CEDRE

Le cèdre est un arbre résineux de première grandeur à port droit élancé, et à système racinaire développé. Il est monoïque, son écorce est grise, les feuilles en rameaux, couleur glauque sont de 1 à 2 cm de long et vivent généralement 3 ans.

Le cône ovoïde long de 5 à 8 cm dressé vers le ciel au sommet aplati; à un an, il est vert bleuâtre ou pourpré; à 2 ans, marron clair ou foncé.



Quant à la classification, le genre *Cedrus* est représenté par quatre espèces :

- en Afrique du nord : *Cedrus Atlantica Manetti*.
- au Proche orient : *Cedrus Libani*, Barrel en Turquie, Syrie et Liban.
- Cedrus Brévifolia* Dode à Chypre.
- Cedrus Déodora* Loudon dans l'Himalaya occidental.

#### II.2.1 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN

Le cèdre de l'atlas (*Cedrus Atlantica Manetti*) trouve son aire naturelle au Maroc et en Algérie.

sur le plan écologique, le cèdre de l'Atlas se développe dans des climats et sur des sols très variés mais présente des réactions différentes (régénération et croissance) selon les variantes de ces dernières.

##### II.2.1.1 CLASSIFICATION : (3)

Embranchement : Gymnospermes.  
Ordre : Coniférales.  
Sous ordre : Orbiétales.  
Famille : Pinaceae.  
Genre : *Cedrus*.  
Espèce : *Cedrus Atlantica Manetti*.  
Nom en Arabe : Arz.

### II 2.1.2 ALTITUDE :

Les limites altitudinales supérieure et inférieure sont déterminées par le climat, le substratum et le relief.

En Algérie, les limites altitudinales du cèdre diffèrent d'une cédraie à l'autre. Le bois de cèdre se localise entre 1500 et 2000 m d'altitude sur le versant sud du mont Babor; par contre, au versant nord, il descend jusqu'à 1300 m. A Chréa, on le trouve à l'état naturel entre 1200 et 1600 m d'altitude; mais il peut prospérer quand il est introduit à 700 m sur le versant nord.

Le cèdre de Djurdjura et Theniet-el-had apparait vers 1300 - 1400 m et s'étend jusqu'à 1900 m d'altitude. (4)

### II.2.1.3 REPARTITION DU CEDRE EN ALGERIE

Le cèdre est une espèce qui forme en Algérie presque exclusivement, la végétation forestière des montagnes supérieures de Constantine. C'est dans la forêt de Theniet-el-had que le cèdre de l'Atlas atteint ses plus belles dimensions.

C'est l'espèce la plus avantageuse du point de vue forestier, sa croissance est rapide; en outre, son bois possède des qualités que nous citerons par la suite.

Les cédraies en Algérie s'étendent comme suit : les plus importants massifs sont ceux des Aurès et de Belezma, puis viennent les massifs de moindre importance en superficie: Djebel Lezreg "Ouled Yacoub", chaîne de Hodna, Guelthiana, Ouled

Khelil, Rigna Dohra, les Babors, Djurdjura, Chr ea, Theniet-el-had et l'Ouarsenis.

Actuellement les forêts du cèdre occupent une superficie d'environ 28500 Hectares soit 2 % de la surface des forêts en Algérie. (3)

### II.3 QUALITES ET USAGES

Le bois de cèdre est lourd, uni, compact et résineux; susceptible d'acquérir un très bon poli, d'une densité de 0.6   0.8, il est jaune brun et son odeur est spéciale.

Il est doué d'une très grande résistance mécanique pour contrer l'adversité des parasites et du feu et ceci grâce à sa faculté de régénération développée. Il a été rendu célèbre par les exploitations massives de son bois utile et imputrescible.

Il est utilisé dans la charpente, la confection des ponts, des bateaux et l'eb nisterie, on en fait aussi des boiseries et il est d'autant meilleur pour la construction des armoires que son odeur aromatique et son amertume qui se communiquent à tout ce qu'on y renferme, empêchent les insectes de jamais y déposer leurs oeufs.

La résine retirée du cèdre était un des principaux ingrédients des embaumements  gyptiens. Selon DIOSCORIDE, c'est un remède souverain pour les maux d'yeux, de dents et la morsure des serpents et animaux venimeux.

De la souche, on distille traditionnellement un goudron (KATRANE) utilisé pour les peaux de chèvre et comme remède. (5)

HUILES ESSENTIELLES

### III HUILES ESSENTIELLES

#### III.1 GENERALITES

##### III.1.1 DEFINITION :

Les parfums qu'exhalent certaines plantes et principalement leurs fleurs; sont dus à la présence dans les cellules de molécules volatiles que l'on désigne par le terme "essence", sécrétion naturelle élaborée par l'organisme végétal.

L'huile essentielle est l'extrait naturel obtenu par distillation à la vapeur d'eau de ce même organisme végétal. Elle est donc en fait l'essence distillée.

Quand la distillation est parfaite, la constitution de l'huile essentielle se rapproche sensiblement de celle de l'essence.

Les composés volatils ont la propriété de se solubiliser dans les huiles et les graisses et par la même ont reçu empiriquement le nom d'huile essentielle; le terme "huile" soulignant le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances; le terme "essentiel" se comprenant comme la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalaisons.

La définition selon les normes (de l'Essential Oils Association (E.O.A.) pour les U.S.A., de l'Association Française

de Normalisation (A.F.N.O.R.) et des autres commissions de normalisation, enfin celles de l'International Standards Organisation (I.S.O.) est la suivante : "les huiles essentielles sont des produits généralement odorants obtenus soit par entraînement à la vapeur d'eau de végétaux ou de parties de végétaux, soit par expression du péricarpe frais de certains hespéridés".

### III.1.2 LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LES PLANTES :

Les huiles essentielles sont largement répandues dans le règne végétal avec des familles à haute teneur en matières odorantes.

Elles peuvent se rencontrer dans tous les organes végétaux, les écorces, les sommités fleuries, les racines, les rhizomes, les fruits et le bois.

Dans une même plante, elles peuvent être présentes à la fois dans différents organes; la composition des essences pouvant varier d'un organe à l'autre.

Les essences peuvent être localisées dans des cellules sécrétrices isolées; mais on les trouve les plus souvent dans des organes sécréteurs spécialement différenciés et variables suivant les familles botaniques. (6)

### III 1.2.1 LOCALISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE DANS LE BOIS DE CEDRE :

Selon la situation des huiles essentielles dans les végétaux, on distingue des dépôts exogènes et endogènes.

Les dépôts exogènes se trouvent à la surface des organes du végétal qui durant la végétation produisent l'huile essentielle, laquelle donne l'arôme caractéristique du végétal.

Les dépôts endogènes se trouvent à l'intérieur des organes du végétal. Certains sont constitués de cellules vivantes; d'autres sont formés de cellules mortes.

Les espèces végétales de la famille du cèdre possèdent des canaux contenant l'huile essentielle. Ces canaux sont de type chisogène (formés par la dilatation des espaces intercellulaires).

Leurs parois sont formées de cellules à sécrétion. Les canaux chisogènes des espèces de cette famille sont entourés d'une couche de cellules mortes, lesquelles évitent l'aplatissement des canaux.

Dans les racines et le tronc, cette couche est mince mais dure. Les canaux forment un réseau infini dans le tronc et dans les racines; tandis que dans les feuilles (aiguilles), ils ne sont pas nombreux et sont disposés sur la longueur de la feuille.

Les espèces ayant des dépôts endogènes (cas du cèdre) sont plus riches en huile essentielle, et peuvent être séchées et stockées longtemps avant l'extraction de leur huile essentielle. (7)

### III.1.3 LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES HUILES ESSENTIELLES

Les huiles essentielles sont des liquides aromatiques produits et emmagasinés dans les différents organes de certaines plantes. Se sont des mélanges ordinairement complexes de composés organiques, leurs constituants majoritaires sont généralement les terpènes, diterpènes, sesquiterpènes et les dérivés oxygénés (alcool, aldehyde, acide, cétone,...) de ces composés. (8)

Au cours du dernier siècle, des centaines de composés organiques ont été identifiés parmi les constituants naturels des huiles essentielles; quelques uns de ces composés sont extrêmement rares se trouvant seulement dans une huile, d'autres sont communs et ont été observés dans un certain nombre d'huiles.

Approximativement 150 différentes huiles sont utilisées au niveau des bases commerciales.

Bien que la quantité totale de ces matières produites par les industries chimiques standards est faible, elles constituent les matières premières les plus importantes pour les industries des parfums. Les larges utilisations des huiles essentielles sont pour les formulations aromatiques utilisées dans les aliments, les boissons et les produits pharmaceutiques. (9)



Au sein d'une huile essentielle, on trouve les molécules les plus diverses; de sorte qu'il est bien difficile d'établir une classification basée sur une fonction chimique, d'autant plus que les essences en renfermant un grand nombre, en proportions variables, suivant leur origine, ces molécules sont généralement : (6)

### III 1.3.1 TERPENES : (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 responsable de l'odeur suave des plantes ainsi que des fleurs et quelques uns sont employés en parfumerie.

A ces terpènes, 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 surtout l'alcool, aldehyde et cétone. On rattache encore à cette série isoprénique des composés acycliques.

### III 1.3.2 SESQUITERPENES : (Composés en $C_{15}$ )

Se 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 et mono ou polycycliques; ils se trouvent dans diverses essences naturelles.

### III 1.3.3 DITERPENES : (Composés en $C_{20}$ )

Quatre éléments isopréniques sont acycliques et cycliques.

### III 1.3.4 TRITERPENES : (Composés en $C_{30}$ )

Ils comprennent six éléments isopréniques et sont aliphatiques ou polycycliques.

### III 1.3.5 TETRATERPENES : (composés en C<sub>40</sub>)

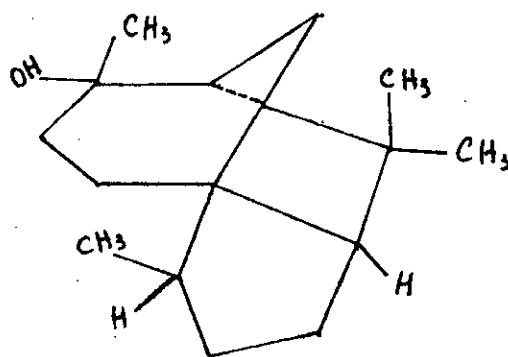
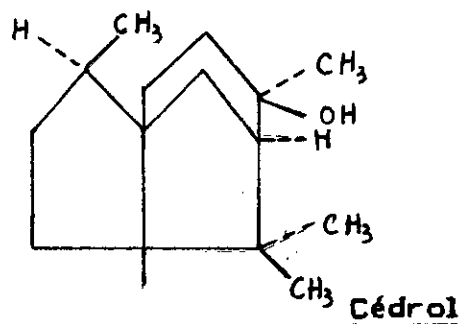
les tétraterpènes les mieux connus sont les carotènes:hydrocarbures colorés et importants du point de vue biochimique, ils sont très répandus dans les légumes et les graisses animales. Ces substances contiennent une longue chaîne à double liaisons conjuguées responsables de leur couleur. (10)

### III 2 L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE

#### III 2.1 LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE :

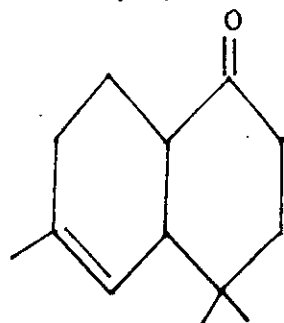
L'étude chimique des constituants des huiles essentielles a permis de découvrir plusieurs classes de composés organiques; l'une des plus importantes est celle des sesquiterpènes. Ces composés ont parfois des structures inhabituelles tels que, le cédrol (C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O), un alcool tertiaire qui est un constituant caractéristique de l'huile du bois de cèdre.

A cause de son haut point d'ébullition et son agréable et discrète odeur, le cédrol est principalement utilisé comme fixatif dans les parfums, produits cosmétiques et savons. (11)

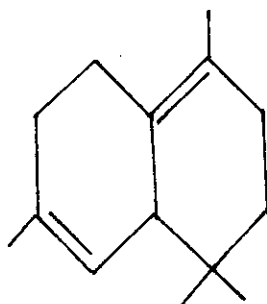


Les analyses effectuées sur l'huile du bois de cèdre de l'Atlas ont montré que les principaux constituants de cette huile sont les himachalènes.

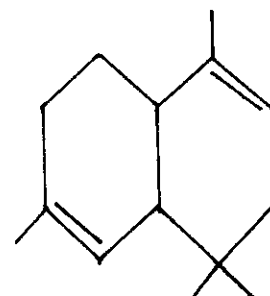
Ils sont une des matières premières de l'industrie de la parfumerie et leurs synthèses ont fait l'objet de différents travaux. Leur réactivité a été examinée principalement par les équipes de DEV et de TEISSEIRE. (12)



$\alpha$  himachalène



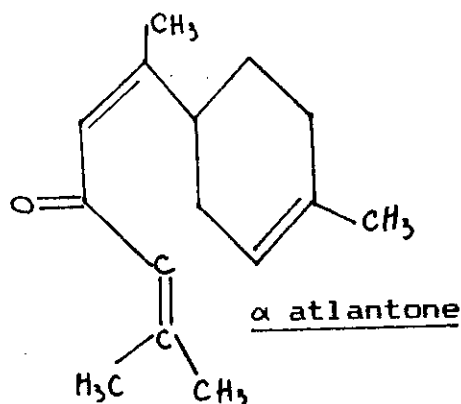
$\beta$  himachalène



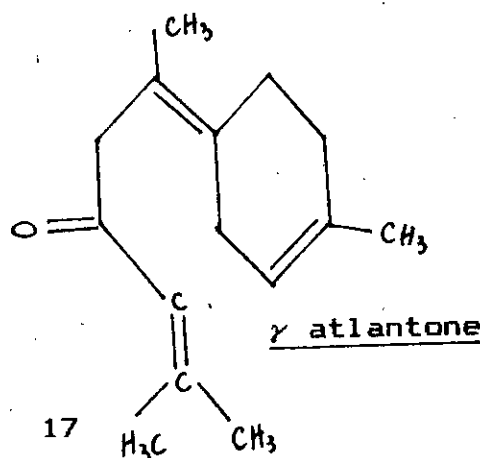
$\gamma$  himachalène

L'atlantone est aussi un des principaux constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas; il se compose d'un mélange de deux cétones monocycliques  $C_{15}H_{22}O$  qui sont classées en  $\alpha$  et  $\gamma$  atlantone.

Ces deux cétones sont très sensibles et ne peuvent être séparées l'une de l'autre. L'atlantone n'est pas utilisé dans les industries. (11)



$\alpha$  atlantone



$\gamma$  atlantone

**TRAVAUX ANTERIEURS**

## IV TRAVAUX ANTERIEURS

De nombreux travaux ont été effectués sur les divers types de cèdre existant de par le monde (Atlas Maghrébin, Himalaya, Virginie, Liban, Texas et Afrique de l'est). Certains traitent des propriétés physico - chimiques, d'autres de la composition chimique des huiles extraites de son bois et de la structure de ses constituants.

### IV.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE :

#### IV 1.1 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS :

L'essence de cèdre de l'Atlas est préparée par distillation du bois de cèdre de l'Atlas, *Cedrus Atlantica* Manetti, arbre très voisin du cèdre de Liban; le rendement varie de 3 à 5 %.  
(13)

Les travaux menés à ce jour sont ceux effectués sur le bois de cèdre de l'Atlas Marocain puis ceux sur le bois de cèdre Algérien.

#### IV 1.1.1 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS MAROCAIN :

La présence du méthyl-1 acetyl-4 cyclohexane dans l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas a été signalée pour la première fois par GRIMAL en 1902 et celle du  $\alpha$  atlantone et du  $\beta$  atlantone par A.PFAU et P.PLATTNER en 1932 - 1934.

En 1961, JB-BREDENBERG et H.ERDETMANN ont isolé l' $\alpha$  et le  $\beta$  himachalène de l'huile de l'Atlas.

En 1974, M.PLATTIER et P.TEISSEIRE ont réussi à isoler cinq nouveaux terpènes en l'occurrence le  $\gamma$  himachalène, le  $\gamma$  dihydro 7,8 aryl himachalène, l' $\alpha$  epoxy 6,7 himachaline 2,3, le dihydro 12,13 trans  $\alpha$  atlantone et une cétone sesquiterpénique bicyclique dont la structure exacte n'a pu être déterminée, mais qui a fait l'objet d'un autre travail dans lequel ils signalèrent que la structure du composé serait le résultat d'un réarrangement de l' $\alpha$  epoxy 6,7 himachalène 2,3. cité par. (14)

#### IV.1.1.2 BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN. (14), (15)

Des travaux récents se sont intéressés à l'extraction et à l'analyse de l'huile essentielle de cèdre de l'Atlas Algérien. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG / SM) équipée d'un système de données, a permis d'identifier les constituants majeurs de l'huile tout en évaluant leur teneur. Les résultats de ces études sont regroupés dans les tableaux I et II.

Tableau I: Composition en constituants majoritaires de l'huile essentielle du bois de cèdre de Djurdjura obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

Analyse sur colonne apolaire		Analyse sur colonne polaire	
Constituants	Teneur (%)	Constituants	Teneur (%)
$\alpha$ himachalène	1.17 - 7.98	$\alpha$ himachalène	1.87 - 10.75
$\alpha$ Caryophyllène	2.24 - 6.96	$\alpha$ caryophyllène	1.83 - 7.82
$\beta$ himachalène	1.84 - 20.89	$\beta$ himachalène	3.81 - 26.87
Epoxyde du $\beta$ himachalène	3.58 - 9.30	Epoxyde du $\beta$ himachalène	6.86 - 17.46
Sesquiterpène (M = 222)	5.21 - 14.55	Alcool sesquiterpénique- 1	6.91 - 9.40
Déodarone	2.04 - 2.86	Déodarone	1.34 - 2.04
Alcool sesquiterpénique	—	Alcool sesquiterpénique- 2	4.08 - 4.87
Cis $\alpha$ atlantone	2.66 - 3.64	Cis $\alpha$ atlantone	2.94 - 4.20
Trans $\alpha$ atlantone	14.99 - 17.00	Trans $\alpha$ atlantone	20.24 - 22.46

Tableau II : Composition en constituants majoritaires des extraits du bois de cèdre de l'Atlas Algérien obtenus par extraction à l'hexane.

Analyse sur colonne apolaire	
Constituants	Teneur (%)
$\alpha$ himachalène	4.4 - 11.2
$\gamma$ himachalène	3.1 - 9.9
$\beta$ himachalène	7.9 - 26.7
$\alpha$ calarorène	1.3 - 4.2
Dihydro-aryl himachalène	4.1 - 10.2
Epoxy himachalène	10.7 - 22.4
$\gamma$ atlantone	0.2 - 1.0
Cis $\alpha$ atlantone	1.9 - 6.3
Trans $\alpha$ atlantone	10.6 - 22.8

#### IV.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES DES DIFFERENTS TYPES DE CEDRE :

Dans le but d'évaluer la qualité et la composition de l'essence extraite, il y'a lieu d'analyser l'huile extraite en mesurant ses propriétés physico-chimiques dont les définitions sont les suivantes :



Densité  $d_4^t$  :

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température  $t$  au poids du même volume d'eau à une température standard.

La densité est mesurée à la balance à densité (Mohr-Westphal) ou avec un picnomètre pour des mesures plus précises.

Pouvoir Rotatoire  $\alpha_D^t$  :

C'est l'angle exprimé en milliradians ou en degrés, dont tourne le plan de polarisation d'une lumière de longueur d'onde  $589.3 - 0.3$  nm ( $D$  : raie jaune de sodium), lorsque celle ci traverse une épaisseur de 100 mm d'échantillon pris à une température  $t$ . On la mesure au moyen d'un polarimètre à lecture directe ou photoélectrique avec un tube de 100 mm ou des tubes de 50 et 20 mm dans le cas des essences colorées afin de diminuer le trajet optique du faisceau de lumière polarisée. On ramène dans tous les cas le résultat trouvé à 100 mm.

Indice de réfraction  $n_D^{20}$  :

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde  $589.3 - 0.3$  nm (radiations  $D_1$  et  $D_2$  du spectre de sodium); passant de l'air dans l'échantillon, maintenu à température constante. La température de référence est  $20^\circ\text{C}$ ; sauf pour les huiles essentielles qui ne sont pas à l'état liquide à cette température. On peut la mesurer au moyen du réfractomètre d'Abbe en employant un système de prismes thermostatés.

Indice d'acide I.A :

C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme d'huile essentielle.

$$I.A = \frac{56.11 * V * N}{m}$$

Où

V : Volume de KOH (millilitres)

N : Normalité de la solution de KOH.

m : Masse de l'échantillon d'huile essentiel (grammes).

Indice d'ester I.E :

C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saponifier les esters contenus dans un gramme d'huile essentielle. la durée de la saponification à l'ébullition au bain-marie varie de 30 minutes à 2 heures.

Solubilité dans l'alcool éthylique dilué :

cette détermination permet de déceler rapidement certaines falsifications grossières ou encore l'état de fraîcheur d'une huile essentielle.

On l'exprime en nombre de volumes d'alcool éthylique de titre connu pour un volume connu d'huile essentielle. On emploie surtout les alcools à 60, 70, 80, 90 degrés alcooliques. On note la température à laquelle a été effectuée la mesure. Certaines huiles essentielles provoquent un trouble avec un excès d'alcool (par exemple les huiles essentielles agées).

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas Maghrébin sont rassemblées dans le tableau III.

Tableau III: Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles des différents types de bois de cèdre							
Régions (types)	$d_{4}^{16}$	$\alpha_{D}^{20}$	$\eta_{D}^{20}$	I.A	I.E	I.E (AC)	$S_{90}$
ALGERIE (14)	1.0066 1.0331	—	1.5096 1.5178	13.7 19.1	—	—	—
ALGERIE (15)	0.9487 0.9604	+ 42°2' + 43°7'	1.5095 1.5155	2.24 2.94	3.24 3.70	—	4.8 à 5.2 v
MAROC (16)	0.9450 0.9680	+ 43°0' + 62°0'	1.5120 1.5170	sup à 2	3 à 11	16 à 30	1 à 10 v
MAROC (17)	0.9384 0.9587	+ 35°2' + 49°1'	1.5061 1.5132	0.50 2.16	3.75 8.86	28.26 40.01	1 à 6 v
MAROC (18)	0.9390 0.9450	+ 45°0' + 55°0'	—	sup à 1	sup à 20	28 à 40	inf à 10 v

\* I.E (AC) : Indice d'acide après acétylation.

**DIFFERENTS PROCEDES D'EXTRACTION**

## V LES DIFFERENTS PROCEDES D'EXTRACTION

Suivant qu'on doit prendre, comme point de départ les pétales, les feuilles, l'écorce, la racine ou le bois du végétal; on met en oeuvre différents procédés d'extraction des huiles essentielles qui sont les suivants:

- 1- Expression à froid.
- 2-3- Extraction par épuisement au moyen de corps gras, cette opération faite à froid porte le nom d'enfleurage, et à chaud dans la graisse fondue celui de macération.
- 4- Extraction par solvants organiques volatils.
- 5- Extraction par dioxyde de carbone liquide ou supercritique.
- 6- Extraction au forane 113.
- 7- Extraction par distillation à la vapeur d'eau. (19)

Outre la variété des matières premières, il existe un autre facteur qui introduit cette diversité qui est la sensibilité considérable de certains parfums qui oblige à n'employer que des moyens peu violents sans intervention d'agents chimiques trop énergétiques.

### V.1 L'EXPRESSION A FROID : (20)

Cette méthode primitive ne peut être utilisée que lorsque la matière première est riche en essence.

Elle consiste à soumettre cette matière déchiquetée à une forte pression de façon à faire sortir l'essence des glandes qui la secrètent ou des cellules qui la contiennent.

Cette méthode n'est utilisée que pour l'obtention des essences d'héspéridés obtenues à partir du zeste des fruits (citron, orange, mandarine, cédrat, limette, bergamote...etc).

#### V.2 L'ENFLEURAGE :

La méthode par absorption, désignée plus généralement sous le nom d'enfleurage est appliquée au traitement des fleurs susceptibles, une fois cueillies, de continuer à produire de l'huile essentielle. L'enfleurage est basé sur la propriété que possèdent la graisse et les huiles grasses d'absorber et de retenir l'essence ainsi produite.

Elle consiste à laisser en contact, aussi longtemps qu'il est nécessaire, les fleurs sur une même graisse. La pommade parfumée ainsi obtenue est traitée par un solvant comme l'alcool qui ne dissout que les principes odorants. Par évaporation de la solution alcoolique, on obtient l'essence pure correspondante qu'on appelle essence absolue. (21)

#### V.3 MACERATION :

La macération ne diffère de l'enfleurage que parce que les fleurs sont mises en contact, non pas avec des graisses solides, mais avec des graisses fondues. Cette méthode d'extraction par épuisement par les graisses à chaud a pour effet d'augmenter rapidement leur pouvoir absorbant.

L'odeur de la pommade est d'autant plus fine que les fleurs seront restées moins longtemps au contact de la graisse. (20)

#### V.4 EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILS :

Le principe de cette extraction est très simple, il consiste à dissoudre les substances odorantes dans un solvant que l'on évapore ensuite.

Les huiles essentielles de certaines fleurs (Jasmin, Violette, Mimosa,...etc) sont très instables à haute température.

L'extraction par entraînement à la vapeur d'eau provoque la décomposition et la polymérisation de ces huiles; pour éviter cela d'autres méthodes d'extraction sont usuellement utilisées c'est l'extraction par solvants volatils.

L'extraction par solvants volatils a été utilisée pour la première fois par ROBIQUET en 1835.

Dans la pratique, le procédé d'extraction à l'aide de solvants volatils se divise en quatre parties: (20)

- a- Choix et purification du solvant.
- b- Epuisement méthodique des fleurs.
- c- Evaporation du solvant et préparation de la cire parfumée.
- d- Récupération du solvant.

L'avantage essentiel de cette méthode est que les produits obtenus sont en principe plus complets sur le plan aromatique que les huiles essentielles obtenues par entraînement à la vapeur d'eau. cependant, l'extraction par solvants volatils présente certains inconvénients parmi lesquels on cite : (22)

- Action thermique sur les extraits : En principe, l'un des critères de choix du solvant réside dans sa température d'ébullition sachant que l'extrait sera soumis à cette température durant tout le cycle de concentration.

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

#### V.5 EXTRACTION PAR DIOXYDE DE CARBONE LIQUIDE OU SUPERCRITIQUE

C'est un procédé qui utilise le dioxyde de carbone sous deux états, liquide ou supercritique. Cette technique, décrite récemment dans ses applications potentielles pour l'industrie des arômes et des parfums, est basée sur le fait que certains gaz, notamment le dioxyde de carbone, dans des conditions de pression dites critiques ou supercritiques, présentent un pouvoir de dissolution accru vis à vis des huiles essentielles.

