

*République Algérienne Démocratique & Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

-

*Université Hassiba BEN BOUALI –CHLEF*

*Faculté des Sciences et des Sciences de l'ingénieur*

*Département de Génie des procédés*

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

*Présenté par : Mr BENDRISS. Houari*

*Ingénieur d'état U.H.B.C*

*Pour l'obtention de Diplôme de Magister en Génie des procédés*

*Option : Génie chimique*

**Thème :**

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
"Ruta chalepensis et Marrubium vulgare"

Soutenu le 12 Juin devant le jury composé de :

OUAGUED. A	Professeur à UHB.Chlef	Président
KOUADRI MOSTEFA. S	Maître de conférences à UHB.Chlef	Examineur
DOUANI. M	Docteur / CC à UHB.Chlef	Examineur
BELKACEMI. M	Maître de conférences à USTHB. Alger	Examineur
ACHOUR. D	Maître de conférences à UHB.Chlef	Encadreur
BRADA. M	Chargé de cours au CU. Khmis Miliana	Co - encadreur

**Promotion: 2002- 2003**

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au département de Biologie sous la direction de Monsieur D. Achour maître de conférence au département de Génie des procédés.*

*Je tiens à rendre un hommage respectueux à Monsieur D. Achour qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieux conseils et ses encouragements.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur le professeur A. Ouagued pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.*

*Que*

*Mademoiselle Kouadri Mostefa. S      Maître de conférences à UHB. Chlef*

*Monsieur Douani. M                      Docteur/CC à UHB. Chlef*

*Monsieur Belkacemi. M                  Maître de conférences à USTHB. Alger*

*Trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur M. Brada, chargé de cours au centre universitaire de Khmis Miliana, pour son aide, ses précieux conseils pour la conception et la réalisation de ce projet.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à Monsieur M. Douani pour toute son aide et ses appréciables remarques concernant la partie planification des expériences.*

*Mes plus vifs remerciements vont à mes amis pour toute leur aide durant la réalisation de ce mémoire.*

*Que mes professeurs et collègues du département du génie chimique ainsi que mes collègues du département de génie mécanique trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leurs conseils et leurs encouragements.*

*Mes remerciements s'adressent aux techniciens de différents laboratoires de l'université particulièrement madame Didouche, mademoiselles Meriem, Nadia et M. Benyamina.*

*Ma sympathie va à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail.*

*Je ne oublierai pas de remercier mes parents, mes frères et mes sœurs, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur soutien et leurs encouragements.*

## *Dédicaces*

*À mes parents en témoignage de mon affection,*

*À mes frères et sœurs,*

*À tous mes professeurs qui m'ont enseigné leur savoir,*

*À mon promoteur,*

*À toute ma famille,*

*À tous mes amis.*

**Sujet :** Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :

« *Ruta chalepensis et Marrubium vulgare* ».

**Résumé :** On a fait cette étude pour l'obtention des extraits à partir de : *Ruta chalepensis et Marrubium vulgare* » par deux méthodes d'extraction :

- Par solvants organiques volatils,
- Par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi - pilote.

On a étudié l'influence, sur les extraits obtenus, des paramètres liés à la matière végétales et aux procédés d'extraction (durée de stockage, période de récolte, pression de la vapeur d'eau, température d'extraction, masse de la matière végétale et le nombre de plateaux).

Les extraits obtenus ont fait l'objet d'une étude analytique comportant la détermination des indices physico - chimiques et une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

**Subject:** Valorization of aromatics and medicinal extracts of plants:

« *Ruta chalepensis and Marrubium vulgare* ».

**Summary:** This study devoted of the extracts of: « *Ruta chalepensis and Marrubium vulgare* » by two methods of extraction:

- By organics solvents,
- By water vapors dragging in a pilot plant

We study the influence of different operating parameters for getting good yield.

The analytical study carried on consists of the determination of physical and chemical characteristics and analysis with gas chromatography.

## Listes des abréviations

Symbole	Signification
$d^{20}$	Densité à 20 °C.
$M$	Masse moléculaire du solvant
$d / m$	Densité moléculaire ( $g / dm^3$ )
$M / d$	Volume molaire ( $dm^3 / mole$ )
$S$	Solubilité à 20 °C ( $gr / 100ml$ )
$T_{eb}$	Température d'ébullition ( °C )
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
GC / MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
$R_c$	Rendement en concrète (%).
$v$	Vitesse d'extraction ( % / min )
$M_{HE}$	Masse de l'huile essentielle.
$H$	Taux d'humidité (%).
$V$	Volume de solvant ( $ml$ )
$t$	Temps (min) ou (h)
$R_{HE}$	Rendement en huile essentielle (%).
$M$	Masse de la matière végétale ( $gr$ )
$P$	Pression de la vapeur d'eau ( $bar$ )
$T$	Température d'extraction ( °C )
$N_p$	Nombre de plateaux.
$I_r$	Indice de réfraction
$I_e$	Indice d'ester.
$I_a$	Indice d'acide.

# Sommaire

Introduction .....	1
--------------------	---

## **Première partie : Etude théorique**

### **Chapitre I : Les huiles essentielles**

I.1 Historique .....	3
I.2 Définition .....	5
I.2.1 Les huiles essentielles .....	5
I.2.2 Concrète .....	6
I.3 Localisation.....	7
I.4 Propriétés physiques .....	10
I.5 Propriétés Chimiques .....	10
I.6 Composition chimique .....	10
I.6.1 Les terpènes .....	11
I.6.2 Les dérivés du phényle propane.....	13
I.6.3 Les molécules diversement fonctionnalisées .....	13
I.6.4. Les lipides .....	13
I.7 Principales propriétés des huiles essentielles.....	14
I.8 Conservation des huiles essentielles .....	15
I.9 Utilisation.....	16
I.10 Facteurs de variabilité des huiles essentielles .....	16
I.11 Caractérisation et normalisation .....	16
I.12. Le prix des huiles essentielles.....	18

### **Chapitre II : Les procédés d'extraction**

II.1 L'enfleurage .....	19
II.2 La macération ou la digestion .....	19
II.3 L'expression à froid .....	19
II.4 L'extraction par dioxyde de carbone liquide ou supercritique .....	20
II.5 Extraction au Forane 113.....	20
II.6 L'entraînement à la vapeur d'eau. ....	22
II.7 Procédé d'extraction par solvants volatils .....	25

II.7.1 Principe d'extraction par solvant volatil .....	25
II.7.2 Solvant d'extraction .....	26
II.7.3. Les différents types d'extracteurs : .....	29
II.8. Les produits extraits .....	30
II.9. Observation sur les différents procédés d'extraction : .....	30
II.10. Facteurs à considérer pour la mise en œuvre des procédés d'extraction .....	32
II.10.1. La matière première .....	32
II.10.2. La durée de l'extraction .....	32
II.10.3. La température .....	32
II.10.4. Le degré de division de la matière végétale .....	32
II.10.5. l'hydromodule .....	32
II.10.6. La teneur en humidité de la matière végétale .....	32
II.11. La variation de la composition des huiles essentielles en fonction du mode d'extraction .....	33

### **Chapitre III : Les matières végétales**

III.1 <i>Ruta chalepensis</i> .....	34
III.1.1 Historique .....	34
III.1.2 Origine.....	35
III.1.3 Description botanique .....	35
III.1.4 Utilisation de la plante.....	36
III.1.5 Huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> .....	37
III.2 <i>Marrubium vulgare</i> .....	39
III.2.1 Historique... ..	39
III.2.2 Origine.....	39
III.2.3 Description botanique.....	39
III. 2.4 Utilisation de la plante .....	40
III.2.5 Huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> .....	41

### **Chapitre IV : Les travaux antérieurs**

IV.1 : Travaux antérieurs pour la Rue d'Alep ( <i>Ruta chalepensis</i> ) .....	42
IV.2 : Travaux antérieurs sur le marrube blanc ( <i>Marrubium vulgare</i> ) .....	44

## Deuxième partie : Etude expérimentale

### Chapitre V : Extraction des concrètes et des huiles essentielles

V.1 Extraction par solvants organiques volatils: .....	47
V.1.1 Les plantes utilisées :.....	47
V.1.2 Le matériel utilisé :.....	47
V.1.3 Propriétés des solvants volatils utilisés : .....	47
V.1.4 Description de l'appareillage : .....	47
V.1.5 Paramètres intervenant dans le procédé : .....	48
V.1.6 Influence de certains paramètres sur la performance de l'extraction par solvant..	49
V.1.7 Etude cinétique d'extraction par solvants volatils :.....	55
V.2 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau :.....	59
V. 2.1 Description de l'installation et de la charge :.....	59
V.2.2 Protocole expérimental :.....	62
V.2.3 Paramètres intervenant dans le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau .....	62
V.2.4. Influence de certains paramètres, liés à la matière végétale sur le rendement en huiles essentielles : .....	63
V.2.5 Influence de certains paramètres, liés au procédé, sur le rendement en huiles essentielles de <i>Marrubium vulgare</i> et <i>Ruta charpensus</i> .....	68

### Chapitre VI : Etude Analytique

VI.1 Caractéristiques organoleptiques .....	85
VI.1.1 Propriétés organoleptiques des extraits .....	86
VI.2. Détermination des propriétés physico-chimiques .....	87
VI.3 Analyse par CPG et GC / MS .....	87
VI.3.1 Conditions opératoires de l'analyse des extraits des plantes et résultats .....	88
VI.3.2 Identification des constituants des concrètes de <i>Ruta chalepensis</i> et <i>Marrubium vulgare</i> .....	89
VI.4 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau .....	107
VI.5 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la durée de séchage de la plante .....	110
VI.6 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la période de récolte .....	113



VI.7 Etude de la composition de l'huile essentielle en fonction des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau : .....	116
VI.8 Influence de certains paramètres liés au procédé sur les teneurs des composés majoritaires des huiles essentielles des deux plantes .....	119
Conclusion.....	123
Bibliographie	
Annexes	
Annexe1.....	125
Annexe2.....	126
Annexe3.....	127
Annexe4.....	133

## Listes des tableaux

<b>Tableau (I.1)</b>	: Composés terpéniques.....	12
<b>Tableau (I.2)</b>	: Prix des huiles essentielles.....	18
<b>Tableau (II.1)</b>	: Pouvoir dissolvant.....	28
<b>Tableau (II.2)</b>	: Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction.....	31
<b>Tableau (III.1)</b>	: La composition chimique de l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> .....	38
<b>Tableau (IV.1)</b>	: Pourcentage des composants d'huiles essentielles de <i>Ruta chalepensis</i> à différentes périodes de croissance de la plante.....	43
<b>Tableau (V.1)</b>	: Propriétés des solvants volatils utilisés.....	47
<b>Tableau (V.2)</b>	: Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction.....	49
<b>Tableau (V.3)</b>	: Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en Concrète.....	50
<b>Tableau (V.4)</b>	: Influence de volume du solvant sur le rendement en concrète.....	52
<b>Tableau (V.5)</b>	: Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète.....	53
<b>Tableau (V.6)</b>	: Variation de rendement en concrète en fonction de la durée de séchage.....	54
<b>Tableau (V.7)</b>	: Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction.....	56
<b>Tableau (V.8)</b>	: Evolution de la vitesse d'extraction des concrète en fonction du temps.....	57
<b>Tableau (V.9)</b>	: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'extraction.....	63
<b>Tableau (V.10)</b>	: Influence de la durée de séchage sur le rendement en huiles Essentielles.....	65
<b>Tableau (V.11)</b>	: Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle .....	66
<b>Tableau (V.12)</b>	: Domaine de variation des facteurs étudiés.....	73
<b>Tableau (V.13)</b>	: Construction de la matrice d'expériences.....	74
<b>Tableau (V.14)</b>	: Conditions opératoires pour le plan factoriel complet $2^4$ .....	75
<b>Tableau (V.15)</b>	: Valeurs des réponses de $Y_1$ et $Y_2$ .....	76
<b>Tableau (V.16)</b>	: Valeurs des effets et conclusion de tests statistiques.....	77
<b>Tableau (V.17)</b>	: Choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et $N_p$ .....	84
<b>Tableau (VI.1)</b>	: Propriétés organoleptiques des concrètes.....	86
<b>Tableau (VI.2)</b>	: propriétés organoleptiques des huiles essentielles de <i>Ruta chalepensis</i> et <i>Marrubium vulgare</i> .....	86
<b>Tableau (VI.3)</b>	: Caractéristiques physico – chimiques des extraits de <i>Ruta chalepensis</i> et	

<i>Marrubium vulgare</i> .....	87
<b>Tableau (VI.4)</b> : Composition chimique de la concrète de <i>Marrubium vulgare</i> obtenue par l'éther de pétrole.....	91
<b>Tableau (VI.5)</b> : Composition chimique de la concrète de <i>Marrubium vulgare</i> obtenue par le chloroforme.....	93
<b>Tableau (VI.6)</b> : Composition chimique de la concrète de <i>Marrubium vulgare</i> obtenue Par le n-Hexane.....	95
<b>Tableau (VI.7)</b> : Composition chimique de la concrète de <i>Ruta chalepensis</i> obtenue par l'éther de pétrole.....	97
<b>Tableau (VI.8)</b> : Composition chimique de la concrète de <i>Ruta chalepensis</i> obtenue par le chloroforme.....	99
<b>Tableau (VI.9)</b> : Composition chimique de la concrète de <i>Ruta chalepensis</i> obtenue par le n – hexane.....	101
<b>Tableau (VI.10)</b> : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> .....	104
<b>Tableau (VI.11)</b> : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> .....	106
<b>Tableau (VI.12)</b> : Teneurs relatives de quelques constituants de l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	107
<b>Tableau (VI.13)</b> : Teneurs relatives de constituants de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	108
<b>Tableau (VI.14)</b> : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> en fonction de la durée de séchage.....	111
<b>Tableau (VI.15)</b> : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> en fonction de la durée de séchage.....	112
<b>Tableau (VI.16)</b> : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> en fonction de la période de récolte.....	114
<b>Tableau (VI.17)</b> : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> en fonction de la période de récolte.....	115
<b>Tableau (VI.18)</b> : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> extraite dans différentes conditions opératoires.....	117
<b>Tableau (VI.19)</b> : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> extraite dans différentes conditions opératoires.....	118
<b>Tableau (VI.20)</b> : Valeurs des réponses de Y <sub>3</sub> , Y <sub>4</sub> et Y <sub>5</sub> .....	120
<b>Tableau (VI.21)</b> : Valeurs des effets et conclusion de tests statistiques.....	121
<b>Tableau (VI.22)</b> : Choix des niveaux supérieurs ou inférieurs des facteurs M, P, T, N <sub>P</sub> .....	122

## Listes des figures

<b>Figure (I.1)</b>	: Localisation de l'huile essentielle dans la plante.....	9
<b>Figure (III.1)</b>	: La plante <i>Ruta chalepensis</i> .....	36
<b>Figure (III.2)</b>	: La plante <i>Marrubium vulgare</i> .....	40
<b>Figure (V.1)</b>	: Schéma descriptif de l'installation d'extraction par solvant volatils .....	48
<b>Figure (V.3)</b>	: Influence du temps d'extraction sur le rendement en concrète .....	49
<b>Figure (V.4)</b>	: Influence de la masse de matière végétale sur le Rendement en concrète.....	51
<b>Figure (V.5)</b>	: Influence du volume de solvant sur le rendement en concrète.....	52
<b>Figure (V.6)</b>	: Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète.....	53
<b>Figure (V.7)</b>	: Influence de la durée du stockage sur le rendement en concrète.....	55
<b>Figure (V.8)</b>	: Evolution du rendement en concrète en fonction du temps.....	56
<b>Figure (V.9)</b>	: Evolution de la vitesse d'extraction en fonction du temps.....	57
<b>Figure (V.10)</b>	: Schéma descriptif de l'installation semi – pilote d'entraînement à la vapeur d'eau .....	61
<b>Figure (V.11)</b>	: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'extraction.....	63
<b>Figure (V.12)</b>	: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée de séchage.....	65
<b>Figure (V.13)</b>	: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la période de Récolte.....	67
<b>Figure (V.14)</b>	: Courbe de distribution $f = t. S(b)$ .....	71
<b>Figure (V.15)</b>	: Diagramme d'interaction entre deux facteurs pris séparément.....	78
<b>Figure (VI.1)</b>	: Chromatogramme de la concrète de <i>Marrubium vulgare</i> obtenue par l'éther de pétrole.....	90
<b>Figure (VI.2)</b>	: Chromatogramme de la concrète de <i>Marrubium vulgare</i> obtenue par le Chloroforme.....	92
<b>Figure (VI.3)</b>	: Chromatogramme de la concrète de <i>Marrubium vulgare</i> obtenue par le n – hexane.....	94
<b>Figure (VI.4)</b>	: Chromatogramme de la concrète de <i>Ruta chalepensis</i> obtenue par l'éther de pétrole.....	96
<b>Figure (VI.5)</b>	: Chromatogramme de la concrète de <i>Ruta chalepensis</i> obtenue par le	

Chloroforme.....	98
<b>Figure (VI.6)</b> :Chromatogramme de la concrète de <i>Ruta chalepensis</i> obtenue par le n –hexane.....	100
<b>Figure (VI.7)</b> :Chromatogramme de l’huile essentielle de <i>Ruta chalpensis</i> .....	103
<b>Figure (VI.8)</b> :Chromatogramme de l’huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> .....	105
<b>Figure (VI.9)</b> :Variation de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Ruta chalpensis</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	108
<b>Figure (VI.10)</b> :Variation de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	109
<b>Figure (VI.11)</b> :Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Ruta chalpensis</i> en fonction de la durée de séchage.....	111
<b>Figure (VI.12)</b> :Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> en fonction de la durée de séchage.....	112
<b>Figure (VI.13)</b> :Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Ruta chalpensis</i> en fonction de la période de récolte.....	114
<b>Figure (VI.14)</b> :Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Marrubium vulgare</i> en fonction de la période de récolte.....	115

# **Introduction**

L'usage des parfums et des arômes remonte à l'antiquité, principalement en Orient. Outre le culte des divinités, les parfums servaient également à soigner les malades. L'art de la parfumerie était déjà connu des Chinois, des Hindous, des Egyptiens, des Assyriens puis des arabes, des Grecs et des Romains.

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

Parmi les méthodes d'extraction : l'expression à froid, l'enfleurage, l'extraction par gaz liquéfié, par fluide à l'état supercritique, la distillation à la vapeur d'eau et enfin par solvants organiques volatils.

Les deux derniers sont les plus employés à l'échelle industrielle vu la facilité de leur mise en œuvre; leur sélectivité et donc la qualité des produits obtenus sont les principales raisons de cette préférence.

C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle et l'extraction par solvants volatils de la concrète du marrube blanc « *Marrubium vulgare* » et la rue d'Alep « *Ruta chalepensis* ».

Notre intérêt s'est porté sur ces deux plantes car elles n'ont pas été étudiées dans notre pays, bien que relativement abondantes et largement utilisées en médecine traditionnelle.

Notre étude se divise en deux parties :

- La partie théorique : nous donnons un aperçu général sur les huiles essentielles. Nous présentons ensuite les différents procédés d'extraction. Ensuite nous présentons les matières végétales en détail à savoir, le marrube blanc et la rue d'Alep et finalement les travaux antérieurs relatifs à chaque plante.
- La partie expérimentale est consacrée à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement en concrète lors de l'extraction par solvant organique. Lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote, d'une part nous étudions l'influence de certains paramètres liés à la matière végétale (durée de séchage, période de récolte), d'autre part, nous tenterons de nous rapprocher des conditions optimales de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle, en étudiant l'influence sur le rendement de quatre paramètres expérimentalement accessibles, en l'occurrence la masse de la matière végétale à traiter, sa répartition dans l'alambic sur des plateaux, la pression de la vapeur d'eau et la température d'extraction.

A l'aide des études analytiques, nous avons évalué la qualité de ces extraits, en mesurant leurs propriétés organoleptiques et physico-chimiques.

L'analyse par C.P.G et GC/SM nous a permis d'identifier les constituants des huiles essentielles et des concrètes de nos plantes.

L'analyse et l'interprétation des résultats obtenus nous permis de mettre en évidence l'essentiel de nos travaux. Enfin une conclusion générale et des recommandations.



**Première partie**

**Etude théorique**

# **Chapitre I**

## **Les huiles essentielles**

## I.1 Historique :

L'histoire et les parfums sont souvent associés. Ces derniers étant utilisés depuis la plus haute antiquité, lors des cérémonies religieuses et dans le traitement des maladies. [1]

Il existe des manuscrits qui ont été écrits par Hippocrate, Théophraste et Galemos, et révélaient une grande importance des plantes médicinales et aromatiques, riches en principes actifs, ainsi que des publications datant du moyen âge comme celles de Paracelse et Von-Hallen. [3]

Tous les siècles ont connu leurs recettes de plantes, les égyptiens embaumaient leurs morts à l'aide de composés renfermant des résines et des essences de conifères 40 siècles avant notre ère [4]. Les arabes découvrirent plus tard, au moyen âge, la distillation des plantes et inventèrent le sirop des cinq racines à base de : fenouil, de persil, de petit choux, d'asperges et d'ache qui existe toujours dans la pharmacopée moderne.

La médecine romaine associe principalement des traitements découverts par Hippocrate avec un mélange de magie et de religion. [3]

Aviséne, médecin et philosophe musulman (980-1037) fut l'un des premiers à élaborer un procédé d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau. [2]

Au début du 16<sup>ème</sup> siècle, Paracelse médecin suisse, considéré comme le père de la pharmacochimie, étudia l'extraction de l'«âme» des végétaux sous forme de « quintessence » ou (cinquième essence) à laquelle on a donné le nom « d'esprit » ; puis « d'essence » et « d'huile essentielle ». [2]

Pour Paracelse, cette quintessence est la partie réellement efficace de chaque drogue à laquelle on donna le nom (d'huiles essentielles) [5]. En 1500 et 1507, un médecin strasbourgeois Brunschwig, publia ses deux fameux volumes sur la distillation intitulés : (liberde arte distillandi). Dans cet ouvrage, on trouve la mention des trois huiles essentielles extraites : de bois de genévrier, de romarin et d'aspic [6].

Le but des distillations était l'obtention de la quintessence mais tous ces distillats étaient fortement alcoolisés et on n'avait encore aucune notion des huiles essentielles. Après bien des ouvrages sur l'art de la distillation, il fallait attendre le « liber de distillation » écrit par Giovanni Battista Della Porta en 1563 pour séparer les essences des eaux distillées aromatiques. Ce n'est qu'au cours des XVI<sup>ème</sup> et XVII<sup>ème</sup> siècles que les huiles essentielles ont reçu leurs premières applications en tant que telles et leurs introductions dans le

commerce [7]. Mais il a fallu attendre les travaux d'analyses de Wallach , entre les années 1880 et 1914 pour commencer à connaître en partie la composition des huiles essentielles. [6]

Un nouveau procédé d'extraction a fait son apparition, celui de l'extraction par solvants volatils, dû à un français Robiquet. Ce n'est qu'en 1836 qu'une étude est apparue ; elle est due à Milon, chef de laboratoire de chimie d'Alger, qui expérimenta tous les solvants à bas point d'ébullition connus à cette époque comme le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'alcool éthylique. [8]

Au 19<sup>ème</sup> siècle, a commencé l'étude chimique des composants de ces huiles. Cette étude a permis de découvrir un certain nombre d'isomères, de formule  $C_{10}H_{16}$  et qui furent appelés "terpènes".

En 1866, A. Kerule inventa le terme terpènes pour désigner la classe des constituants la plus répandue dans les formules des huiles essentielles. [8]

A l'heure actuelle, ces huiles essentielles représentent la base de l'industrie des parfums et des médicaments et constituent une ressource économique non négligeable pour un bon nombre de pays.

## I.2 Définition :

### I.2.1 Les huiles essentielles :

Les huiles essentielles sont des liquides aromatiques appelés aussi essences aromatiques, produits et emmagasinés dans certaines cellules de matières végétales. [9]

L'huile essentielle représente l'ensemble des substances volatiles extraite du végétal, soit par entraînement à la vapeur (avec ou sans présence d'eau), soit par extraction par solvants volatils. [10]

La volatilité des huiles essentielles les oppose aux huiles de table (lipides), et les propriétés physiques de ces huiles rendent leur extraction à la vapeur particulièrement aisée. On les appelle huiles essentielles et parfois essences, parce que comme l'essence elles s'enflamment. [10]

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes, contenant de très nombreuses espèces chimiques (de l'ordre d'une centaine à plusieurs centaines), identifiables par chromatographie. Il s'agit d'espèces organiques : des terpéniques et des aromatiques (aldéhydes, esters, alcools...) ; l'espèce majoritaire est appelée principe actif. [10]

En principe, toutes les parties d'une plante contiennent ces huiles essentielles, mais elles sont souvent majoritairement dans l'une d'elles. La teneur des plantes en huile essentielle est faible de 1 à 3%. [10]

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. Le terme « huile » soulignant le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances, le terme « essentiel » se comprenant comme la caractéristique principale de la plante.