Le diagramme de phase pression / température du dioxyde de carbone traduit l'état d'équilibre de trois phases au 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.



La densité est alors voisine des liquides et ses qualités dissolvantes sont plus ou moins sélectives selon la température, la pression et la nature du soluté.

Les industries d'extraction l'utilisent actuellement sous deux états selon un même fonctionnement où seules les pressions diffèrent.

Il est possible également de jouer sur la pression et le taux d'hydratation relatif de la matière première extraite pour séparer certes une huile essentielle de l'extrait végétal, mais aussi un composé odorant particulier d'une huile essentielle.

Il s'agit donc d'un procédé très sélectif et certainement promis à un bel avenir; mais qui a cependant l'inconvénient d'exiger des pressions élevées, donc une technologie sophistiquée.

#### V.6 EXTRACTION AU FORANE 113

L'application du concept de raffinage végétal défini à l'instar du raffinage pétrolier comme une séparation séquencée sans dégradation des différents constituants d'une plante à l'extraction d'huiles essentielles, a permis de mettre au point une technologie originale d'extraction dont les coproduits sont les huiles végétales, les cires et le support solide constitué de polysaccharides de réserve ou pariétaux.

En regard des techniques d'exploitation actuelles en rupture avec cette démarche de valorisation globale du potentiel chimique des végétaux traités d'une part, de la problématique économique posée par l'extraction des huiles essentielles, des

travaux ont été effectués dans le but de rechercher ce que pouvait apporter l'arsenal des solvants extractants.

Le solvant choisi fut le trichloro 1.1.2 trifluoro 1.2.2 ethane, ou forane 113.

Les solvants polaires tels que, l'éthanol, l'éther, l'acétone, ou apolaires tels que l'hexane et l'éther de pétrole, paraissent trop sélectifs pour permettre une extraction "équilibrée" comparable à l'hydrodistillation qui est le standard.

Le protocole opératoire de ce procédé d'extraction au forane 113 est simple dans son principe. Il se décompose en trois étapes. (voir figure 1).

1- Extraction proprement dite qui permet donc une double valorisation du végétal en une seule étape. A l'issue de cette étape, on récupère un résidu végétal sec, donc stable et valorisable, car le forane 113 entraîne également l'eau.

2- Recyclage du solvant: le solvant est recyclé vers le réacteur d'extraction par distillation. Cette deuxième étape produit une concrète c'est à dire un mélange de l'huile lipidique et de l'huile essentielle.

3- Séparation de l'huile essentielle: elle peut être pratiquée par simple entraînement à la vapeur des composés aromatiques.

Ce procédé présente un triple avantage sur l'hydrodistillation qui revient à traiter la matière végétale avec d'importants volumes d'eau portée à l'ébullition.

1- exploitation optimale de la matière végétale: Les résidus de l'hydrodistillation sont ici des coproduits.

2- Diminution des rejets liquides et solides.

3- Réduction de la consommation énergétique: Elle est cinq fois plus faible pour l'extraction au forane 113 compte tenu que ce solvant à une température d'ébullition de 47°C et que sa chaleur latente de vaporisation est quinze fois plus faible que celle de l'eau. (6)

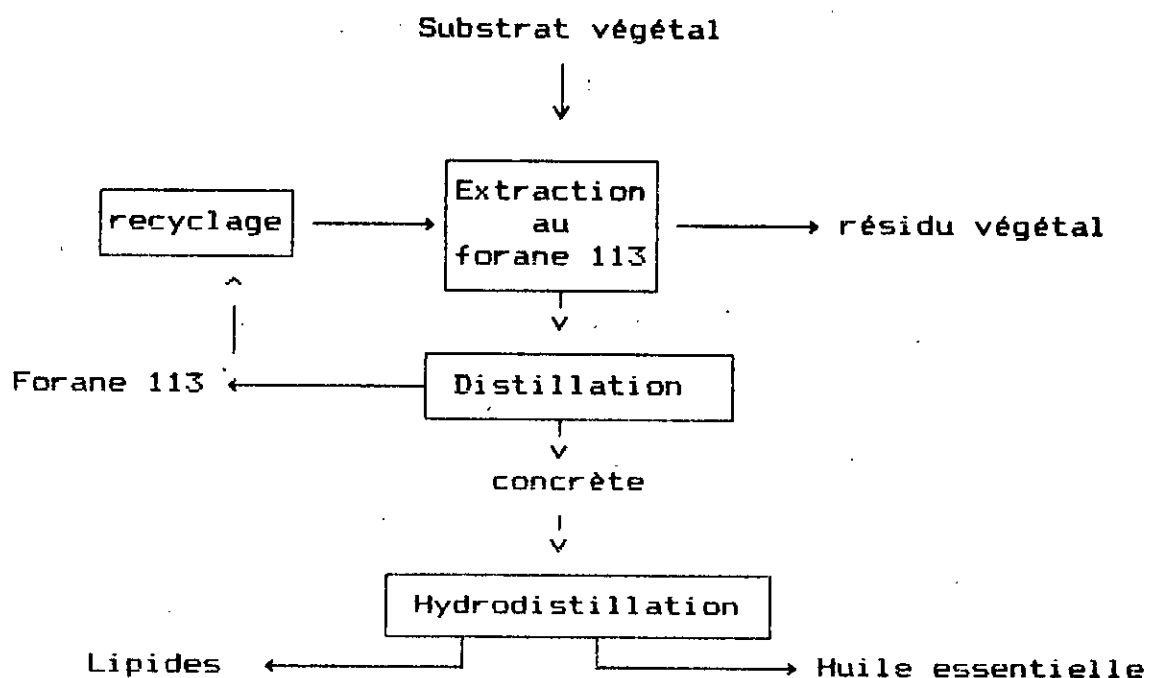


Figure 1 : Organigramme du procédé d'extraction au forane 113

## V.7 EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU : (Distillation)

la distillation dont il s'agit ici n'est pas la distillation homogène; celle ci ne serait pas employable pour l'extraction des essences à cause de la température élevée qu'il faudrait atteindre et de l'altération des produits qui en résulterait: Il s'agit uniquement de la distillation en présence d'eau, c'est à dire de la distillation de deux liquides non miscibles.

le principe sur lequel est basée cette opération a été mis en évidence par LIEBIG en 1832 et n'est au fond qu'une conséquence de la loi de DALTON sur le mélange des gaz et des vapeurs.

Lorsque des corps liquides non miscibles et n'exerçant aucune action l'un sur l'autre se trouvent mélangés, la tension de vapeur du mélange est la somme des tensions maximales de chacun des corps à la température considérée.

Il en résulte deux choses : (20)

a- le mélange entrera en ébullition lorsque la somme des tensions de vapeur sera égale à la pression qu'il supporte; c'est à dire à une température qui sera nécessairement inférieure à la température d'ébullition du constituant le plus volatil.

b- tant que les deux corps resteront en présence et quelles que soient leurs proportions relatives, le point

d'ébullition du mélange restera fixe et comme chaque corps distille proportionnellement à sa propre tension de vapeur, la composition du distillat restera constante.

L'entraînement à la vapeur d'eau est le plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux; c'est cependant son principe de base qui a permis l'initiation des autres techniques de distillation utilisées aujourd'hui.

Il est basé sur le fait que la plupart des composés odorants volatils sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Ils ne sont donc ni retenus par et dans les biopolymères de la plante, ni solubilisés dans l'eau.

Ce procédé a été considéré par plusieurs auteurs comme un des cas particuliers de la distillation des mélanges liquides dont les constituants sont:

- Soit complètement insolubles (huile et eau).
- Soit complètement solubles (huile essentielle comme un mélange de plusieurs constituants).
- Soit partiellement solubles (l'eau contenant des traces d'huile ou l'huile contenant des traces d'eau).

Selon la théorie de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles, formulée par VON RECHENBERG, la diffusion de l'huile en milieu aqueux (hydrodiffusion) est la première phase du processus et l'étape limitante régissant la cinétique de l'entraînement. (23)

Le principe de la distillation en alambic classique repose sur le passage d'un flux ascendant de vapeur au travers d'une masse de matière végétale contenue dans une cuve étanche et reposant sur une grille perforée. La vapeur se charge progressivement d'huile essentielle et s'échappe par un orifice pratiqué en partie haute de l'appareil; cette vapeur chargée est ensuite condensée. Les condensats sont récoltés séparés dans des récipients spécifiques appelés "vases florentins" et disposés en série afin de favoriser la décantation de huile essentielle par rapport à l'eau. Les eaux de condensation accumulées au fond de l'alambic sont périodiquement évacuées afin d'éviter leur contact avec la matière à traiter.

L'entraînement à la vapeur d'eau est le procédé d'usage pour l'extraction des huiles essentielles des végétaux et peut être réalisé en discontinu ou en continu. Il est préféré aux autres procédés pour l'extraction des matières végétales riches en huile et lorsque les constituants de celle ci sont stables à une température élevée.

Parmi ses avantages, on peut citer:

- La mise en oeuvre simple.
- L'utilisation de la vapeur d'eau, disponible et à bas prix.

Cependant on ne peut pas l'appliquer dans tous les cas à cause de l'intervention de la chaleur et de la vapeur d'eau dans la production de certains constituants des huiles essentielles qui conduisent à la formation d'artéfacts.

En plus de la formation des artéfacts et de la difficulté d'extraire les produits odorants peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau, il y'a d'autres effets qui accompagnent l'entraînement à la vapeur d'eau qui sont :

- La diffusion de l'huile et de l'eau d'où le terme d'hydrodiffusion.
- L'hydrolyse de certains constituants de l'huile essentielle.
- La décomposition de certains constituants de l'huile essentielle occasionnée par la chaleur. (24)

#### V.7.1 HYDRODIFFUSION :

Seule une partie de l'huile est présentée à la surface de la plante et se trouve immédiatement disponible pour la vaporisation; le reste de l'huile arrive à la surface seulement après diffusion qui implique une pénétration mutuelle des différentes substances jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi dans le système

dans la distillation à la vapeur d'eau, la pénétration de la vapeur dans les cellules végétales n'est pas réelle et cela peut être aisément prouvée en effectuant cette distillation à la vapeur surchauffée.

la distillation offre une meilleure condition pour le phénomène d'osmose car la température élevée et le mouvement de l'eau engendrent des fluctuations à l'intérieur de l'alambic accélérant ainsi la force de diffusion à tel point que toute l'huile essentielle contenue dans les tissus de la plante peut être collectée.

### V.7.2 EFFET DE L'HYDROLYSE :

Le second effet accompagnant la distillation des plantes aromatiques est l'hydrolyse qui est une réaction chimique entre l'eau et certains constituants des huiles essentielles, particulièrement les esters à température élevée.

En partant d'ester et d'eau, une partie de l'ester réagit, et à l'équilibre le système contient de l'ester, de l'eau, de l'alcool et de l'acide.

de même si les alcools et les acides ont été présents au départ; on peut retrouver les quatre constituants quand l'équilibre est établi.



Le rapport entre les concentrations de ces divers constituants à l'équilibre peut s'écrire

$$K = \frac{(\text{Alcool}) (\text{Acide})}{(\text{Ester}) (\text{Eau})} \quad \text{où } K \text{ est la constante d'équilibre}$$

si la quantité d'eau est grande, les concentrations d'alcool et d'acide augmentent et l'hydrolyse correspondante augmente.

### V.7.3 EFFET DE LA CHALEUR :

Pratiquement tous les constituants des huiles essentielles sont instables à haute température. Pour obtenir une meilleure qualité d'huile, il est nécessaire de maintenir cette dernière à une température basse pendant la distillation.



#### V.7.4 HYDRODISTILLATION :

L'hydrodistillation, variante de cette méthode consiste à placer le matériel végétal directement dans l'eau, portée ensuite à ébullition. Cette technique est réservée habituellement au dosage des huiles essentielles en laboratoire. Ce terme, par abus de langage, est aujourd'hui généralement employé pour qualifier ce qui est en fait un entraînement à la vapeur d'eau. (6)

L'hydrodistillation est un procédé particulièrement brutal puisque la plante aromatique immergée dans l'eau est maintenue à 100°C durant un certain temps. Le procédé d'obtention d'une huile essentielle, par conséquent, marque de son empreinte, la composition chimique de celle-ci. Les sévères conditions expérimentales d'une hydrodistillation engendrent tout particulièrement des réactions chimiques de décomposition de certains composés terpéniques (hydrolyse, élimination, cyclisation, réarrangement) qui dépendent de l'acidité de l'eau dans laquelle est immergé le végétal, le pH de la solution est donc un paramètre important de l'hydrodistillation. (25)

#### V.7.5 APPAREIL DISTILLATOIRE :

L'installation d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau est composée de trois parties principales:

##### V.7.5.1 CHAUDIERE :

La chaudière se présente sous la forme d'un cylindre de dimension en mm (1000 x 400) réalisé en acier inoxydable recouverte d'une couche de liège pour minimiser les pertes de chaleur.

Elle se termine à sa partie supérieure par une conduite de vapeur et à sa partie inférieure par une conduite pour l'alimentation en eau.

La chaudière est munie d'un manomètre, d'une soupape de sécurité, d'un thermomètre et d'un indicateur de niveau d'eau qui est un tube en verre fixé le long de sa paroi latérale. Le chauffage est réalisé par des résistances électriques immergées dans l'eau. (26)

#### V.7.5.2 ALAMBIC :

C'est un grand cylindre en cuivre de diamètre légèrement inférieure à sa hauteur surmonté d'un chapiteau muni d'un col de cygne descendant vers le condenseur et d'un joint d'hermétisation, l'assemblage se fait à l'aide de système de goujons à ressorts.

La cucurbite est munie de quatre plateaux perforés sur toute la surface permettant la répartition de la matière végétale et d'un robinet de purge permettant l'évacuation des eaux condensées.

L'introduction de la vapeur dans l'alambic est assurée par un distributeur de vapeur enroulé en spirale.

Un second distributeur est placé dans l'enveloppe permettant une circulation de vapeur dans la double paroi pour minimiser la condensation des vapeurs dans la cucurbite.

#### V.7.5.3 CONDENSEUR :

Le condenseur n'est autre qu'un bac de réfrigération cylindrique en cuivre muni d'un serpentín enroulé en spirale

fait du même métal. Il comporte une entrée et une sortie d'eau de refroidissement et à sa partie inférieure, la sortie du serpentin pour les condensats.

## V.8 PARAMETRES INTERVENANT DANS LE PROCEDE D'EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

### V.8.1 LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE :

Le rendement est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle récupérée et la masse de matière végétale traitée

$$R (\%) = m/M * 100$$

où m : Masse d'huile essentielle (grammes).  
M : Masse de la matière végétale sèche (grammes).

### V.8.2 LA DUREE D'EXTRACTION :

Le temps de distillation reste le facteur déterminant, dans la mesure où la cinétique d'extraction de chacun des composants de l'huile essentielle varie selon sa structure et ses propriétés physico-chimiques.

### V.8.3 LES COURBES DE DISTILLATION :

Les courbes de distillation caractérisant la cinétique de l'extraction de l'huile essentielle sont de deux types:

- courbe totale représentant la variation de la quantité d'huile essentielle ou d'un de ses constituants recueillie du début au temps t.
- courbe périodique ou histogramme représentant la variation de la quantité d'huile essentielle ou d'un de ses constituants recueillie pendant des intervalles de temps égaux.

**PARTIE EXPERIMENTALE**

## VI. EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE A L'ECHELLE SEMI PILOTE.

### VI 1. INTRODUCTION :

L'objectif principal que nous nous sommes fixés est l'étude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du bois de cèdre, en suivant l'évolution en fonction du temps du rendement en huile essentielle ainsi que ceux en ses constituants majeurs.

Nous allons étudier l'influence sur la courbe de distillation de trois paramètres qui sont les suivants :

- \* Le débit de vapeur.
- \* La classe granulométrique.
- \* La masse de matière végétale à traiter.

Le bois de cèdre utilisé le long de notre étude est issu d'un même tronc d'arbre; nous éliminons ainsi toute variation qui pourrait provenir des facteurs écologiques.

Nous avons choisi trois divisions tout à fait au hasard; les divisions sont moyennes dans une même classe granulométrique.

Ensuite, nous avons procédé à l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du bois de cèdre dans des conditions opératoires déjà optimisées. (15)

## VI 2. MATIERE VEGETALE :

Le bois de cèdre, objet de cette étude, provient d'une portion de tronc d'arbre de la cédraie de Chréa; l'âge du tronc est 60 ans et la situation géographique du lieu est définie par:

Altitude : 1500 mètres.  
Pente : 50 degrés.  
Exposition : Sud.

## VI 3. MODE OPERATOIRE :

Le mode opératoire adopté au cours de nos extractions est le suivant :

La matière végétale est introduite à l'intérieur de l'alambic (voir figure 2) et uniformément répartie sur le plateau pour éviter le tassement.

Après la fermeture hermétique de l'alambic, la vapeur est mise en circulation dans la double paroi. Dès que celle-ci est chauffée, la vapeur est envoyée à l'intérieur de l'alambic où elle traverse la matière végétale. Chargée d'huile essentielle, elle passe dans le condenseur où elle sera condensée. Le distillat est récupéré à des intervalles de temps pendant 4 heures.

L'huile essentielle est séparée de l'eau par simple décantation à l'aide d'un solvant organique qui est l'éther diéthylique et relarguée par ajout de NaCl au distillat. L'éther est ensuite évaporé à température ambiante.

#### VI 4. RESULTATS ET DISCUSSION :

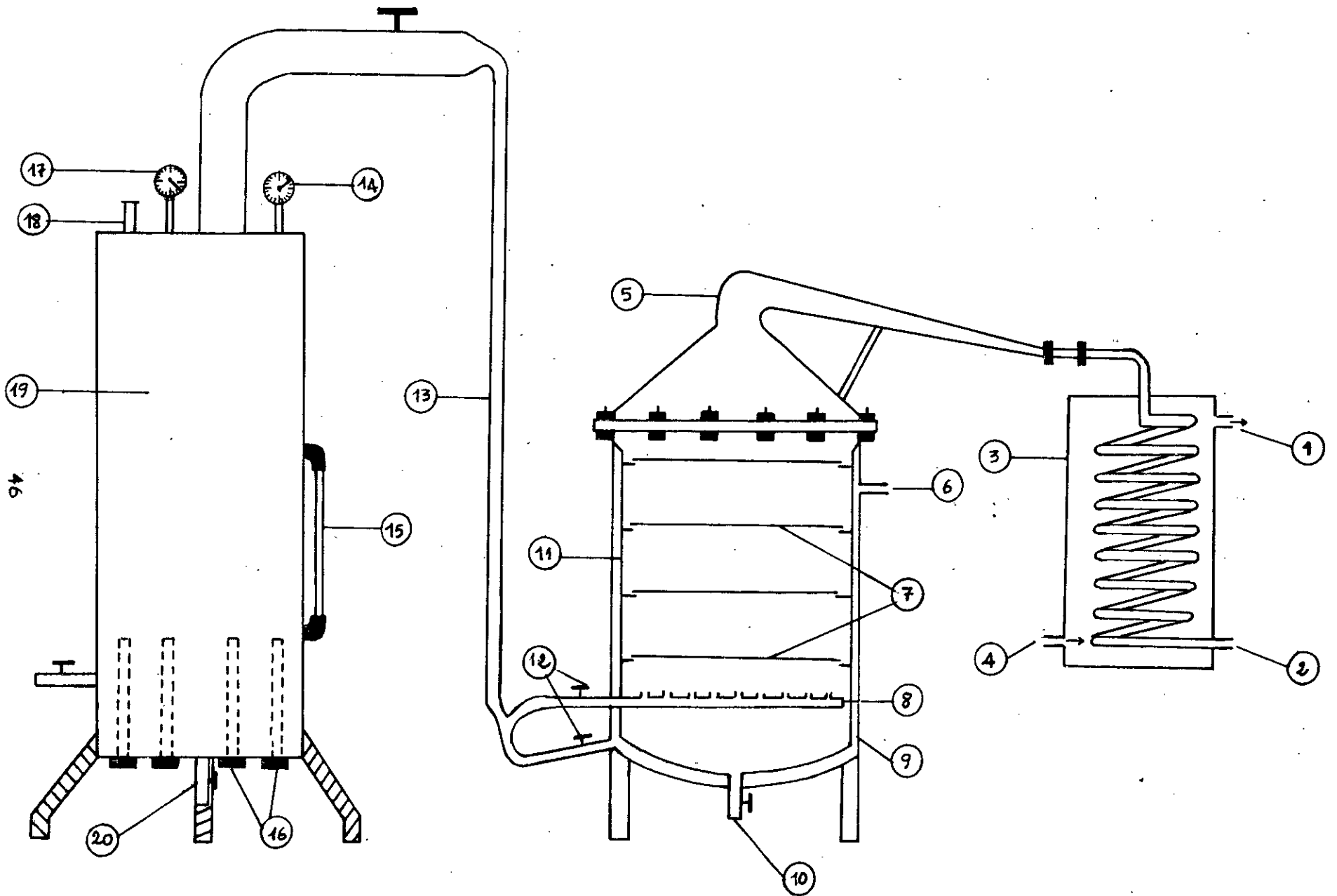
les différentes opérations d'extraction de l'huile essentielle du bois de cèdre par entraînement à la vapeur d'eau, ont été menées dans l'appareillage et selon le mode opératoire décrits précédemment.

La durée d'extraction a été fixée à 4 heures pour tous les essais. En effet au delà de cette durée, le rendement en huile essentielle devient négligeable.

##### VI 4.1. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE.

Pour étudier l'influence des trois paramètres déjà cités auparavant; nous avons réalisé trois séries d'expériences, l'une en variant le débit de vapeur, l'autre la masse de matière végétale à traiter et la dernière la granulométrie qui est liée à la préparation de la matière végétale.

Pour tous les essais, le taux d'humidité de notre bois est de 13.1 % et le rendement est exprimé par rapport à la masse de bois sec.



46

FIGURE. N°02 APPAREIL DE DISTILLATION



Légende de la figure 2 :

- 1- Sortie d'eau.
- 2- Récupération du distillat.
- 3- Condenseur.
- 4- Entrée d'eau.
- 5- Chapiteau à col de cygne.
- 6- Sortie de vapeur.
- 7- Plateaux.
- 8- Distributeur de vapeur.
- 9- Alambic.
- 10- Vanne de récupération des eaux de condensation.
- 11- Paroi intérieure de l'alambic.
- 12- Vannes de contrôle.
- 13- Conduite de vapeur.
- 14- Sonde thermométrique.
- 15- Indicateur de niveau d'eau.
- 16- Résistances.
- 17- Sonde barométrique.
- 18- Soupape de sécurité.
- 19- Chaudière.
- 20- Vanne de purge.

VI 4.1.1 INFLUENCE DU DEBIT DE VAPEUR SUR LE RENDEMENT  
EN HUILE ESSENTIELLE :

Les essais ont été effectués en maintenant la masse M de matière végétale constante à 100 g (15); répartie sur un plateau et en faisant varier la puissance de chauffe qui dépend du nombre de résistances électriques mises en marche. Ne disposant que de quatre résistances seulement, nous ne pouvons considérer plus que quatre valeurs de débit Q.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV et illustrés par la figure 3.

Tableau IV : Influence du débit de vapeur sur le rendement (%) en huile essentielle.								
Débits Q (l/h)	Temps (min)							
	15	30	45	60	90	120	180	240
1.4	0.42	0.48	0.65	0.69	0.78	0.87	0.95	0.99
3.0	0.84	1.21	1.50	1.63	1.74	1.80	1.86	1.91
4.0	0.05	0.07	0.09	0.14	0.19	0.20	0.21	0.22
5.5	0.35	0.53	0.64	0.69	0.73	0.74	0.75	0.80

Les résultats obtenus montrent que le débit de vapeur donnant un rendement maximal en huile essentielle est de 3 l/h; valeur en accord avec celle trouvée dans des travaux antérieurs.  
(15)

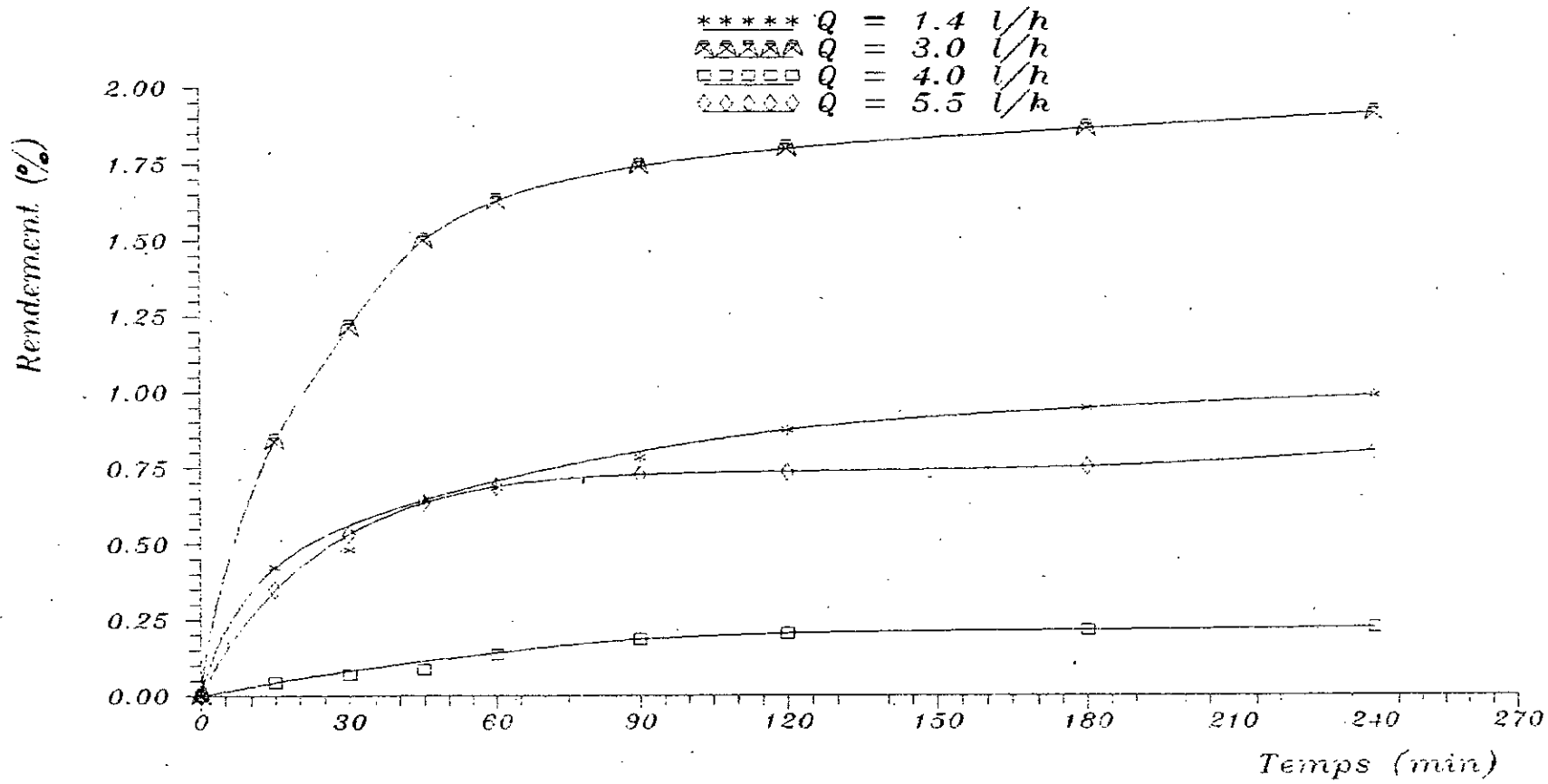


Figure 3 : Influence du débit de vapeur sur le rendement en huile essentielle

Un tel débit assure certainement le meilleur contact entre la vapeur et la matière végétale; tandis que si nous utilisons un grand débit, le risque de création de chemins préférentiels par la vapeur augmente et par conséquent le rendement est faible. De même, les faibles débits peuvent ne pas vaincre et surmonter les forces de frottement dues à la viscosité du mélange de vapeur d'eau et d'huile qui adhèrera ainsi aux parois du col de cygne.

#### VI 4.1.2 INFLUENCE DE LA CLASSE GRANULOMETRIQUE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE :

La granulométrie ou le degré de division de la matière végétale peut intervenir de façon notable sur le rendement et la qualité de l'huile essentielle.

La masse de matière végétale utilisée est de 100 g; le débit avec lequel nous avons travaillé est de 3 l/h (débit optimum).

Nous avons choisi de comparer le rendement pour trois degrés de division du bois de cèdre pour différentes ouvertures du tamis :

	Ouvertures du tamis.
Grande classe granulométrique :	> 10 mm.
Moyenne	: 10 mm > > 4.75 mm.
Petite	: 4.75 mm > > 1.6 mm.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V et illustrés par la figure 4.

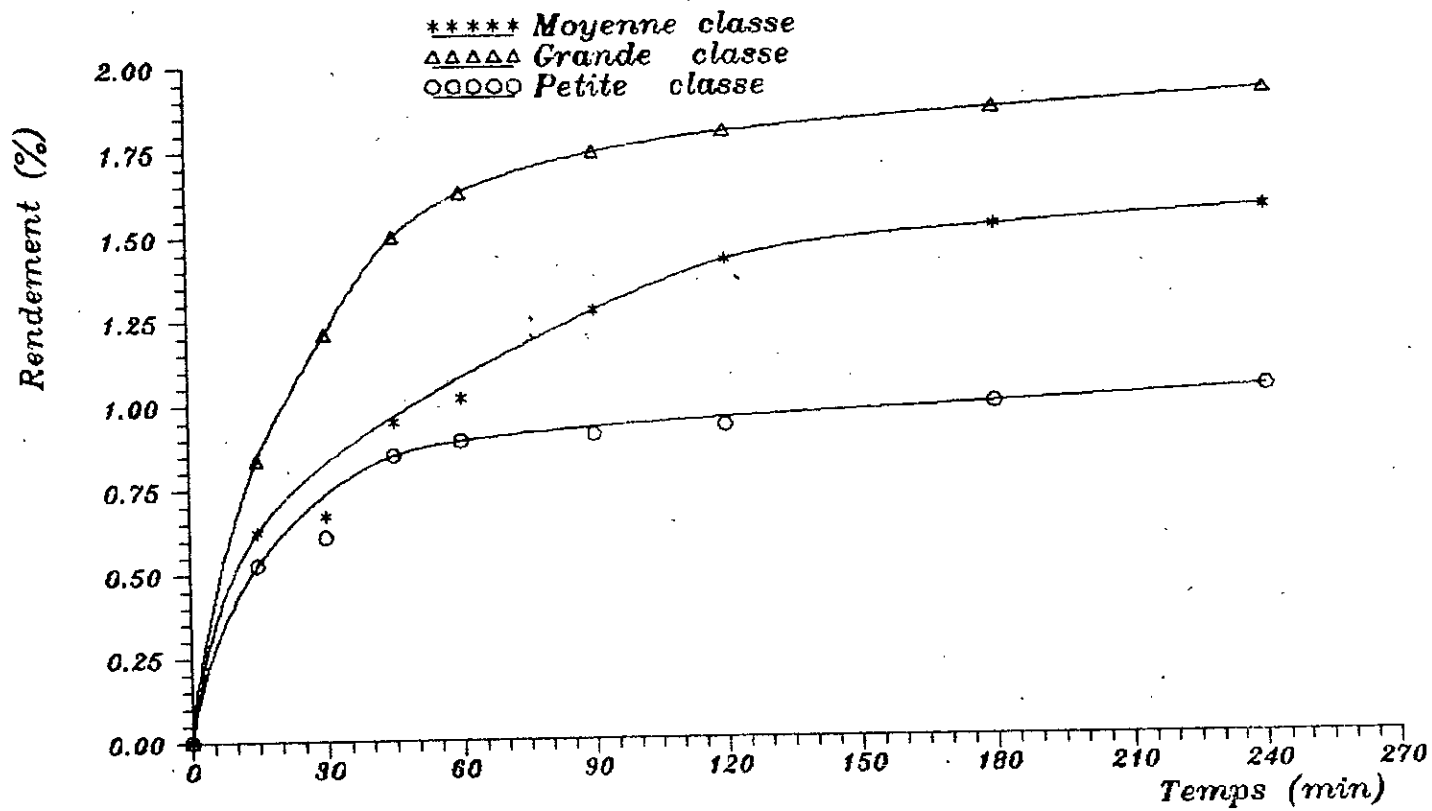


Figure 4 : Influence de la classe granulométrique sur le rendement en huile essentielle

Tableau V : Influence de la classe granulométrique sur le rendement en huile essentielle.

Classes granulométriques	Temps (min)							
	15	30	45	60	90	120	180	240
Grande	0.84	1.21	1.50	1.63	1.74	1.80	1.86	1.91
Moyenne	0.62	0.67	0.95	1.02	1.27	1.42	1.52	1.57
Petite	0.53	0.61	0.85	0.89	0.91	0.93	0.99	1.03

Nous remarquons que le rendement diminue quand la granulométrie diminue, cela peut être expliqué par le fait que lors du découpage de la matière végétale, une partie des glandes sécrétrices ou sites contenant l'huile essentielle est détruite provoquant des pertes, bien que la surface d'échange présentée est plus grande.

Pour cette raison, il faut choisir une classe granulométrique adéquate.

#### VI 4.1.3 INFLUENCE DE LA MASSE DE MATIERE VEGETALE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE .

Afin d'étudier l'influence de la masse de matière végétale à traiter sur le rendement en huile essentielle; nous avons effectué une série d'essais dans les conditions suivantes :

- Débit de vapeur : 3 l/h
- Répartition : 1 plateau.
- Granulométrie : grande.
- Masse de matière végétale à traiter : 50 , 100 et 150 g

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI représentés par la figure 5.

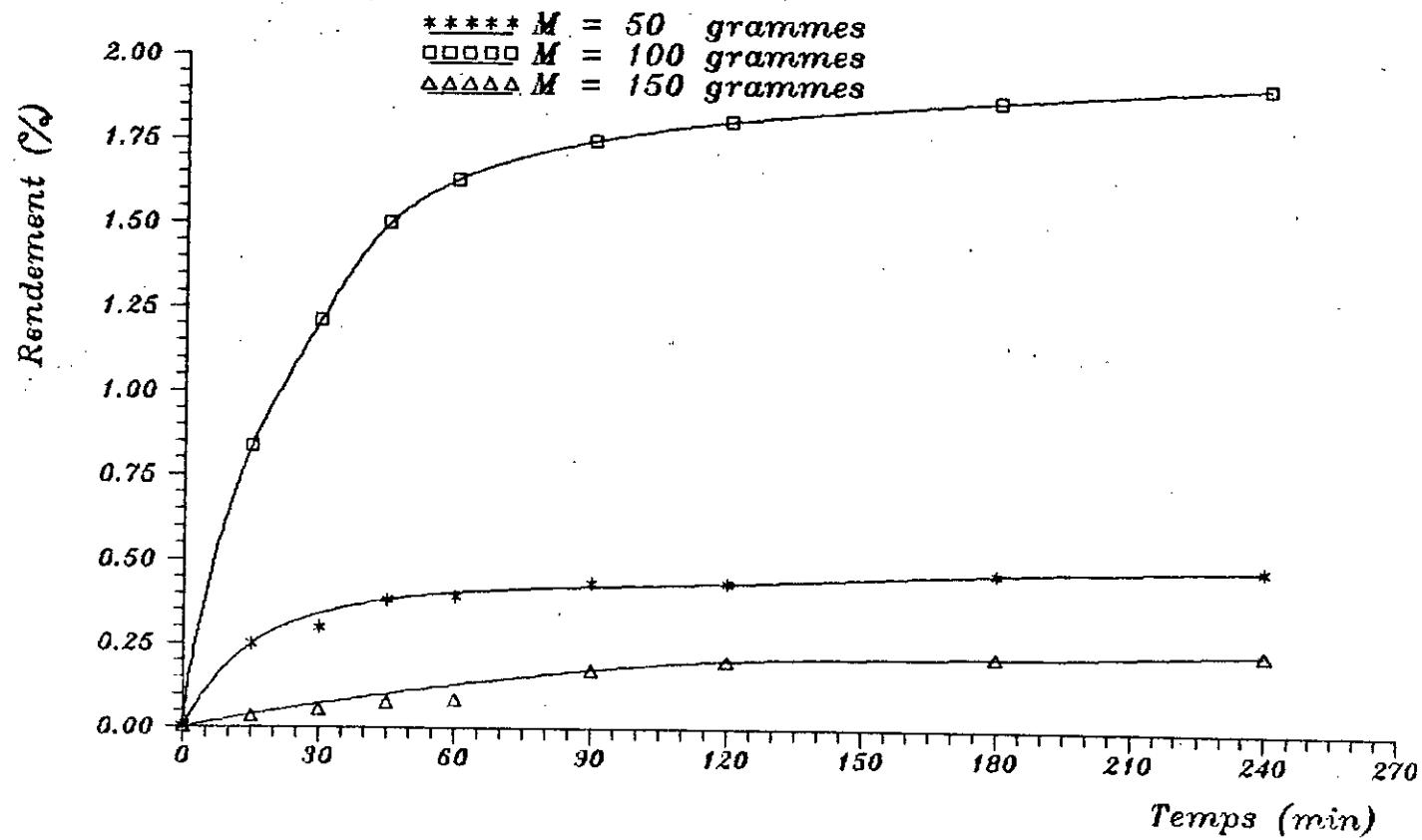


Figure 5 : Influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle

Tableau VI : Influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle.

Masses M (g)	Temps (min)							
	15	30	45	60	90	120	180	240
50	0.25	0.30	0.38	0.39	0.43	0.46	0.47	0.48
100	0.84	1.21	1.50	1.63	1.74	1.80	1.86	1.91
150	0.03	0.05	0.07	0.09	0.17	0.20	0.21	0.23

Nous constatons que le rendement en huile essentielle varie sensiblement en fonction de la charge et atteint un maximum pour 100 g (masse optimale) qui correspond à la meilleure répartition de la matière végétale sur le plateau.

Nous obtenons un faible rendement pour une plus grande masse (150 g), cela s'explique par un tassement important de la matière végétale dans l'alambic qui gênerait le passage de la vapeur d'eau en lui imposant d'emprunter des chemins préférentiels, ce qui diminuera la surface d'échange vapeur / matière végétale. De la même manière, le rendement obtenu pour une masse de 50 g est relativement faible.

Nous avons refait des expériences afin d'estimer l'erreur commise qui est de l'ordre de 34 %.

#### VI 4.2. MODELISATION :

La mise en modèle d'un processus est une opération fondamentale en Génie des procédés. Un modèle mathématique est une représentation plus ou moins approchée du processus qui peut rendre compte du comportement de celui-ci.



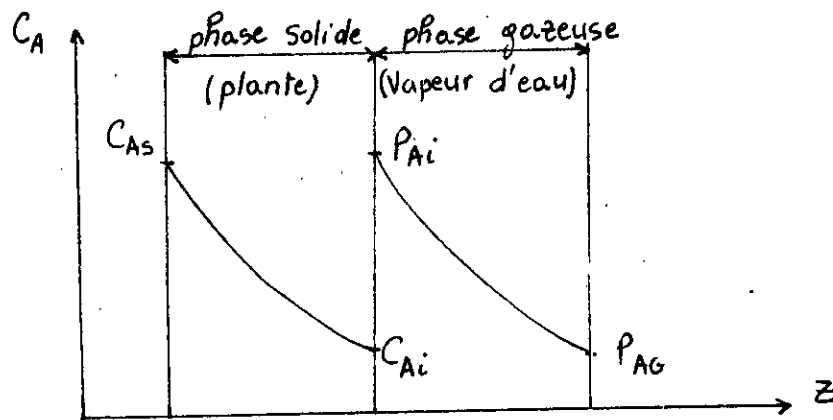
L'entraînement à la vapeur d'eau est un processus de transfert de matière complexe. Ce transfert se fait par diffusion c'est à dire déplacement des différents composés de l'huile jusqu'à l'interface de la matière végétale, déplacement qui serait dû au mouvement des molécules à l'intérieur des tissus sous les conditions de température et de pression du procédé.

Cette diffusion implique donc une migration des composés de l'huile essentielle jusqu'à la surface du végétal où ils seront entraînés par la vapeur d'eau.

Lors de l'extraction de l'huile essentielle de la matière végétale par entraînement à la vapeur d'eau, il est impossible d'établir avec une précision suffisante une relation ou un modèle mathématique pour décrire le processus. Ceci est dû, comme nous l'avons déjà mentionné, au fait que les phénomènes régissant l'entraînement à la vapeur d'eau sont complexes et peu connus à ce jour.

En se basant sur le transfert de matière entre phases, l'équation du modèle cinétique proposé peut être établie comme suit :

La courbe de distribution de concentrations du système (solide et vapeur d'eau) est la suivante.



$P_{Ai}$  et  $C_{Ai}$  sont en équilibre

Figure 6 : Gradients de concentrations entre deux phases en contact .

- Où
- $C_A$  : est la concentration du constituant A dans la phase vapeur au temps t.
  - $C_{As}$  : concentration du constituant A dans la phase solide au temps t.
  - $C_{Ao}$  : concentration du constituant A recueilli à la fin de l'extraction (valeur maximale).

Nous supposons que toute la quantité d'huile essentielle qui se trouvait dans les glandes sécrétrices de la plante est récupérée au bout de 4 heures d'extraction.

Soit  $N_A$  : le flux molaire du constituant A (moles / m<sup>3</sup> \* h)

$$N_A = K * (C_{As} - C_{Ai}) \quad (1)$$

Où  $K$  : Coefficient de transfert de matière dans la phase solide.

Nous supposons que la concentration à l'interface est nulle.  $C_{Ai} = 0$ .

En introduisant cette supposition, l'équation (1) devient :

$$N_A = K * C_{As} \quad (2)$$

$$N_A = \frac{-d C_{As}}{dt} \quad (3)$$

$$\frac{d C_{As}}{dt} = -K * C_{As} \quad (4)$$

Nous avons mis le signe moins du fait que la concentration  $C_{As}$  décroît.

Nous intégrons l'équation (4) en tenant compte des conditions aux limites suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{à } t = 0 & C_{As} = C_{As0} \\ \text{à } t & C_{As} = C_{As} \end{array}$$

On trouve  $\text{Ln} \left[ \frac{C_{As}}{C_{Ao}} \right] = -K * t \quad (5)$

On a aussi  $C_{As} = C_{Ao} - C_A \quad \forall t \quad (6)$

En remplaçant  $C_{As}$  par son expression dans (5), on obtient :

$$\text{Ln} \left[ \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \right] = -K * t \quad (7)$$

En passant à l'exponentiel, on aura :

$$\frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = e^{-K*t} \quad C_A = C_{A0} * (1 - e^{-K*t}) \quad (8)$$

On peut assimiler l'huile essentielle à un composé complexe et la variation de concentrations à une variation de masses.

L'équation (8) s'écrira donc :

$$m = m_0 * (1 - e^{-K*t}) \quad \text{ou} \quad (1 - m/m_0) = e^{-K*t} \quad (9)$$

Où  $m$  : est la masse d'huile essentielle recueillie à l'instant  $t$ .

$m_0$  : la masse d'huile essentielle recueillie à la fin de l'extraction (en supposant que toute l'huile est extraite).

L'équation (9) est le modèle mathématique proposé pour expliquer le processus d'entraînement à la vapeur d'eau.

Posant  $x = m/m_0$  où  $x$  : est le pourcentage d'huile récupérée au temps  $t$ .

On aura alors :

$$\ln(1 - x) = -K * t$$

Afin de tester la validité de ce modèle et pouvoir expliquer les phénomènes régissant l'entraînement à la vapeur d'eau, il a fallu tracer  $\ln(1 - x)$  en fonction de la durée d'extraction.

A partir des figures 7, 8 et 9 nous constatons que toutes les courbes sont constituées de trois parties correspondant chacune à une phase distincte. Le mécanisme proposé est le suivant :

- Première étape : entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle se trouvant à la surface de la matière végétale.

- Deuxième étape : diffusion dans le bois de l'huile située à l'intérieur de la matière végétale.

- Troisième étape : entraînement de cette huile essentielle par la vapeur d'eau et écoulement dans les canaux à faibles dimensions .

Nous savons que la vitesse d'un procédé est la vitesse de l'étape la plus lente; dans notre cas nous proposons :

*Première étape* : elle dure 45 minutes, les valeurs de constantes de vitesse de cette étape pour différents débits sont regroupées dans le tableau VII.

Tableau VII : constantes de vitesse de la première étape pour différents débits.

Débits Q (l/h)	$100 * K_1$ (min <sup>-1</sup> )
1.4	2.32
3.0	3.17
4.0	1.20
5.5	3.48

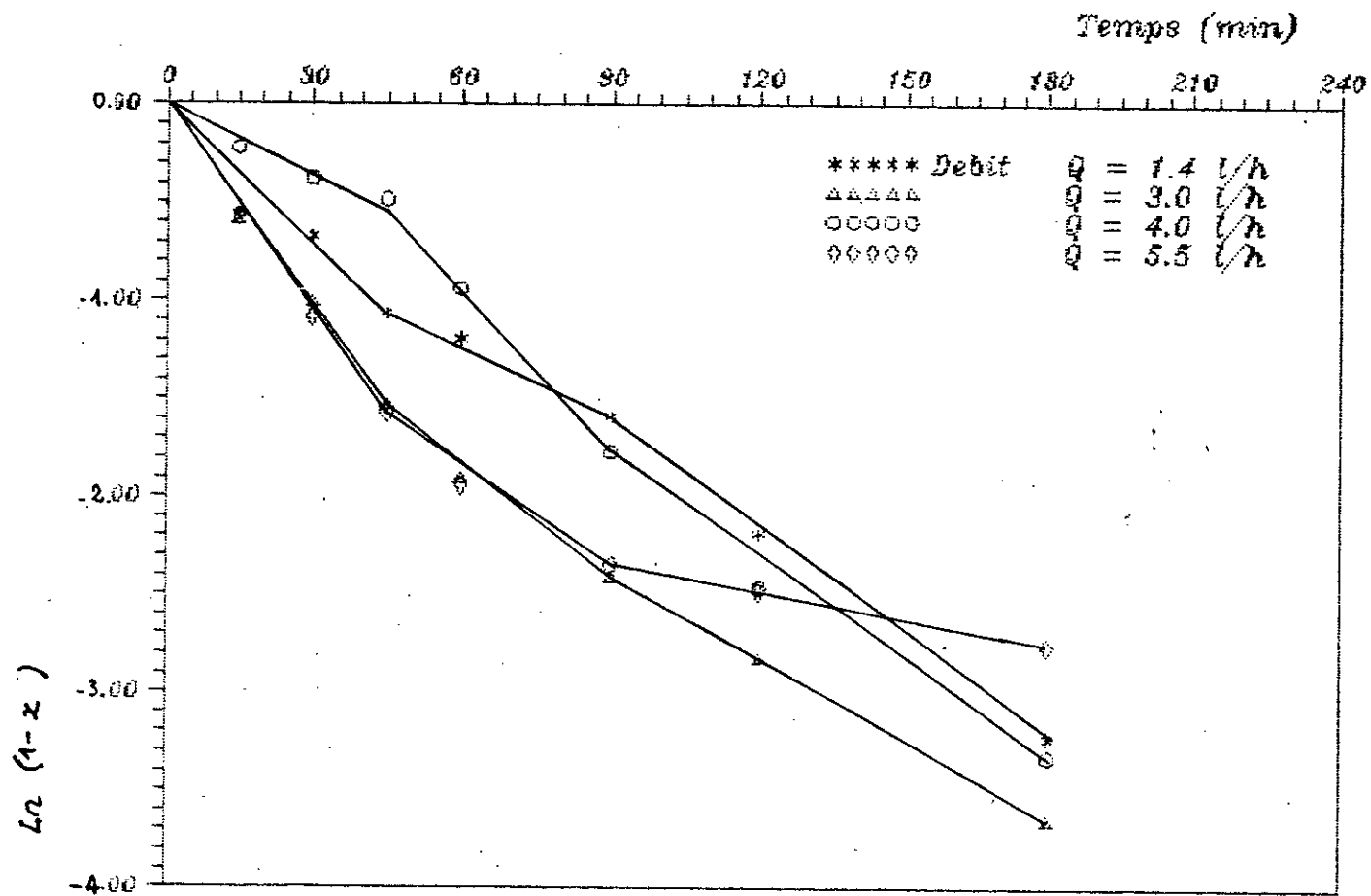


Figure 7 : Etude de la cinétique chimique de l'entraînement à la vapeur d'eau selon un modèle du pseudo premier ordre pour différents débits

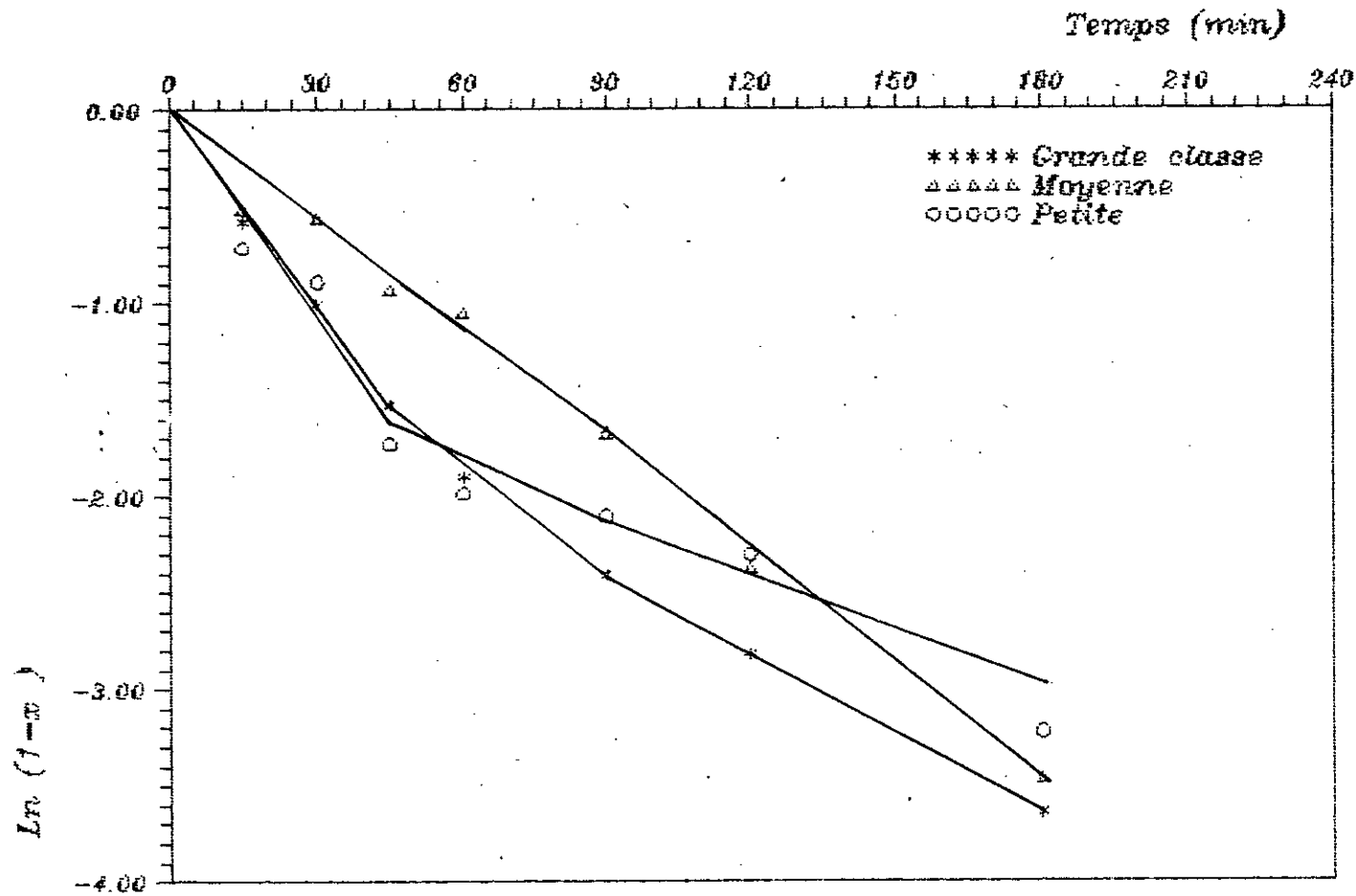


Figure 8 : Etude de la cinétique chimique de l'entraînement à la vapeur d'eau selon un modèle du pseudo premier ordre pour différentes classes granulométriques

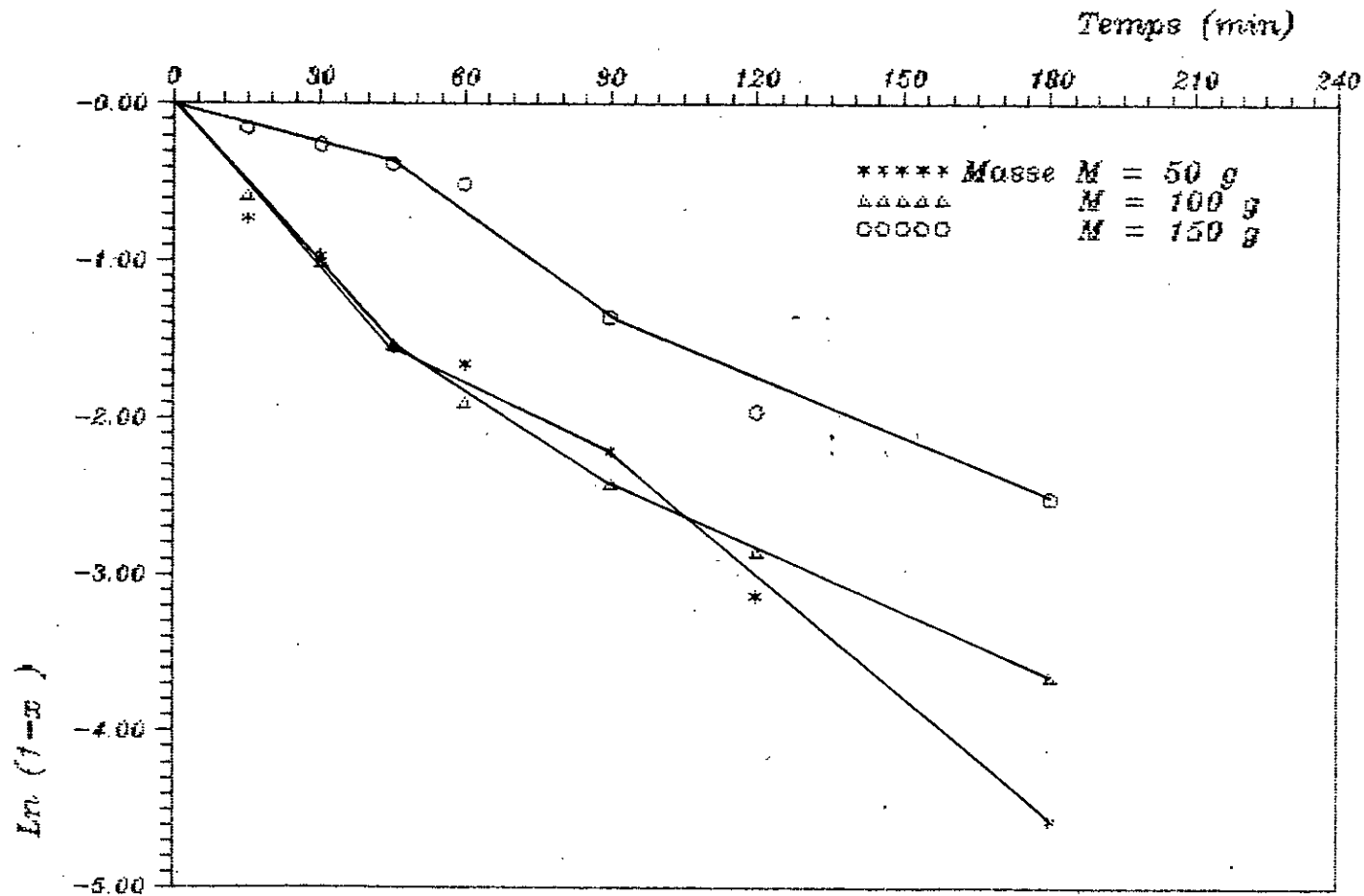


Figure 9 : Etude de la cinétique chimique de l'entraînement à la vapeur d'eau selon un modèle du pseudo premier ordre pour différentes masses



On remarque que la constante de vitesse  $K_1$  ( $V = K_1 * C$ ) est fonction du débit de la vapeur d'eau, cela peut être expliqué par le fait que lorsque le débit augmente la vitesse d'entraînement augmente.