On regroupe l'huile essentielle en 11 familles de substances chimiques :

- Les esters.
- Les cétones.
- Les oxydes.
- Les sesquiterpènes.
- les phénols
- les acides.
- les alcools.
- les mono terpènes. [11]
- Les lactones et coumarines.
- Les aldéhydes aromatiques.
- Les aldéhydes aliphatiques.

**I.2.2 Concrète :**

Résidu de l'évaporation d'un solvant volatil dans lequel on a fait au préalable macérer un végétal aromatique. Les solvants les plus couramment utilisés sont l'alcool, le benzène, l'éther de pétrole et le cyclohexane. [12]

Les concrètes sont des produits difficiles à utiliser à l'état pur (contiennent des traces de solvant), c'est pourquoi nous proposons de formes diluées, l'une dans un support d'alcool à 96%, l'autre dans un support d'huile végétale. La première est essentiellement réservée à une utilisation en parfumerie (pour les eaux de toilette, les parfums, les eaux de parfums,...).

La seconde forme est liposoluble, elle se mélange aux crèmes de soins cosmétiques, agrmente une huile de massage et peut aussi être utilisée comme parfum par les personnes qui ne supporteraient pas l'alcool.

**I.2.2.1 La technique d'extraction des concrètes :**

La concrète est obtenue grâce à la technique de l'extraction par solvant. Auparavant, on utilisait le système de l'enfleurage. Les pétales de fleurs étaient disposés dans des bacs contenant de la graisse. Cette graisse recueillait le parfum des pétales, lequel était ensuite débarrassé de l'excédent gras pour aboutir à l'absolue. Cette technique était particulièrement adaptée à la fragilité de certaines fleurs telles que le jasmin. Elle a été abandonnée pour des raisons de budget, car elle exigeait un long délai de macération dans la matière grasse ainsi qu'une main d'œuvre importante.

La méthode de l'extraction commence également par la macération des pétales de fleurs, cette fois dans un solvant (l'hexane, en général). Après l'évaporation de ce solvant reste une pâte qui renferme les cires et les essences déposées par la plante. Cette pâte est appelée concrète. Elle est à nouveau fondue, dissoute et diluée dans l'alcool en conservant l'intégralité des pigments et essences. Une dernière opération vise encore à séparer l'alcool de la substance parfumée : on obtient finalement l'absolue, un liquide dense et visqueux, au parfum de végétal très concentré, particulièrement puissant. Il faut savoir qu'un litre d'essence absolue permet de produire environ 3 000 litres de parfum de haute qualité, c'est pourquoi cette matière est réellement précieuse.

Contrairement aux huiles essentielles obtenues par expression ou distillation à la vapeur d'eau, les absolues ne sont pas utilisables en aromathérapie par voie interne à cause des infimes traces résiduelles de solvants. [12]

### I.2.2.2 Conversion de concrète en absolue :

Bien que faciles à transporter et à conserver grâce à la présence de la masse cireuse, les concrètes sont peu utilisables directement dans les compositions parfumantes. Ainsi, elles doivent être transformées en absolues (concrète débarrassée de ses cires). Il faut cependant noter que l'absolue a une conservation plus délicate. Si les concrètes doivent être produites au moment et sur les lieux même de la récolte, les stocks obtenus pourront ensuite être convertis en absolues tout au long de l'année, dans des lieux plus éloignés.

L'élimination des cires est réalisée par lavages successifs de la concrète dans l'alcool, solvant polaire non actif sur les cires. En général cinq à six lavages par malaxage sont effectués dans des batteuses et la précipitation des cires est obtenue à -20 /-25°C. La solution alcoolique ou absolue est purifiée par filtration. Dans les systèmes modernes malaxeur, cristalliseur et filtre rotatif fonctionnent en continu.

L'extraction par solvant est le procédé le plus avancé et donne le meilleur rendement en concrète et absolue. De plus, les odeurs recueillies présentent, de façon fidèle, celles des fleurs en milieu naturel. [12]

### I.2.2.3 Rendement et qualité en concrètes:

Comme dans le cas des huiles essentielles, le rendement et la qualité des concrètes dépendent de nombreux facteurs, aussi bien intrinsèques au végétal (variété..) qu'extrinsèques (méthodes d'extraction, climat...). [13]

## I.3 Localisation :

Les huiles essentielles se rencontrent dans les familles des plantes à haute teneur en matières odorantes comme les conifères, rotacées, myrtacée, ombellifères et labiacées. [2]

Souvent, on distingue deux types de dépôt des huiles essentielles dans les végétaux. Il s'agit des dépôts endogène et exogène.

- **Le dépôt exogène :**

C'est un dépôt à la surface de l'organe du végétal qui produit l'huile essentielle durant la végétation donnant l'odeur caractéristique du végétal. [5]

- **Le dépôt endogène :**

C'est un dépôt à l'intérieur des organes du végétal, constitué des cellules mortes ou vivantes. [5]

Bien que toutes les parties de la plante puissent produire des essences, celles-ci, s'accumulent de préférence dans un organe déterminé tel que : les fleurs, les fruits, les feuilles, le bois, les racines. [14]

La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence des structures histologiques spécialisées, souvent localisées à proximité de la surface de la plante.

Les huiles essentielles sont produites dans les cellules sécrétrices, ou souvent dans des organes sécréteurs tels que les poils, les poches et les canaux sécréteurs (figure I.1). [15]

Les poils sécréteurs peuvent être externes comme dans un bon nombre de labiacées ou bien internes comme le cas de l'eucalyptus (myrtacées). [16]



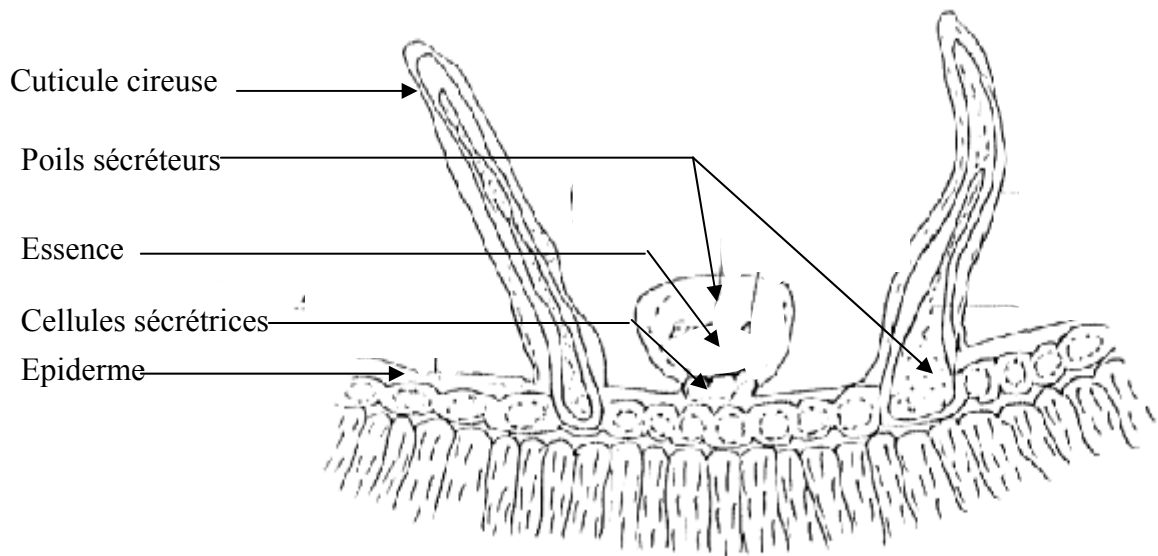


Schéma (1) : Poil sécréteur externe vu en coupe d'une feuille de "verveine" (verbénacées).

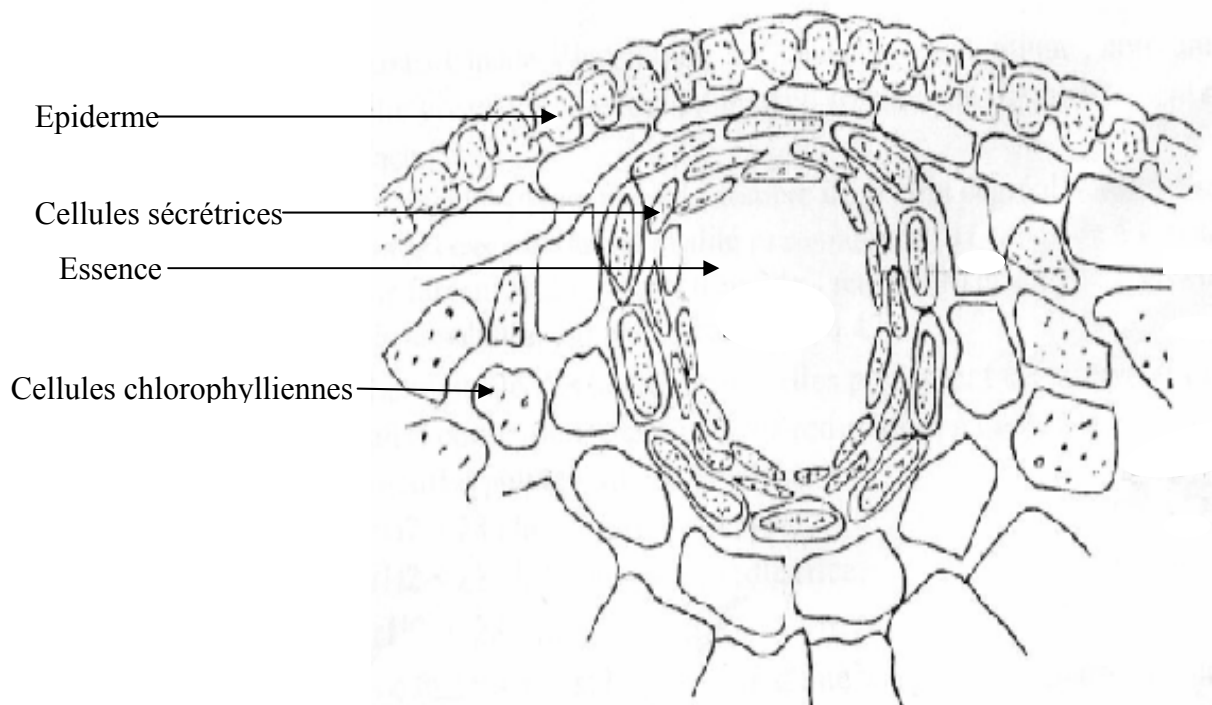


Schéma (2) : Poche glandulaire endogène vue en coupe d'une feuille de "rue fétide" (rutacées)

**Figure (I.1) : Localisation de l'huile essentielle dans la plante. [14]**

#### I.4 Propriétés physiques :

Les huiles essentielles possèdent un certain nombre de propriétés physiques très connues, qui sont les suivantes :

- Pouvoir intense de diffusion et de pénétration.
- Pouvoir rotatoire dû à la présence des molécules asymétriques.
- A température ambiante, elles sont généralement liquides ; alors qu'elles sont volatiles à température élevée, c'est leur volatilité qui les distinguent des huiles fixes telles que l'huile d'olive et l'huile d'amande douce.
- Elles possèdent un indice de réfraction généralement élevé.
- Elles sont peu solubles dans l'eau (entraînables à la vapeur d'eau).
- Elles sont solubles dans les solvants organiques usuels, dans les graisses (liposolubles).
- Elles ne sont pas grasses au toucher.
- Elles sont solubles dans les huiles végétales et minérales. [17]
- Elles ont généralement une densité inférieure à celle de l'eau ( $d < 1$ ), (les huiles essentielles de girofle ou de cannelle constituent des exception).
- Sensible à l'oxydation, elles ont également tendance à se polymériser pour former des produits résineux.
- Elles sont incolores à jaune pâle mais il existe toutefois des exceptions. [18]

#### I.5 Propriétés chimiques :

Les huiles essentielles possèdent certaines propriétés communes :

- Pourcentage en acide, cétone, aldéhyde, alcool.
- Chaque classe chimique est étroitement liée à une réponse thérapeutique précise.
- Les composés aromatiques ne sont pas immuables pour une même plante.
- différents facteurs tels : l'ensoleillement, l'altitude et la composition du sol peuvent influencer sur la biosynthèse végétale. [19]
- Les huiles essentielles peuvent s'altérer à l'air et à la lumière. [20]

#### I.6 Composition chimique :

Des recherches ont permis d'affirmer qu'une huile essentielle est très fluctuante, dans sa composition, laquelle dépend d'un grand nombre de paramètres liés, d'une part, à la plante et d'autre part au mode d'exploitation de la matière végétale.

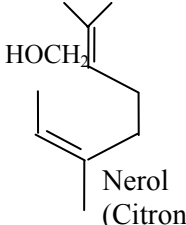
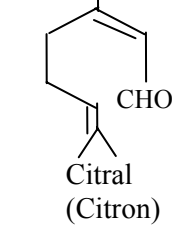
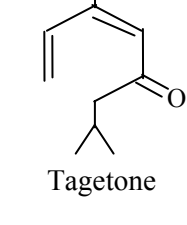
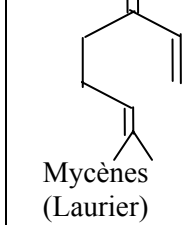
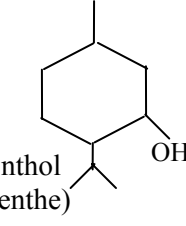
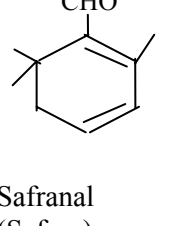
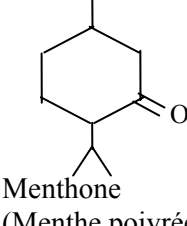
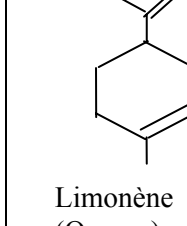
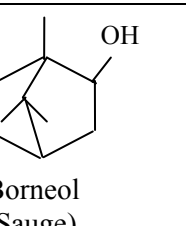
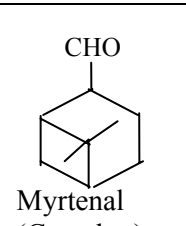
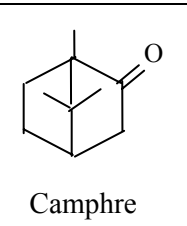
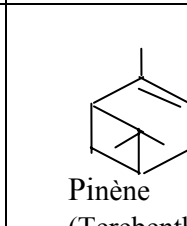
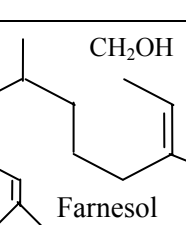
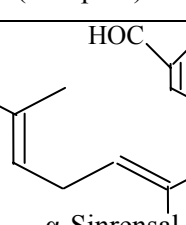
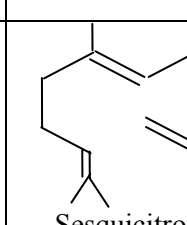
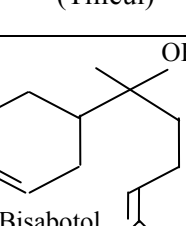
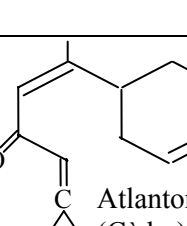
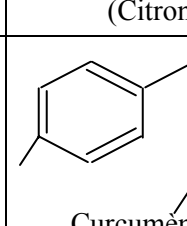
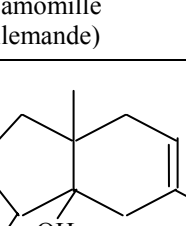
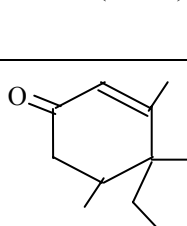
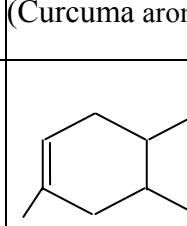
La composition chimique des huiles essentielles est assez complexe et dont les molécules appartiennent à trois grandes classes :

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »**



Tableau I.1 : Composés terpéniques. [15]

Alcool	Aldéhyde	Cétone	Carbure	Classe	MONOTERPÈNES
 <p>Nerol (Citron)</p>	 <p>Citral (Citron)</p>	 <p>Tagetone</p>	 <p>Mycènes (Laurier)</p>	Acyclique	
 <p>Menthol (Menthe)</p>	 <p>Safranal (Safran)</p>	 <p>Menthone (Menthe poivrée)</p>	 <p>Limonène (Orange)</p>	Monocyclique	
 <p>Borneol (Sauge)</p>	 <p>Myrtenal (Camphre)</p>	 <p>Camphre (Camphrier)</p>	 <p>Pinène (Terebenthine)</p>	bi cyclique	
 <p>Farnesol (Tilleul)</p>	 <p>α-Sinrensal (Orange)</p>	/	 <p>Sesquicitronellene (Citron)</p>	Acyclique	
 <p>α-Bisabotol (Camomille Allemande)</p>	/	 <p>Atlantone (Cèdre)</p>	 <p>Curcumène (Curcuma aromatique)</p>	Monocyclique	
 <p>Carotol (Carotte)</p>	/	 <p>Vetivone (Vetivrier)</p>	 <p>Cadinène (Goudron de cade)</p>	bi cyclique	

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
 « *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »

### I.6.2 Dérives du phényle propane :

Les dérivés du phényle propane ( $C_3 - C_6$ ) sont beaucoup moins fréquents que les précédents [9] ; leur formation suit une voie biosynthétique dite de l'acide shikimique conduisant essentiellement à la synthèse de la lignine [23]. Les dérivés du phényle propane sont importants aussi bien sur quantitatif que qualitatif par exemple :

- Le trans-anéthol, est la molécule responsable de l'arôme d'anis et constitue environ 80% de l'huile essentielle de badiane de chine. [9]
- L'aldéhyde cinnamique, responsable du parfum de la cannelle, représente 60-70% de l'essence de son écorce. [23]

### I.6.3 Les molécules diversement fonctionnalisées :

En plus des dérivés terpéniques et des dérivés du phényle propane, il existe d'autres molécules odorantes, qui peuvent intervenir dans la constitution de certaines huiles essentielles, telles que l'alcool cinnamique, benzaldéhyde, les coumarines volatils et les flavonoïde. [11].

### 1.6.4. Lipides :

Le terme lipide, désigne des classes de composés naturels abondamment présents dans les règnes animal et végétal. Il présente certaines analogies du point de vue de leur biogénèse et jouent divers rôles importants dans de nombreux processus biologiques. [24]

#### I.6.4.1. Les agents tensioactifs: Cires, graisses, huiles :

Les graisses et huiles naturelles, ainsi que les cires, sont principalement des mélanges complexes d'esters de poids moléculaire élevés. Ces composés sont connus sous l'appellation globale de lipides. Elles constituent une classe très hétérogène. Il n'y a que peu de rapports entre un triglycéride (un corps gras) et une sphingomyéline (constituant du tissu nerveux).

Les cires (cérides) sont des mélanges d'esters d'acides gras et de monoalcools, comportant les uns comme les autres de 16 à 36 atomes de carbone, et de quelques alcanes à longues chaînes. Les acides portent parfois aussi des groupes hydroxyles.

Les corps gras d'origine végétale (huile d'olive, d'arachide, etc.) sont des triesters du glycérol et d'acides gras portant couramment entre 12 et 22 carbones. [24]

## I.7 Principales propriétés des huiles essentielles :

Les propriétés des huiles essentielles diffèrent selon que l'essence est extraite de la fleur, la feuille, les racines ou la graine. D'une manière générale, les essences extraites des racines sont reconnues pour leur action sur le système nerveux, celles extraites des graines et des fleurs pour leur impact sur l'ensemble du système digestif et celles issues des feuilles pour leur bienfait sur la respiration.

Chaque huile essentielle peut avoir de multiples propriétés. L'usage des huiles essentielles réduit les atteintes virales et microbiennes, réduit l'oxydation des cellules et augmente la vitalité de l'organisme dans ces flux vitaux. Elles apportent à notre organisme, les concentrés de la nature les plus précieux pour rétablir ou conserver l'équilibre indispensable à notre santé.

- Désodorisantes, parfumantes, antiseptiques, protectrices. . .
  - En diffusion dans l'atmosphère ou diluées dans les produits de nettoyage, les huiles essentielles désinfectent, désodorisent et parfument agréablement et naturellement l'air que vous respirez.
  - Elles débarrassent l'air ambiant des germes pathogènes. Cette pratique régulière prévient des affections microbiennes en renforçant les défenses immunitaires.
    - Les agrumes sont de remarquables antiseptiques.
    - Le géranium éloigne les moustiques.
- Antibactériennes
  - De nombreuses huiles essentielles ont une action antibactérienne, toutefois les plus puissantes sont celles qui contiennent des phénols. Le ravensara ou les lavandes qui ont aussi une action antibactérienne persistante mais plus subtile, permet un usage plus délicat
- Antivirales
  - Les huiles essentielles stoppent la progression virale. Le mélange de certaines huiles appliqué en friction a une action "immunostimulante" remarquable sur les infections respiratoires profondes, associé en diffusion dans l'atmosphère à de la Lavande par exemple

- Anti-douleurs
  - La douleur vive d'une migraine est anesthésiée par la Menthe poivrée en application locale.
  - La douleur dentaire est éliminée par l'application de Girofle sur la gencive.
  - Le cyprès calmera les crampes musculaires et les rhumatismes.
  - Le néroli calmera les douleurs en engourdissant les nerfs.
- Respiratoires
  - En inhalation le niaouli aura un puissant effet expectorant sur les voies respiratoires
  - L'Eucalyptus en application cutanée généreuse est un immunostimulant et un mucolytique (expectorant) puissant.
- Circulatoires
  - Le cyprès, stimulant du système circulatoire, réchauffera les mains et les pieds
  - Le lemon-grass favorise la circulation sanguine et l'élimination de l'acide lactique, il soulagera douleurs musculaires et pieds endoloris
- Antifongiques
  - Les huiles essentielles ont un grand pouvoir anti-fongique aérien et cutané, comme le Citron
- Digestives

La Menthe poivrée est l'huile essentielle des problèmes digestifs, elle sera efficace pour calmer colique, constipation, brûlure d'estomac, indigestion et flatulence. [25]

### **.I.8 Conservation des huiles essentielles :**

L'huile essentielle se conserve parfaitement bien quelques années, à l'abri de la chaleur et de la lumière. On a d'ailleurs retrouvé des essences dans des doubles jarres en terre cuite dans les pyramides d'Egypte. Des flacons en verre teinté sont nécessaires à la bonne conservation des huiles essentielles. Après un an ou deux, on n'utilise plus les huiles essentielles en traitement interne. Elles peuvent toutefois servir dans les diffuseurs d'arômes, sans inconvénient. L'eau florale est très fragile et ne se conserve pas longtemps. Elle doit être déposée dans des flacons de verre teinté à l'abri de la chaleur, et ce pour une période d'environ trois mois. [26]

## I.9 Utilisation :

Les huiles essentielles peuvent être utilisées dans les cas suivants : friction, inhalation, vaporisation, bain aromatique, diffusion, bain de pieds en compresse, massage et soin de la peau.

Dans certains cas, il est possible d'en faire un usage interne, mais il ne faut pas dépasser trois gouttes par jour, sauf sur conseil d'un thérapeute. [26]

## I.10 Facteurs de variabilité des huiles essentielles :

- **Facteur d'environnement :**

La condition climatique et la nature du sol influencent directement la production de l'huile essentielle.

- **L'organe producteur :**

Le potentiel et la composition de l'essence dépendent de l'organe. Ainsi les racines, les fleurs, les feuilles peuvent produire des huiles essentielles différentes.

- **Le cycle végétatif :**

Pour une espèce donnée, la proportion des différents éléments constitutifs de l'huile essentielle peut varier de façon importante au long du développement.

- **Chémotype :**

La température, l'humidité relative, la durée totale de l'insolation et le régime des vents exercent une influence directe sur l'essence surtout chez les espèces qui possèdent les structures histologiques de stockage superficielles (poils sécréteurs des lamiales). [27]

- **Procédés d'obtention des huiles essentielles :**

Les procédés d'obtention des huiles essentielles peuvent être responsables de leur instabilité ; ainsi l'hydrodistillation par exemple donnerait une essence avec quelques différences par rapport à celle présente initialement dans les organes accumulateurs du végétal, car la température, l'eau et l'acidité peuvent induire quelques modifications (hydrolyse, réarrangement, isomérisation, oxydation). [9]

## I.11 Caractérisation et normalisation :

Une normalisation concernant les huiles essentielles est indispensable, sachant que le produit extrait n'est pas toujours le même, s'il est issu d'une même plante et par la même procédure, vu les diverses modifications que peuvent subir les essences natives des plantes. Parmi les normes qui étudient les caractéristiques des huiles essentielles, nous citons



international standard organisation (I.S.O) ; l'Association Française de Normalisation (A.F.N.O.R) ; « l'American essential oil comite » (A.E.O.C).

Ces normes concernent principalement :

- Les propriétés organoleptiques (couleur, aspect, odeur)
- Les caractéristiques chimiques : Indice d'acide, d'ester et les caractéristiques physiques telles la densité, le pouvoir rotatoire et l'indice de réfraction

Une huile essentielle sera déclarée de bonne qualité si elle est conforme en tous points aux spécifications des normes. Une marge de variabilité est toutefois tolérable. [28]

### I.12 Le prix des huiles essentielles :

Les prix de certaines huiles essentielles sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau (I.2) : Prix des huiles essentielles (année 2005). [29]**

Plante	Provenance	Prix en € pour 10 ml d'huile essentielle
Basilic ( <i>Ocimum basilicum</i> )	Madagascar	6,95
Camomille ( <i>recutita</i> )	Egypte	36,40
Cèdre ( <i>Cerdu atlantica</i> )	Maroc	3,64
Eucalyptus ( <i>Eucalyptus olybractea</i> )	France	15,80
Genévrier des montagnes ( <i>Juniperus ommunis</i> )	France	22
Hysope ( <i>Hyssopus officinalis var, decumbens</i> )	France	40,30
Khella ( <i>Ammi visnaga Lam</i> )	Maroc	38,10
Lavande Aspic ( <i>Lavandula latifolia</i> )	France	6,09
Marjolaine ( <i>Origanum majorana</i> )	Egypte	9,38
Mélisse ( <i>Melissa officinalis</i> )	Slovénie	125
Menthe poivrée ( <i>Mentha piperita</i> )	France	10,05
Néroli ( <i>Citrus aurantium L</i> )	Tunisie	68,70
Petit Grain Mandarine ( <i>Citrus reticula blanco</i> )	Egypte	12,58
Poivre noir ( <i>Piper nigrum</i> )	Madagascar	14,08
Romarin officinal à verbénone ( <i>Rosmarinus officinalis L. verbenoniferum</i> )	France	13,78
Rose de Damas ( <i>Rosa damascena</i> )	Bulgarie	189,85
Sauge officinale ( <i>Salvia officinalis L.</i> )	Espagne	10,95
Serpolet ( <i>Thymus serpyllum</i> )	Albanie	10,98
Thym à géraniole ( <i>Thymus vulgaris geranioliferum</i> )	France	20,50

Le volume de matière à récolter est souvent important ce qui explique le prix parfois très élevé des huiles essentielles produites.

# **Chapitre II**

## **Les procédés d'extraction**

De nos jours, plusieurs procédés d'extraction des produits aromatiques des plantes sont connus. Selon la technique utilisée, nous pouvons obtenir des huiles essentielles, des concrètes, des absolues, des pommades, des résinoïdes ou des infusions. [30]

### **II.1 L'enfleurage :**

Cette technique est réservée aux organes végétaux particulièrement fragiles que sont les fleurs. Elle n'est pratiquement plus utilisée en raison du prix élevé de la matière première utilisée (fleurs) et de l'importante main-d'œuvre qu'elle requiert. [2]

Le principe de cette méthode consiste à mettre les pétales en contact d'un corps gras sur des châssis superposés à température ambiante. Au bout de quelques jours, le saindoux ou l'oxange, généralement utilisés, sont saturés en essence végétale. Les fleurs sont ensuite renouvelées 10 à 15 fois jusqu'à l'obtention d'une pommade de plus en plus parfumée. Celle-ci est épuisée par l'alcool absolu dans laquelle le corps gras est peu soluble. Les composés volatils extraits par la fraction éthanolique sont isolés par simple évaporation de l'alcool. [31]

### **II.2 La macération ou la digestion :**

Contrairement à l'enfleurage qui s'effectue à température ambiante, la macération est basée sur le même principe mais à chaud. Ceci augmente le pouvoir absorbant des graisses utilisées. Cette technique est rapide et s'applique aux fleurs dont l'activité physiologique cesse à la cueillette.

Le principe consiste à immerger les fleurs fraîchement cueillies et constamment renouvelées dans un bac de graisse chaude jusqu'à saturation de celle-ci. Cette dernière est ensuite épuisée par l'alcool absolu. [30,31]

### **II.3 L'expression à froid :**

Cette technique s'applique uniquement aux huiles essentielles d'agrumes (hespéridés) telles que : citron, orange douce et amère etc....

En effet, ces huiles essentielles ne supportent pas de traitement à chaud et sont altérables par l'action de la vapeur d'eau, car elles sont facilement préoxydables. Leur extraction du péricarpe frais des agrumes s'effectue par différents modes d'expression. Généralement c'est le procédé de scarification mécanique et entraînement de l'huile essentielle par un courant d'eau qui est utilisé dans l'industrie. L'essence est ensuite séparée par décantation. [2]

## **II.4 L'extraction par dioxyde de carbone liquide ou supercritique :**

Ce procédé utilise le dioxyde de carbone sous deux états :

Liquide ou supercritique. Il est basé sur le fait que certains gaz, notamment le CO<sub>2</sub>, dans des conditions critiques ou supercritiques, présentent un pouvoir de dissolution accru vis – à – vis de divers composés tels que les huiles essentielles, les arômes, les colorants naturels, les graisses etc....

A l'état critique, la densité réduite du CO<sub>2</sub> est voisine des liquides et ses qualités dissolvantes sont plus ou moins sélectives selon la température, la pression et la nature des solutés. Les industries d'extraction l'utilisent actuellement sous ces deux états, liquide ou supercritique, selon un même schéma de fonctionnement ou seules les pressions sont différentes. Il est également possible de jouer sur la pression et le taux d'hydratation relatif de la matière première extraite pour séparer une huile essentielle de l'extrait végétal, ou encore un composé odorant particulier d'une huile essentielle. Il s'agit donc d'un procédé très sélectif mais qui a pour inconvénient d'exiger des pressions élevées, donc une technologie sophistiquée. Ceci limite son utilisation aux productions à chiffres d'affaires très élevés. De plus cette technique donne des produits dont la composition diffère de celle des produits obtenus par les techniques d'extractions traditionnelles, ce qui perturbe les habitudes des industries consommatrices. Par conséquent, ces produits ne sont pas toujours bien acceptés.

[2]

## **II.5 Extraction au Forane 113 :**

L'application des concepts de raffinage à l'extraction des huiles essentielles a permis de mettre au point une technologie originale d'extraction dont les produits sont : les huiles végétales et les cires ainsi que le support solide constitué de polysaccharide de réserve ou pariétaux.

Cette technique consiste en une séparation séquencée sans dégradation des différents constituants d'une plante. Elle est basée sur les propriétés remarquables que présentent les solvants fluoro- carbonés dans la mesure où ils associent à l'extraction des lipides une solubilisation importante de molécules à propriétés aromatiques.

Ce procédé d'extraction a été appliqué pour la première fois à des graines d'ambrette dont la teneur en huile est de l'ordre de 19%. Le solvant utilisé fut le trichloro-1, 1,2-trifluoro-1, 2,2-éthane ou forane 113. Le rendement en matière aromatique huileuse fut

particulièrement élevé. La séparation des deux fractions a été étudiée par la suite. L'hydrodistillation a donné d'excellents résultats.

Le principe de l'extraction au forane 113 est simple. Il se décompose en trois étapes :

- 1- Extraction proprement dite qui permet une double valorisation du végétal en une seule étape à l'issue de laquelle le résidu végétal sec est récupéré. Par ailleurs ce dernier est stable et donc valorisable puisque le forane 113 entraîne également l'eau.
- 2- Recyclage du solvant par distillation, ce qui permet de récupérer la concrète qui est un mélange d'huile lipidique et d'huile essentielle.
- 3- Séparation de l'huile essentielle par entraînement à la vapeur des composés aromatiques. Cette dernière étape n'est pratiquée que sur une charge égale au plus à 15% de la matière végétale initiale.

Ce procédé présente un triple avantage sur l'hydrodistillation dans la mesure où il permet :

- Une exploitation optimale de la matière première. Les résidus de l'hydrodistillation sont ici des coproduits.
- Une diminution des rejets liquides et solides.
- Une réduction de la consommation énergétiques : globalement elle est 5 fois plus faible pour l'extraction au forane 113 du fait que celui-ci à une température d'ébullition de 47°C et que sa chaleur latente de vaporisation est 15 fois plus faible que celle de l'eau. [2]

## **II.6 L'entraînement à la vapeur d'eau :**

L'entraînement à la vapeur d'eau est le plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux. Il est basé sur le fait que la plupart des composés odorants volatiles 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 bio polymères de la plante, ni solubilisés dans l'eau. [33]

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 (eau et huile), soit complètement solubles (l'huile essentielle comme un mélange de plusieurs constituants), ou encore particulièrement solubles (l'eau contenant des traces de l'huile ou l'huile contenant des traces d'eau). [34]

L'entraînement de l'huile essentielle par la vapeur d'eau est en réalité un processus de transfert de matière beaucoup plus complexe. Cette complexité est due au fait que les dépôts de l'huile essentielle des végétaux sont différents de par la nature et de leur localisation et dans la plupart des cas le contact entre la vapeur et l'huile empêchée. Or ce contact direct vapeur - huile est la condition nécessaire pour l'entraînement de l'huile. Par conséquent, le processus s'effectue en deux étapes : hydro diffusion de l'huile jusqu'à la surface de la matière végétale suivie d'évaporation (ou distillation).

Selon la théorie de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles, formulée par Von Rechenberg [35], la diffusion de l'huile en milieu aqueux (hydro diffusion) est la première phase du processus. En outre, ces deux phénomènes influent directement sur la cinétique de l'entraînement, l'hydro diffusion étant l'étape limitante.

Cependant, dans le cas des végétaux ayant des dépôts exogènes, l'hydrodiffusion n'est pas le phénomène prépondérant. En effet, le flux de vapeur atteint détruit facilement la cuticule couvrant le dépôt de l'huile et le contact direct vapeur -huile est rapidement établi. En conséquence, l'hydro distillation de telles matières végétales est de courte durée et la plus grande quantité d'huile est récupérée au début du processus.

Lorsque la matière végétale à dépôts exogènes est traitée avec des organes du végétal dépourvus ou contenant peu d'huile (tiges, racines...), une partie de l'huile peut être adsorbée à leur surface et la désorption ayant lieu ensuite est très lente. Ces phénomènes de sorption et désorption sont souvent la cause de prolongation de la durée du processus. [36]

Une terminologie a été développée pour distinguer trois types de distillation du point de vue technologique:

- hydrodistillation (water- distillation).
- hydrodistillation couplée à la distillation à la vapeur d'eau (water and steam-distillation).
- distillation à la vapeur d'eau (steam-distillation).

Au cours de l'hydro distillation, la matière végétale est en contact direct avec l'eau bouillante. Elle peut flotter sur l'eau ou être complètement immergée selon sa densité et la quantité à traiter. La vapeur formée au sein de l'eau bouillante entraîne les constituants de l'huile essentielle.

L'hydro distillation avec distillation à la vapeur consiste à placer la matière végétale sur une grille perforée insérée à une certaine distance au dessus du fond de l'alambic. La partie inférieure de ce dernier est remplie d'eau. La matière végétale et l'eau ne sont pas en contact direct. L'eau est chauffée par apport de chaleur de l'extérieur de l'alambic et la vapeur, formée au sein de l'appareil, saturée, à basse pression, traverse la matière végétale entraînant l'huile essentielle.[37]

La distillation à la vapeur d'eau est aussi appelée entraînement à la vapeur d'eau. La matière végétale est déposée sur une grille perforée placée à une certaine distance du fond de l'alambic. Le volume ainsi délimité est exempt d'eau. La vapeur, produite par un générateur de vapeur, saturée ou surchauffée ayant une pression supérieure à la pression atmosphérique est introduite au dessous de la grille. Traversant la matière végétale, elle entraîne l'huile essentielle. 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 celles-ci sont stables à une température élevée.

Sa mise en œuvre assez simple et l'utilisation de la vapeur d'eau, disponible et à bas – prix, comptent parmi ses avantages.

Cependant il faut tenir compte du fait que la température de la vapeur d'eau varie au cours de l'entraînement de l'huile. Elle est basse au début du processus et la vapeur ne peut entraîner que les constituants très volatils. Ensuite, elle augmente graduellement et les



constituants à points d'ébullition élevée sont entraînés. Ces derniers deviennent prédominants dans la vapeur, et la composition de l'huile obtenue en fin de processus est différente de celle obtenue auparavant.

D'autre part, lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, la matière végétale est exposée à une température élevée et à l'action chimique de l'eau, et dans ces conditions la fragilité thermique des constituants de l'huile ou l'hydrolyse de certains conduisent à la formation des artefacts.

La formation des artefacts et la difficulté d'extraire les produits odorants peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau sont les plus importants parmi les inconvénients de ce procédé. [32]

## **II .7 Procédé d'extraction par solvants volatils :**

Un type d'extraction très classique dans l'étude des arômes est celui qui repose sur le pouvoir d'extraction des solvants organiques vis-à-vis des molécules responsables de l'arôme. Ces méthodes sont, bien entendu, réservées aux cas où le milieu à extraire est exempt de lipides ou de substances à caractère lipophile. [19]

La première étude date de 1835 sur la jonquille et utilise, pour capter le parfum de la fleur, l'éther sulfurique. Le produit obtenu s'appelle concrète et l'évolution des méthodes, des appareils et dissolvants employés va permettre à la fin du XIX ème siècle de créer des absolus végétaux.

Ce procédé consiste à épuiser la matière végétale de ses constituants odorants au moyen d'un solvant, puis le séparer de l'extrait par un séparateur (rota vapeur) ceci est lié à la propriété des huiles essentielles d'être solubles dans la plupart des solvants organiques, particulièrement les hydrocarbures aliphatiques (hexane, éther de pétrole,...) qui sont les plus utilisés. [38]

La conséquence de ces phénomènes se traduit par une variation de la qualité de l'extrait aromatique obtenu qui est fonction de la nature du solvant utilisé. [37]

Le mode d'extraction mis en œuvre dépend de la nature de la matière végétale, on peut extraire soit à chaud, c'est-à-dire à température proche de la température d'ébullition du solvant pour les végétaux non thermosensibles, soit à température ambiante, qui est la plus préférée du fait qu'il ne provoque aucune modification ou altération dans les molécules composant la partie aromatique extraite. Ceci explique son développement dans l'industrie actuelle des parfums. [38]

### **II.7.1 Principe d'extraction par solvant volatil :**

Il est représenté par une extraction solide - liquide qui est une opération fondamentale dont le but est d'extraire ou de séparer, par dissolution dans un liquide d'un ou de plusieurs composants (solides ou liquides) mélangés à un solide.

Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un composant cristallisé ou liquide dénommé soluté pour donner une solution (solvant + soluté) et laisse un solide appelé résidu inerte ou insoluble contenant très peu ou pas du tout de soluté.

En général, l'extraction solide-liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide qui est le solvant d'extraction. [39]

Le processus de transfert de masse lors de l'extraction correspond à une diffusion de la phase de concentration élevée vers la phase de faible concentration [40]. La migration opérée par le solvant se déroule en trois étapes continues :

- a) une diffusion de l'intérieur des particules de la matière végétale vers sa surface externe qui est dépendante de la structure histologique et anatomique des tissus (degré de destruction, humidité, porosité) mais aussi de paramètres externes tels que la température, la viscosité du solvant employé.
- b) une diffusion au travers de la couche périphérique du substrat liée à sa perméabilité.
- c) une diffusion par convection de l'huile de la surface externe du solide vers le solvant en mouvement qui dépend notamment de la turbulence du milieu.

Or nous avons vu précédemment que le substrat végétal comporte des espaces libres sous forme de pores dans lesquels le solvant se loge et provoque une diffusion moléculaire en phase liquide ; ainsi que des espaces remplis d'huile retenue par des membranes (membranes non détériorées par le prétraitement mécanique ou membranes constituant la structure secondaire de l'organe de stockage). L'huile devant migrer à travers celles-ci, la diffusion est fortement ralentie. En conclusion, une partie de l'huile est rapidement extraite alors qu'une autre fraction plus ou moins liée par des interactions physiques suit un processus lent, d'autant plus que la structure cellulaire est intacte.

La conception d'un extracteur doit tenir compte de la vitesse à laquelle l'équilibre de concentrations entre le miscella à l'extérieur des graines et le solvant dans les graines est atteint. [41]

Cette vitesse est fonction de nombreux facteurs :

- la capacité intrinsèque de diffusion du solvant et de l'huile qui est essentiellement liée à la viscosité des deux liquides.
- la granulométrie et la structure interne des particules de matière végétale.
- La vitesse à laquelle le solvant dissout les substances non -glycéridiques.

### **II.7.2 Solvant d'extraction :**

En effet, le choix du solvant d'extraction est un paramètre important, car si l'extraction par solvants volatils est une méthode de plus en plus utilisée de nos jours, il n'en demeure pas moins que le choix du solvant approprié est souvent délicat et pose des problèmes vu les critères auxquels il doit répondre.

**II.7.2.1 Propriétés du solvant idéal d'extraction :**

- Un point d'ébullition moyennement élevé (40 - 90°C) avec un intervalle de distillation étroit afin de faciliter l'élimination du solvant dans l'huile essentielle.
- Un pouvoir de solvant suffisant
- Une bonne sélectivité : solubiliser les molécules odorantes beaucoup plus que les produits indésirables tels que : cires et pigments.
- Un point de fusion au dessous de 0°C pour éviter les cristallisations dangereuses.
- Une faible viscosité pour faciliter les transferts.
- La non solubilité et la non miscibilité à l'eau.
- Chaleur spécifique et chaleur de vaporisation faibles, permettant d'effectuer une récupération économique.
- Conserve à l'huile essentielle sa qualité d'origine.
- Être conforme aux normes de sécurité et de salubrité, donc être si c'est possible ininflammable, inexplusif et peu toxique.
- Être inerte sans nécessiter l'addition de stabilisants.
- Être de grande pureté et avoir un bas prix. [30]

**II.7.2.2 Choix du solvant :**

Il est clair que le choix d'un solvant approprié lors d'une opération d'extraction n'est pas une tâche aisée. En effet, le compromis entre l'objectif quantitatif et qualitatif est impératif.

Du point de vue quantitatif, nous allons citer les différents phénomènes intervenant dans l'extraction :

**a. Pouvoir de solubilisation :**

Ce pouvoir est étroitement lié aux caractéristiques moléculaires du solvant, à savoir sa polarité et son hydrophilie, autrement dit, son affinité chimique.

Une forte polarité se traduit par une action directe du solvant sur les constituants polaires, par une solubilisation prononcée qui peut atteindre même la matrice végétale.

Toutefois, les solvants apolaires sont susceptibles d'avoir un excellent comportement du solvant dès qu'ils atteignent les structures lipophiles. L'affinité eau / solvant conditionne la diffusion dans les tissus riches en eau et dans les cellules où l'eau libre est abondante. En entraînant l'eau, le solvant entraîne les métabolites qui sont solubles. [42] (Tableau (II.1))

**b. Pouvoir extractant :**

Le pouvoir extractant est défini par trois paramètres qui sont :

- La capacité de pénétration.
- La capacité de diffusion.
- Le transfert de masse.

- **Capacité de pénétration :**

Directement liée à la viscosité et à la tension superficielle, car le solvant le moins visqueux pénètre plus facilement dans le substrat végétal et un bon mouillage de ce dernier demande une faible, tension superficielle du solvant. [42]

- **Capacité de diffusion :**

La capacité de diffusion dans la matière est corrélée à la viscosité. Plus elle est élevée plus la diffusivité est moindre. [42]

- **Transfert de masse :**

Le transfert de matière solide/liquide représenté par le coefficient de transfert de masse dépend de la viscosité cinématique et de la densité moléculaire. [16]

**Tableau (II.1) : Pouvoir dissolvant. [43]**

Classe des constituants	Ether	Benzène/ toluène	Alcool éthylrique	Acétone
Paraffines	+	+	-	-
Acides gras	+	+	+°	±
Glycérides	+	+	+°	±
Chlorophylles	+	+	+	+
Tirpenoïdes	+	+	+	+
Dérivées benzéniques	±	+	+	+
Tanins	-	-	+°	+
Caroténoïdes	+	+	-	+

NB + : très aisément solubles.

± : Plus ou moins solubles..

- : difficilement solubles.

+° : solubles à chaud.

**II.7.3 Les différents types d'extracteurs :**

Les extracteurs les plus couramment utilisés peuvent être classés en trois catégories :

- Extracteurs discontinus.
- Extracteurs semi continus.
- Extracteurs continus.

**II.7.3.1 Les extracteurs discontinus :**

C'est un simple réservoir dans lequel on charge le produit à extraire, puis on ajoute le solvant jusqu'à submerger la matière végétale. On laisse en contact pendant un temps donné durant lequel a lieu la diffusion jusqu'à obtenir un équilibre de concentrations entre la phase solide et liquide.

Les inconvénients d'une telle méthode sont par conséquent :

- Une durée d'extraction très longue.
- La mise en oeuvre de volumes de solvants très élevés.
- La très faible productivité de l'installation. [16]

**II.7.3.2 Les extracteurs semi continus :**

Afin de diminuer les dépenses en solvant et les frais inhérents à la concentration du miscela ainsi qu'à la régénération du solvant, on s'est orienté vers des procédés plus économes en solvant. Pour ce faire, les extracteurs semi continus mettent en oeuvre une batterie de plusieurs compartiments dans lesquels sont conditionnés des charges de matière. [44]

Le solvant circule en continu à travers les extracteurs successifs de telle sorte qu'il entre d'abord en contact avec la matière la plus pauvre en huile. Ce procédé d'enrichissement progressif permettant d'accroître le niveau du solvant et le précurseur d'extraction continu a contre courant. [44]

**III.7.3.3 Les extracteurs continus :**

Le contact entre le solvant et la matière solide se fait principalement de deux manières :

- Par immersion : le solide est complètement immergé dans le solvant où l'extraction est souvent faite avec agitation, extracteurs Hilderbran. [45]
- Par percolation : Il consiste à faire circuler un solvant à travers une couche de substances pulvérisées, extracteurs Bollman. [46]

## II.8 Les produits extraits :

L'extraction primaire par un solvant volatil, donne des produits bruts dont les noms diffèrent selon la qualité de la matière première et le domaine d'application. [47]

- D'une manière générale : les fleurs, les feuilles et les rameaux (matières végétales fraîches) donnent des essences concrètes. Cette appellation dérive du fait que ces produits sont le plus souvent pâteux ou solides à la température ordinaire. Cette consistance est due à la présence de constituants inodores appelés improprement "cires" qui sont peu ou pas solubles dans l'alcool éthylique et de contenu plus clair que la partie odorante. Ces constituants devront être éliminés pour l'utilisation en parfumerie fine.
- Les produits secs : comme les racines, les graines, les lichens, les rhizomes, les noix, sont transformés en **résinoïdes bruts**. Ces derniers donnent, eux aussi, des consistances très pâteuses, voire solide, pour certaines gommés. [45]
- Il faut ajouter un troisième terme qualifiant les produits d'extraction primaire. Il s'agit d'oléorésines brutes. Ce sont en fait des rétinoides issus de graines, noix de muscade ou clous de girofle. Ce vocable est souvent attribué à des produits naturels extraits à l'aide de solvants chlorés. [47]

## II.9 Observation sur les différents procédés d'extraction :

Les grandes différences qui existent entre les propriétés physico-chimiques des molécules odorantes qui nous intéressent et le fait que nous savons peu de choses sur la façon dont les composés odoriférants sont libérés du règne végétal, font qu'il est difficile de définir un mode idéal d'extraction de ces molécules volatiles du substrat qui les retient. De très nombreuses méthodes existent. Chacune donnant une image différente des compositions de l'huile essentielle extraite (Tableau [II.2]).