On note que la valeur de la constante de vitesse pour un débit de 4 l/h semble ne pas suivre cette évolution, cette hypothèse doit donc être vérifiée pour différents débits et différentes plantes.

Pour un même débit, si on surcharge le plateau c'est à dire on utilise une masse de matière végétale supérieure à l'optimale, on remarque que la vitesse diminue ( $K_1 = 0.85 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  pour  $M = 150 \text{ g}$ ). A notre avis, ceci est dû à un tassement important de la matière végétale qui ne facilite pas le passage de la vapeur d'eau.

Pour une masse inférieure à l'optimale, on a même constante de vitesse, elle est de l'ordre de  $3.31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  avec une erreur de 4 % par rapport à celle obtenue pour une masse optimale.

Si cette fois ci, on fixe le débit, la masse et on fait varier la granulométrie; on constate une faible variation de la constante de vitesse pour la petite et grande classe, elle est d'environ  $3.50 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  avec une erreur de 10.6 % par contre avec la classe moyenne on aboutit à une constante de vitesse de  $1.96 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

deuxième étape : cette étape se fait simultanément que la première; cependant elle n'est visible qu'après 45 minutes.

Le phénomène de diffusion dans le solide devrait être indépendant du débit de la phase vapeur.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que les

constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur avec une valeur moyenne de  $1.62 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et une erreur de 32 % à l'exception de celle trouvée avec un débit de 4 l/h qui est de l'ordre de  $1.96 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

On peut conclure que la variation du débit est sans influence sur la vitesse de cette deuxième phase du fait que l'erreur commise est du même ordre de grandeur que celle due aux expériences.

Pour un même débit, on obtient des constantes de vitesse de même ordre de grandeur de  $1.86 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  avec une erreur de 28 % pour les différentes charges.

Même chose est observée avec la variation de la granulométrie, la constante de vitesse est de  $1.59 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  avec une erreur de 30 % pour les trois classes granulométriques.

Le tableau VIII regroupe les valeurs de constantes de vitesse pour les trois paramètres.

Tableau VIII : constantes de vitesse moyennes pour les différents paramètres.	
Paramètres	$100 * K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Débit	1.62
Masse	1.86
Granulométrie	1.59

Les trois valeurs de constantes de vitesse (tableau VIII) sont du même ordre de grandeur, cette deuxième étape n'est donc pas influencé par la variation des trois paramètres.

troisième étape : cette étape est attribuée à l'écoulement

de l'huile essentielle dans les canaux. Cela n'apparaît qu'à 90 minutes et dure jusqu'à la fin de l'extraction.

C'est donc l'étape cinétique lente du procédé, sa constante de vitesse dépend du débit de vapeur, les valeurs calculées sont représentées par le tableau IX.

Tableau IX : constantes de vitesse de la troisième étape pour différents débits.	
Débits $\Phi$ (l/h)	$100 * K_3$ ( $\text{min}^{-1}$ )
1.4	1.77
3.0	1.37
4.0	1.72
5.5	0.46

On remarque que la vitesse de l'écoulement diminue avec l'augmentation du débit de vapeur. On tente d'expliquer cela par le fait que la valeur du débit est si grande que celle-ci n'a pas le temps de pénétrer dans les pores de faibles dimensions.

En maintenant le débit de vapeur constant et en faisant varier la masse de matière végétale, on remarque que la constante de vitesse varie en fonction de la masse de matière végétale à traiter, les valeurs de constantes de vitesse figurent dans le tableau X.

Tableau X : constantes de vitesse de la troisième étape pour différentes masses.	
Masses M (g)	$100 * K_3$ (min <sup>-1</sup> )
50	2.62
100	1.37
150	1.28

Ces résultats nous permet de conclure que la surcharge aussi ne facilite pas l'écoulement de l'huile dans les canaux.

Pour un même débit et une même masse, la granulométrie a une influence sur cette dernière étape.

Le découpage de la matière végétale facilite l'écoulement de l'huile dans les canaux; car il y'a surement destruction de plusieurs d'entre eux. Les valeurs de constantes de vitesse sont regroupées dans le tableau XI.

Tableau XI : constantes de vitesse de la troisième étape pour différentes classes granulométriques.	
Granulométrie	$100 * K_3$ (min <sup>-1</sup> )
Grande	1.37
Moyenne	1.99
Petite	2.04

#### VI 4.3. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE :

Le chromatographe utilisé PYE.UNICAM serie 304 PHILLIPS, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) est couplé pour les mesures d'aires à un enregistreur-intégrateur de type 4810, la colonne capillaire en silice fondue sur les parois internes de laquelle est greffée une couche de phase stationnaire BP 5 équivalente à une PEG 20 M.

La colonne est de polarité moyenne et a les caractéristiques suivantes :

* Diamètre intérieur	: 0.32 mm .
* Diamètre extérieur	: 0.45 mm.
* Longueur	: 25 m.
* Epaisseur du film de phase stationnaire	: 0.22 $\mu$ m.

Les conditions opératoires sont : (14)

* Température de l'injecteur	: 200°C.
* Température du détecteur	: 300°C.
* Programmation de température	de 90°C à 210°C à raison de 3°C / min.
* Volume injecté	: 0.1 microlitre.
* Split	: 1/100.
* Débit d'hydrogène	: 30 ml/min.
* Débit d'air	: 300 ml/min
* Débit de gaz veur	: 2 ml/min d'azote.

Le spectromètre de masse, HEWLETT-PACKARD est couplé à un chromatographe en phase gazeuse. La colonne utilisée est identique à celle employée en analyse chromatographique simple.

#### VI 4.3.1. ANALYSE CHIMIQUE DES FRACTIONS ISSUES DE L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU

(Débit de vapeur optimum  $Q = 3 \text{ l/h}$ )

Pour obtenir plus d'informations sur les processus physico-chimiques se déroulant lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, nous avons procédé à l'analyse d'une série de fractions par chromatographie en phase gazeuse; car l'étude du chromatogramme de chaque fraction fournit une image de la composition de l'huile essentielle qui distille entre deux intervalles de temps et permet de suivre l'évolution de la teneur de quelques composés dans les fractions.

Nous avons choisi de suivre la cinétique d'extraction de quatre composés qui sont : l' $\alpha$  himachalène, le  $\beta$  himachalène,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (a) qui est un composé sésquiterpénique oxygéné de masse moléculaire  $M = 222$  et le trans  $\alpha$  atlantone.

Les chromatogrammes obtenus sont donnés en annexe 2. Des travaux antérieurs (14) nous ont permis d'identifier les principaux constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre.

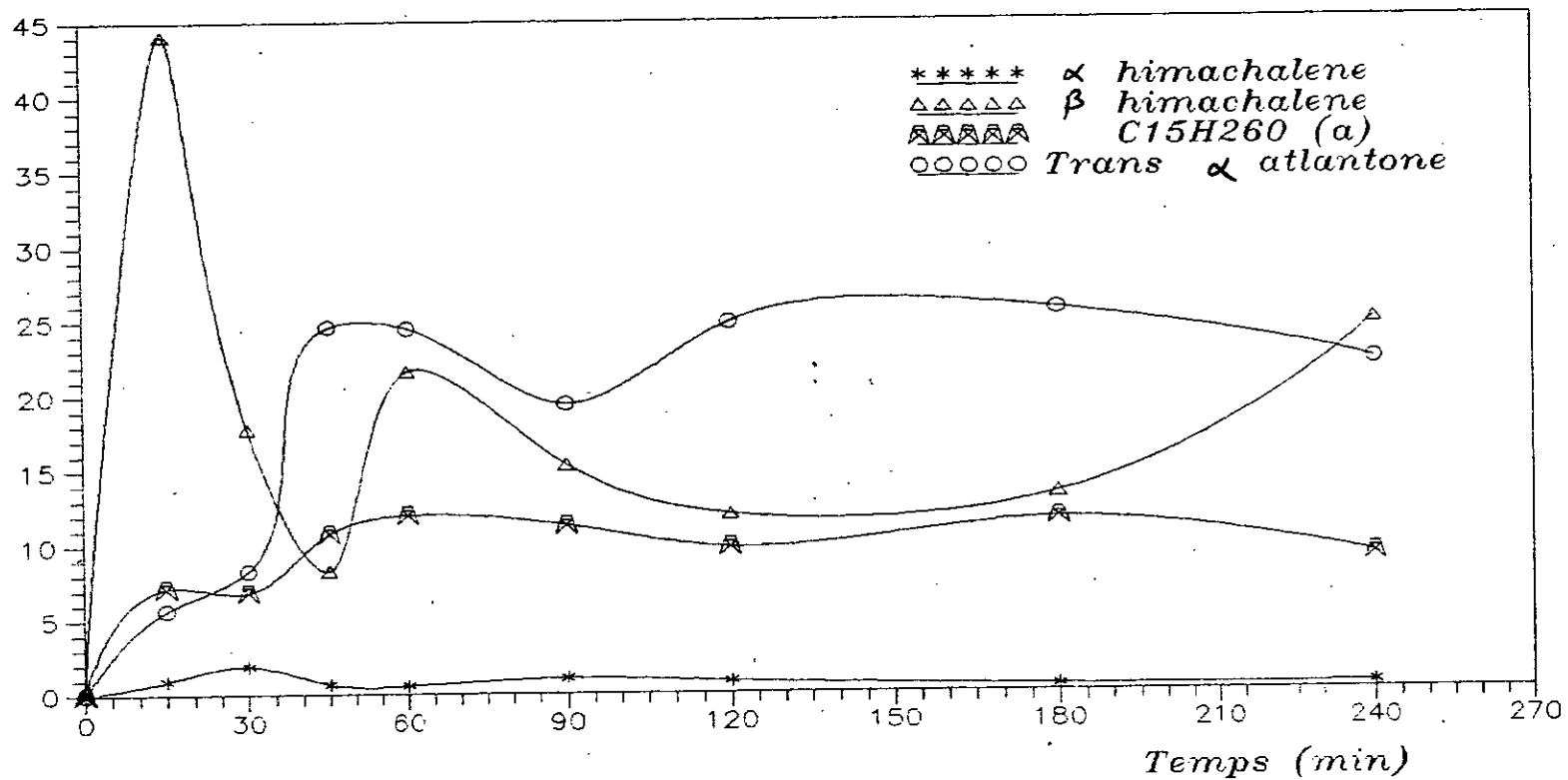
La composition de l'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau du bois de cèdre durant différentes périodes de temps est représentée par le tableau XII et la figure 10.

Tableau XII : Composition de la fraction récupérée au temps t

Composés	Temps (min)							
	15	30	45	60	90	120	180	240
$\alpha$ hima- chalène	0.944	1.911	0.684	0.558	1.039	0.783	0.428	0.441
$\beta$ hima- chalène	44.135	17.834	8.296	21.631	15.373	12.016	13.337	24.837
$C_{15}H_{26}O$ (a)	7.158	6.857	10.803	12.017	11.333	9.806	11.668	9.128
Trans $\alpha$ atlantone	5.664	8.294	24.621	24.483	19.427	24.857	25.648	22.138

Les premières fractions sont riches en composés sésquiterpéniques telles que le  $\beta$  himachalène (fraction 15 minutes) et l' $\alpha$  himachalène (fraction 30 minutes); alors que les fractions riches en composés polaires telles que  $C_{15}H_{26}O$  et le trans  $\alpha$  atlantone ne passent qu'au bout de 2 heures.

% relatif en compose i



70

Figure 10 : Evolution de la composition de la fraction recuperee au temps t ( Debit Q = 3.0 l/h )



Pour étudier de façon précise ce procédé, nous avons analysé les courbes cinétiques de l'entraînement à la vapeur d'eau pour les mêmes composés de l'huile essentielle en représentant le pourcentage de composé "i" récupéré en fonction du temps.

Dans le tableau XIII sont donnés les pourcentages des composés distillés à l'instant "t" et la figure 11 représente la variation du pourcentage de composé distillé en fonction du temps.

Tableau XIII : Pourcentage de composé distillé en fonction du temps.								
composé	Temps (min)							
	15	30	45	60	90	120	180	240
$\alpha$ himachalène	39.87	75.72	85.59	89.22	95.21	97.51	98.87	100.00
$\beta$ himachalène	69.32	81.77	86.22	91.45	94.74	96.06	97.64	100.00
$C_{15}H_{26}O$ (a)	36.88	52.57	71.61	81.14	89.10	92.62	97.15	100.00
Trans $\alpha$ atlantone	19.40	32.02	60.87	73.77	82.85	88.79	95.41	100.00

Nous constatons que les composés apolaires distillent plus vite que les composés polaires. Les courbes (figure 11) sont semblables à des courbes de saturation, permettant de définir le temps noté  $t^*$ , temps au bout duquel 90 % du composé est distillé. Nous pouvons ainsi visualiser à chaque instant la fraction de chaque composé déjà distillé et la composition chimique de l'huile essentielle. de plus, ce paramètre  $t^*$  est utile pour interpréter l'ordre de sortie des composés lors de l'entraînement à la vapeur d'eau et peut être considéré comme un paramètre de contrôle lors du suivi de cette expérience. L'ordre de sortie des quatre composés de l'huile essentielle du bois de cèdre est schématisé en reportant sur un axe horizontal gradué les valeurs de ce paramètre  $t^*$  (figure 12).

Pourcentage de compose  $i$  recupere au temps  $t$

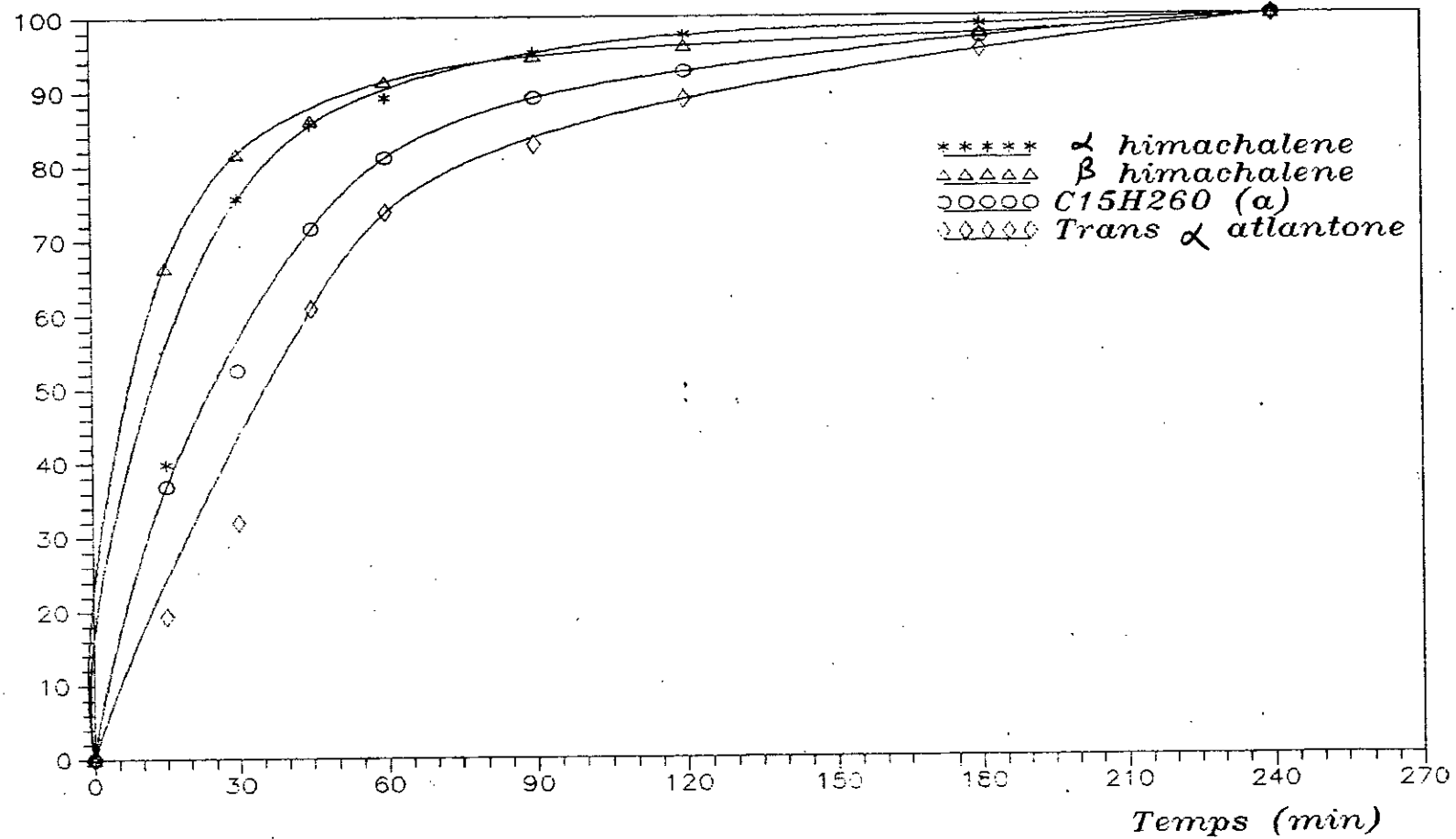


Figure 11 :Variation du pourcentage de compose  $i$  en fonction du temps (Debit de vapeur  $Q = 3$  l/h)

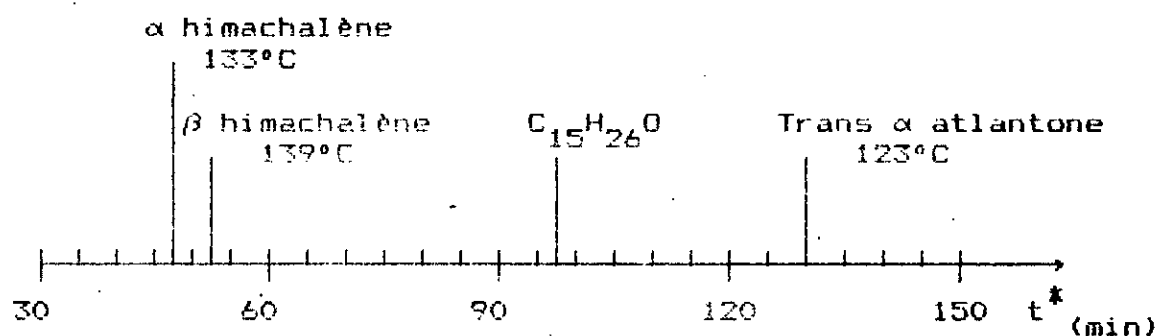


Figure 12 : Ordre de sortie des composés lors de l'entraînement à la vapeur d'eau .

Nous remarquons (figure 12) que la considération des températures d'ébullition des différents composés ne permet pas d'expliquer cet ordre de sortie. Ainsi l' $\alpha$  himachalène de température d'ébullition 133°C distille avant le trans  $\alpha$  atlantone de température d'ébullition 123°C, c'est le même ordre de sortie que dans le chromatogramme donc par ordre de polarité croissante.

#### VI 4.3.2. MODELISATION :

Pour une meilleure exploitation des résultats obtenus, nous avons analysé les courbes cinétiques de l'entraînement à la vapeur d'eau pour les trois composés de l'huile essentielle à savoir : le  $\beta$  himachalène,  $C_{15}H_{26}O$  et le trans  $\alpha$  atlantone en appliquant toujours le modèle mathématique du pseudo premier ordre.

Nous n'avons pas considéré l' $\alpha$  himachalène car l'erreur due à l'analyse de ce composé est très élevée, elle est de l'ordre de 13.4 % (14), alors que sa teneur n'excède pas 2 %.

Nous avons tracé  $\ln(1-x)$  en fonction du temps pour les trois composés (voir figure 13).

Les seules remarques qu'on peut faire, c'est qu'on observe toujours les trois étapes déjà proposées lors de la modélisation de la courbe cinétique globale.

En plus de cela nous constatons qu'au cours de la première étape, le  $\beta$  himachalène est entraîné avec une plus grande vitesse  $K_1 = 4.84 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  suivi du  $C_{15}H_{26}O$  avec  $K_1 = 2.80 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  puis du trans  $\alpha$  atlantone  $K_1 = 2.08 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ; c'est à dire la vitesse d'entraînement suit l'ordre de polarité. Par contre on constate l'inverse pour la deuxième et la troisième étape; la diffusion des constituants et leur écoulement dans les canaux ne se font pas dans l'ordre de polarité; ce sont les plus polaires qui diffusent avec une grande vitesse tels que  $C_{15}H_{26}O$  et le trans  $\alpha$  atlantone puis les moins polaires tels que  $\beta$  himachalène.

Les valeurs de constantes de vitesse pour différentes étapes sont regroupées dans le tableau XIV.

Tableau XIV : constantes de vitesse des composés pour les différentes étapes du mécanisme.			
Composés	1 <sup>ere</sup> étape $100 * K_1 (\text{min}^{-1})$	2 <sup>eme</sup> étape $100 * K_2 (\text{min}^{-1})$	3 <sup>eme</sup> étape $100 * K_3 (\text{min}^{-1})$
$\beta$ himachalène	4.84	1.73	0.89
$C_{15}H_{26}O$	2.80	2.13	1.49
Trans $\alpha$ atlantone	2.08	1.83	1.46

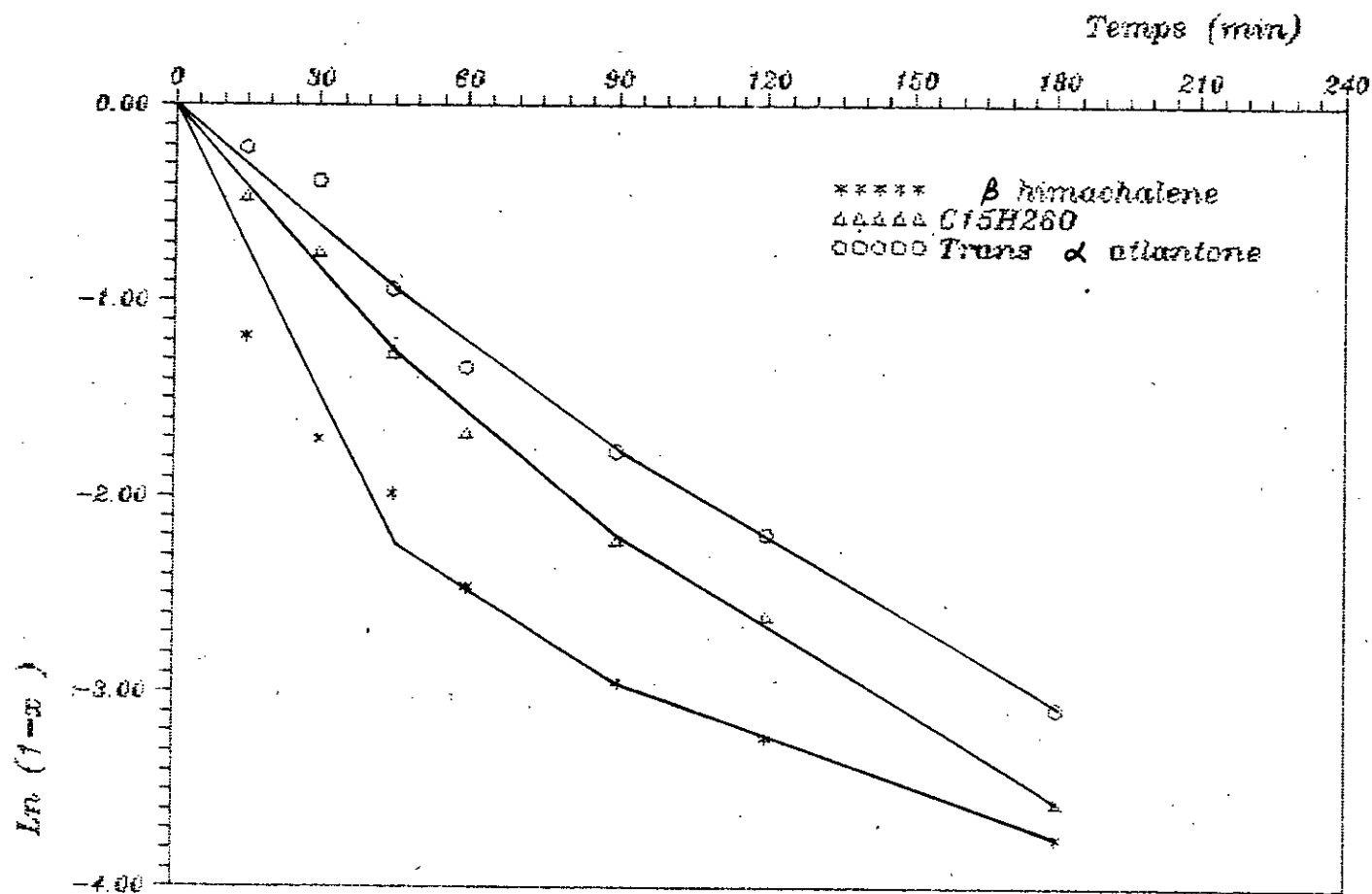


Figure 13 : Etude de la cinétique chimique des composés issus de l'entraînement à la vapeur d'eau selon un modèle du pseudo premier ordre (débit de vapeur  $Q = 3 \text{ l/h}$ )

## VII. EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE PAR HYDRODISTILLATION A L'ECHELLE LABORATOIRE

### VII 1. INTRODUCTION :

Lors de l'hydrodistillation d'une plante aromatique, certains composés terpéniques subissent des réactions d'altération (hydrolyse, élimination, cyclisation, réarrangement) qui dépendent de l'acidité de l'eau dans laquelle est immergé le végétal.