En général, le choix de la méthode d'extraction est déterminé par :

- la proportion des matières à extraire,
- leurs distributions au sein de solide,
- la nature du solide lui même, (texture). [39]

Tableau (II.2): Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction. [39]

Procédés d'extraction	Avantages	Inconvénients
<b>Hydro distillation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rendement en huile essentielle très élevé.</li> <li>- Essence de bonne qualité, très concentrée.</li> <li>- Contact direct entre matière végétale- eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altération de certaines substances odorantes à la température d'ébullition de l'eau. Perte d'une partie d'essence par évaporation, oxydation, dissolution et cyclisation. procédé violent.</li> </ul>
<b>Entraînement à la vapeur d'eau</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réduire l'altération des constituants d'huile essentielle.</li> <li>- Economie énergie et temps d'extraction.</li> <li>- Efficacité d'extraction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agglutination de la charge végétale sous l'effet de la vapeur d'eau.</li> <li>- Mauvaise qualité de l'huile</li> <li>- Réaction secondaire hydrolyse et formation d'artefacts.</li> </ul>
<b>Expression à froid</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Essence de très bonne qualité, non trop altérable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé non généralisé.</li> <li>- Rendement très faible en essence.</li> </ul>
<b>Enfleurage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtention d'absolues ou concentrate de pommade qui garde toute la finesse et l'odeur de la fleur épuisée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût très élevé.</li> <li>- Diffusion lente et processus délicat.</li> </ul>
<b>Digestion (Macération à chaud)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapidité</li> <li>- Réduction considérable du temps d'extraction du rendement.</li> <li>- L'optimisation des conditions de l'extraction.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toutes les fleurs ne peuvent être traitées par ce procédé</li> <li>- Rendement très faible en essence.</li> </ul>
<b>Dioxyde de carbone liquide ou supercritique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Opérer à température basse d'où éviter la dégradation.</li> <li>- Non agressif vis à vis des substances fragiles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exige une technologie sophistiquée.</li> <li>- Matériel et personnel considérables.</li> </ul>
<b>Solvants organiques volatils</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Universalité.</li> <li>- Procédé doux, non violent.</li> <li>- Principes actifs olfactivement proche du végétal lui-même.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Danger sur l'homme et l'environnement en cas de manque de prévention.</li> </ul>



**II.10 Facteurs à considérer pour la mise en œuvre des procédés d'extractions.**

Plusieurs facteurs influençant le procédé d'extraction sont les suivants:

**II.10.1 La matière première:**

La composition de la matière première végétale peut varier en fonction du lieu et de la période de végétation, les récoltes, le stockage ainsi qu'un certain nombre de mesures doivent être envisagés. Pour assurer la qualité et la quantité d'extrait. [30]

**II.10.2 La durée de l'extraction :**

La durée de l'extraction à choisir est un compromis entre le rendement et la qualité de l'huile essentielle.

**II.10.3 Température:**

La température élevée favorise généralement la solubilité de certains constituants de la matière végétale, mais dans plusieurs cas elle provoque la formation de produits secondaires souvent indésirables, d'où la nécessité d'un choix judicieux de la température. [37]

**II.10.4 Le degré de division de la matière végétale:**

Il est généralement admis que le transfert de la matière augmente avec la surface d'échange.

Cependant pour l'extraction de l'huile concrète, il est important de savoir dans quelle partie de la plante se situent les dépôts de l'huile essentielle avant d'envisager une division de la matière végétale.

Cette dernière est recommandée pour l'extraction des végétaux dont les dépôts sont endogènes car elle permet au solvant d'extraction de les atteindre rapidement par contre pour les végétaux à dépôts exogènes un découpage très fin ou broyage sont évités car il provoque la perte de l'huile essentielle. [37]

**II.10.5 Hydromodule:**

L'hydromodulation est le rapport entre la masse végétale et le volume de solvant, le rendement augmente en général avec l'hydromodule. [48]

**II.10.6 Teneur en humidité de la matière végétale :**

Le facteur d'humidité est très important car la présence de l'eau dans les cellules végétales gêne l'extraction et peut la diminuer considérablement.

**II.11 La variation de la composition des huiles essentielles en fonction du mode d'extraction :**

Généralement, les huiles essentielles ne renferment quantitativement qu'une partie des constituants volatils contenus dans la plante.

Selon BEMELMANS les critères de sélection d'une méthode d'isolement des composés d'arômes sont :

- La volatilité et le point d'ébullition des constituants.
- La polarité des composées.
- La concentration dans le produit ainsi que la quantité de produit à utiliser.
- Le type d'analyse quantitative ou qualitative.
- La distillation des composés volatils dans le produit.
- L'état physique et la composition globale des produits. [37]

# **Chapitre III**

## **Les matières végétales**

Dans l'antiquité, les plantes étaient étudiées et classées en fonction de leurs propriétés où on trouve les plantes médicinales qui peuvent être utilisées en nature (feuilles, fleurs) dans la médecine traditionnelle (phytothérapie), les plantes aromatiques qui se prêtent particulièrement à l'usage thérapeutique (aromathérapie). [49]

Parmi les plantes les plus utilisées dans la phytothérapie nous trouvons la rue d'Alep et le marrube blanc.

Pour la rue d'Alep, parmi les sous espèces les plus utilisées nous citons : Rue cultivée (*Ruta graveolens*), Rue d'Alep (*Ruta chalepensis*), Rue de montagne (*Ruta montana*). [49]

Pour le marrube blanc, parmi les sous espèces les plus utilisées, nous citons : Marrube commun, Bonhomme, Grand Bonhomme, Herbe aux crocs, Herbe vierge, Marrochemin, Mapoichin, Mont Blanc, Blanc Rubi.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux espèces suivantes :

- Rue d'Alep (*Ruta chalepensis*).
- Marrube blanc (*Marrubium vulgare*).

### **III.1 *Ruta chalepensis* :**

#### **III.1.1 Historique :**

Le nom générique des Rutacées est ancien. Dérivé d'un mot grec signifiant « qui libère », il fait allusion aux propriétés médicinales de ces plantes qu'avait la réputation de « soulager » tant de maux de l'empoisonnement aux troubles psychiques.

*Chalepensis* signifiant « d'Alep » (ville de Syrie), indique le lieu d'origine des spécimens ayant servi à identifier et classer cette espèce en premier lieu ou simplement l'abondance de celle-ci, dans la région. [50]

C'est une plante qui a toute une histoire même si maintenant c'est une herbe très peu cultivée. C'est une ancienne herbe médicinale qui a longtemps été utilisée comme contrepoison et comme talisman contre la sorcellerie chez les Grecs. Les Romains eux l'utilisaient surtout pour améliorer la vision. D'ailleurs, il semble que Leonardo de Vinci et Michel Angelo ont prétendu que la *Ruta chalepensis* avait amélioré leur vue ainsi que leur créativité. [51]

Dès l'antiquité grecque, la *Ruta chalepensis* entrait dans la préparation d'antidotes et on s'en servait en collyres pour améliorer la vue.

ARISTOTE, dans son « Histoire des animaux IX-6 » rapporte que la belette, avant de combattre les serpents, va se frotter contre cette plante redoutée des reptiles où cette croyance est encore vivace de nos jours.

Surnommée "herbe de grâce", et réputée pour ses vertus anaphrodisiaques, la *Ruta chalepensis* figurant dans le Capitulaire De Villis était cultivée dans tous les monastères de la France du moyen-âge. Les moines devaient en consommer régulièrement pour garder leur chasteté.

Dans les Abruzzes (Italie), *Ruta chalepensis* fournissait un talisman contre les sorcières : on cousait des feuilles de *Ruta chalepensis* dans une petite bourse portée cachée sur la poitrine. [52]

En frottant le plancher de sa maison avec cette plante, on était sûr de chasser les sorcières. [52]

### III.1.2 Origine :

Plante originaire du Sud-est de l'Europe (Ukraine, Albanie, Bulgarie et ex-Yougoslavie). Elle est largement répondue dans toute l'Europe et en Afrique du Nord. [53]

*Ruta chalepensis* est une espèce méditerranéenne bien connue en toute l'Algérie septentrionale, qui existe à l'état spontané dans les rocailles et les endroits secs du Tell. [54]

### III.1.3 Description botanique :

Plante vivace, herbacée de la famille des rutacées atteignant environ 1m de haut à tiges ligneuses à la base. Feuilles alternées d'un vert jaunâtre découpées en segments de forme ovale –elliptiques et finement glanduleuses, inflorescence terminale. Fleurs jaunes de plus de 1cm de diamètre, formées de 4 ou 5 pétales et 4 sépales groupées en corymbes et longuement frangés entre lesquels s'étalent de fines étamines. [50] (figure III.1)

Fruits aigus acuminés de 6 à 9 mm de diamètre, grappes fructifères étalées. [55]

La période de floraison est de février – juin. [50]

*Ruta chalepensis* ne manque pas d'originalité mais elle a l'inconvénient de dégager une odeur forte et très désagréable comme la Rue (*Ruta graveolens*). [50]



Figure (III.1) : la plante *Ruta chalepensis*. [53]

#### III.1.4 L'utilisation de la plante :

##### ❖ Culinaire :

Les feuilles fraîches ou séchées sont à utiliser en petites quantités (très amères) dans les sauces, oeufs brouillés ou omelettes, fromages blancs et beurres aux herbes.

Très prisée des Anglo-saxons, *Ruta chalepensis* sert aussi à aromatiser des boissons alcoolisées, la bière mais aussi le vin blanc dont elle rehausse le bouquet.

Les feuilles fraîches peuvent être utilisées pour assaisonner les sauces et les plats de viande mais à utiliser modérément à cause du goût amer et des risques de toxicité.[52]

. C'est un répulsif pour les insectes, notamment les pucerons. [53]

##### Médicinale :

Elle fut utilisée dès l'antiquité, notamment chez les Romains, et figurait dans la liste des plantes potagères recommandées dans le capitulaire De Villis (liste des plantes cultivées dans les jardins de monastère sous Charlemagne). Elle entraît au moyen - âge dans la composition du *vinaigre des quatre voleurs* censé protéger de la peste. [53]

A petite dose, *Ruta chalepensis* a des vertus toniques et stimulantes qui facilitent digestion, elle possède des propriétés abortives. [53]

C'était une plante utilisée autrefois pour ses propriétés antispasmodiques, emménagogues et sédatives. [51]

Bien que *Ruta chalepensis* soit reconnue comme plante vénéneuse, elle est utilisée en médecine populaire, comme emménagogue, antispasmodique, anti-épileptique, vermifuge et sudorifique. Son mode d'utilisation en usage interne est l'infusion de plante entière ou de sommités fleuries à raison de 1 à 2 grs au maximum par tasse d'eau bouillante. En usage externe, on l'emploie comme antirhumatismale et surtout comme antiseptique sur les plaies et les ulcérations, de même qu'en bains de bouche pour soigner les affections gingivales. [52]

### **Cosmétique :**

L'huile essentielle de *Ruta chalepensis* est utilisée dans le domaine de la parfumerie. [53]

Effets nocifs de la plante :

L'utilisation de *Ruta chalepensis* est vivement déconseillée aux femmes enceintes et aux enfants en bas âge. [57]

Du reste, son emploi en général n'est indiqué qu'en dose très réduite (1 à 2 g. par tasse d'eau). A forte dose, elle provoque de graves empoisonnements et elle risque d'être toxique. [57]

L'usage interne de la plante est à contrôler car elle a un certain degré de toxicité et a déjà été utilisée comme abortif.

### **III.1.5 Huile essentielle de *Ruta chalepensis* :**

#### **➤ Caractéristiques organoleptiques :**

Cette huile essentielle est extraite des sommités fleuries de la plante et surtout des feuilles séchées à l'ombre.

L'aspect de l'essence aromatique de *Ruta chalepensis* dépend des procédés d'extraction de ces essences où elles peuvent être liquides ou une pâte visqueuse, avec une odeur très forte, nauséabonde ou fétide et une saveur aromatique, amère, âcre et chaude. [55]

#### **➤ Composition chimique :**

Une huile essentielle de *Ruta chalepensis* contient une dizaine de substances (cétones, alcools, esters, terpènes) et un hétéroside et la rutine (ou rutoside).

Les composants majeurs sont 2-undécanone, 2-nonanone, 2-nonyl acétate, 2-décanone, 2-nonanol, 2-undécanone, 2-undécanol et 2-tridécanone. [55]

La composition chimique de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* est représentée dans le tableau (III.1).

**Tableau (III.1): La composition chimique de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis*. [59]**

Composition	Pourcentage (%)
$\alpha$ -pinène	0,1
Limonène / 1-8-cinéole	0,1
$\gamma$ -terpinène	0,1
p-cymène	0,1
6-methyl-5-heptane-2-one	0,1
Gurjunène	-
2-nonanone	13,8
2-nonyl acétate	15,3
2-décanone	2,8
Camphre	0,7
2-nonanol	2,1
Linalol	0,2
2-undécanone	47,7
2-undécanol	2,5
2-dodécanone	2,2
2-tridécanone	1,0
Elemol	0,6
Thymol	0,9

➤ **L'utilisation de huile essentielle de *Ruta chalepensis*:**

L'huile essentielle de *Ruta chalepensis* était considérée comme un moyen important de la protection contre le mal surnaturel dans beaucoup de parties du monde. Toutes les sources de l'ethnobotanique fondamentales ont été examinées pour l'information au sujet des usages et l'importance de cette plante. Les applications les plus fréquentes sont en rapport avec les vertus médicinales, vétérinaires, ou protectrices. [60]

Les résultats montrent une haute correspondance des usages médicaux principaux liées aux propriétés pharmaceutiques de la plante: emménagogue et abortifacient; digestif; améliorer la circulation du sang; traiter le rhumatisme; traiter des infections et inflammations et pour soulager la douleur. [60]

Réputée pour ses propriétés toniques, antispasmodiques et antiseptiques, *Ruta chalepensis* fut très longtemps utilisée en médecine. [50]



➤ **Danger de toxicité de l'huile essentielle :**

L'huile essentielle de *Ruta chalepensis* exerce localement une action irritante. En usage interne, elle peut provoquer des accidents de gastro-entérite intense, avec vertiges, tremblements et convulsions. [55]

### **III.2 *Marrubium vulgare* :**

#### **III.2.1 Historique :**

Connu depuis la plus haute antiquité, les égyptiens l'utilisèrent, comme principal ingrédient, dans un antidote des poisons végétaux. Elle était déjà considérée comme le spécifique des affections de l'appareil respiratoire dans l'Égypte et la Grèce anciennes. Le Moyen Âge, qui l'employait couramment dans le traitement des mêmes maux, l'a de surcroît reconnu tonique, cholagogue et diurétique. Elle est considérée par J.-E. Gilibert (1798) comme ' l'une des meilleures plantes d'Europe ». [61]

#### **III.2.2 Origine :**

Presque toute l'Europe en dehors de l'Extrême Nord, surtout la région méditerranéenne, Afrique du nord, Asie.

Lieux incultes, décombres, terrains vagues, prairies chaudes et sèches, garrigues. En général sur sols calcaires. [62]

#### **III.2.3 Description botanique :**

Plante herbacée, vivace. Plante à odeur de thym au froissement, couverte d'un duvet blanc, à tiges dressées, portant souvent de nombreuses pousses courtes et stériles. Hauteur de 40 à C 60 cm.

Feuilles ovales arrondies, souvent un peu cordées à la base, gaufrées et crénelées, feutrées à la face intérieure. C'est une plante à reproduction entomophile. Petites fleurs blanches (12-15 mm de long), corolle à 2 lèvres, l'inférieure trilobée, la supérieure à 2 lobes. Calice à 10 dents courtes, crochues. Placées en verticilles denses à l'aisselle des feuilles supérieures. 4 étamines sont cachées dans le tube de la corolle. Fruits : 4 petits akènes cachés à la base du calice persistant (une des particularités de la Famille des Labiacées). [61]



Figure (III.2) : La plante *Marrubium vulgare*. [56]

### III. 2.4 Utilisation de la plante :

Les feuilles sont utilisées dans des toniques, liqueurs, bières, bonbons expectorants et antiseptiques contre la toux.

L'infusion, digestive, laxative, relâche les muscles, contribue à l'expulsion du mucus et combat bronchite, croup et asthme.

Tonique du foie. Détruit les vers intestinaux.

En usage externe et interne contre eczéma et zona.

Action sédative permettant de réguler tachycardie et arythmie cardiaque.

L'infusion chaude aide à faire tomber la fièvre, lorsque la quinine est inefficace, elle est proposée contre la malaria.

Les Navajo administraient une décoction de racine aux mères avant et après l'accouchement.

La marrubiine étant insoluble dans l'eau, on emploie de préférence la teinture (15-25 gouttes, 4 fois par jour). [56]

**❖ Effets nocifs de la plante :**

- Selon les résultats d'essais sur des lapins, le marrube aurait une action hypoglycémiante. On recommande donc la prudence dans le cas de diabétiques sous médication. [56]
- On recommande généralement aux femmes enceintes d'éviter le marrube parce qu'elle stimulerait l'utérus et pourrait avoir une action abortive. [56]

**III.2.5 Huile essentielle de *Marrubium vulgare* :**

Caractéristiques organoleptiques :

Les parties utilisées pour extraire l'huile essentielle sont les sommités fleuries et les feuilles.

L'huile essentielle de *Marrubium vulgare* est d'une odeur forte et fétide avec une saveur aromatique, amère et âcre. [62]

**• Composition chimique :**

Le Marrube contient aussi un certain taux de choline, un peu d'huile essentielle, des flavonoïdes, des diterpènes, du tanin, des mucilages, des résines, beaucoup de fer. Le principe actif est une substance amère, la marrubiine. [62]

# **Chapitre IV**

## **Les travaux antérieurs**

De nombreux travaux ont été effectués sur la rue d'Alep et le Marrube blanc de certains pays afin de connaître la composition chimique et les propriétés physico – chimiques de l'essence extraite.

#### **IV.1 : Travaux antérieurs sur la Rue d'Alep (*Ruta chalepensis*) :**

Elle est connue au moins de deux mille ans, ainsi qu'elle est cultivée et utilisée actuellement dans le monde entier surtout en Algérie où elle intéresse beaucoup de chercheurs et de consommateurs.

En 1996, les travaux effectués par ALNAP (African Laboratory for Natural Products) sur la *Ruta chalepensis* cultivé en Arabie Saoudite et en Turquie, ont montré que les composants majeurs sont : 2-undecanone, 2-nonanone et 2-nonyl acétate. [58]

Les travaux effectués par G.D. Bagchi et coll. de l' Institut Central des Plantes Médicinales et Aromatiques, sur *Ruta chalepensis* provenant de Turquie, d'Argentine et d'Arabie Saoudite ont montré que le pourcentage des composants majeurs de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* diffère d'un pays à l'autre ; par exemple, le 2-Undecanone est le composant majeur pour une huile essentielle de *Ruta chalepensis* venant de Turquie et d'Argentine (38-66%) par contre pour celle venant d'Arabie Saoudite où le pourcentage de ce composant est bas (4,5%).[59]

Dans le même institut, une étude comparative entre l'huile essentielle de *chalepensis R.* et de *graveolens R.* a montré que les composants 2-undecanone et 2-nonanone étaient les composants majoritaires de ces espèces, respectivement. Cependant, l'analyse de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* de Sicile a montré un plus haut pourcentage du composant 2-nonanone (49,9%) que celui de 2-undecanone (30,0%).

En 1999-2000, dans le même institut, des travaux ont été effectués sur la *Ruta chalepensis* cultivée en Inde (nord Indien) dans une ferme appelée CIMAP, Lucknow qui cultive cette espèce sous les conditions climatiques ordinaires du nord indien.

Ces travaux ont pour but, la comparaison de la composition chimique d'huile essentielle de la *Ruta chalepensis* pendant différentes périodes de croissance (végétative, herbe, floraison et de fructification). [59]

Durant la période végétative (25 août 1999) et la période en herbe (25 février 2000) ils ont rassemblé les feuilles. A la période de floraison (25 mars 2000) les feuilles et les fleurs ont été rassemblées et enfin a la période de fructification (25 avril 2000), l'huile essentielle

est extraite des plantes par le processus d'hydrodistillation durant chaque période de croissance de la plante, puis analysée par GC et GC/MS. [59]

Dix-neuf composés ont été identifiés qui sont représentés dans le tableau (IV.1) :

**Tableau (IV.1): Pourcentage des composants d'huiles essentielles de *Ruta chalepensis* à différentes périodes de croissance de la plante. [59]**

Constituants	Période végétative (Pourcentage)	période herbe (Pourcentage)	période floraison (Pourcentage)		période de fructification (Pourcentage)	
	feuille	Feuille	Feuille	Fleur	Feuille	fruit
Rendement total (%)	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4
$\alpha$ -pinène	0,1	< 0,1	0,8	1,3	0,1	-
Limonène / 1-8-cineole	0,1	0,1	0,2	-	0,1	< 0,1
$\gamma$ -terpinène	< 0,1	-	-	-	-	-
p-cymène	0,1	0,1	0,1	< 0,1	-	T
6-methyl-5-heptane-2-one	< 0,1	0,2	-	-	-	-
Geijerene	-	0,1	0,1	-	0,1	< 0,1
2-nonanone	13,8	30,9	32,1	10,3	33,6	5,2
2-nonyl acétate	15,3	9,1	9,0	2,8	10,7	4,4
2-decanone	2,8	-	2,7	3,1	2,6	1,2
Camphre	0,7	0,9	-	1,6	-	0,3
2-nonanol	2,1	1,5	1,3	1,1	1,3	1,1
Linalool	0,2	-	0,2	6,2	1,2	0,2
2-undécanone	47,7	41,3	42,7	67,8	41,7	60,0
2-undécanol	2,5	-	1,5	0,9	0,3	-
2-dodécanone	2,2	-	0,7	1,6	1,3	11,6
2-tridécanone	1,0	1,2	0,8	1,6	0,3	0,9
Elemol	0,6	-	0,2	0,2	-	-
Thymol	0,9	-	0,4	0,2	-	0,1
Carvacrol	-	-	< 0,1	0,1	-	-

Les analyses ont montré que les composants majeurs sont : 2-undécanone, 2-nonanone, 2-nonyl acétate et 2-dodécanone où leurs pourcentages diffèrent d'une période de croissance à l'autre. [59]

**IV.2 : Travaux antérieurs sur le marrube blanc (*Marrubium vulgare*) :**

Dans l'Égypte de la haute antiquité, le marrube était déjà reconnu pour ses propriétés apaisantes contre la toux, mais on s'en servait également comme antidote contre plusieurs poisons et comme insectifuge. Les Grecs de l'Antiquité l'utilisaient contre les morsures de chiens enragés. En médecine ayurvédique (Inde), chez les aborigènes d'Australie et les Amérindiens d'Amérique du Nord, le marrube servait à traiter les infections des voies respiratoires.

John Gerard, herboriste élisabéthain du XVI<sup>e</sup> siècle, le recommandait contre les sifflements respiratoires. Nicholas Culpepper, médecin herboriste anglais du XVII<sup>e</sup> siècle, le disait souverain pour traiter la coqueluche.

Jusqu'en 1900, la pharmacopée des États-Unis reconnaissait l'usage du marrube pour traiter les infections des voies respiratoires. Comme ces affections sont désormais traitées à l'aide d'antibiotiques, cet usage du marrube est tombé en désuétude, du moins en Amérique du Nord. La *Food and Drug Administration* (FDA) américaine a interdit l'usage de la plante comme ingrédient dans les remèdes contre la toux en raison de l'absence d'essais cliniques sur les humains. Cependant, en Europe la plante est toujours inscrite dans les pharmacopées nationales et on y fabrique nombre de sirops et pastilles qui en renferment, produits qui se retrouvent d'ailleurs sur les étagères des pharmacies et magasins de produits naturels aux États-Unis et au Canada.

Les usages médicinaux modernes du marrube ne reposent pas sur des essais cliniques portant sur des humains, mais sur une longue expérience clinique traditionnelle ainsi que sur certaines études *in vitro* ou menées sur des animaux de laboratoire.

Ainsi, la Commission E a approuvé l'usage du marrube pour traiter le manque d'appétit et la dyspepsie, notamment les gaz intestinaux et le ballonnement. La majorité des pharmacopées nationales européennes, la pharmacopée indienne et celle de l'Australie reconnaissent l'usage de la plante pour le traitement des infections respiratoires, notamment celles qui touchent les bronches.

Des essais sur des souris indiquent que le marrube a des propriétés antispasmodiques et analgésiques. [63]

En Juillet 1999, des études ont été effectuées à l'université de Eskishir en Turquie pour identifier les composants de l'huile essentielle de *Marrubium vulgare* où 46 constituants ont été identifiés représentent 91,3 % de l'huile essentielle. Les composés majoritaires sont  $\beta$ -Caryophyllène (23,2 %), Z -  $\beta$  - Farnessène (13,5 %) et Germacrène D (10,3 %). [64]

En juin 2002, des chercheurs français isolaient d'ailleurs dans la plante un glucoside jusqu'alors inconnu, le marruboside.

Des Travaux très récents menés par V. Schlemfer sur la plante de Susse lui permettent d'identifier ses différents constituants et leurs fonctions (tableau IV.2). [61]

**Tableau (IV.2) : fonction des différents constituants de *Marrubium vulgare*.**

Constituants	Fonctions
Diterpène (marrubiine)	Antispasmodique, anti-inflammatoire, cholérétique
Acides phénoliques, , phényléthanoids (marruboside)	Antioxydants, anti-inflammatoire, antimicrobienne
Flavonoïdes	Antioxydants, anti-inflammatoire, analgésique
Phytostérol	Antioxydants, anti-inflammatoire,
Huiles essentielles	Antioxydants, spasmolytiques

En Algérie, la recherche dans ce domaine est à ses débuts et les premiers résultats sont assez encourageants.



**Deuxième partie**

**Etude expérimentale**

# **Chapitre V**

## **Extraction des concrètes et des huiles essentielles**

La partie expérimentale a été réalisée au laboratoire de chimie organique du département de biologie ; elle est consacrée à l'étude des extraits obtenus à partir du marrube blanc (*Marrubium vulgare*) et la rue d'Alep (*Ruta chalepensis*) provenant de la région de Boukadir (wilaya de Chlef), par deux techniques différentes :

A chaud, au moyen d'un extracteur de type Soxhlet à la température d'ébullition du solvant. Le but de ce travail est d'optimiser certains facteurs influençant le rendement de l'extraction, parmi les quels nous citons :

- La durée d'extraction.
- La masse de la matière végétale.
- La nature et le volume du solvant.
- La durée du stockage.

Par entraînement à la vapeur d'eau, nous envisageons l'influence quantitative et qualitative des paramètres expérimentalement accessibles (masse de la matière végétale, pression, température d'extraction, et nombre de plateau), et ceux liés à la matière végétale (durée de séchage et période de récolte).

Finalement, nous avons réalisé une étude analytique sur les extraits obtenus qui se base sur :

- La détermination des indices physico-chimiques et les caractéristiques organoleptiques.
- L'analyse par CPG et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS.

## V.1 Extraction par solvants organiques volatils:

### V.1.1 Les plantes utilisées :

- Le marrube blanc (*Marrubium vulgare*).
- La rue d'Alep (*Ruta chalepensis*).

Nous avons utilisé la partie aérienne de la plante (feuilles + fleurs).

### V.1.2 Le matériel utilisé :

- Un appareil de type Soxhlet comprend (un ballon de 500 ml, extracteur et réfrigérant),
- Evaporateur rotatif,
- Plaque chauffante (chauffe ballon),
- Balance analytique,
- Bain marie,
- Eprouvette graduée,
- Papier filtre pour analyse qualitative de type MN 615 (diamètre = 11 cm, épaisseur = 0,22 mm, poids de surface = 70 g/m<sup>2</sup>).

### V.1.3 Propriétés des solvants volatils utilisés :

Les propriétés des solvants utilisés sont regroupées dans Le tableau (V.1)

**Tableau (V. 1) : Propriétés des solvants volatils utilisés :**

Propriétés Solvants	Formule brute	d <sub>20</sub>	T <sub>eb</sub> (°C)	Polarité	S à 20°C mg/100ml	Danger de manipulation
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	1,48	60 – 62	Polaire	0,82	Irritant
n – Hexane	(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>n</sub>	0,66	68 – 69	Apolaire	0,66	Inflammable
Ether de pétrole	Mélange des hydrocarbures	0,65	40 – 65	Apolaire	0,036	Inflammable

### V.1.4 Description de l'appareillage :

Le soxhlet comprend essentiellement trois parties (ballon, réacteur ou extracteur et un réfrigérant), (figure V.1, annexe 3).

- Le ballon de 500ml sert à contenir le solvant pur au début de l'opération et comme récipient de récupération de l'extrait en fin de l'extraction.
- Le réacteur joue le rôle d'extracteur, c'est dans celui-ci que se passe l'extraction proprement dite, par le contact matière végétale – solvant.
- Le réfrigérant situé en haut du réacteur, sert à condenser les vapeurs du solvant acheminées par le tube.

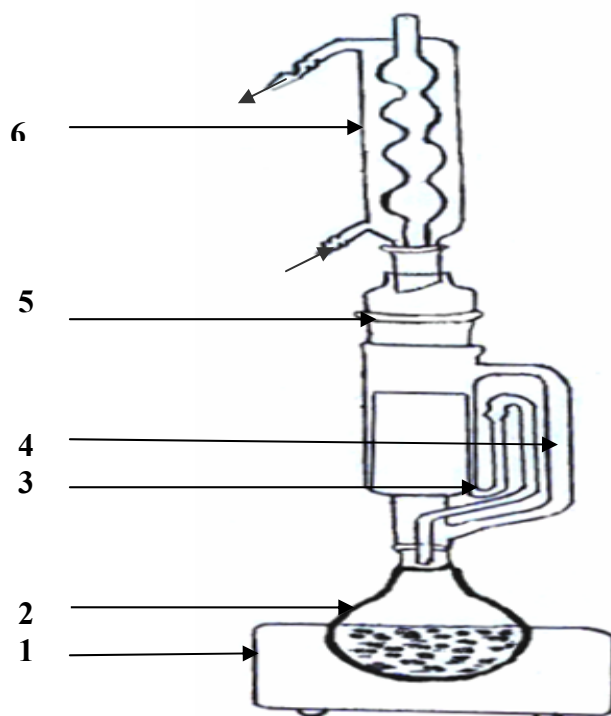


Figure (V.1.a) : Schéma descriptif de l'installation d'extraction par solvant volatils

**Légende :**

- |                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Chauffe ballon                | 4. Tube d'alimentation de solvant |
| 2. Ballon                        | 5. Extracteur                     |
| 3. Tube de vidange de l'extraire | 6. Réfrigérant                    |

**V.1.5 Paramètres intervenant dans le procédé :**

**V.1.5.1 Rendement en concrète :**

On définit le rendement en concrète  $R_C$  comme étant le rapport entre la masse de concrète  $M_C$  et la masse de la matière végétale  $M_{MV}$ .

Il est exprimé en pourcentage par la relation suivante :

$$R_C (\%) = \frac{M_C}{M_{MV}} \cdot 100$$

**V.1.5.2 Vitesse d'extraction :**

Elle est définie comme La variation par rapport au temps du redement en concrète.

Elle est exprimée en (%/heure) par la relation suivante :

$$v = \frac{\Delta R_C}{\Delta t} \text{ (%/ min)}$$

**V.1.6 Influence de certains paramètres sur la performance de l'extraction par solvant:**

**V.1.6.1 Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction :**

Nous avons procédé à l'extraction des concrètes de la matière végétale dans les conditions opératoires suivantes :

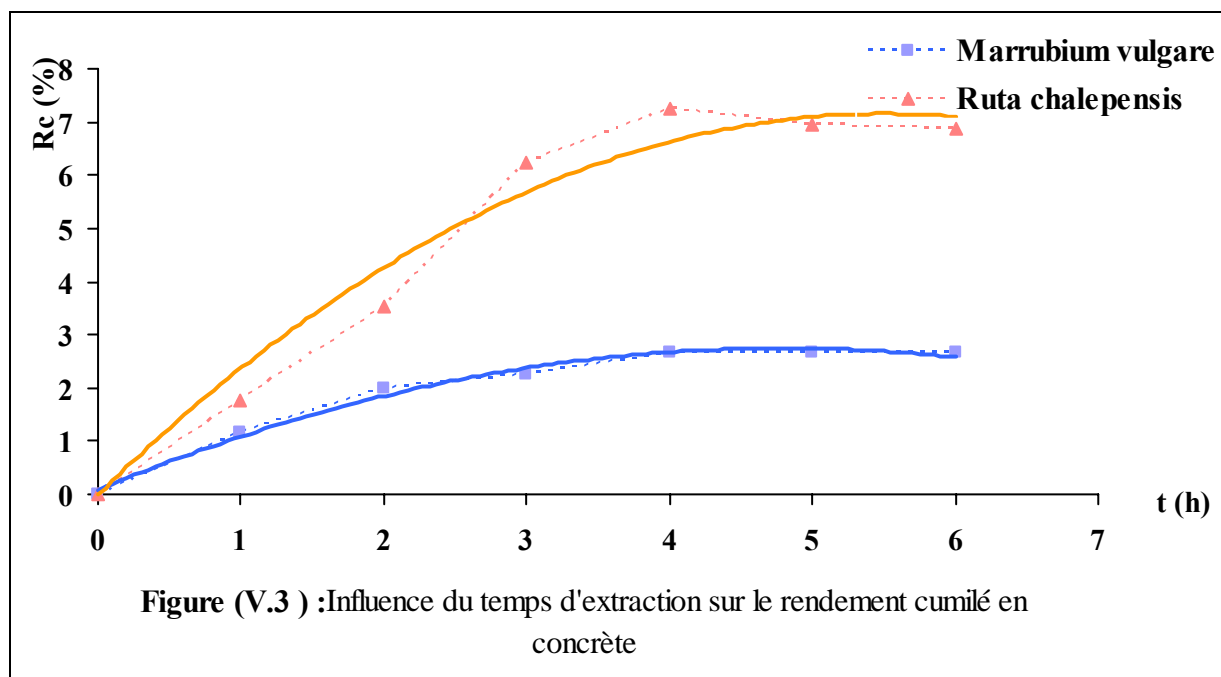
- Solvant utilisé : n- hexane,
- Le taux d'humidité  $H_{(Marrubium\ vulgare)} = 67\%$ ;  $H_{(Ruta\ chalepensis)} = 41\%$  ,
- Masse de la matière végétale :  $M_{MV} = 10g$ ,
- Volume du solvant :  $V = 100ml$ .

Ces conditions sont appliquées pour chaque plante utilisée.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (V.2) et illustrés par la figure (V.3).

**Tableau (V.2) : Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction.**

	t (h)	0	1	2	3	4	5	6
<i>Marrubium vulgare</i>	R <sub>C</sub> (%)	0	1,18	1,98	2,24	2,68	2,66	2,65
<i>Ruta chalepensis</i>	R <sub>C</sub> (%)	0	1,75	3,525	6,21	7,23	6,95	6,89



D'après la figure (V.3) nous observons que les deux courbes ont la même allure qui implique la même interprétation. Plus nous augmentons le temps d'extraction plus le rendement en concrète augmente jusqu'à ce qu'il atteigne un palier. Au-delà de ce maximum le rendement en concrète reste constant.

Le temps d'extraction optimal pour nos deux plantes égale à 4 h.

Nous interprétons ce phénomène par l'extraction graduelle de concrètes qui existe sur la surface de la plante par le solvant et après avoir atteint le temps d'extraction optimal le solvant extrait toutes les concrètes qui existent dans la plante et quand nous augmentons le temps d'extraction le rendement cumulé en concrète reste constant puisque la matière végétale est épuisée.

#### V.1.6.2 Influence de la masse de la matière végétale :

Le but visé dans cette partie est l'étude de l'effet de la masse de la matière végétale sur le rendement en concrète.

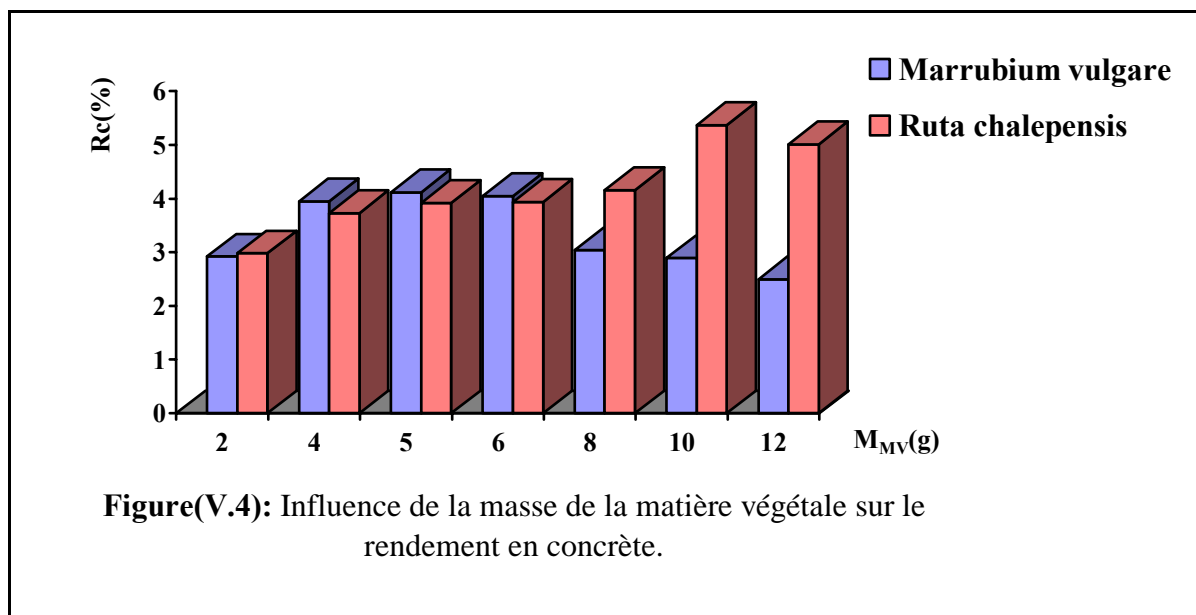
Sept essais ont été effectués pour six masses différentes de la matière végétale dans les conditions opératoires suivantes :

- Le temps d'extraction optimal pour chaque plante,
- Solvant utilisé : n- Hexane,
- Le taux d'humidité  $H_{(Marrubium\ vulgare)} = 66\%$  ;  $H_{(Ruta\ chalepensis)} = 40\%$ ,
- Volume du solvant :  $V = 100\text{ml}$ .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.3) et illustrés par la figure (V.4).

**Tableau (V. 3) : Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en concrète.**

	$M_{MV}$ (g)	2	4	5	6	8	10	12
<i>Marrubium vulgare</i>	$R_C$ (%)	2,92	3,95	4,12	4,05	3,03	2,89	2,50
<i>Ruta chalepensis</i>	$R_C$ (%)	2,98	3,73	3,92	3,94	4,16	5,37	5,01



**Figure(V.4):** Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en concrète.

On constate que le meilleur rendement est obtenu pour une masse est égale à 10g pour *Ruta chalepensis* et 5g pour *Marrubium vulgare*.

Selon la figure (V.4), nous constatons que plus nous augmentons la masse de la matière végétale plus le rendement en concrète augmente puis il atteint un maximum qui correspond à la masse optimale, après cette masse le rendement diminue.

Ces masses optimales donnent des rendements en concrète maximal puisque le lit de la masse végétale est expansé et l'écoulement du solvant est facilité, ce qui permet un meilleur contact entre la plante et le solvant, par conséquent la quantité d'extrait est plus importante.

Mais lorsque nous augmentons la masse végétale, la hauteur du lit sera élevée et le tassement de la plante à l'intérieur de la colonne est plus important donc l'écoulement du solvant se fait difficilement et le contact entre les deux phases est alors amoindri ce qui explique la diminution des rendements en concrète.

#### V.1.6.3 Influence du volume de solvant :

Le temps d'extraction et la masse optimale pour chaque plante sont fixés et nous varions le volume de solvant.

Les conditions opératoires sont :

- $H_{(Marrubium\ vulgare)} = 67,2, \%$ ;  $H_{(Ruta\ chalepensis)} = 41 \%$ ;
- Solvant utilisé : n- Hexane.

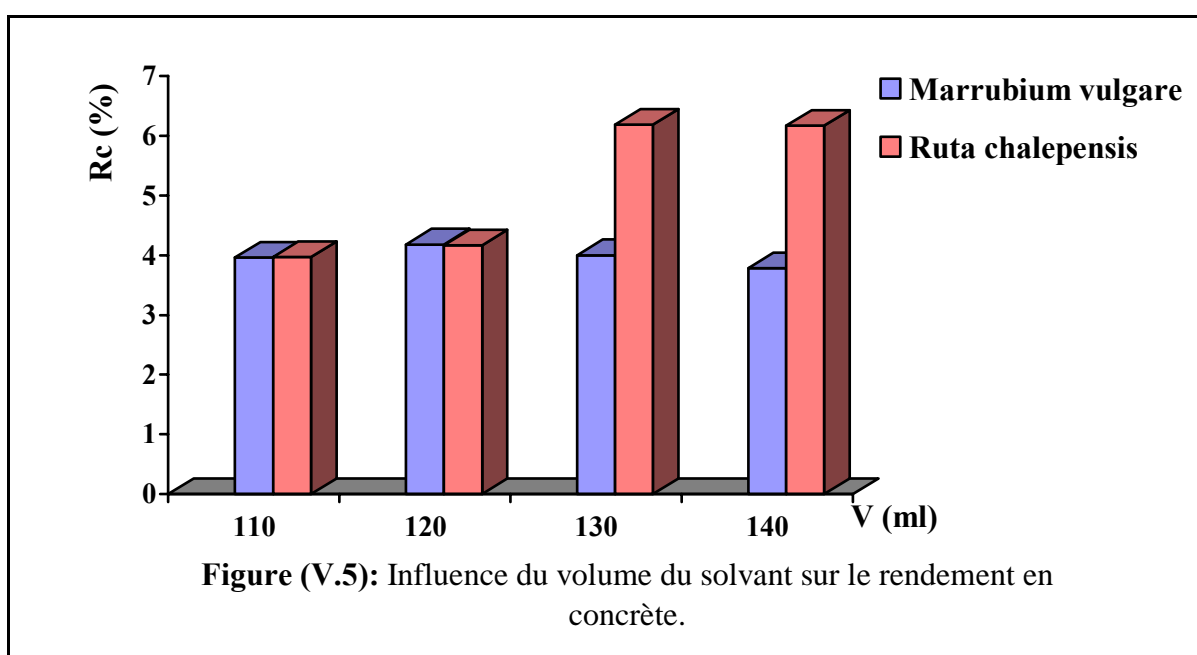
Quatre essais ont été effectués pour quatre valeurs différentes de volume de solvant.



Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (V.4) et illustrés par la figure (V.5).

**Tableau (V.4) : Influence de volume du solvant sur le rendement en concrète**

	V (ml)	110	120	130	140
<i>Marrubium vulgare</i>	R <sub>C</sub> (%)	3,96	4,18	4,00	3,78
<i>Ruta chalepensis</i>	R <sub>C</sub> (%)	3,97	4,16	6,19	6,16



Selon la figure (V.5) :

Le volume optimal donnant le meilleur rendement pour le marrube blanc est égal à 120 ml.

Le volume optimal donnant le meilleur rendement pour la rue d'Alep est égal à 130 ml.

Nous constatons que le meilleur rendement est obtenu en utilisant une quantité plus importante de solvant.

Le phénomène de solubilité intervient comme un facteur essentiel, du fait que les principes actifs seront beaucoup plus solubles dans des volumes importants de solvants, ce qui retardera la saturation.

Toutefois, il est utile de noter qu'une augmentation excessive du volume de solvant, peut prolonger la durée de traitement.

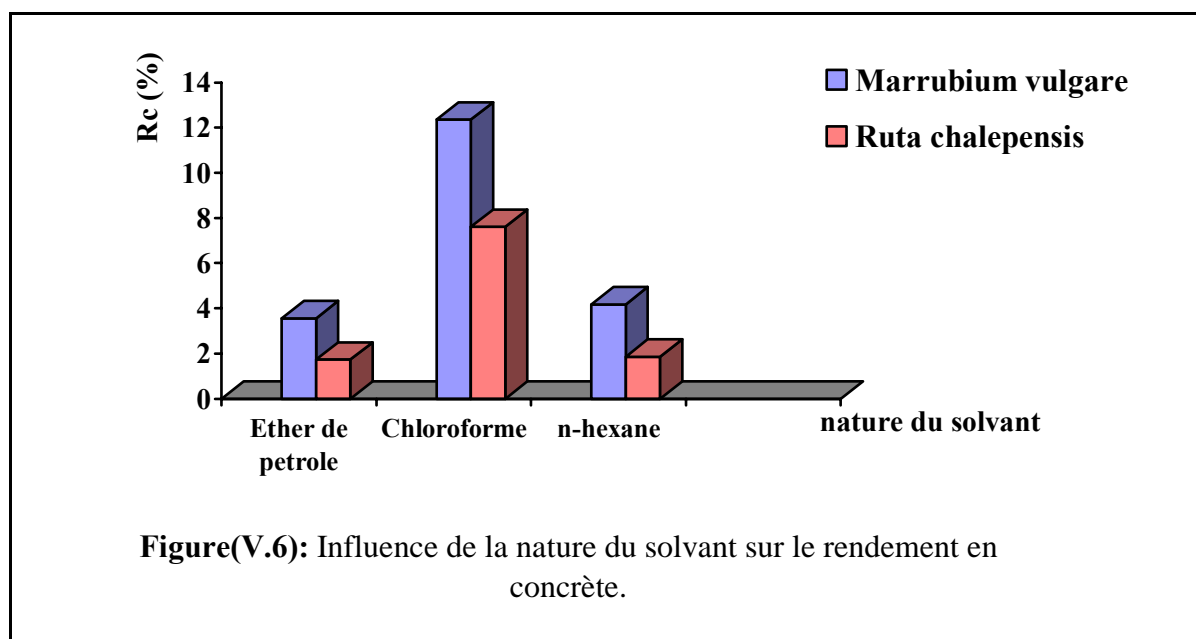
#### V.1.6.4 Influence de la nature du solvant :

Dans le but d'évaluer l'influence de ce paramètre, des essais ont été menés selon le protocole expérimental précédemment décrit en utilisant le chloroforme, le n- Hexane et l'éther de pétrole.

Dans ces expériences, nous travaillons dans les conditions opératoires optimales pour chaque plante. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (V.5) et représentés par la figure (V.6).

**Tableau (V. 5) : Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète.**

	Solvant utilisé	Ether de pétrole	Chloroforme	n- Hexane
<i>Marrubium vulgare</i>	R <sub>C</sub> (%)	3,56	12,36	4,18
<i>Ruta chalepensis</i>	R <sub>C</sub> (%)	1,73	7,62	1,86



D'après la figure (V.6), nous remarquons que le rendement en concrète pour chaque plante varie selon la nature du solvant.

Pour les deux plantes, le meilleur rendement est obtenu par le chloroforme, qui est un solvant à large spectre de solubilisation. Il conduit certes à des rendements élevés, mais à des

produits peu appréciés, à cause de l'entraînement simultané d'un grand nombre de composés végétaux non odorants, donc indésirables tels que pigments, sucres, lipides...

Cependant, il est préférable de travailler d'abord avec les solvants apolaires (généralement sélectifs donc de qualité meilleure) par exemple l'éther de pétrole.