Pour étudier les phénomènes physico-chimiques pouvant intervenir lors de ce procédé ainsi que la modification de la teneur en certains composés; nous nous proposons de réaliser des expériences d'hydrodistillation sur le bois de cèdre dans une solution aqueuse tamponnée.

### VII 2. APPAREILLAGE :

L'huile essentielle est obtenue par hydrodistillation à l'échelle laboratoire. Le montage expérimental utilisé est représenté par la figure 14 . Il comprend :

- Un ballon de 5 litres.
- Un chauffe ballon.
- Un réfrigérant.
- Des récipients de recette.

### VII 3. CONDITIONS OPERATOIRES :

Pour réaliser cette série d'extraction pour différentes valeurs de pH, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes :

- Masse de matière végétale : 50 grammes.
- Taux d'humidité : 13.1 %.
- Volume de la solution aqueuse tamponnée : 3 litres
- Temps de distillation : 5 heures.
- Débit de distillation : 7 ml/min  
(420 ml/h).

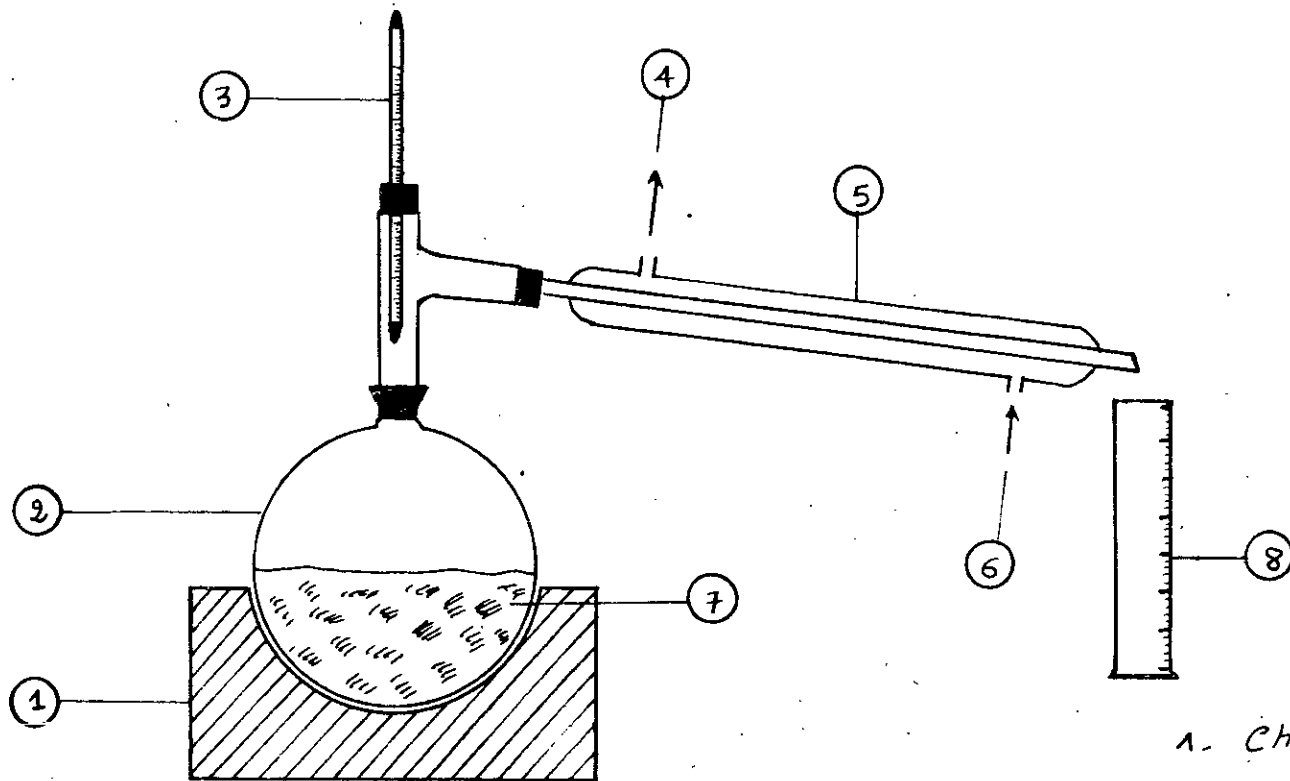
#### VII 4. MODE OPERATOIRE :

Le mode opératoire adopté au cours de l'hydrodistillation est le suivant:

Réduite en lamelles d'une épaisseur d'environ 0.1 mm, la matière végétale est pesée puis placée dans le ballon où seront ajoutés trois litres de solution aqueuse tamponnée.

Nous portons l'ensemble à ébullition en branchant le chauffe ballon. Les vapeurs chargées d'huile essentielle traversent le coude qui joue en quelque sorte le rôle d'une petite colonne et seront condensées dans le réfrigérant et le distillat sera recueilli par fractions séparées à différents intervalles de temps et ceci jusqu'à 5 heures et pour les différentes valeurs de pH.

L'huile essentielle, phase surnageante, est séparée de l'eau par simple décantation à l'aide de l'éther diéthylique.



1. Chauffe ballon
2. Ballon
3. Thermomètre
4. Sortie d'eau
5. Réfrigérant
6. Entrée d'eau
7. Matière végétale
8. Eprouvette graduée

FIGURE 14 : MONTAGE DE L'HYDRODISTILLATION



VII 5. INFLUENCE DU pH SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE (hydrodistillation) :

Pour déterminer l'influence qualitative et quantitative du pH de la solution aqueuse sur l'huile essentielle du bois de cèdre; une série d'hydrodistillation a été réalisée en maintenant la masse du végétal, le volume de la solution aqueuse et la durée d'hydrodistillation fixes et en faisant varier la valeur du pH; dont les résultats sont portés dans le tableau XV et représentés par la figure 15.

Tableau XV : variation du rendement en huile essentielle lors de l'hydrodistillation à différentes valeurs de pH									
pH	Temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
4	0.06	0.09	0.16	0.28	0.43	0.53	0.64	0.71	0.73
6	0.20	0.53	0.82	1.13	1.41	1.63	1.83	1.96	2.03
7	0.10	0.30	0.64	0.97	1.29	1.49	1.84	2.11	2.22
9	0.09	0.31	0.78	0.96	1.34	1.57	1.84	2.03	2.11

L'examen des résultats montre que les rendements en huile essentielle obtenus par hydrodistillation à pH 6, 7 et 9 sont voisins; cependant, on constate une baisse du rendement de l'hydrodistillation faite à pH 4, de l'ordre de 67 %, cette chute de rendement met en évidence l'effet négatif de l'acidité de la solution aqueuse utilisée.

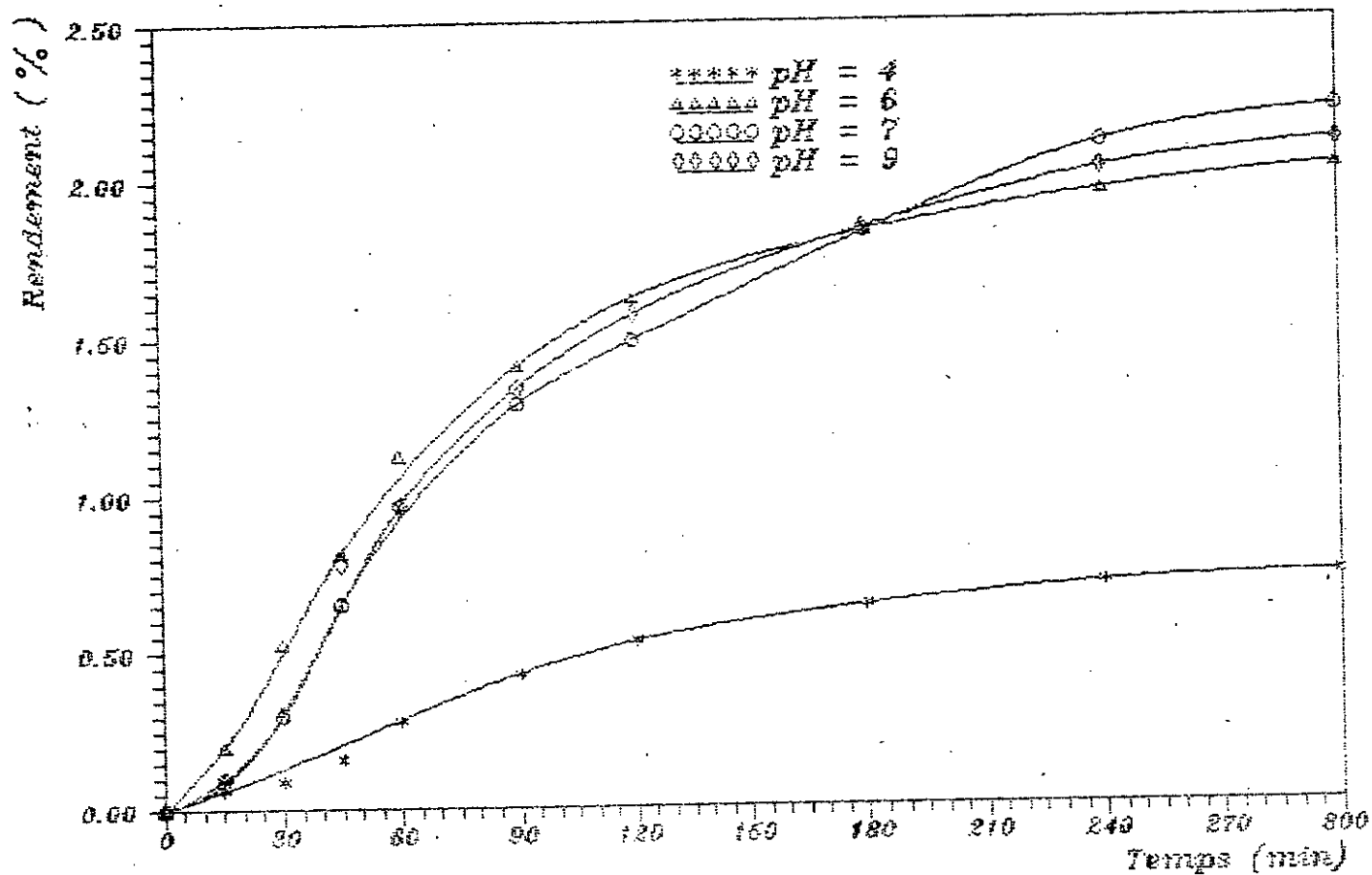


Figure 15 : Variation du rendement en huile essentielle lors de l'hydrodistillation en fonction du temps a differents pH

## VII 5.1. MODELISATION :

pour s'assurer que le modèle mathématique du premier ordre proposé pour l'entraînement à la vapeur d'eau est toujours valable dans le cas de l'hydrodistillation, nous avons tracé  $\ln(1-x)$  en fonction du temps pour l'extraction faite à pH 7. La figure 16 illustre les résultats obtenus.

On remarque que le mécanisme déjà proposé pour l'entraînement à la vapeur d'eau est valable pour l'hydrodistillation. Il est constitué de trois étapes :

- Première étape : entraînement de l'huile essentielle qui se trouve à la surface de la matière végétale, cette étape dure 45 minutes et la constante de vitesse est de  $0.56 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

- Deuxième étape : diffusion de l'huile essentielle à la surface de la matière végétale. Elle apparaît à 45 minutes et se termine à 180 minutes d'extraction, c'est l'étape lente déterminante de la cinétique d'hydrodistillation, la constante de vitesse de cette étape est de l'ordre de  $1.30 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

- troisième étape : c'est l'étape où l'huile essentielle s'écoule dans les canaux, elle dure jusqu'à la fin d'extraction. Elle se manifeste plus tard car la matière végétale est constamment dans l'eau. La constante de vitesse est de  $1.76 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

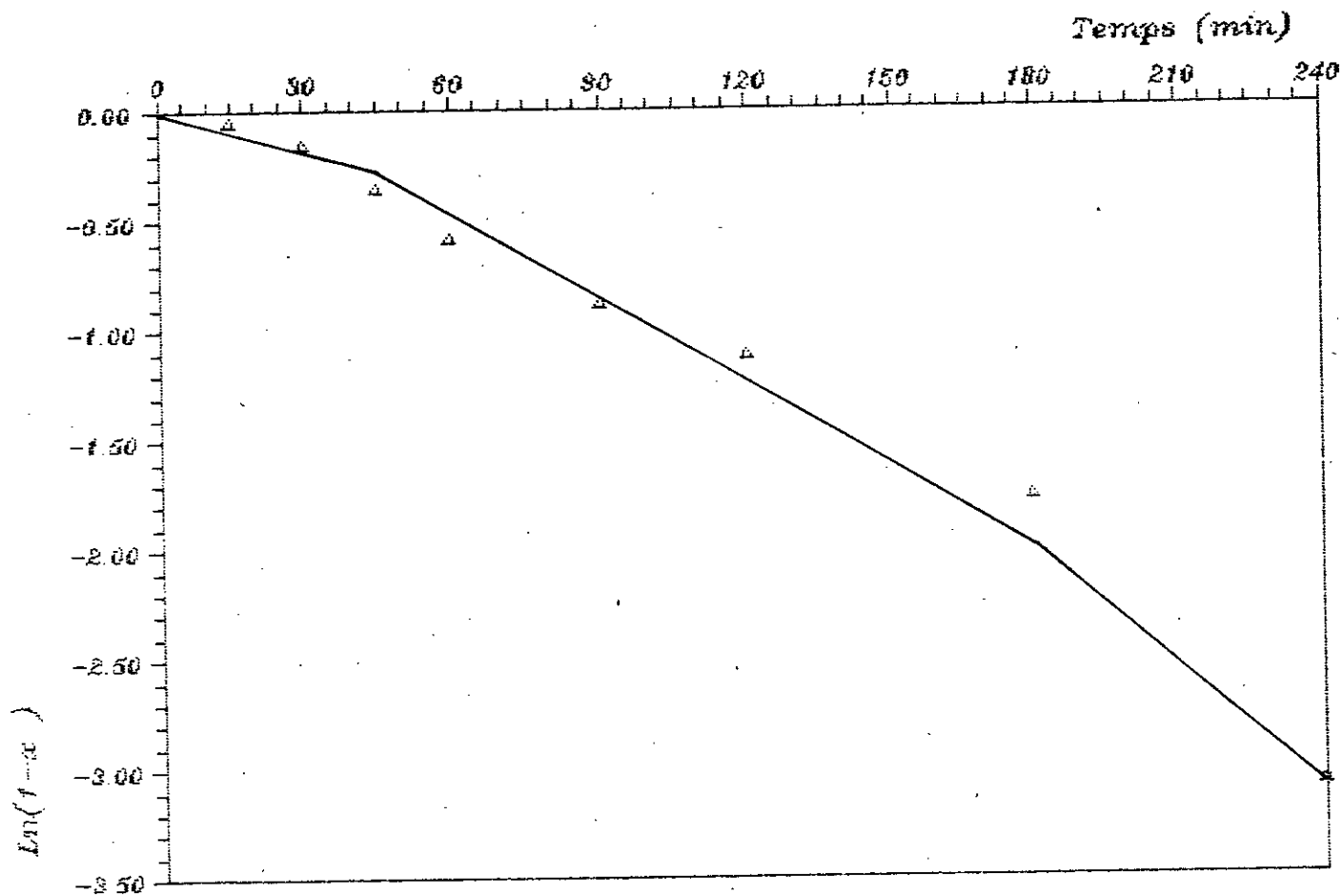


Figure 16 :Etude de la cinetique chimique de l'hydrodistillation  
a pH 7 selon un modele du pseudo premier ordre

## VII 6. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES FRACTIONS D'HYDRODISTILLATION

### VII 6.1. INFLUENCE DU pH SUR LA COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE :

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de chacune des fractions d'huile essentielle du bois de cèdre récupérées à différents intervalles de temps et à différentes valeurs de pH, nous a permis de repérer les composés représentatifs, d'avoir accès à leur teneur relative et d'évaluer la variation de la composition de l'huile essentielle et plus précisément une évolution de la teneur de ses composés en fonction de la durée d'extraction.

Les chromatogrammes représentés en annexe 2, sont enregistrés sur colonne capillaire PEG. 20M dans les mêmes conditions que précédemment (paragraphe VI 4.3)

Dans les tableaux XVI, XVII, XVIII et XIX sont données les teneurs relatives (%) des principaux constituants des fractions recueillies à différents intervalles de temps et à différentes valeurs de pH et sont représentées par les figures 17, 18, 19, et 20.

Tableau XVI : teneurs relatives de quelques composés de l'huile essentielle en fonction du temps à pH 4

Composés	Temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
$\alpha$ hima-chalène	1.53	0.59	0.39	1.08	1.14	0.63	0.73	0.47	0.75
$\beta$ hima - chalène	14.13	0.82	9.51	12.51	14.44	13.12	10.81	10.95	0.83
$C_{15}H_{26}O$	7.76	21.62	16.59	15.28	13.12	14.46	13.36	12.71	19.75
Trans $\alpha$ atlantoné	8.84	13.33	16.76	14.24	12.79	14.43	13.33	13.64	18.56

tableau XVII : teneurs relatives de quelques composés de l'huile essentielle en fonction du temps à pH 6

Composés	Temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
$\alpha$ hima-chalène	0.95	0.84	1.27	1.49	0.83	1.35	1.30	1.06	1.07
$\beta$ hima-chalène	7.27	6.57	5.80	6.48	6.83	6.48	6.31	7.97	2.50
$C_{15}H_{26}O$	15.23	17.30	15.50	15.55	15.82	15.28	14.78	13.48	14.05
Trans $\alpha$ atlantoné	12.12	10.69	12.18	11.12	13.78	11.94	12.02	13.04	18.63

tableau XVIII : teneurs relatives de quelques composés de l'huile essentielle en fonction du temps à pH 7.

composé	Temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
$\alpha$ hima-chalène	1.57	0.34	0.32	0.65	0.38	1.21	0.95	0.32	0.79
$\alpha$ -hima-chalène	11.96	8.91	7.56	11.97	12.53	11.28	16.21	17.04	18.07
$C_{15}H_{26}O$	12.32	16.38	14.00	11.61	11.92	10.77	8.64	8.49	6.87
Trans $\alpha$ atlantone	12.85	12.15	11.95	14.06	16.01	19.90	15.85	20.82	17.25

tableau XIX : teneurs relatives de quelques composés de l'huile essentielle en fonction du temps à pH 9

Composé	temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
$\alpha$ hima-chalène	0.95	0.84	1.27	1.49	0.83	1.35	1.30	1.06	1.07
$\beta$ hima-chalène	7.27	6.57	6.80	6.48	6.83	6.48	6.31	7.97	2.50
$C_{15}H_{26}O$	15.23	17.30	15.50	15.55	15.82	15.28	14.78	13.48	14.05
TRANS $\alpha$ atlantone	12.12	10.69	12.18	11.13	13.78	11.94	12.02	13.04	18.63

la première constatation est que les profils chromatographiques des huiles essentielles obtenues en milieu neutre  $\text{pH} = 7$  ou peu acide  $\text{pH} = 6$  et  $\text{pH} = 4$ , sont assez similaires. Nous n'avons pas observé d'altération due à la formation de nouveaux composés (artéfacts) (changement du nombre de composés); car nous n'avons pas travaillé avec une solution aqueuse tamponnée très acide ( $\text{pH}$  aux environs de 2) à cause de la non disponibilité de solutions tampons.

L'examen des chromatogrammes nous a permis d'observer une modification de la teneur en certains composés.

Une variation importante est observée pour la composition du  $\beta$  himachalène,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  et le trans  $\alpha$  atlantone avec le  $\text{pH}$  de la solution utilisée. Cette variation de composition peut être expliquée par l'apparition d'artéfacts qui sont des constituants qui existent déjà dans l'huile essentielle et de nouveaux composés non détectables en chromatographie en phase gazeuse.

En ce qui concerne l' $\alpha$  himachalène, sa composition ne varie pas d'une façon prononcée comme celle des trois autres composés déjà cités. On constate qu'en milieu neutre ou acide, l' $\alpha$  himachalène voit sa composition atteindre son maximum à 15 minutes c'est à dire juste au début de l'hydrodistillation avec une teneur d'environ 1.6 %; alors qu'en milieu légèrement basique, ce composé atteint sa teneur maximale au bout de 60 minutes d'extraction.

L'acidité de la solution aqueuse tamponnée dans laquelle est immergé le végétal à une grande influence sur la composition de l'huile essentielle et particulièrement sur celle du  $\beta$  himachalène.



Quand le pH de l'hydrodistillation est faible, la concentration de ce composé dans le distillat diminue, on remarque la même chose à pH légèrement basique.

Les figures 17, 18, et 19 montrent qu'à pH = 7, le  $\beta$  himachalène n'atteint sa teneur maximale qui est d'environ 18 % qu'au bout de 5 heures; alors qu'à pH de 4 ou 6, sa composition maximale est visible au bout de 2 à 4 heures et disparaît une heure plus tard; il ne reste que quelques 0.8 %.

La composition de l'huile essentielle du bois de cèdre en  $C_{15}H_{26}O$  est plus ou moins importante; le maximum est atteint au bout de 30 minutes d'hydrodistillation et représente 16.4 % à pH 7 et 21.6 % à pH 4. On remarque que la composition de ce composé augmente à pH acide et reste presque constante tout le long de l'extraction. On notera la présence du trans  $\alpha$  atlantone qui n'atteint sa teneur maximale de 20.8 % qu'au bout de 4 heures à pH neutre; alors qu'à pH acide, ce composé est extrait à 1 heure avec une composition de 21.6 % à pH 4, de 28.9 % à pH 6 et en fin à pH 9 il passe en fin d'extraction avec une teneur de 18.6 %.

Après les courbes globales, les courbes présentant la variation de la teneur de quelques constituants de l'huile essentielle en fonction du temps illustrent la cinétique d'hydrodistillation de chacun des constituants.

L'examen de ces courbes montrent qu'au cours de l'hydrodistillation la considération des températures d'ébullition de ces différents composés ne permet pas d'expliquer cet ordre de sortie. Ainsi, à pH 7 la teneur du  $\alpha$  himachalène dont la température d'ébullition est de 133°C atteint son maximum dans la fraction recueillie à 15 minutes;

tandis que celle du trans  $\alpha$  atlantone atteint son maximale dans la fraction de 4 heures malgré que sa température d'ébullition est inférieure à celle du  $\alpha$  himachalène (123°C).

Cette inversion a été constatée par ZELLER (27) lors de l'hydrodistillation de graines de Carvi et par KOEDAM (28), (29) sur l'huile essentielle d'Aneth.

Ces auteurs ont tenté d'expliquer ce phénomène en affirmant que le facteur d'hydrodiffusion constituait l'étape cinétique lente du procédé d'hydrodistillation, l'ordre de sortie des composés de l'huile essentielle serait dicté par la polarité et non pas par la volatilité.

Il est donc impérieux de fixer les conditions neutres ou légèrement alcalines (pH 7-8) c'est à dire de maintenir le pH de la solution aqueuse à une valeur aussi proche que possible de la neutralité pour éviter que l'huile essentielle ne soit altérée par la présence d'artéfacts et ne reflète plus alors le "contenu végétal volatil" présent dans la plante.

Mais même la chaleur provoque des réarrangements qui ne sont pas prévus; l'extraction par solvant peut résoudre le problème en éliminant à la fois les effets du pH et de la chaleur et par conséquent ce procédé est préféré à la distillation dans les études de la véritable composition des huiles essentielles.

Pour compléter l'étude de l'influence du pH de la solution utilisée sur la composition de l'huile essentielle, nous avons tracé le pourcentage distillé de chaque composé en fonction du temps pour les différentes valeurs de pH; les résultats sont rassemblés dans les tableaux XX, XXI, XXII, XXIII et représentés sur les figures 21, 22, 23 et 24.