#### V.1.6.5 Influence de la durée de séchage :

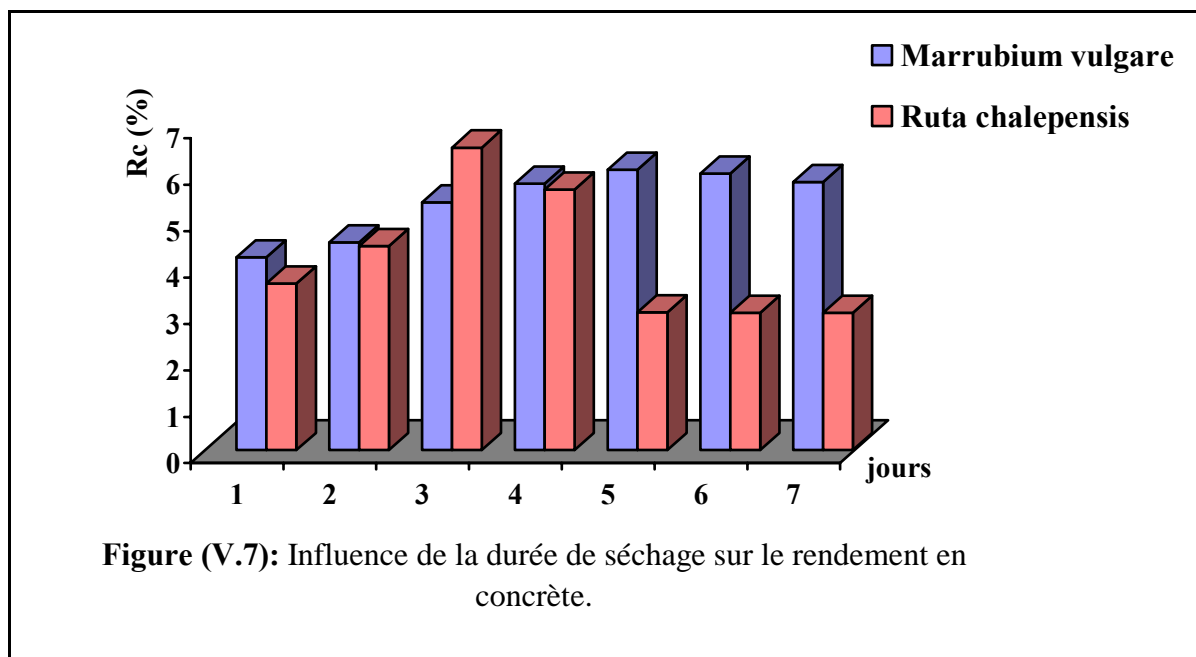
L'humidité est un facteur déterminant dans l'extraction, ainsi que la composition de l'extrait.

Afin de visualiser l'effet de l'humidité sur le rendement en concrète, nous avons effectués des extractions sur la matière végétale ayant des humidités relatives différentes dans les conditions expérimentales optimales déterminées précédemment (le temps d'extraction, la masse de la matière végétale et le volume de solvant).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (V.6) et illustrés par la figure (V.7).

**Tableau (V. 6) : Influence de la durée du séchage sur le rendement en concrète.**

Durée de séchage (jours)		1	2	3	4	5	6	7
<i>Marrubium vulgare</i>	H (%)	67	58	50	43	39	38	38
	R <sub>C</sub> (%)	4,16	4,48	5,34	5,74	6,04	5,96	5,78
<i>Ruta chalepensis</i>	H (%)	73	53	45	41	40	39,5	39
	R <sub>C</sub> (%)	3,59	4,4	6,52	5,62	2,97	2,96	2,98



Nous constatons que l'utilisation de la matière végétale sèche donne un rendement en concrète meilleur que celui de la matière fraîche.

Nous concluons que la diminution du taux d'humidité de la plante améliore le rendement en concrète. Ce résultat traduit le fait que l'eau, contenu dans le tissu végétal, de par sa non miscibilité dans le chloroforme, constitue un obstacle au cheminement du solvant au sein du solide et freine donc la diffusion

#### V.1.7 Etude cinétique d'extraction par solvants volatils :

L'extraction par solvants volatils des matières végétales est un processus assez complexe basé sur le phénomène de transfert de matière.

Par rapport à son comportement vis-à-vis du solvant d'extraction, un substrat végétal peut être divisé en quatre éléments suivants [65] :

- Une partie solide non extractible, jouant le rôle de support inerte du soluté et donc non concerné directement par le processus d'extraction,
- Une partie extractible contenant le soluté désiré et d'autres produits,
- L'eau,
- L'aire interstitielle.

L'eau et le support inerte sont généralement considérés comme un seul élément, en raison de leur insolubilité dans le solvant, si celui-ci est hydrophobe.

En étudiant en détail l'extraction par les solvants volatils des matières oléagineuses, ANGELIDIS et coll. [66] décrivent le mécanisme de l'extraction en trois étapes :

- La première phase correspond à la pénétration de solvant dans le tissu végétal et la dissolution de l'huile exogène (situé à la surface et à son voisinage immédiat).
- La seconde étape est contrôlée par la diffusion du solvant à l'intérieur des pores, lesquels entre temps ont été remplis par le solvant.
- La troisième étape consiste à la diffusion de la solution en contact du solide vers la masse restante du solvant.

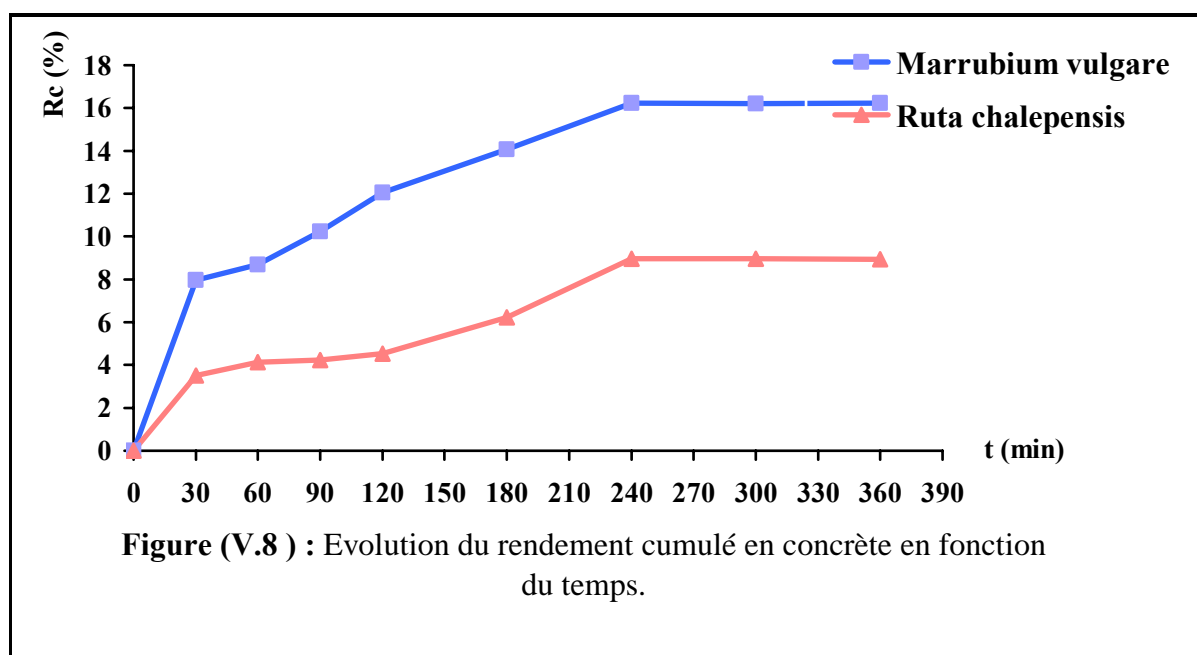
Dans cette partie, nous avons suivi l'évolution des rendements  $R_C$  en concrète en fonction de la durée d'extraction. Nous prélevons des fractions de distillat à des intervalles de temps choisis. Nous utilisons les conditions opératoires optimales pour chaque plante.

- Pour *Marrubium vulgare* :  $t = 4$  h,  $M = 5$  g,  $V = 120$  ml.
- Pour *Ruta chalepensis* :  $t = 4$  h,  $M = 10$  g,  $V = 130$  ml.
- Solvant utilisé : le chloroforme.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.7) et illustrés par la figure (V.8).

**Tableau (V.7) : Evolution du rendement en concrète en fonction du temps.**

t (min)	0	30	60	90	120	180	240	300	360
<i>Marrubium vulgare</i> $R_C$ (%)	0	7,96	8,70	10,22	12,04	14,06	16,22	16,21	16,24
<i>Ruta chalepensis</i> $R_C$ (%)	0	3,50	4,12	4,24	4,52	6,21	8,96	8,95	8,95



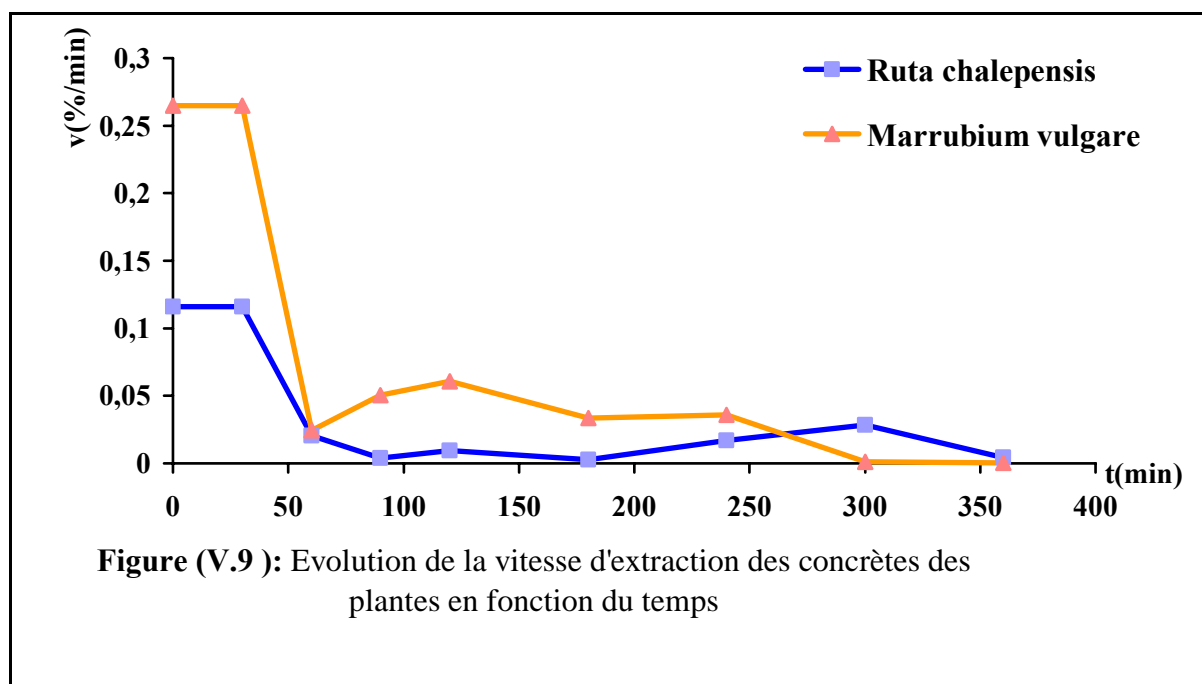
D'après la figure (V.8), nous observons que les deux courbes ont la même allure qui implique la même interprétation.

L'étude de l'évolution du rendement  $R_c$  cumulé en fonction du temps montre que celui-ci augmente progressivement avec le temps, pour atteindre un palier au bout de 4 heures. Après 4 h, il reste constant ce qui montre que l'épuisement de la matière végétale en essence aromatique est réalisé à partir de 4 heures.

Pour bien visualiser la variation de ce rendement au cours du temps, nous avons tracé la vitesse d'extraction représentée par la tangente en chaque point de la courbe du rendement en fonction de la durée d'extraction. Ainsi nous avons obtenu les valeurs regroupées dans le tableau suivant (V.8) et illustrée par la Figure (V.9).

**Tableau (V.8) : Evolution de la vitesse d'extraction en fonction du temps.**

t (min)	0	30	60	90	120	180	240	300	360
<i>Marrubium vulgare</i> $V \cdot 10^3$ (%/min)	265	265	24,6	50,6	60	33,6	36	1,3	3,3
<i>Ruta chalepensis</i> $V \cdot 10^3$ (%/min)	116	116	207	3,9	9	28,2	1,7	28,6	4,3



**Figure (V.9) :** Evolution de la vitesse d'extraction des concrètes des plantes en fonction du temps

La figure (V.9) représente la variation de la vitesse d'extraction en fonction du temps de traitement pour les deux plantes. Elle met bien en évidence la présence de deux étapes, une première à vitesse constante qui dure les 30 premières minutes de l'extraction, suivie d'une seconde à vitesse décroissante qui va jusqu'à la fin du processus.

- La première étape correspondrait à l'extraction de la concrète située à la surface de la plante.
- La deuxième étape, c'est la concrète emmagasinée dans les sites endogènes qui est récupérée. Dans ce cas, le transfert de l'intérieur du solide vers le solvant se ferait par diffusion.

L'étude cinétique a montré que l'extraction par solvants volatils se fait en deux étapes : l'une à vitesse constante et l'autre à vitesse décroissante.

### **Conclusion :**

L'objectif de cette partie de travail était d'étudier l'extraction des concrètes de *Ruta chalepensis* et de *Marrubium vulgare* par solvants organiques volatils. Pour chacune des plantes, nous avons établi un bilan quantitatif et comparé ainsi les résultats obtenus.

L'étude cinétique de l'extraction par solvant organique volatil démontre que le rendement maximal est atteint au bout de quatre heures d'extraction pour les deux plantes.

On peut constater que ces résultats font apparaître un faible effet des paramètres opératoires, l'influence de la nature du solvant étant prépondérante. Le meilleur solvant de point de vue quantitatif semble être le chloroforme.

## **V.2 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau :**

La mise en œuvre de l'extraction des produits naturels en général, et des huiles essentielles en particulier est confrontée à un certain nombre de problème. On peut citer :

- La faible teneur en huile essentielle dans la matière végétale.
- Les contraintes des récoltes saisonnières qui posent le problème de son stockage.
- La qualité de l'huile essentielle en conformité avec les normes internationales.

Par conséquent, des solutions technologiques, permettant la récupération aussi complète que possible d'une huile de bonne qualité, sont à rechercher même s'il s'agit du plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux à savoir l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

L'appareillage conçu et réalisé au préalable [67], nous a permis d'effectuer des essais à l'échelle semi – pilot.

Dans ce contexte, nous avons effectué l'extraction à l'échelle semi – pilote par entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de « *Ruta chalepensis* » et « *Marrubium vulgare* ».

Parmi les paramètres liés à la matière végétale nous avons étudié l'influence sur le rendement en huile essentielle de la durée d'extraction, de la durée de stockage et de la période de récolte.

Quant aux paramètres liés au procédé et expérimentalement accessibles, nous avons étudié l'influence de la masse de matière végétale à traiter et sa répartition dans l'alambic, la température d'extraction et la pression de la vapeur d'eau.

Nous avons tenté l'approche des valeurs optimales de paramètres cités en effectuant tout d'abord une optimisation classique. Ensuite, sur la base des résultats obtenus, nous avons procédé à une optimisation par planification de l'expérience en adaptant le plan factoriel 2<sup>4</sup> en raison de sa simplicité et de possibilités qu'il offre pour apprécier l'effet des interactions entre les paramètres étudiés.

### **V. 2.1 Description de l'installation et de la charge : (figure (V.10))**

Comme toute installation d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, l'appareil que nous avons utilisé comprend trois parties principales :

- La génératrice de vapeur ou chaudière.
- Le distillateur.
- Le condenseur.



**V.2.1.1. La chaudière et le distillateur :**

Ils forment un seul récipient de forme cylindrique de hauteur égal à 800 mm et d'un diamètre de 300 mm fabriqué en acier inox à double enveloppe, et sont séparés entre eux par une plaque perforée.

- **La chaudière :**

La chaudière à une hauteur est égale à son diamètre (300 mm). Le niveau d'eau dans la chaudière est contrôlé par un tube en verre fixé le long de la paroi latérale du bac. La vapeur produite à l'aide d'un chauffage électrique s'échappe par un trou situé au centre de la plaque supérieure qui sépare la chaudière du distillateur. La chaudière est munie d'un robinet de purge à sa partie inférieure.

- **Le distillateur :**

C'est un bac cylindrique de hauteur de 500 mm et de diamètre de 300 mm, sur le fond est placé un support constitué de plusieurs trous afin d'homogénéiser la vapeur d'eau reçue de la chaudière.

Le distillateur se termine à sa partie supérieure par un couvercle, sur lequel est fixé un manomètre pour contrôler la pression qui règne à l'intérieur de l'enceinte, et une vanne commande qui contrôle la sortie de la vapeur d'eau saturée en huiles essentielles. Le distillateur est surmonté d'une soupape de sécurité. Une fois la pression atteint 2,5 bars, cette dernière s'ouvre automatiquement.

La vapeur d'eau qui circule (de bas en haut) à travers la matière végétale en extrait les huiles essentielles puis s'échappe par un tube fixé au sommet du récipient.

**V.2.1.2 Le condenseur :**

C'est un échangeur de chaleur servant à transformer toute vapeur en liquide. Le condenseur est un bac de forme cylindrique constitué d'une base de 400 mm de diamètre et de hauteur de 600 mm fabriqué en plaques d'acier rempli d'eau froide.

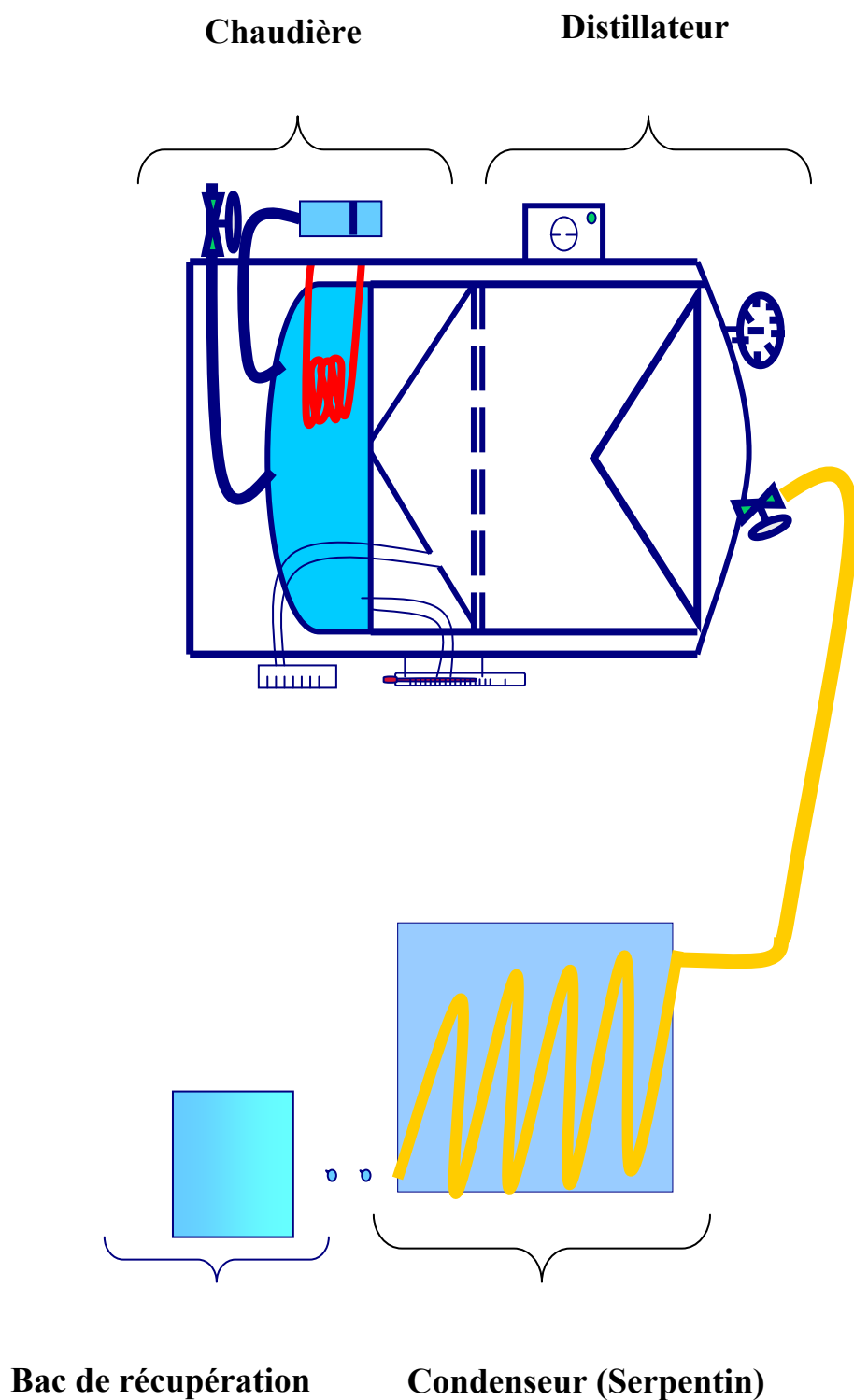
A l'intérieur de ce bac, baigne un long tube en cuivre en forme de serpent. La température du bac d'eau est contrôlée par un thermomètre et maintenue constante par ajouts des blocs de glace.

**V.2.1.3 La charge**

Les plantes étudiées proviennent de la commune de Boukadir, Wilaya de Chlef situé au centre algérien

Nous avons utilisé la partie aérienne de la plante (tige + feuilles + fleurs).

Figure (V.10) : Schéma descriptif de l'installation semi – pilote d'entraînement à la vapeur d'eau



**V.2.2 Protocole expérimental :**

Nous avons procédé dans les conditions opératoires optimales, telles que la pression, la température d'extraction et la masse de la charge, déterminées expérimentalement par H.Amri [67].

**V.2.3 Paramètres intervenant dans le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau :****• Rendement en huiles essentielles :**

On définit le rendement en huile essentielle  $R_{HE}$  comme étant le rapport entre la masse de l'huile essentielle ( $M_{HE}$ ) obtenu et la masse de matière végétale ( $M_{MV}$ ).

Il est exprimé en pourcentage et donc donné par la relation suivante :

$$R_{HE}(\%) = \frac{M_{HE}}{M_{MV}} \cdot 100$$

**• Durée d'extraction :**

En pratique l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau est arrêtée au moment où l'on n'observe plus de gouttes d'huile essentielle dans le receveur du distillat. C'est un paramètre important de l'entraînement à la vapeur d'eau, il fournit des informations sur la localisation de l'huile essentielle à l'intérieur de la plante.

**V.2.4. Influence de certains paramètres, liés à la matière végétale sur le rendement en huiles essentielles :**

- 1- Durée d'extraction ;
- 2- Durée de stockage de la matière végétale ;
- 3- Période de récolte.

**V.2.4.1. Durée d'extraction :**

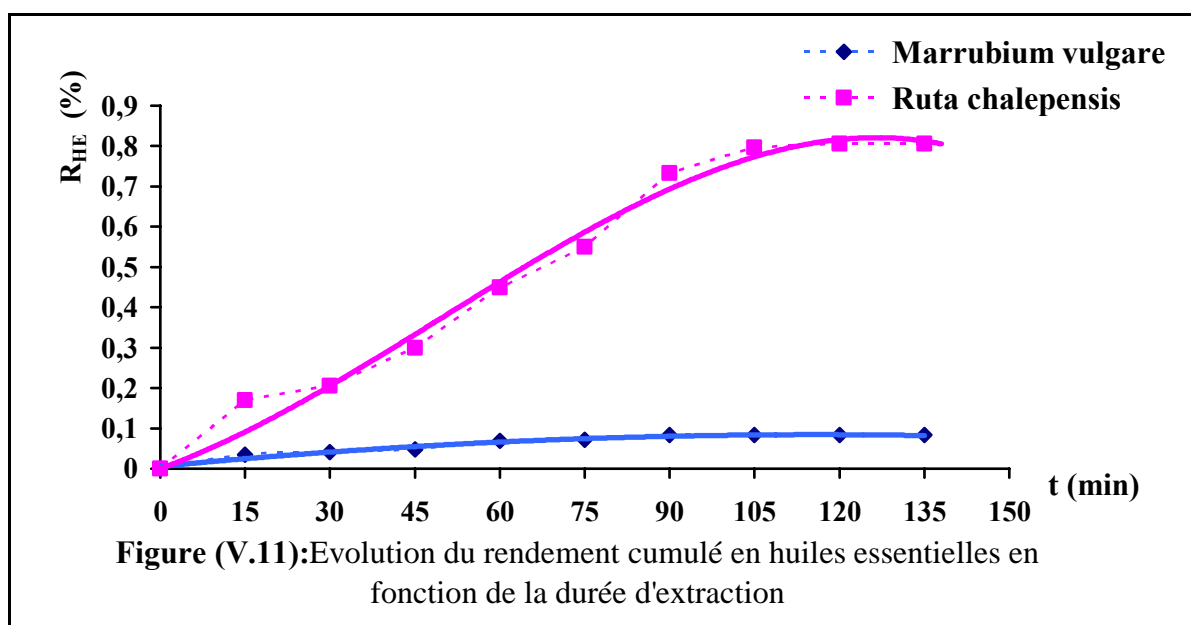
Nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielles du *Marrubium vulgare* et *Ruta chalepensis* dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse de la matière végétale : 360 gr
- Pression de vapeur d'eau : P = 1,2bar
- Température d'extraction : T = 90 °C
- Température de distillation : T = 20 °C
- Nombre de plateaux : N<sub>p</sub> = 1
- Taux d'humidité de *Ruta Chalepensis* : H<sub>Ruta chalepensis</sub> = 58 %
- Taux d'humidité de *Marrubium vulgare* : H<sub>Marrubium vulgare</sub> = 59 %

Les expériences ont été menées jusqu'à la fin du processus d'extraction. Le rendement est évalué toutes les 15 minutes pour « *Ruta chalepensis* » et toutes les 30 minutes pour « *Marrubium vulgare* ». Le tableau (V.9) et la figure (V.11).montrent l'évolution du rendement en huile essentielle avec le temps.

**Tableau (V.9) : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'extraction.**

T (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135
<i>Marrubium Vulgare</i> $R_C$ (%)	0	-	0.04	-	0.07	-	0.08	-	0.08	-
<i>Ruta chalepensis</i> $R_C$ (%)	0	0.17	0.20	0.30	0.45	0.55	0.59	0.73	0.80	0.80



**Interprétation :**

L'examen de la figure montre que le rendement atteint un maximum après deux heures temps d'entraînement puis se stabilise.

L'examen de cette figure se compose de deux parties :

La première partie au cours de la première heure concerne l'extraction de l'huile essentielle située à la surface de la matière végétale (l'huile superficielle) (phénomène de diffusion des huiles essentielles à partir des poils sécréteurs de la matière végétale) (dépôt exogène de l'huile essentielle), ou la vitesse d'extraction est élevée et constante jusqu'à l'épuisement de l'huile superficielle.

La seconde partie pendant la deuxième heure où la vitesse d'extraction est relativement lente et l'extraction des huiles essentielles serait due au phénomène d'osmose des huiles essentielles à l'intérieur des cellules de la matière végétale (les tissus endogènes de la plante).

Après l'écoulement des deux premières heures d'entraînement à la vapeur d'eau, le rendement atteint un palier où l'augmentation est négligeable ; c'est l'épuisement de l'huile essentielle de la matière végétale.

**Conclusion :**

Le rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis* est plus grand que celle du *Marrubium vulgare*.

La durée d'extraction est un paramètre très important de l'entraînement à la vapeur d'eau. Il fournit des informations sur la localisation de l'huile essentielle à l'intérieur de la plante. Ainsi, les plantes dans lesquelles l'huile essentielle est située dans les glandes exogènes auront un temps d'extraction relativement court, tandis que les plantes dans lesquelles l'huile essentielle est située dans des glandes endocrines auront un temps d'extraction plus long.

Dans la suite de notre étude, nous utiliserons la durée d'extraction de 120 min pour *Ruta chalepensis* et 90 min pour *Marrubium vulgare*.

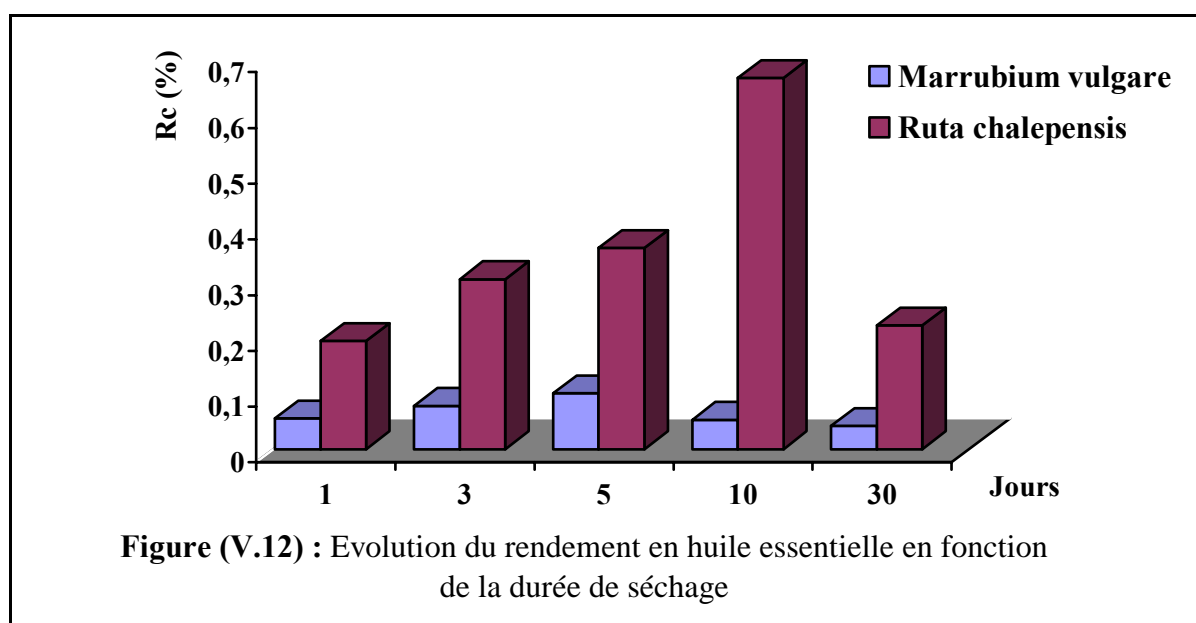
### V.2.4.2 Influence de la durée de stockage de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle :

Pour étudier l'influence de la durée de stockage de la matière végétale sur le rendement en huiles essentielles, nous avons effectué des extractions sur la partie aérienne de la plante stockée sous forme étalée et séchée à l'ombre.

Nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielles du « *Marrubium vulgare* » et « *Ruta chalepensis* » dans les conditions opératoires précédemment définies. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.10).

**Tableau (V.10) : Influence de la durée de séchage sur le rendement en huiles essentielles.**

Durée de stockage (jours)		1	3	5	10	30
<i>Marrubium vulgare</i>	H <sub>MR</sub> (%)	69,00	54,7	40,80	38,60	38,60
	R <sub>HE</sub> (%)	0,055	0,077	0,10	0,053	0,041
<i>Ruta chalepensis</i>	H <sub>TV</sub> (%)	73,40	63,50	53,00	43,60	39,00
	R <sub>HE</sub> (%)	0,19	0,30	0,36	0,66	0,22



#### Interprétation :

D'après la figure (V.12), on remarque que le rendement augmente avec la durée de stockage des plantes durant cinq jours de conservation de *Marrubium vulgare* et dix jours de conservation de *Ruta chalepensis*. Cette augmentation laisse supposer que la plante continue à produire de l'huile essentielle, mais après ces durées de séchage, le rendement commence à

diminuer car on suppose que l'évaporation de l'eau et des constituants volatils s'effectue plus lentement.

Des observations similaires ont été rapportées pour d'autres plantes par E. Gueoguiev et C. Boutekjiret [68]. Ce phénomène est dû au fait que les cellules sécrétrices continuent à produire des terpènes grâce à l'assimilation et au métabolisme des glucosides contenus dans le tissu végétal.

Cette fonction particulière des cellules sécrétrices de l'huile essentielle est appelée respiration terpénique.

#### V.2.4.3 Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle :

Dans cette partie, on étudie l'évolution de la période de la récolte sur le rendement en huile essentielle afin de situer la meilleure période de récolte en vue de leur exploitation économique.

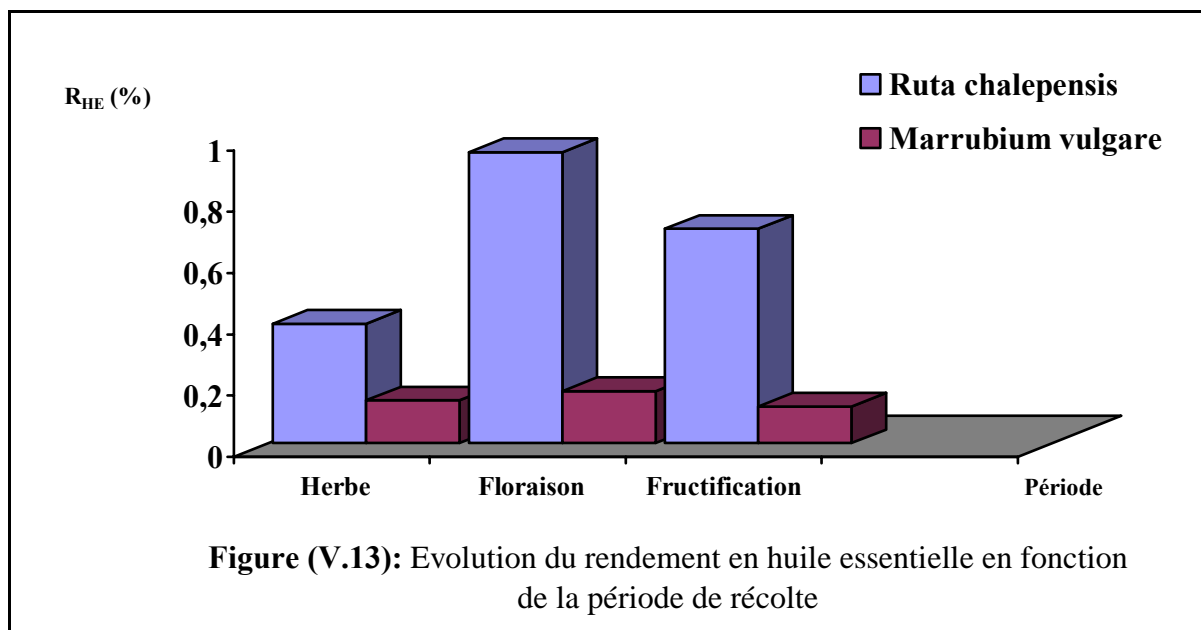
Pour la réalisation de cette étude, des échantillons de matière végétale sont récoltés à différentes périodes de végétation.

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires, précédemment définies, sont donnés au tableau (V.11.a).

**Tableau (V.11.a) : Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle.**

Période	<i>Marrubium vulgare</i>	<i>Ruta chalepensis</i>
	R <sub>HE</sub> (%)	R <sub>HE</sub> (%)
<b>Herbe (juin)</b>	0,39	0,14
<b>Floraison (Août)</b>	0,95	0,17
<b>Fructification (Septembre)</b>	0,7	0.12

Le tableau (V.11.b) représente l'influence de la période de récolte sur le rendement en huiles essentielles des deux plantes annexe 3.



### Interprétation :

Les résultats de la figure (V.13) représentent l'influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle des deux plantes.

Les résultats obtenus en été sont meilleurs que ceux du printemps et d'automne ; ceci est dû au fait que la plante est plus jeune et elle est en état de production et de croissance donc elle produit plus d'huile essentielle, au contraire, à l'automne les fleurs tombent et les feuilles jaunissent alors la plante vieillit et la production de l'huile diminue.

Sur le plan quantitatif, le meilleur rendement est obtenu durant la période de floraison (juin -Août). La récolte de *Marrubium vulgare* et *Ruta chalepensis* en vue de l'extraction de leurs huiles essentielles doit se faire pendant une période bien précise de sa végétation selon la qualité recherchée. Dans ce cas, un compromis entre la composition et le rendement en huile doit être envisagé.



**V.2.5 Influence des paramètres, liés au procédé, sur le rendement en huiles essentielles de « *Marrubium vulgare* » et « *Ruta chalepensis* ».**

Le but visé est l'étude de l'influence de certains paramètres sur le rendement en huiles essentielles en l'occurrence la masse de la matière végétale, sa répartition dans l'alambic, la pression de vapeur d'eau et la température d'extraction.

**V.2.5.1 Principe de la méthodologie des plans d'expériences :**

La stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation doit faciliter l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances. Elle doit également minimiser le plus possible le nombre d'expériences mais elle ne doit pas sacrifier la qualité des résultats, au contraire, on recherche la meilleure précision possible.

L'étude d'un phénomène peut se résumer à l'intérêt d'une grandeur, par exemple le rendement d'un processus donné, grandeur qui, généralement dépendra d'un grand nombre de variables.

Sous une forme mathématique, on peut écrire que la grandeur d'intérêt **Y**, que nous appellerons également réponse par la suite, est une fonction de plusieurs variables **X<sub>i</sub>** (variables que nous appellerons aussi facteurs par la suite)

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_K)$$

L'étude du phénomène se ramène alors à la mesure de la réponse en fonction des différentes valeurs que l'on peut donner aux facteurs.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour résoudre le problème [69].

**A- La méthode classique :**

On fixe le niveau de toutes les variables sauf une et l'on mesure la réponse **Y** en fonction de plusieurs valeurs de la variable non fixée **X<sub>1</sub>**. Si l'on veut étudier toutes les variables, il faut recommencer le même calcul pour chacune d'elles. Si l'on désire étudier simplement quatre facteurs et que l'on décide de prendre cinq points expérimentaux par variable, il faut réaliser  $5^4 = 625$  expériences.

Ce qui nécessite, selon le nombre de variable et le nombre de points expérimentaux à réaliser, un travail qui peut dépasser les limites du faisable.

**B- La méthode des plans d'expériences :**

La différence capitale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois, à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée.

Le fait de faire varier tous les facteurs à la fois n'est pas un inconvénient en soi mais au contraire offre de nombreux avantages parmi lesquels :

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »**

- Diminution du nombre des essais,
- Nombre de facteurs étudiés très grand,
- Détection des interactions entre facteurs,
- Meilleure précision sur les résultats,
- Modélisation des résultats,
- Optimisation des résultats.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à une valeur raisonnable, c'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des facteurs influents.

C'est par la réalisation d'un plan factoriel complet que l'on peut, en un minimum d'expériences, quantifier les différents effets des facteurs étudiés. [70]

Rappelons que si l'on étudie l'influence des facteurs sur une réponse Y, en considérant les réponses  $Y_i (1 < i < p)$  de n facteurs  $X_1, X_2, \dots, X_n$  de valeurs  $X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{in}$ , on peut définir une fonction de réponse telle que pour les p expériences :

$$Y_i = f(X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{in}) + e_i$$

où  $e_i$  représente l'erreur expérimentale liée à la détermination de  $Y_i$ .

Si l'on suppose la fonction continue et infiniment dérivable, on peut alors effectuer un développement de Taylor au voisinage d'un centre d'intérêt :

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j X_{ij} + \sum_{j=1}^n \beta_{jj} X_{ij}^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_{jk} X_{ij} X_{ik} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \beta_{jkl} X_{ij} X_{ik} X_{il} + \sum_{j=1}^n \beta_{jjj} X_{ij}^3 + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_{jkj} X_{ij}^2 X_{ik} + \dots + e_i$$

avec :  $j \neq k \neq l$  (équation I)

Ce polynôme constitue en général un bon modèle pour la fonction de réponse. On peut faire une interpolation linéaire, mais on ne peut pas effectuer d'extrapolation. Dans un grand domaine, on sera conduit à utiliser un modèle avec un degré élevé et, par conséquent, à rechercher plusieurs constantes en réalisant de nombreuses expériences.

Pour un modèle du premier degré, la relation (I) devient :

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j X_{ij} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_{jk} X_{ij} X_{ik} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \beta_{jkl} X_{ij} X_{ik} X_{il} + \dots + e_i$$

avec :  $j \neq k \neq l$

L'équation du modèle donné par la relation (I) établie à partir de l'exploitation du plan d'expériences comprend tous les termes calculés. Cependant certains, faibles, ne sont peut être pas significatifs et doivent donc être éliminés du modèle.

Pour décider quels sont les termes à conserver dans le modèle, il faut calculer la variance des coefficients du modèle  $S(b)^2$ .

- **Cas d'un plan factoriel répété N fois :**

Pour estimer la variance de l'expérience  $N^o j$ , on utilise la méthode de l'estimateur :

$$S^2(j) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [y_j(i) - \bar{y}_j]^2$$

Estimateur à (N-1) degrés de liberté.

Un estimateur de la variance de la réponse expérimentale à partir de l'ensemble des résultats est donc :

$$S^2 = \frac{1}{2^k} \sum_{j=1}^{2^k} S^2(j).$$

Estimateur à  $2^k(N-1)$  degrés de liberté.

L'estimateur de la variance pour chaque effet ou interaction est alors :

$$S(b)^2 = \frac{1}{N \cdot 2^k} S^2$$

- **Cas d'un plan factoriel unique :**

Le nombre d'expériences réalisées dans ce cas étant égal au nombre de coefficients du modèle. Aucune information sur l'erreur expérimentale n'est directement accessible.

Toutefois, il arrive fréquemment que certains coefficients du modèle – correspondant généralement à des interactions d'ordre élevé – soient négligeables vis-à-vis des autres. On peut alors les assimiler au “ bruit “ et estimer la variance d'un effet ou d'une interaction comme suit.

Admettons que, sur les  $2^k-1$  coefficients correspondant à des effets principaux ou interactions, on puisse avec une QUASI - CERTITUDE en supprimer L, vues leurs faibles valeurs.

Appelons  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_L$  les coefficients à éliminer.

On peut estimer la variance de chaque effet ou interaction jugé influant à priori par :

$$S(b)^2 = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (c_i)^2 \text{ Estimateur à L degrés de liberté.}$$

### V.2.5.2 Etude du degré de signification des effets et interactions pris en compte par le modèle :

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer si une interaction ou un effet principal est véritablement influent ou non.

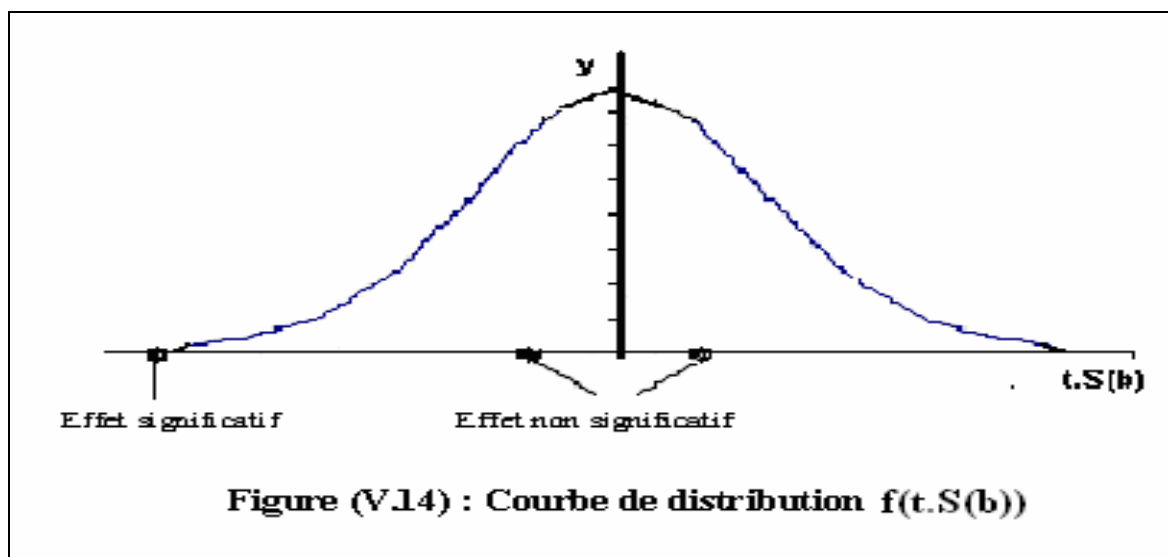
Nous envisagerons plus particulièrement ici une méthode de comparaison à une loi de Student dérivée d'un test paramétrique d'hypothèses

#### Comparaison à une loi de Student :

Le test paramétrique d'hypothèse classique sera réalisé ici en comparant la distribution des estimateurs des paramètres du modèle à la loi de Student (encore appelée distribution t) à ETA degrés de liberté.

La démarche à suivre est la suivante :

- Evaluer, à l'aide de la table ci – jointe, les ordonnées de la loi de student à ETA degré de liberté correspondant aux abscisses.
- Faire un changement d'abscisses.  $t \rightarrow t.S(b)$ .
- Tracer la courbe de distribution  $Y = f(t.S(b))$  et porter sur l'axe des abscisses les valeurs b des paramètres estimés.



- Si une valeur b est située sous la « cloche » qui forme la distribution t, on conclut alors que l'effet ou l'interaction correspondante n'est pas significative. Dans le cas contraire, l'effet doit être retenu comme étant très probable. [71]

**V.2.5.3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau :**

Les études préliminaires que nous avons effectuées nous ont permis de mettre en évidence quatre facteurs influents :

- la masse de la matière végétale (désigné par M),
- la pression de la vapeur d'eau (désigné par p),
- la température d'extraction (désigné par T),
- le nombre de plateaux (désigné par N<sub>p</sub>).

Cette modélisation nous a permis de connaître les effets significatifs et non significatifs de l'ensemble de ces paramètres sur le rendement de l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau. Les effets principaux et les effets d'interaction du premier ordre des quatre facteurs retenus ont été également mis en évidence.

Les réponses relatives à l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau sont exprimées par :

- *le rendement en huiles essentielles de Ruta chalepensis :*

$$Y_1(\%) = \frac{M_{HE}}{M_{MV}} \cdot 100$$

- *le rendement en huiles essentielles de Marrubium vulgare :*

$$Y_2(\%) = \frac{M_{HE}}{M_{MV}} \cdot 100$$

Avec : M<sub>HE</sub> : masse en gr de l'huile essentielle extraite,  
M<sub>MV</sub> : masse en gr de la matière végétale à traiter.

**V.2.5.3.1 Choix du domaine expérimental :**

Le choix du domaine expérimental est un problème délicat important, car il doit être raisonnable vis – à – vis des facteurs ayant une influence sur l'extraction des huiles essentielles.

Des études préliminaires relatives au procédé d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote (paragraphe V.2.1) nous ont permis de considérer comme valeurs supérieures et valeurs inférieures de la masse de la matière végétale les valeurs respectives 1500 gr et 200 gr. Les valeurs supérieures et inférieures de nombre de plateaux sont prises respectivement égales 3 et 1.

Concernant les valeurs des pressions de la vapeur d'eau, nous avons retenu respectivement les valeurs de 1,6 bar pour le niveau supérieur et 1bar pour le niveau inférieur.

Pour la température d'extraction de 95 °C pour le niveau supérieur et de 80°C pour le niveau inférieur ont été retenues.

Le tableau (V.12) rassemble toutes les valeurs des paramètres à étudier pour l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau.

**Tableau (V.12) : Domaine de variation des facteurs étudiés.**

Facteurs	Unité	Symbole	Niveau Inférieur (-)	Niveau supérieur (+)
Masse de la matière végétale	Gr	M	200	1500
Pression de la vapeur d'eau	Bar	P	1	1,6
Température d'extraction	°C	T	80	95
Nombre de plateaux	-	N <sub>P</sub>	1	3

#### V.2.5.3.2 Construction de la matrice d'expériences :

Pour réaliser un plan factoriel complet à quatre facteurs, il faut effectuer de  $2^4 = 16$  expériences.

Tout d'abord, il est nécessaire de coder les valeurs naturelles des quatre facteurs par les valeurs [+] au niveau supérieur et [-] au niveau inférieur de chaque facteur.

La matrice d'expériences (tableau V.13) permet de déterminer les effets principaux et tous les effets d'interactions de chacun des facteurs.

Chaque ligne de cette matrice d'expériences définit une expérience correspondant à une combinaison des différents niveaux de chacun des quatre facteurs.

Tableau (V.13) : Construction de la matrice d'expériences (plan factoriel complet 2<sup>4</sup>).

Essai N°	M	P	T	N <sub>P</sub>
1	-	-	-	-
2	-	-	-	+
3	-	-	+	-
4	-	-	+	+
5	-	+	-	-
6	-	+	-	+
7	-	+	+	-
8	-	+	+	+
9	+	-	-	-
10	+	-	-	+
11	+	-	+	-
12	+	-	+	+
13	+	+	-	-
14	+	+	-	+
15	+	+	+	-
16	+	+	+	+

Dans le tableau (V.14), nous avons présenté les paramètres de chaque essai.