Teneur d'un compose  $i$  present dans la fraction prelevee a l'instant  $t$

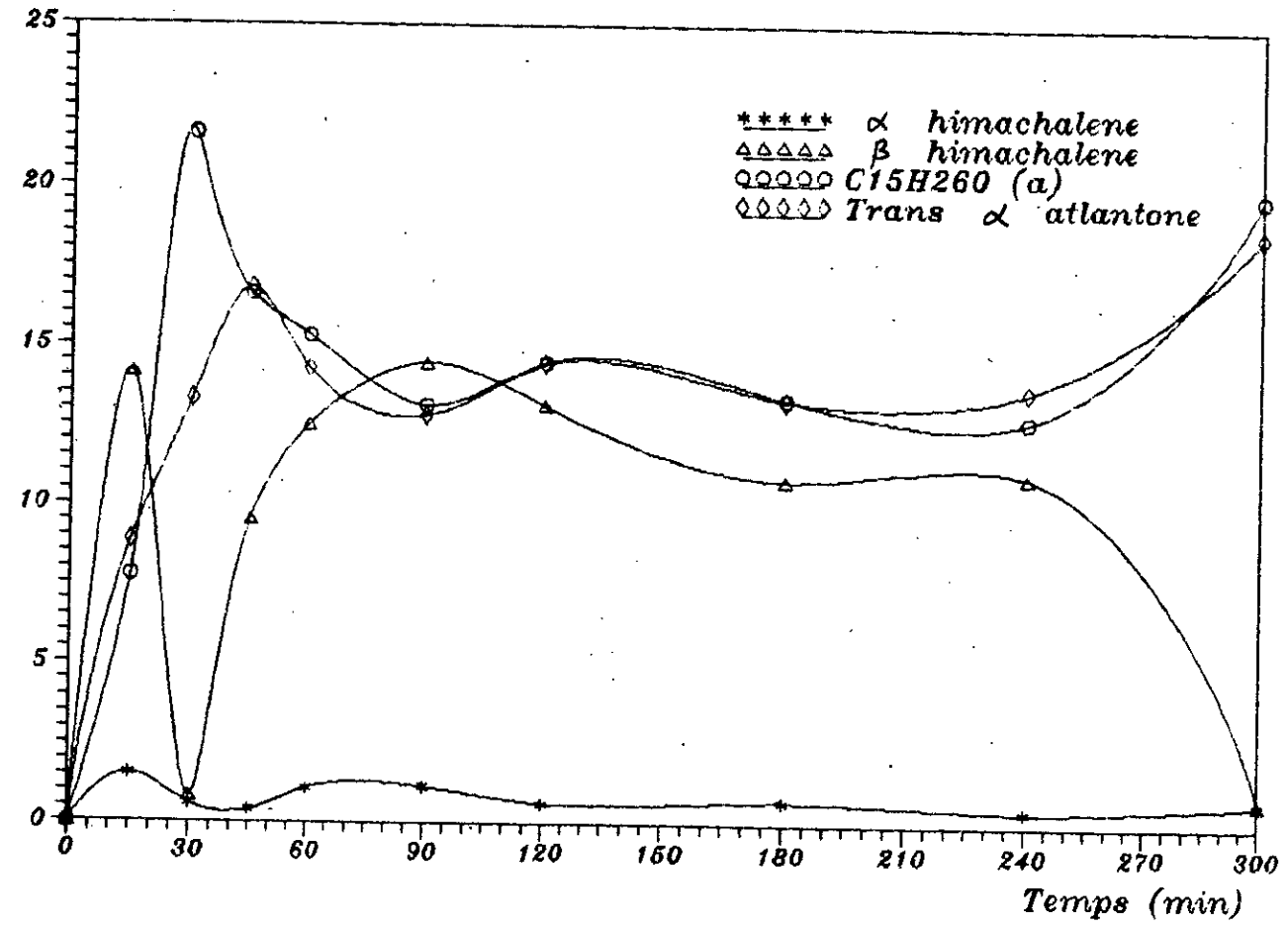


Figure 17 : Analyse chimique des differentes fractions prelevees au cours de l'hydrodistillation a pH 4

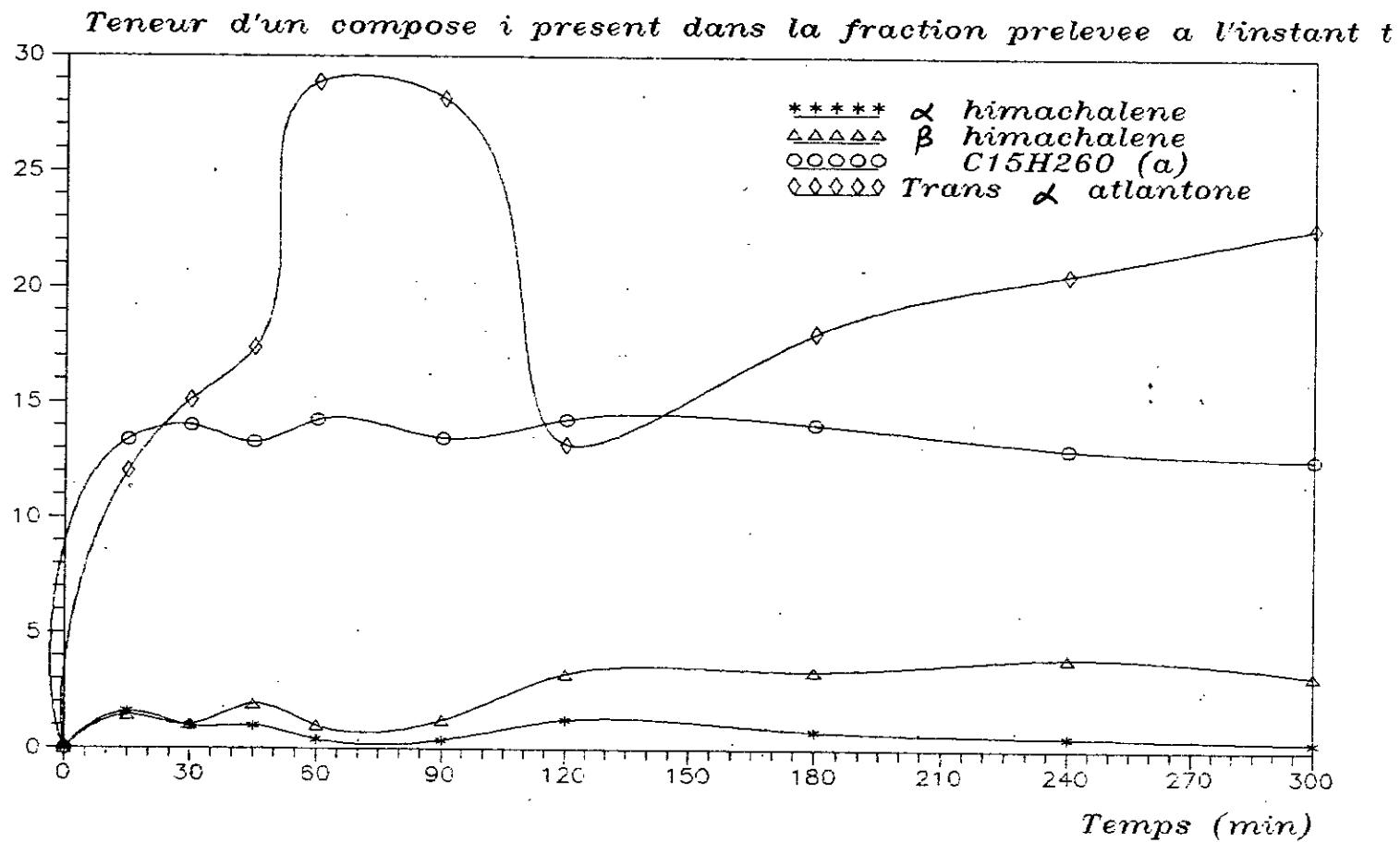


Figure 18 : Analyse chimique des differentes fractions prelevees au cours de l'hydrodistillation a pH 6

Teneur d'un compose  $i$  present dans la fraction prelevee a l'instant  $t$

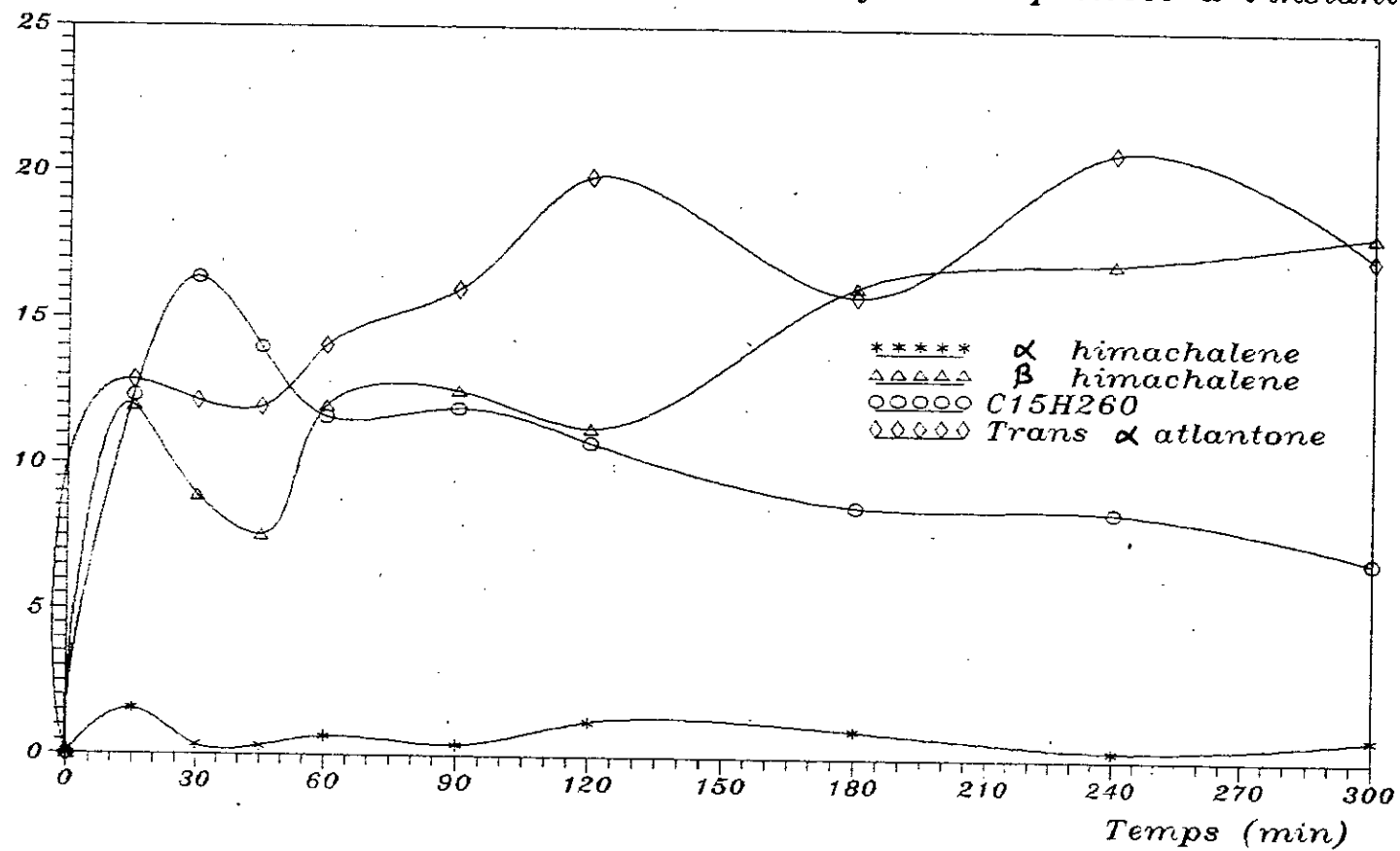
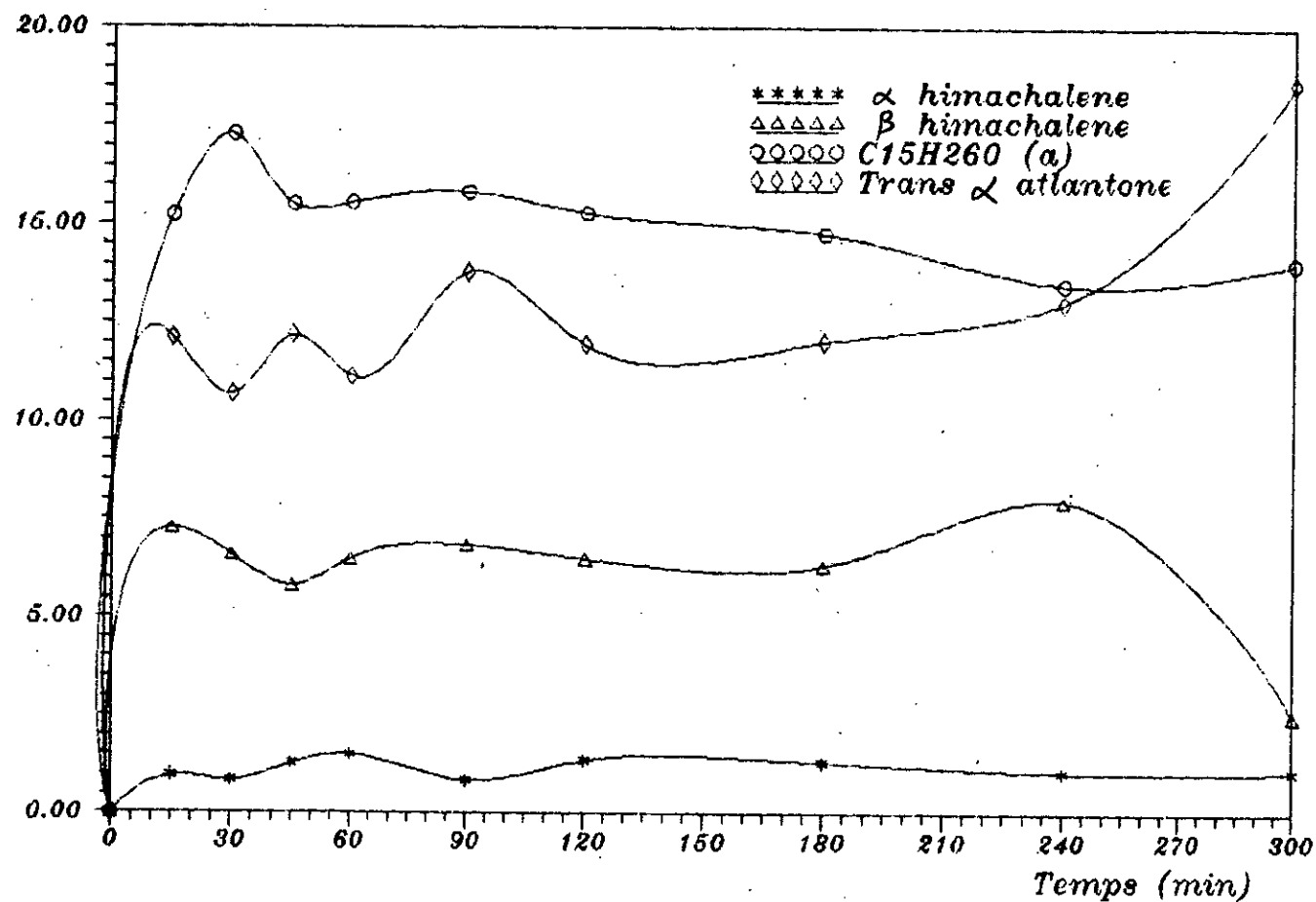


Figure 19 :Analyse chimique des differentes fractions prelevees au cours de l'hydrodistillation a pH 7

Teneur d'un compose  $i$  present dans la fraction prelevee a l'instant  $t$



92

Figure 20: Analyse chimique des differentes fractions prelevees au cours de l'hydrodistillation a pH 9

tableau XX : pourcentage de $\alpha$ himachalène hydrodistillé à différentes valeurs de pH en fonction du temps.									
M E	- temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
E.V	39.87	75.72	85.59	89.22	95.21	97.51	98.87	100.00	100.00
pH 4	15.74	17.74	22.00	42.75	69.58	79.69	92.15	97.10	100.00
pH 6	8.36	20.27	36.07	56.25	66.48	79.03	90.76	96.55	100.00
pH 7	10.89	15.87	23.99	38.56	47.23	64.11	87.82	94.19	100.00
pH 9	3.47	11.15	36.23	47.49	60.52	73.53	88.21	96.37	100.00

\* M.E : mode d'extraction.

\* E.V : entraînement à la vapeur d'eau.

Tableau XXI : pourcentage de $\beta$ himachalène hydrodistillé à différentes valeurs de pH en fonction du temps.									
M.E	Temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
E.V	69.32	81.77	86.22	91.45	94.74	96.06	97.64	100.00	100.00
pH 4	10.37	10.65	18.37	36.28	61.69	77.31	91.13	99.76	100.00
pH 6	11.18	27.59	40.27	55.61	70.40	80.98	90.94	98.59	100.00
pH 7	4.20	10.68	20.28	33.82	48.20	56.10	76.36	93.37	100.00
pH 9	4.71	15.46	35.91	44.60	63.75	74.89	87.55	98.49	100.00

Tableau XXII : pourcentage de  $C_{15}H_{26}O$  hydrodistillé à différentes valeurs de pH en fonction du temps.

M.E	Temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
E.V	36.88	52.57	71.61	81.14	89.10	92.62	97.15	100.00	100.00
pH 4	4.68	10.82	21.90	39.89	58.89	73.03	87.09	95.32	100.00
pH 6	9.73	27.67	41.75	57.03	71.28	81.64	91.33	96.71	100.00
pH 7	4.80	18.01	37.74	52.28	67.46	75.83	87.81	97.20	100.00
pH 9	4.01	15.84	38.51	47.17	65.59	76.42	88.80	96.45	100.00

Tableau XXIII : Pourcentage de trans  $\alpha$  atlantone hydrodistillé à différentes valeurs de pH en fonction du temps.

M.É	Temps (min)								
	15	30	45	60	90	120	180	240	300
E.V	19.40	32.62	60.87	73.77	82.85	88.79	95.41	100.00	100.00
pH 4	5.50	9.40	20.95	38.24	57.33	71.89	86.36	95.47	100.00
pH 6	9.83	23.90	37.93	51.82	67.58	77.85	87.86	94.45	100.00
pH 7	3.65	10.80	23.08	35.92	50.79	62.06	78.07	94.88	100.00
pH 9	4.02	12.95	34.88	42.52	62.29	72.77	85.10	94.25	100.00



A première vue, nous pouvons dire que l'ordre de sortie des différents composés est altéré par l'acidité de la solution; le  $\beta$  himachalène, l' $\alpha$  himachalène et le trans  $\alpha$  atlantone sortent plutôt à pH acide; tandis que nous observons l'inverse pour le  $C_{15}H_{26}O$ ; cela peut être expliqué par le fait que  $C_{15}H_{26}O$ , composé polaire, est mieux retenu ou retardé par les protons, fournis par la solution aqueuse tamponnée.

Les rendements obtenus pour les deux modes d'extraction sont presque du même ordre de grandeur. L'hydrodistillation à pH = 7 fournit une huile essentielle avec un rendement de 2.22 % alors que celui de l'huile obtenue par entraînement à la vapeur d'eau est de 1.91 %.

Le rendement maximal en huile est obtenu au bout de 5 heures d'extraction dans le cas de l'hydrodistillation; tandis que l'entraînement à la vapeur nécessite 4 heures pour atteindre le rendement maximal.

Nous constatons aussi que lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, tous les composés distillent plus vite que ceux au cours de l'hydrodistillation.

Du point de vue quantitatif, à pH 7 l' $\alpha$  himachalène, le  $\beta$  himachalène et le trans  $\alpha$  atlantone apparaissent avec des teneurs inférieures à celles observées au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau ce qui est peut être dû à des décompositions en monoterpènes sous l'action du pH.

Nous n'avons pas vérifié l'acidité de l'eau à la fin de l'extraction pour cette expérience (pH 7); mais pour l'hydrodistillation à pH 6, l'acidité augmente au cours de l'extraction, elle passe à 5.2 en 5 heures.

## VII 6.2. MODELISATION :

De la même façon que la courbe globale de l'hydrodistillation, on applique le modèle cinétique proposé aux trois composés de l'huile essentielle en traçant  $\ln(1-x) = f(t)$  (voir figure 25)

On note qu'au cours des deux dernières étapes, les composés diffusent et s'écoulent dans les canaux avec les mêmes vitesses. La constante de vitesse de diffusion est de l'ordre de  $1.02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  avec une erreur de 17 % et celle d'écoulement est de  $2.35 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  avec une erreur de 7 %.

En ce qui concerne la première étape d'entraînement, c'est le  $C_{15}H_{26}O$  qui est entraîné en premier avec une constante de vitesse de  $1.05 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , puis le trans  $\alpha$  atlantone avec une constante de vitesse de  $0.58 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et enfin le  $\beta$  himachalène avec une constante de vitesse  $0.43 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . On remarque donc que l'ordre de sortie n'est pas dicté par la polarité des composés.

Pourcentage de  $\alpha$  himachalene hydrodistille au temps t

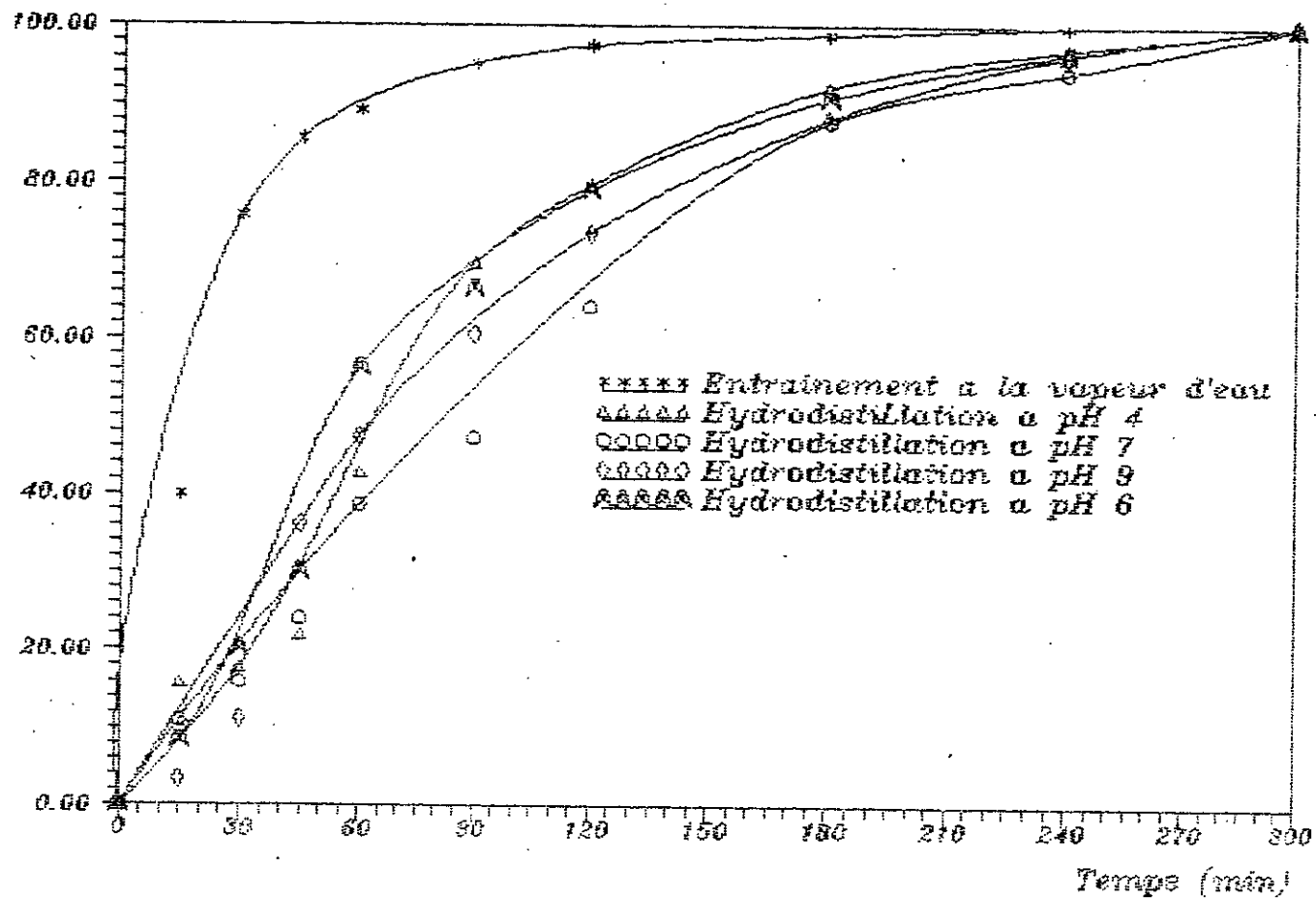


Figure 21 : Variation du pourcentage de  $\alpha$  himachalene en fonction du temps a differents pH

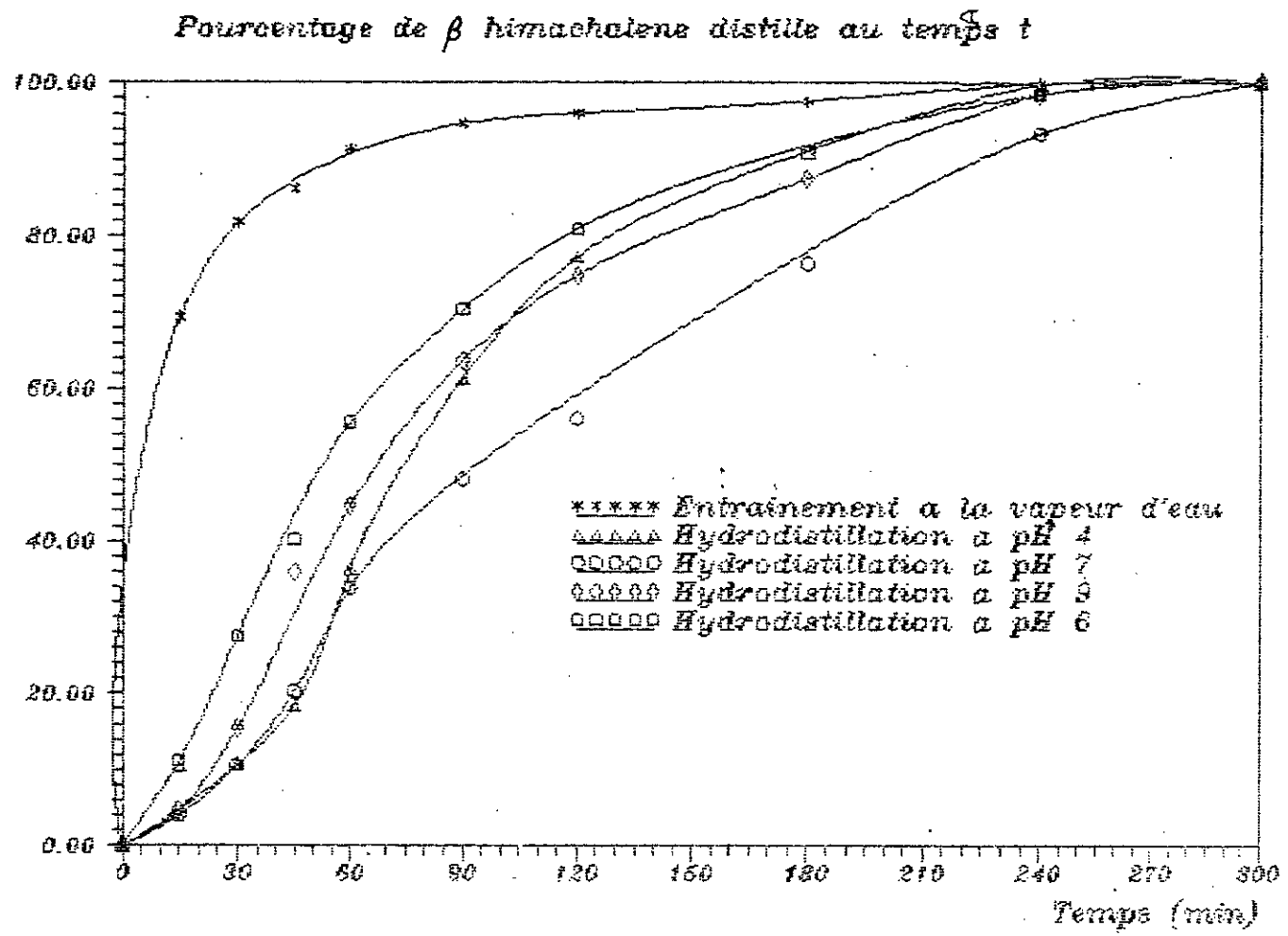


Figure 22 : Variation du pourcentage de  $\beta$  himachalene en fonction du temps à différents pH

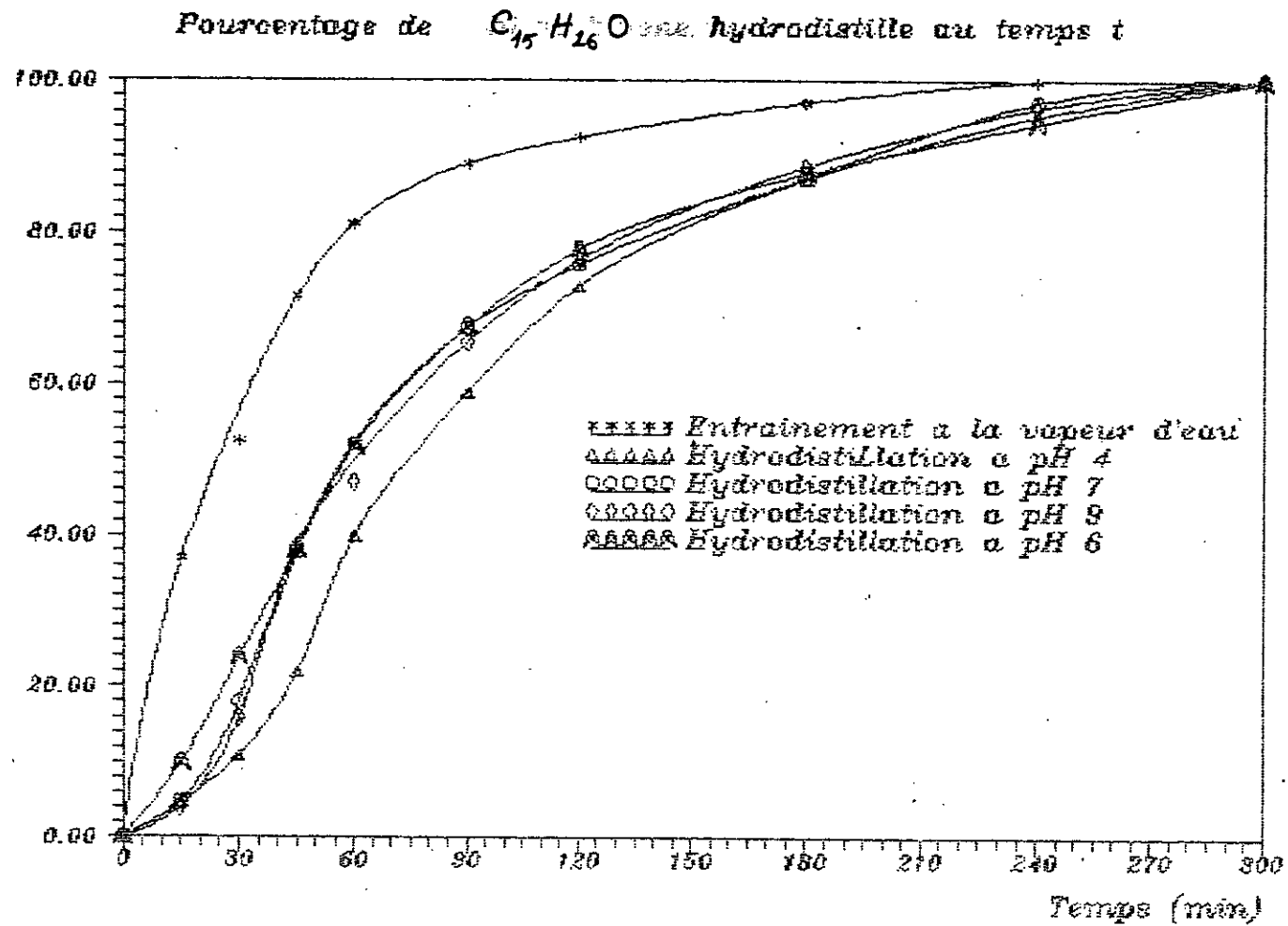
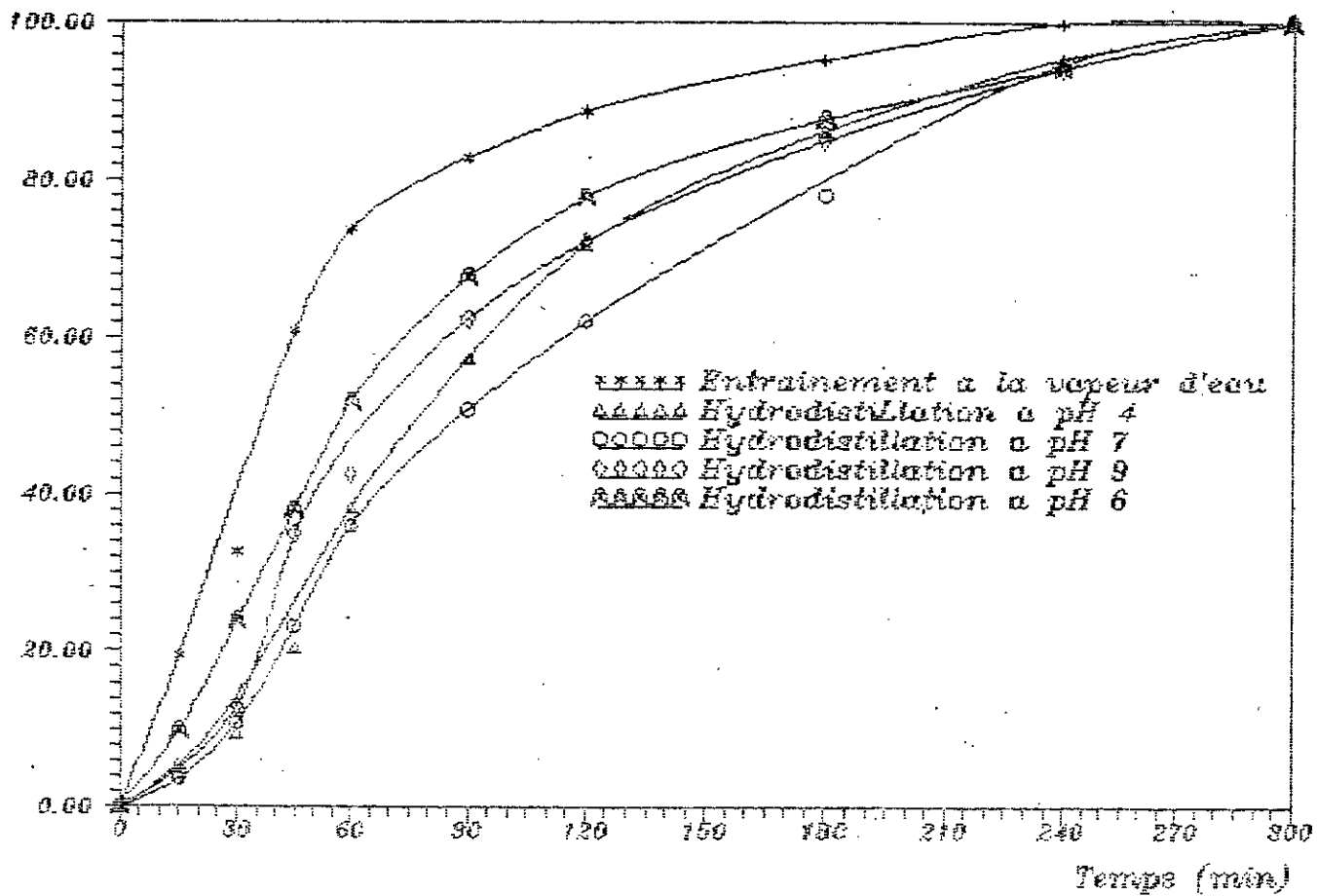


Figure 23 : Variation du pourcentage de  $C_{15}H_{26}O$  en fonction du temps a différents pH

Pourcentage de trans  $\alpha$  atlantone hydrodistille au temps t



100

Figure 24: Variation du pourcentage de trans  $\alpha$  atlantone en fonction du temps a differents pH

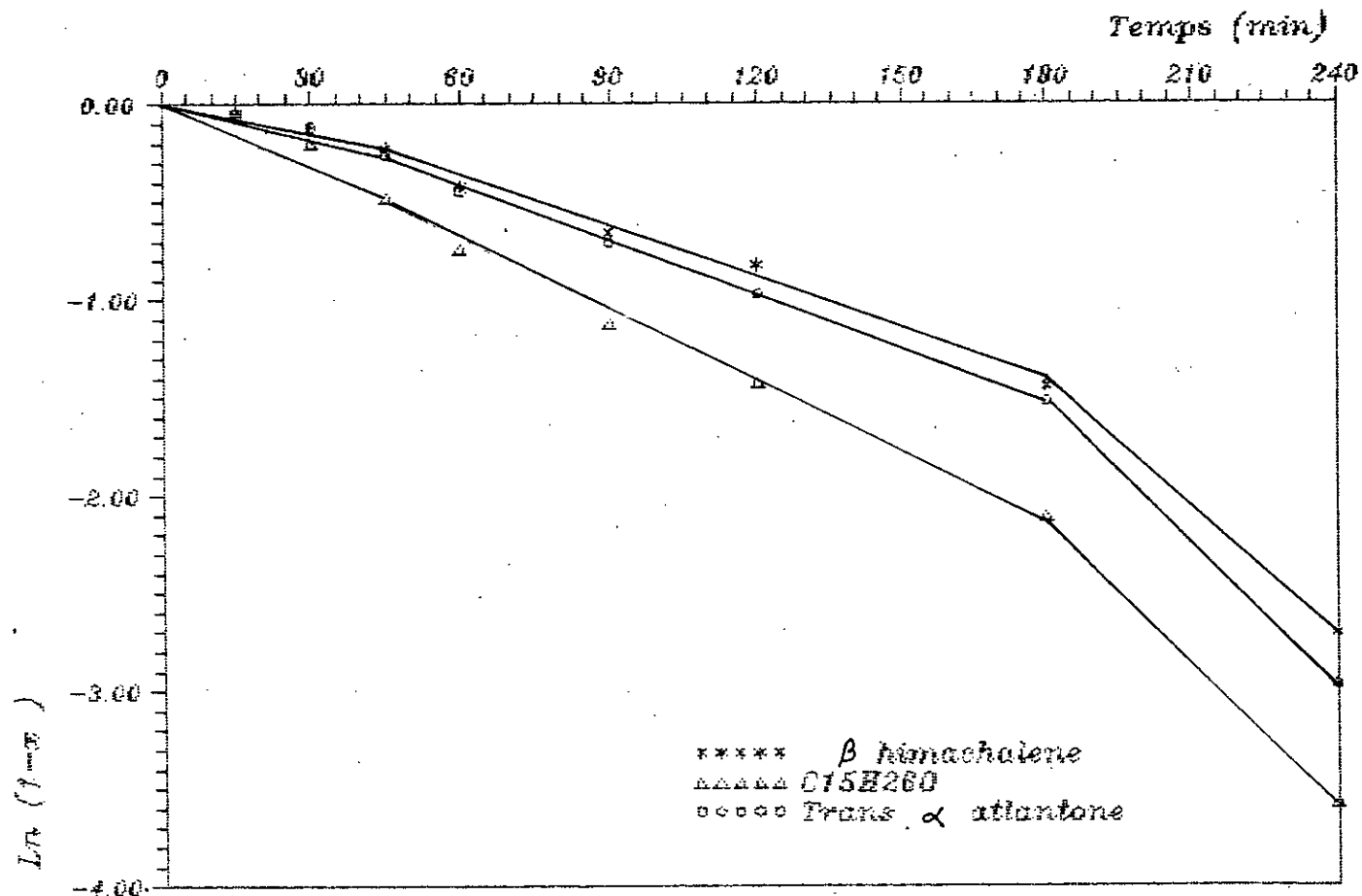


Figure 25: Étude de la cinétique chimique des composés issus de l'hydrodistillation à pH 7 selon un modèle du pseudo premier ordre

## VIII. CONCLUSION :

Les extractions par entraînement à la vapeur d'eau du bois de cèdre menées au cours de notre travail, nous ont permis d'apprécier la variation de certains paramètres autour des valeurs optimales sur le rendement en huile essentielle.

La considération de ces paramètres d'extraction a été principalement faite dans le but de nous aider à comprendre les phénomènes régissant l'entraînement à la vapeur d'eau.

Ainsi, nous avons réalisé des expériences d'hydrodistillation sur le bois de cèdre dans une solution aqueuse tamponnée afin d'étudier l'effet néfaste de l'acidité sur la qualité de l'huile; car ce paramètre qui est le pH catalyse des réactions de transformations.

En outre l'analyse chromatographique des différentes fractions d'hydrodistillation nous a beaucoup renseigné sur la cinétique des composés présents dans l'huile essentielle au cours de ce processus ainsi que sur l'évolution de la composition de l'huile essentielle au cours du temps et à différents pH.

La modélisation des courbes de distillation globales et celles des constituants nous a permis de décrire le processus d'entraînement à la vapeur d'eau et celui d'hydrodistillation; cependant il est à noter que le modèle du premier ordre proposé (mécanisme) ne peut être généralisé, il doit être vérifié pour plusieurs valeurs de paramètres et pour différentes matières végétales.

Enfin ce travail n'est qu'une contribution à l'étude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau et de



l'hydrodistillation.

Des travaux ultérieurs plus poussés pourraient être menés sur l'étude des phénomènes de diffusions intervenant lors de ces deux procédés et sur les études analytiques fines permettant une meilleure connaissance de l'huile essentielle du bois de cèdre Alérien.

**BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- 1- GARNERO.J , RIV. IAL E.P.P.O.S , 1975, 1, 12.
- 2- RIEDMILLER.A , Les arbres , Ed NATHAN , 1988.
- 3- AZZOUNI.A , Projet de fin d'études , I.N.A , Alger , 1980.
- 4- NEZAR , Projet de fin d'études , I.N.A , Alger , 1980.
- 5- LOUBIE.H , Les essences forestières, essences résineuses  
Ed Masson et Cie , 1918.
- 6- BERNARD.T , PERINEAU.F , BRAVO.R , DELMAS.M , GASET.A  
Information chimie , 1988 , 179-184 , 298.
- 7- GUEORGUIEV.E , Technologie des produits aromatiques, Plodiv  
1980 , 7.
- 8- BOUCARD.G-R , BOUCARD.V-C , SERTH.R-W , AINSWORTH.B-S  
Recent Advances in separation techniques.
- 9- The essential oils sub-committee , Analyst 1971, 887-894, 96.
- 10- CRAM.D-J , HAMMOND.G-S , Chimie Organique , Vol II  
GAUTHIER VILLARS , 1963.
- 11- GUENTHER.E , The essential oils , Vol II , Ed R.E KRIEGER  
1976-82.
- 12- PLATTIER.M , TEISSEIRE.P , Recherches , 1974 , 131 , 19.
- 13- GILDEMEISTER.E , HOFFMANN.FR, Les huile essentielles, Vol I  
Ed TECHNIP , 1972.
- 14- BENYOUSSEF.E-H , Thèse de Magister , E.N.P , Alger , 1990.
- 15- BOUMGHAR.M-Y , Thèse de Magister , E.N.P , Alger , 1989.
- 16- GILDEMEISTER.E , HOFFMANN.FR , Vol III , Die Aterischen öle  
2<sup>eme</sup> edition , 1919.
- 17- MASSY , Bull. Soc. Sci. Natur., Maroc Botan.Appli., 1924 ,  
16 , 1.
- 18- Anonyme , Bull. Imp. Inst , 1923 , 501 , 21.

- 19- CARRE.P, Précis de technologie et de la chimie industrielle  
Vol III , J-B BAILLIERE , 1938.
- 20- TATU.H, L'industrie moderne des parfums, J-B BAILLIERE,1932.
- 21- GILDEMEISTER.E, HOFFMANN.FR, Les huiles essentielles, Vol I  
J-B BAILLIERE ET FILS , 1912.
- 22- GELU.R , Industrie alimentaire et agricole , 1989.
- 23- RECHENBERG.C-V , Théorie der gewinnung und trennung der  
Atherischen öle durch distillation, Miltitz beileipzig,  
Selbsverlag von schimmel et Co , 1910 , 261-317.
- 24- GUENTHER.E , The essential oils, Vol I, Ed R.E KRIEGER  
1976-82.
- 25- MORIN.PH, GUNTHER.C, PEYRON.L, RICHAH.H,Bull.Soc Chim.Fr.,  
1985 , 921-930 , 5.
- 26- BEDDEK.N , Projet de fin d'études , E.N.P , Alger , 1990.
- 27- ZELLER.GH , Jahrb.Prakt.Pharm.Verw.Facher., 1851, 292, 22.
- 28- KOEDAM.A , Aromatic Plants : Basic and applied aspects  
Ed Martinus Nijhoff Publishers , La Hague, 1982, 229-236.
- 29- KOEDAM.A , Z.Lebensm.Uniers.Forch., 1979 , 106-111 , 168.

ANNEXES

ANNEXE I

## Détermination du taux d'humidité

L'eau contenue dans l'échantillon est entraînée par distillation à reflux de xylène dans le montage représenté par la figure 26. Après condensation, l'eau se sépare du solvant et s'accumule dans le tube de recette gradué et le xylène retourne dans le ballon.

Dans un ballon de 500 ml, nous introduisons 10 grammes de matière végétale, nous versons ensuite 200 millilitres de xylène et nous surmontons le ballon d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué.

Nous portons à reflux jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide.

A la fin de l'opération, nous augmentons le chauffage dans le but de récupérer toutes les gouttes d'eau déposées sur les parois du réfrigérant; après refroidissement le volume d'eau est noté et le taux d'humidité est calculé par l'expression suivante:

$$H = \frac{V * 0.998}{M} * 100$$

Où H : Taux d'humidité (%)

V : Volume d'eau (millilitres)

M : Masse de la matière végétale (grammes)

1. Ballon de distillation
2. Réfrigérant
3. Sortie d'eau
4. Entrée d'eau
5. Tube de recette graduée
6. chauffe ballon

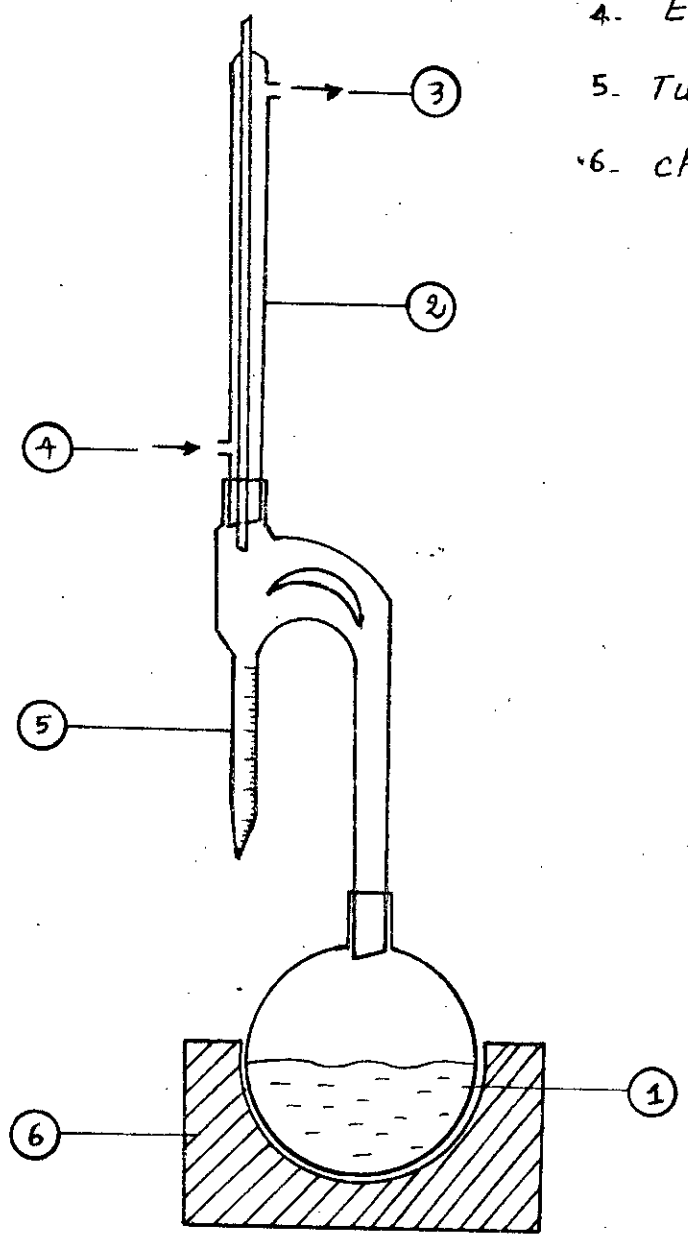


FIGURE 26: APPAREIL DE DEAN ET STARCK



ANNEXE II

II 1

2.37 2.89 07

3.74 3.37

4.85 4.37

4.58 4.88

5.48

5.62

$\alpha$  himachalene

6.48

7.71

$\delta$  himachalene 7.01

8.85 8.87

9.55 9.18

10.55

10.52 10.38

11.24

$\beta$  himachalene

12.48 12.45

13.89 13.66

14.14 14.15

15.18 14.71

15.89 15.25

17.88

18.32

19.07

20.05

21.21 20.58

21.84 21.87

22.84

23.83 23.78

24.51 23.92

25.88 25.81

26.87 25.88

26.61 26.32

27.18 27.75

28.41 28.47

29.88 29.25

30.98 30.49

31.75 31.89

32.58 31.84

33.18 32.41

34.47 33.25

35.48 33.87

36.89 34.57

37.21 35.88

38.89 36.44

39.79

$C_{15}H_{26}O$

Trans  $\alpha$  atlantone

Entrainement a la vapeur d'eau  
Fraction 15-30 min

035

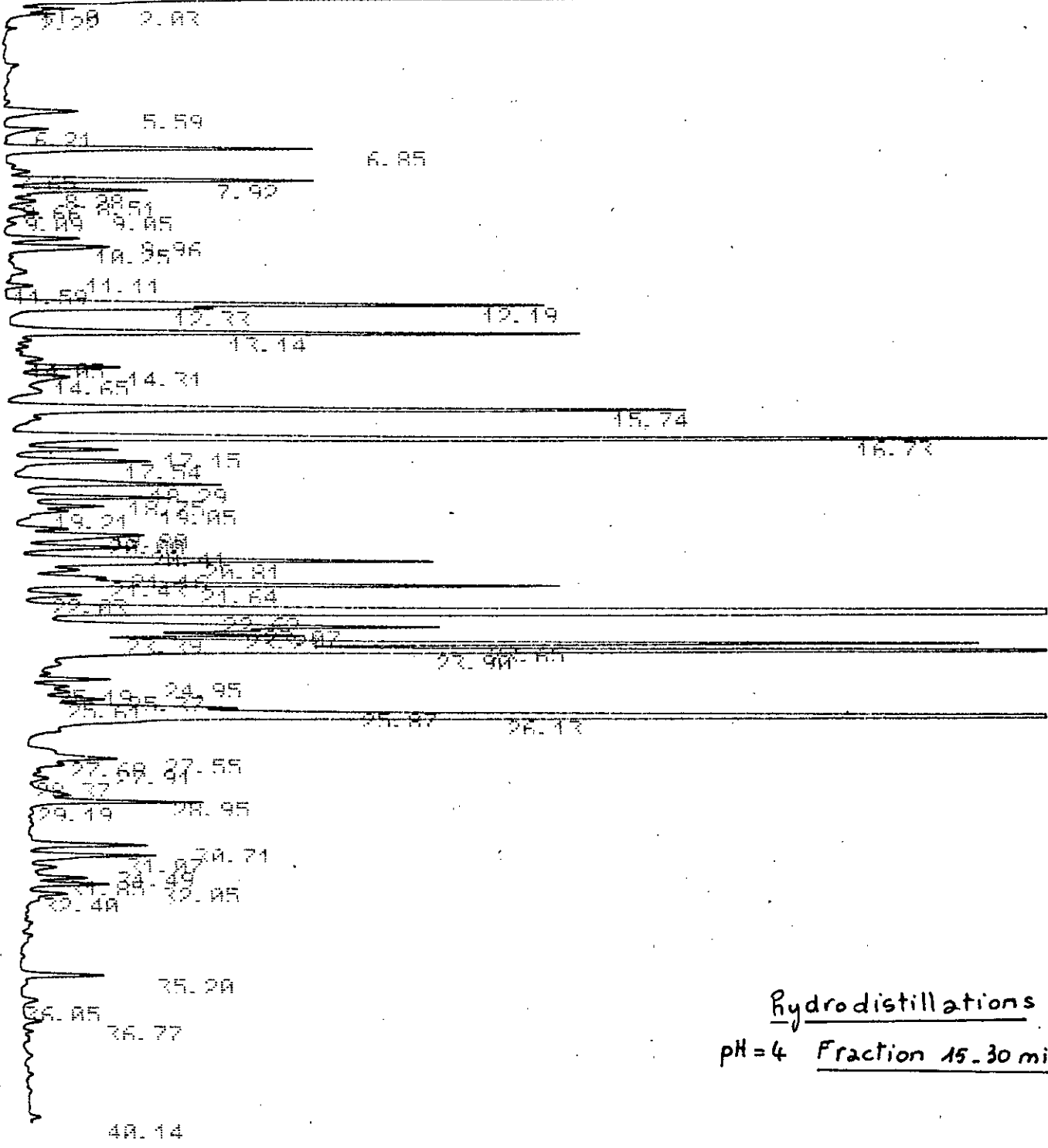


TT 1

2.19 2.84 TT M  
 3.88 3.38  
 4.82 4.82  
 4.57  
 5.68 5.35  
 6.28  
 6.94  
 7.54 8.82  
 8.43  
 9.24  
 9.24 9.24  
 9.98 9.98  
 10.44  
 11.52 11.52  
 12.29  
 13.24  
 13.24  
 14.24 14.24  
 14.77  
 15.82  
 16.83  
 17.47 17.26  
 17.65  
 18.31 18.46  
 19.18  
 20.19  
 20.94  
 21.76  
 22.45  
 23.88  
 24.82  
 26.84  
 27.85  
 27.85 28.86  
 28.57 28.82  
 29.17  
 31.22  
 32.81 32.81  
 32.61  
 32.98 33.37  
 33.72 34.81  
 34.88  
 35.36  
 35.84 35.95  
 36.68  
 36.99 37.67  
 38.89 38.58  
 38.74 38.85  
 39.86 40.23

Fraction 120-180 min

11 1



Hydrodistillations  
 pH=4 Fraction 15.30 min

11 1

1.30 2.86

4.22 7.87

5.52 6.27

7.00

7.76 7.95

8.88

8.58 9.73

9.58 9.93

10.07 10.38

11.22

11.72

12.50

12.36

13.04 13.57

14.41 14.17

15.01 15.35

16.15 16.89

16.90 16.91

17.25

17.66

18.42

19.15 18.85

19.91 19.49

20.71 20.52

21.51 21.94

21.77

22.88

23.55 23.62

24.09 24.05

25.05 24.86

25.85 25.34

26.44

26.90

27.55 27.82

28.00 28.56

29.05 29.30

30.84 31.20

31.58 31.96

32.00 32.58

33.51 33.67

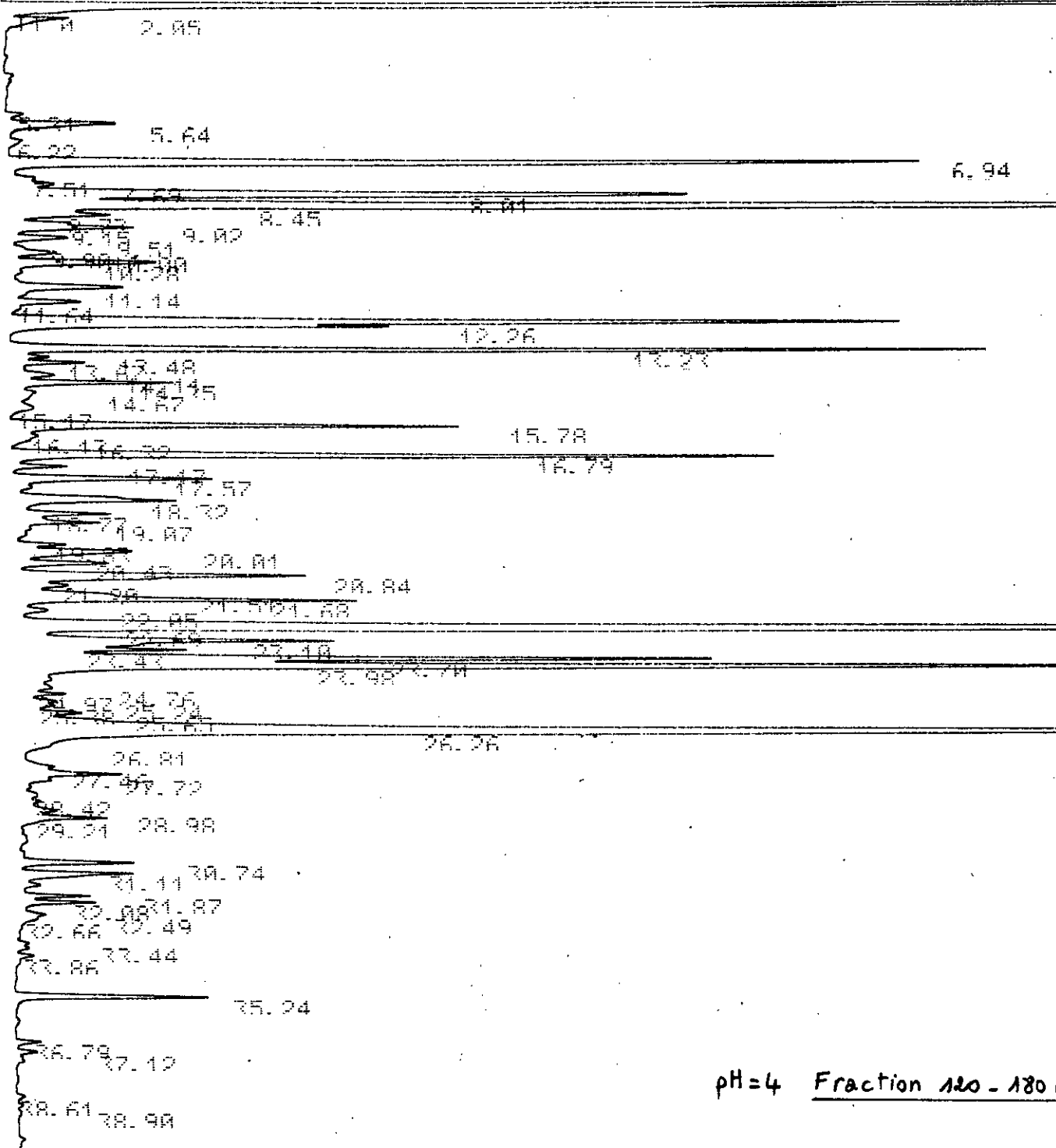
34.04

35.31

36.87 37.20

pH=4 Fraction 45-60 min

11.1



pH=4 Fraction 120 - 180 min

1. 08 2. 87  
 3. 48 3. 08  
 4. 08 3. 37  
 5. 08 4. 44  
 6. 08 4. 53  
 7. 08 5. 25  
 8. 08  
 9. 24 7. 51  
 10. 48 8. 84  
 11. 21 9. 56  
 12. 08 10. 86  
 13. 21 11. 95  
 14. 08 12. 78  
 15. 08 12. 34  
 16. 29 13. 29  
 17. 44 13. 59  
 18. 42 14. 10  
 19. 27 14. 75  
 20. 08 15. 87  
 21. 12 17. 12  
 22. 08 17. 69  
 23. 42 18. 42  
 24. 08 19. 85  
 25. 08 19. 54  
 26. 08 20. 11  
 27. 08 20. 93  
 28. 08 21. 51  
 29. 08 21. 49  
 30. 08 22. 49  
 31. 47 24. 47  
 32. 08 24. 83  
 33. 08 25. 31  
 34. 08 25. 71  
 35. 73 26. 45  
 36. 08 27. 21  
 37. 08 27. 51  
 38. 08 28. 22  
 39. 08 29. 00  
 40. 08 29. 70  
 41. 08 30. 51  
 42. 08 31. 15  
 43. 08 31. 91  
 44. 08 32. 49  
 45. 08 33. 25  
 46. 08 33. 52  
 47. 08 34. 62  
 48. 08 35. 28  
 49. 08 36. 02  
 50. 08 36. 87  
 51. 08 37. 21  
 52. 08 38. 62  
 53. 08 39. 15  
 54. 08 39. 70  
 55. 08 40. 11  
 56. 08 40. 56

pH=6 Fraction 15-30 min



0.88 AT 1.67

2.86 2.62

3.99 3.87

5.85 5.22

5.91 5.24

7.58 7.58

8.82 8.82

9.58 9.17

11.20 11.93

12.87 12.55

13.41 12.28

13.22 13.22

14.21 14.41

15.84 15.81

15.81 15.81

17.65 17.65

18.82 18.82

19.12 19.51

20.87 20.87

21.58 21.58

22.74 22.74

23.51 23.51

24.84 24.84

25.32 25.32

26.58 26.58

27.95 27.95

28.72 28.72

29.75 29.75

30.84 30.84

31.58 31.58

32.17 32.17

33.83 33.83

34.72 34.72

35.91 35.91

36.65 36.65

37.25 37.25

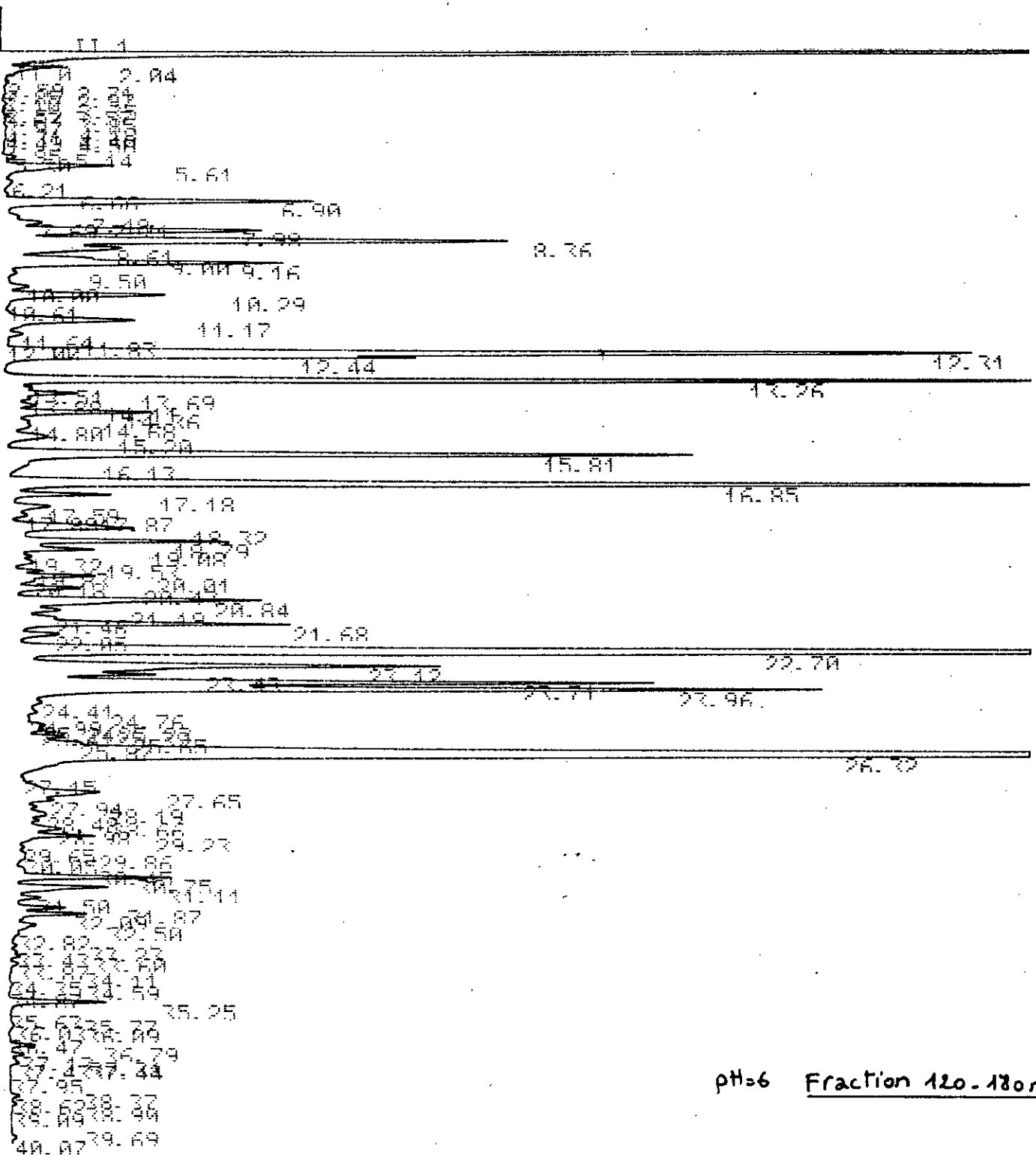
38.50 38.50

39.81 39.81

40.88 40.88

41.77 41.77

pH=6 Fraction 45-60 min



pH=6 Fraction 120-180min

11 1

1.98  
2.48 2.78

3.67 5.81  
6.32

6.93

8.65 9.82  
8.45

9.37 11.17  
10.41 11.17

11.65 12.41 12.27

13.58 14.19  
14.31 14.70

15.25 15.86

17.21 16.93  
17.62

18.81 19.11  
19.70

20.89 21.20  
21.89

22.45 22.97

24.81 25.26  
25.94 26.34

27.65 27.97

28.97 29.24

30.77 31.13  
31.52 31.89

32.11 32.52

33.62

35.24

36.81

39.27

pH=7 Fraction 15-30 min

IT 1

2.84 22.88

3.87 4.24

4.85 5.35

5.78 5.85

7.83

7.77

8.26 8.15

8.78

9.61

9.81

10.65

10.42

11.25

11.72

12.52

12.42

13.25

13.68

14.11

14.54

14.97

15.40

15.83

16.26

16.69

17.12

17.55

17.98

18.41

18.84

19.27

19.70

20.13

20.56

20.99

21.42

21.85

22.28

22.71

23.14

23.57

24.00

24.43

24.86

25.29

25.72

26.15

26.58

27.01

27.44

27.87

28.30

28.73

29.16

29.59

30.02

30.45

30.88

31.31

31.74

32.17

32.60

33.03

33.46

33.89

34.32

34.75

35.18

pH=7 Fraction 45-60min

11.1

01.044.98  
01.46 2.28

5.629  
5.625.77  
5.28

6.98 6.97  
7.69 7.58 8.85

8.58 8.72  
8.52 8.28  
8.81 9.85  
8.81 9.31

11.14  
11.64  
12.28

13.43 23  
14.18 67  
14.14 34  
14.64 4.87

15.42 15.77

16.14 16.76

17.83 17.56  
18.74 18.28

19.88 19.81  
19.88 19.98

20.47 20.82  
22.81 21.66

23.48 22.69  
23.48 22.88 72

24.95 24.74  
25.25 24.81  
26.27

27.64 27.46

28.65 28.97  
29.49

30.73  
31.88 31.48

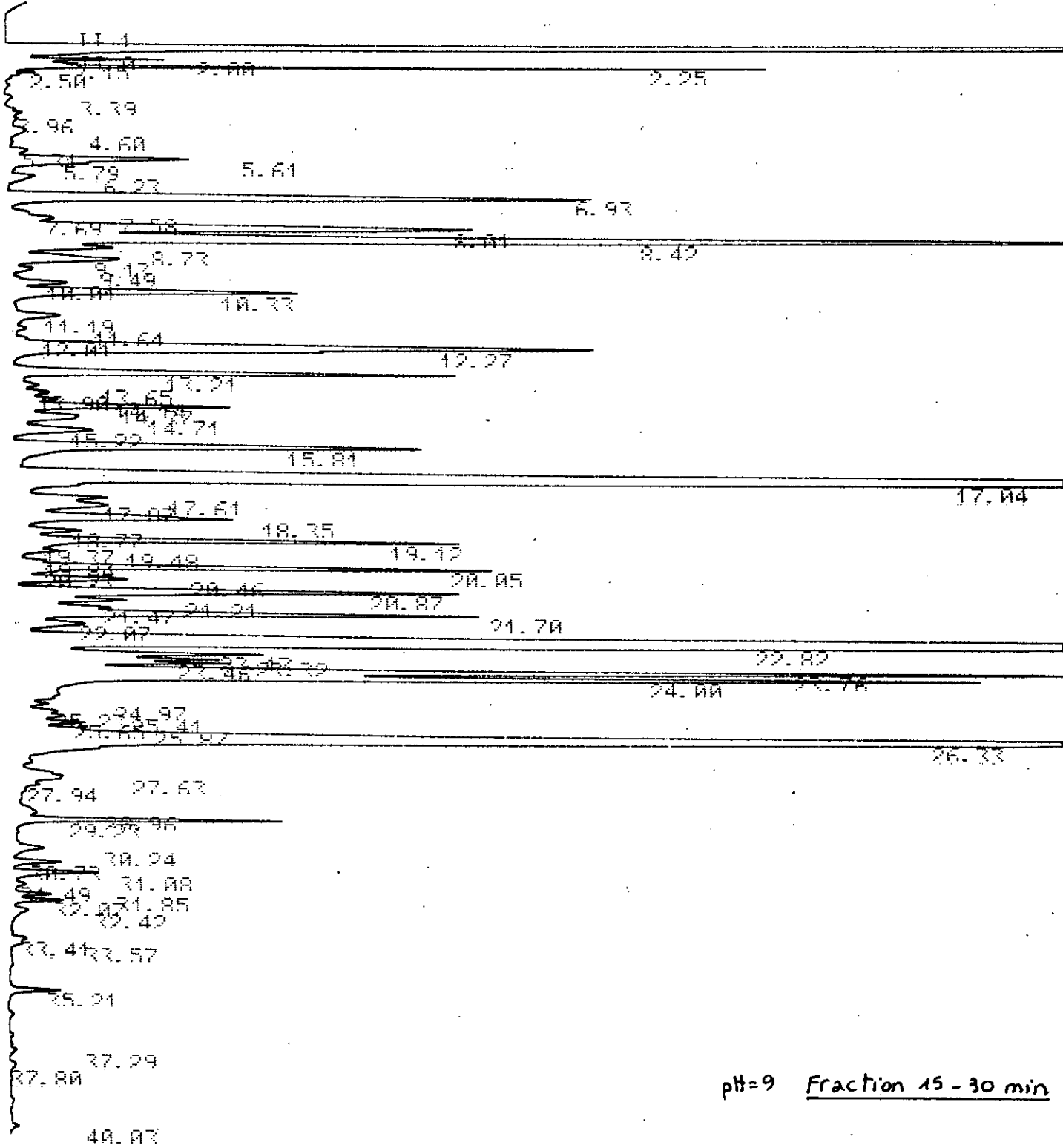
32.47 32.85  
33.57 33.44

35.28

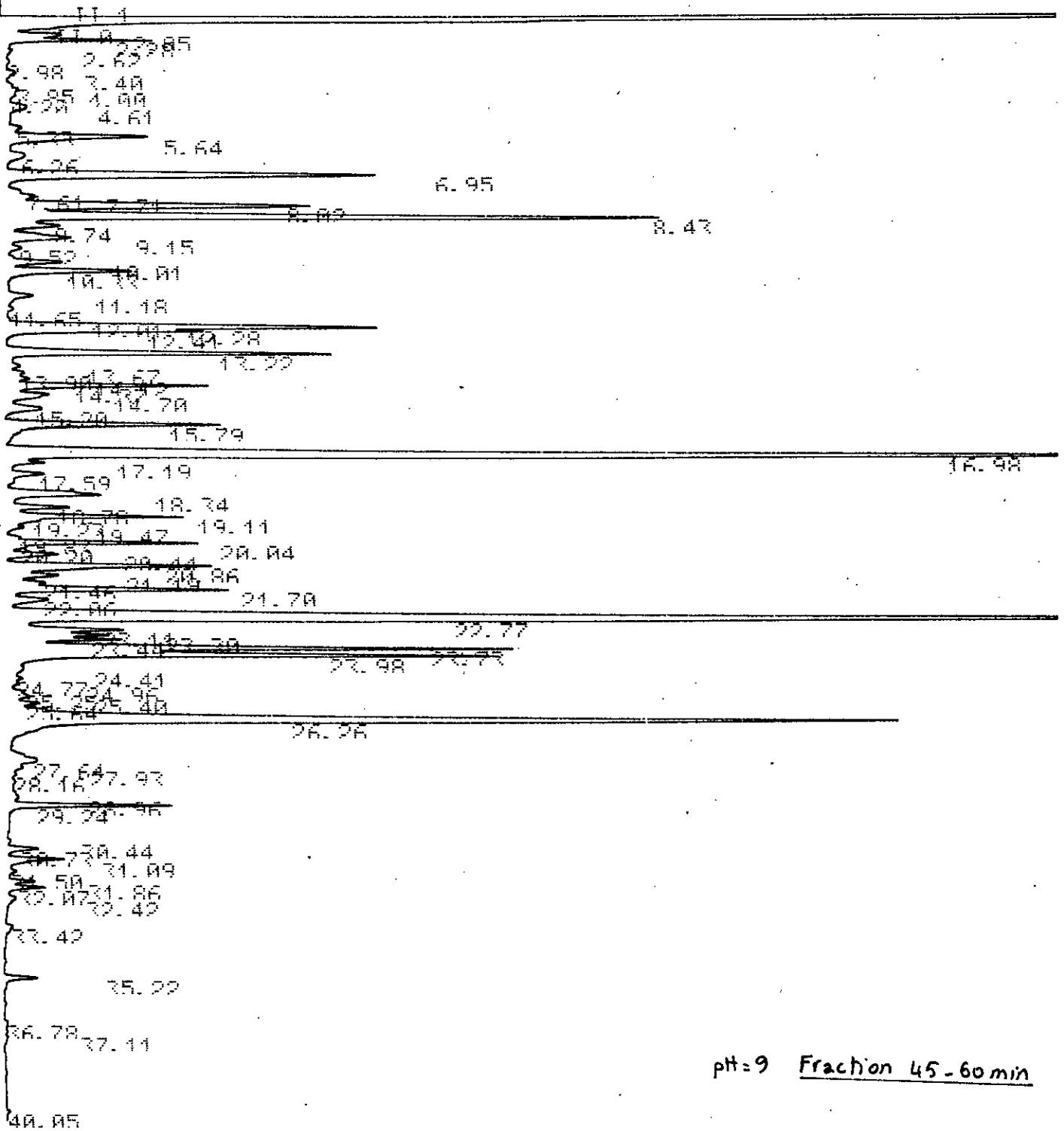
36.76 37.89

38.57 38.88

pH=7 Fraction 120-180 min



pH=9 Fraction 15 - 30 min

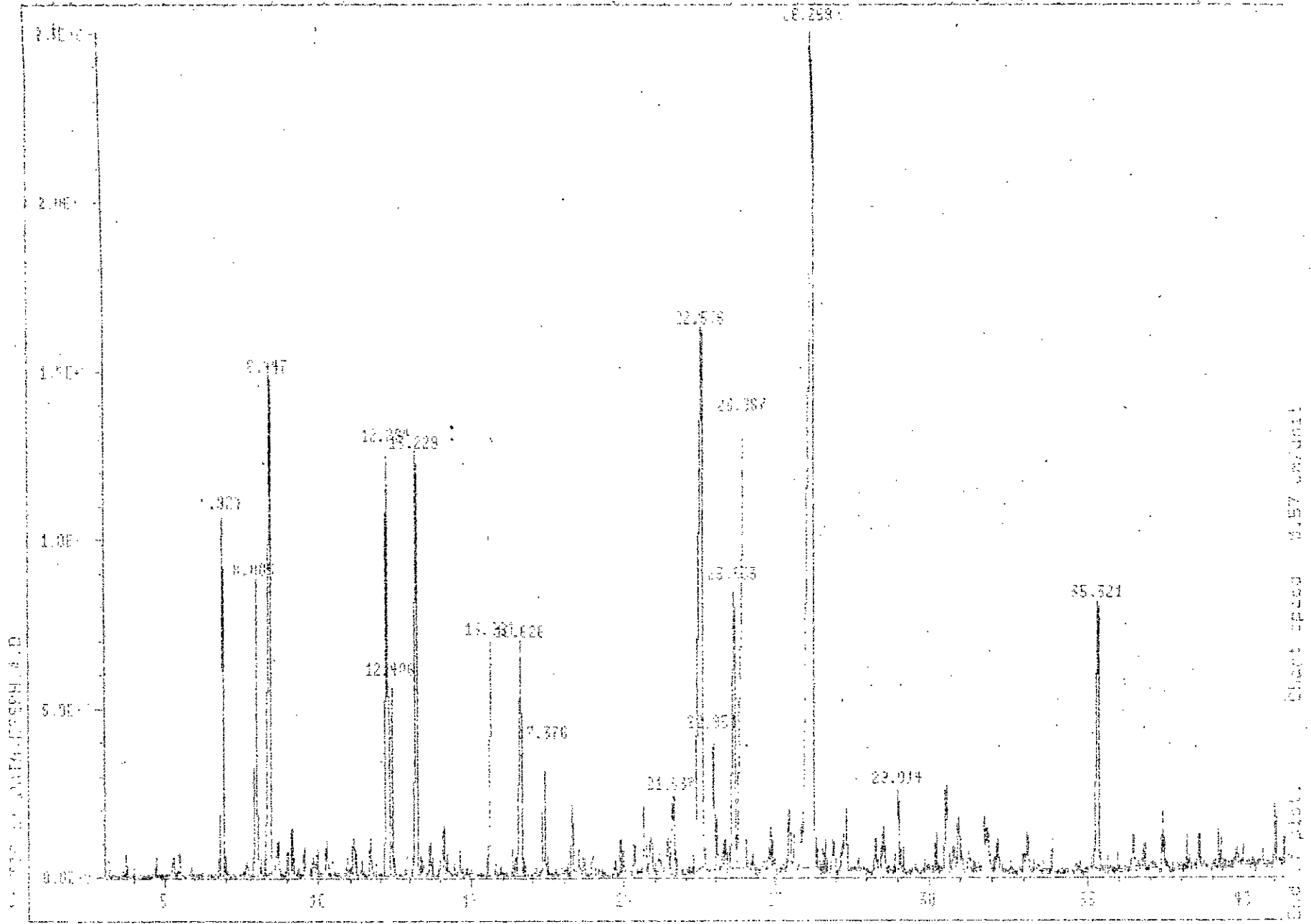


pH=9 Fraction 45-60 min

1	0.00	0.00	0.00
2	0.00	0.00	0.00
3	0.00	0.00	0.00
4	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00
6	24.6	0.64	
7	27.51		6.97
8	27.51		8.97
9	27.51		8.49
10	27.51		
11	27.51	10.35	
12	27.51		10.38
13	27.51		10.31
14	27.51	12.41	
15	27.51		12.41
16	27.51		12.41
17	27.51		12.41
18	27.51		12.41
19	27.51		12.41
20	27.51		12.41
21	27.51		12.41
22	27.51		12.41
23	27.51		12.41
24	27.51		12.41
25	27.51		12.41
26	27.51		12.41
27	27.51		12.41
28	27.51		12.41
29	27.51		12.41
30	27.51		12.41
31	27.51		12.41
32	27.51		12.41
33	27.51		12.41
34	27.51		12.41
35	27.51		12.41
36	27.51		12.41
37	27.51		12.41
38	27.51		12.41
39	27.51		12.41
40	27.51		12.41
41	27.51		12.41
42	27.51		12.41
43	27.51		12.41
44	27.51		12.41
45	27.51		12.41
46	27.51		12.41
47	27.51		12.41
48	27.51		12.41
49	27.51		12.41
50	27.51		12.41
51	27.51		12.41
52	27.51		12.41
53	27.51		12.41
54	27.51		12.41
55	27.51		12.41
56	27.51		12.41
57	27.51		12.41
58	27.51		12.41
59	27.51		12.41
60	27.51		12.41
61	27.51		12.41
62	27.51		12.41
63	27.51		12.41
64	27.51		12.41
65	27.51		12.41
66	27.51		12.41
67	27.51		12.41
68	27.51		12.41
69	27.51		12.41
70	27.51		12.41
71	27.51		12.41
72	27.51		12.41
73	27.51		12.41
74	27.51		12.41
75	27.51		12.41
76	27.51		12.41
77	27.51		12.41
78	27.51		12.41
79	27.51		12.41
80	27.51		12.41
81	27.51		12.41
82	27.51		12.41
83	27.51		12.41
84	27.51		12.41
85	27.51		12.41
86	27.51		12.41
87	27.51		12.41
88	27.51		12.41
89	27.51		12.41
90	27.51		12.41
91	27.51		12.41
92	27.51		12.41
93	27.51		12.41
94	27.51		12.41
95	27.51		12.41
96	27.51		12.41
97	27.51		12.41
98	27.51		12.41
99	27.51		12.41
100	27.51		12.41

pH=9 Fraction 120-170 min





Chromatogramme Obtenu par GC/MS

224 Area Percent

Chart speed 3.57 cm/min