Tableau (V.14) Conditions opératoires pour le plan factoriel complet 2<sup>4</sup>

Essai N°	M (gr)	P (bar)	T (°C)	N <sub>P</sub>
1	200	1	80	1
2	200	1	80	3
3	200	1	95	1
4	200	1	95	3
5	200	1,6	80	1
6	200	1,6	80	3
7	200	1,6	95	1
8	200	1,6	95	3
9	1500	1	80	1
10	1500	1	80	3
11	1500	1	95	1
12	1500	1	95	3
13	1500	1,6	80	1
14	1500	1,6	80	3
15	1500	1,6	95	1
16	1500	1,6	95	3



## V.2.5.3.3 Résultats expérimentaux :

Le tableau (V.15) représente les valeurs des réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$  :

$Y_1$  : rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis*,

$Y_2$  : rendement en huiles essentielles de *Marrubium vulgare*.

Tableau (V.15) : Valeurs des réponses de  $Y_1$  et  $Y_2$ 

Essai N°	$Y_1$	$Y_2$
1	1,050	0,100
2	0,750	0,125
3	0,700	0,140
4	1,650	0,170
5	0,340	0,200
6	0,750	0,135
7	1,300	0,055
8	1,000	0,100
9	0,113	0,008
10	0,133	0,018
11	0,155	0,010
12	0,166	0,017
13	0,166	0,014
14	0,230	0,012
15	0,133	0,022
16	0,300	0,010

Les effets principaux et les effets d'interactions calculés sont rassemblés dans le tableau (V.16). L'analyse de la variance nous a permis de déterminer si les valeurs trouvées sont significatives ou non

Tableau (V.16) : Valeurs des effets et conclusion de tests statistiques

Facteurs	Effets		Conclusions	
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
<b>M</b>	- 0,446	-0,121	S	S
<b>P</b>	-0,031	-0,004	NS	NS
<b>T</b>	0,117	-0,003	NS	NS
<b>N<sub>P</sub></b>	0,064	0,004	NS	NS
<b>MN<sub>P</sub></b>	-0,031	-0,002	NS	NS
<b>MT</b>	-0,103	0,006	NS	NS
<b>MP</b>	0,064	0,003	NS	NS
<b>TN<sub>P</sub></b>	0,039	0,006	NS	NS
<b>PN<sub>P</sub></b>	-0,021	-0,006	NS	NS
<b>PT</b>	0,039	-0,016	NS	S
<b>MPT</b>	-0,044	0,017	NS	S
<b>MPN<sub>P</sub></b>	0,046	0,002	NS	NS
<b>PTN<sub>P</sub></b>	-0,115	0,006	S	NS
<b>TN<sub>P</sub>M</b>	-0,028	-0,008	NS	NS
<b>MPTN<sub>P</sub></b>	0,130	-0,007	S	NS
<b>B<sub>0</sub></b>	0,558	0,071		
<b>S (b)</b>	$S(b) = \pm 0,042$	$S(b) = \pm 0,00536$		

Il est également intéressant de connaître la variance des coefficients  $S(b)^2$ .

On peut alors écrire les modèles conduisant aux réponses Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>.

Un exemple de calcul de la signification des effets est donné en annexe 3.

- Rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis* :

$$Y_1 = 0,558 - 0,446 M + 0,117T - 0,115 PTN_P + 0,130MPTN_P$$

$$\text{Ecart type } S(b) = \pm 0,042$$

- Rendement en huiles essentielles de *Marrubium vulgare* :

$$Y_2 = 0,0709 - 0,121 M - 0,016 PT + 0,017MPT$$

$$\text{Ecart type } S(b) = \pm 0,00536$$

## V.2.5.4 Effets principaux et effets d'interaction :

**Résultats et discussions :**

A partir de l'analyse des effets principaux (Tableau (V.16)), nous pouvons faire ressortir quelques points importants.

- **La masse de la matière végétale désignée par M**

Elle a un effet négatif (- 0,446) sur le rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis* ainsi que sur le rendement en huiles essentielles de *Marrubium vulgare* (- 0,122).

- **La pression de la vapeur d'eau désignée par P**

Elle a un effet négatif faible (- 0,031) sur le rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis* ainsi que sur le rendement en huiles essentielles de *Marrubium vulgare* (- 0,00425).

- **La température d'extraction désignée par T**

Elle a un effet positif (0,117) sur le rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis*, et un effet négatif faible (-0,00375) sur le rendement en huiles essentielles de *Marrubium vulgare*.

- **Le nombre de plateaux désigné par N<sub>P</sub>**

Il a un effet positif faible (0,063) sur le rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis*. De même, il a un effet positif faible sur le rendement en huiles essentielles de *Marrubium vulgare* (0,004).

La contribution des effets principaux et des effets d'interaction sur le rendement en huiles essentielles des deux plantes peut être représentée à l'aide des diagrammes d'interactions entre deux facteurs pris séparément.

Dans chaque cadran, est rapportée la moyenne des résultats obtenus pour les deux facteurs considérés à chaque combinaison de niveaux possibles (+, +) ; (+, -) ; (-, +) et (-, -).

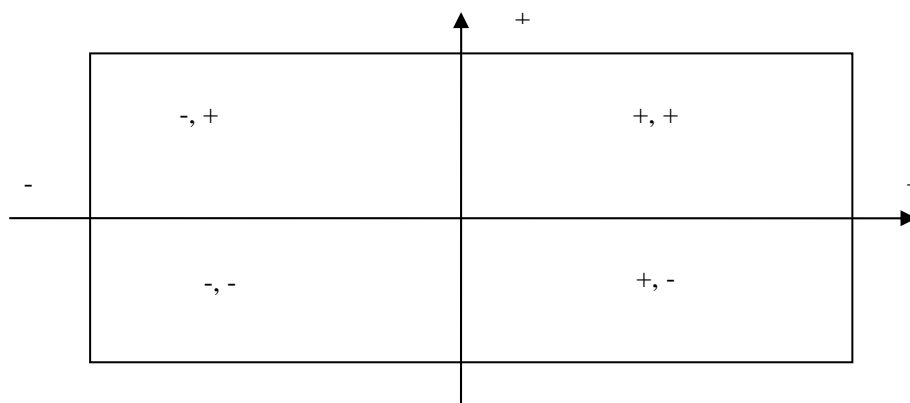


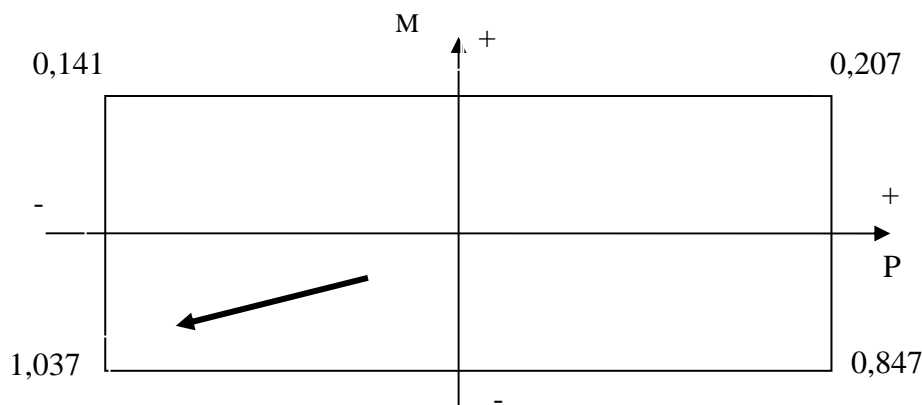
Figure (V.15) : Diagramme d'interaction entre deux facteurs pris séparément.

A titre d'exemple, nous avons développé le cas du rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis*.

**- Influence des effets principaux et d'interactions du premier ordre des facteurs M, P, T et N<sub>P</sub> sur le rendement en huiles essentielles de *Ruta Chalepensis*.**

L'interaction PT ne va pas dans le même sens que les effets principaux qui leurs sont associés :

MP = 0,063	M = -0,446	P = - 0,031
MT = -0,103	M = -0,446	T = 0,117
MN <sub>P</sub> = -0,031	M = -0,446	N <sub>P</sub> = 0,063
PT = 0,038	P = -0,031	T = 0,376
PN <sub>P</sub> = -0,021	P = - 0,031	N <sub>P</sub> = 0,063
TN <sub>P</sub> = 0,039	T = 0,117	N <sub>P</sub> = 0,063



**Figure (a) - Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale (M) et de la pression de la vapeur d'eau (P)**

**- Exemple de calcul de l'interaction correspondant à la combinaison M (+).P (+)=0,207.**

A partir de tableau (V.15), nous avons pour la combinaison M (+).P (+) les valeurs Y du rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis* qui sont :

N°	M (+)	P (+)	% Y
13	1500	1,6	0,166
14	1500	1,6	0,23
15	1500	1,6	0,133
16	1500	1,6	0,30

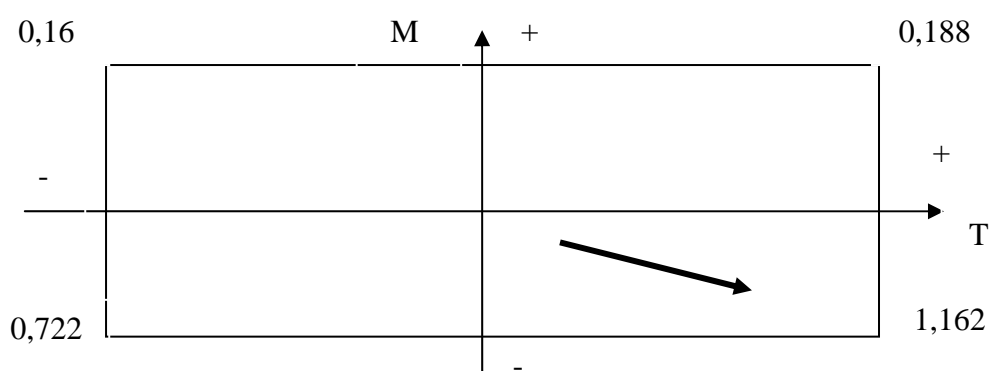
Ce qui donne la valeur de l'interaction correspondant à la combinaison

$$M(+).P(+) = \frac{\sum \%Y}{4} = \frac{0,828}{4} = 0,207$$

L'interaction de la masse de la matière végétale (M) et la pression de la vapeur d'eau (P), ( $MP = 0,063$ ) va dans le même sens que chacun des deux facteurs ( $M = - 0,446$  ;  $P = - 0,031$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure a) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). P (-) : 1,037.

Les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,207 et (+, -) : 0,141 étant pratiquement identiques, ainsi que les niveaux (-, -) : 1,037 et (-, +) : 0,847, on peut dire que le facteur dominant est la masse de la matière végétale (M).

Quel que soit le niveau du facteur P, une diminution du facteur M entraîne une augmentation du rendement en huiles essentielles (passant de 0,141 % à 1,037 % au niveau inférieur de P et de 0,207 % à 0,847% au niveau supérieur de P).

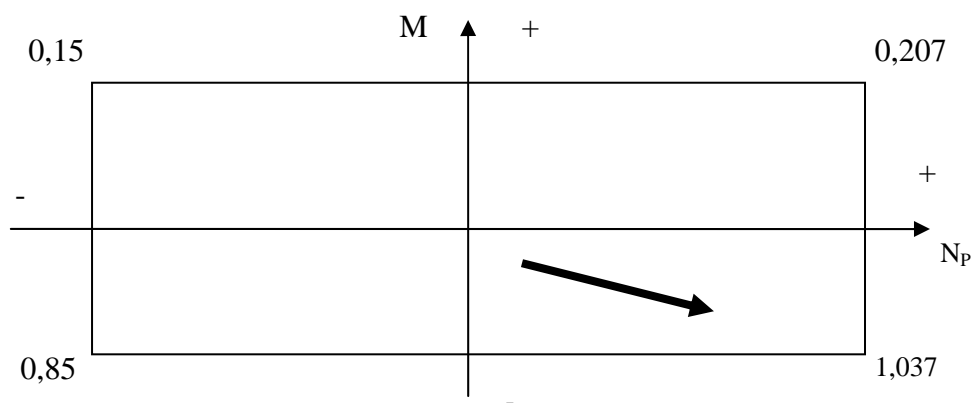


**Figure (b) – Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale (M) et de la température d'extraction (T)**

L'interaction de la masse de la matière végétale (M) et la température d'extraction (T), ( $MT = - 0,103$ ) va dans le même sens que les effets principaux de chacun des deux facteurs ( $M = - 0,446$  ;  $T = 0,117$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure b) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). T (+) : 1,162.

De même, on constate que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,188 et (+, -) : 0,16 sont pratiquement égales, ainsi que celles des niveaux (-, -) : 0,72 et (-, +) : 1,162. Ceci signifie que la masse de la matière végétale (M) est le facteur dominant.

Pour un même niveau de T, une diminution du facteur (M) entraîne une augmentation du rendement en huiles essentielle.

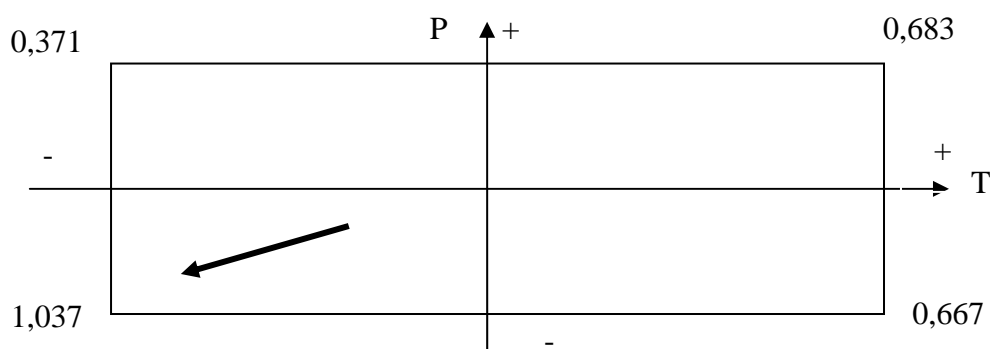


**Figure (c) – Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale (M) et de nombre de plateaux (N<sub>p</sub>)**

L'interaction de la masse de la matière végétale (M) et du nombre de plateaux (N<sub>p</sub>), ( $MN_p = - 0,031$ ) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $M = - 0,446$  ;  $N_p = 0,063$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure c) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). N<sub>p</sub> (+) : 1,037.

De même, on constate que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,207 et (+, -) : 0,15 sont pratiquement égales, ainsi que celles des (-, -) : 0,85 et (-, +) : 1,037, on peut dire que le facteur (M) apparaît comme le facteur dominant.

Il ressort pour cette interaction  $MN_p$  que pour un même niveau du facteur N<sub>p</sub>, une diminution du facteur M, entraîne une amélioration de la quantité des huiles essentielles de *Ruta chalepensis*.

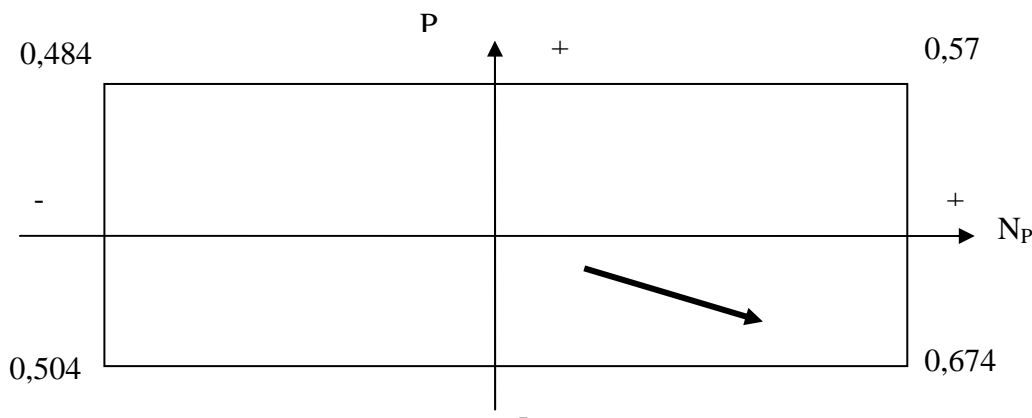


**Figure (d) – Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et la température d'extraction (T)**

L'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et de la température d'extraction (T), ( $PT = 0,038$ ) ne va pas dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $P = - 0,031$  ;  $T = 0,117$ ). Ceci se traduit par une moyenne supérieure pour la combinaison P (+). T (+) : 0,683.

Etant donné que les valeurs moyennes au niveau (+, +) : 0,683 et (-, +) : 0,667 sont pratiquement identiques, on peut dire que le facteur dominant dans ce cas est la température d'extraction (T).

Pour le niveau supérieur du facteur P, une diminution du facteur T entraîne une amélioration du rendement passant de 0,371 % à 0,551 %.

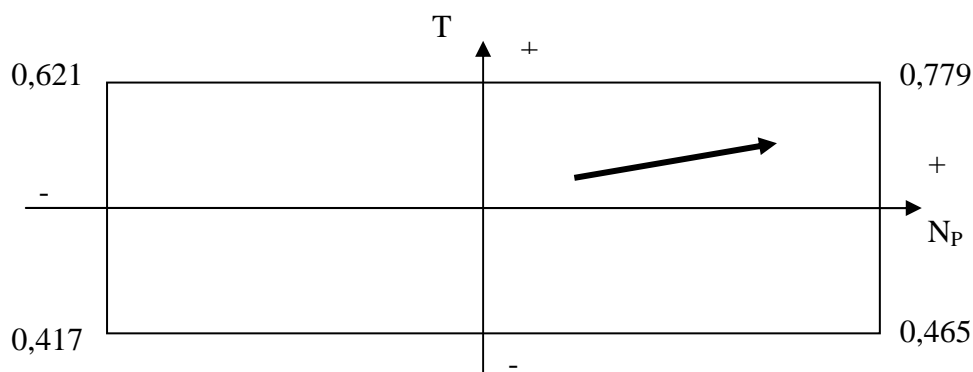


**Figure (e) – Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et le nombre de plateaux (N<sub>P</sub>)**

L'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et du nombre de plateaux (N<sub>P</sub>), ( $PN_P = -0,021$ ) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $P = -0,031$  ;  $N_P = 0,063$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure e) par une moyenne supérieure pour la combinaison P (-). N<sub>P</sub> (+) : 0,674

On remarque que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,57 et (-, +) : 0,674 sont sensiblement égales. Il en est de même pour les moyennes aux niveaux (+, -) : 0,484 et (-, -) : 0,504. Ceci nous amène à conclure donc que le nombre de plateaux (N<sub>P</sub>) est le facteur dominant.

Pour un même niveau du facteur (P), une augmentation du facteur N<sub>P</sub>, améliore très peu le rendement en huiles essentielles.



**Figure (f) – Diagramme d’interaction de la température d’extraction (T) et le nombre de plateaux (N<sub>P</sub>)**

L’interaction de la température d’extraction (T) et du nombre de plateaux (N<sub>P</sub>), ( $TN_P = 0,039$ ) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $T = 0,117$  ;  $N_P = 0,063$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d’interaction correspondant (figure f) par une moyenne supérieure pour la combinaison T (+). N<sub>P</sub> (+) : 0,779.

On remarque que les valeurs moyennes aux niveaux (-, -) : 0,417 et (-, +) : 0,465 sont pratiquement égales, il en est de même pour les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,779 et (+, -) : 0,621. Ceci nous amène à conclure donc que la température d’extraction (T) est le facteur dominant.

Quel que soit le niveau de facteur N<sub>P</sub>, une diminution du facteur (T), réduit peu le rendement en huiles essentielles.

D’après ces diagrammes d’interactions, les rendements les plus élevés des huiles essentielles de *Ruta chalepensis* sont obtenus au niveau inférieur de la masse de la matière végétale (M =200 gr), au niveau supérieur de la de température d’extraction (T= 95 °C), ainsi qu’au niveau inférieur de la pression de la vapeur d’eau (P = 1bar) et au niveau supérieur du nombre de plateaux (N<sub>P</sub>= 3).

### Conclusion :

Compte tenu de l’étude de l’influence des effets principaux et des effets d’interactions du premier ordre des facteurs M, P, T et N<sub>P</sub> sur :

- le rendement en huiles essentielles de *Ruta chalepensis*,
- le rendement en huiles essentielles de *Marrubium vulgare*.

On conclut que pour l’obtention d’une quantité élevée d’huile essentielle à partir des deux plantes, le choix niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et N<sub>P</sub> se résume comme suit (Tableau V. 17)



Tableau (V.17) : Choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et N<sub>P</sub>

	Niveaux des facteurs			
	M	P	T	N <sub>P</sub>
<b>R<sub>HE</sub> <i>Ruta chalepensis</i> (%)</b>	-	-	+	+
<b>R<sub>HE</sub> <i>Marrubium vulgare</i> (%)</b>	-	+	-	+

D'après le tableau (V.17), on peut tirer les conclusions suivantes :

- le fait que l'utilisation d'une hauteur de lit de matière végétale plus importante ne favorise pas l'entraînement de l'huile essentielle à cause de la mauvaise circulation de la vapeur d'eau à l'intérieur de l'autoclave qui renferme la plante.
- le fait d'augmenter la pression de la vapeur d'eau (cas de *Ruta chalepensis*), les particules de la matière végétale s'approchent les unes des autres de façon à former une couche compacte traversée par la vapeur d'eau selon certains chemins ce qui réduit la surface de contact de cette dernière avec la matière végétale (agglutination de la charge végétale sous l'effet de la vapeur d'eau).
- le fait que l'utilisation d'une température plus importante à l'intérieur de l'autoclave (cas de *Marrubium vulgare*) présente d'une part, la dégradation de l'essence et la perte de composés volatils (cas de terpènes) et d'autre part favorise l'entraînement des composés lourds qui demandent des températures plus élevées (cas de phénols).
- la mauvaise répartition de la matière végétale à l'intérieur du distillateur ne favorise pas l'entraînement de l'huile essentielle, à cause de la circulation d'une partie de la vapeur d'eau sans contact avec la matière végétale.

L'influence qualitative des effets d'interaction sera traitée au chapitre VI.

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences a permis d'évaluer l'influence sur le rendement de l'huile des effets individuels et conjugués des paramètres étudiés.

L'optimisation par plans d'expériences a permis une meilleure approche des conditions optimales.

Néanmoins, à notre avis, l'exploration d'un autre espace du domaine expérimental, même s'il est limité par la capacité de l'installation, pourrait aboutir à de meilleurs résultats.

# **Chapitre VI**

## **Etude analytique**

Afin d'évaluer la composition des extraits des deux plantes, des analyses ont été effectuées, tout d'abord en déterminant les caractéristiques organoleptiques, propriétés physico – chimiques, puis des analyses qualitatives et quantitatives par CPG et GC/MS.

### **VI.1 Caractéristiques organoleptiques :**

Chaque extrait est caractérisé par ces propriétés organoleptiques tels que l'odeur, l'aspect et la couleur.

- *L'odeur :*

L'odorat est un sens chimique très sensible et l'habileté des parfumeurs à classer et caractériser des substances chimiques parviennent à doser les produits naturels et leur perception peut aller jusqu'au dix millionième de grammes par litre d'air.

- *La couleur :*

La coloration d'une huile essentielle dépend des produits qui la constituent.

Certains solvants ont le pouvoir d'extraire beaucoup de pigments, ce qui intensifie la couleur d'une huile donnée.

- *L'aspect :*

L'aspect d'un extrait dépend des produits qui la constituent, qui peuvent nous apparaître sous forme solide, liquide ou bien solide- liquide.

### VI.1.1 Propriétés organoleptiques des extraits :

Les caractéristiques organoleptiques des extraits sont réunies dans le tableau (VI.1) et le tableau (VI.2).

**Tableau (VI.1) : Propriétés organoleptiques des concrètes.**

	Solvant Caractéristiques	n – hexane	Chloroforme	Ether de pétrole
<i>Ruta chalepensis</i>	Aspect	Pâteux	Pâteux	Pâteux
	Odeur	Altéré	Altéré	Propre à la matière végétale
	Couleur	Vert foncé	Vert foncé à noir	Vert clair
<i>Marrubium vulgare</i>	Aspect	Pâteux	pâteux	Pâteux
	Odeur	Altéré	Altéré	Propre à la matière végétale
	Couleur	Vert foncé	Vert foncé à noir	Vert clair

**Tableau (VI.2) : Propriétés organoleptiques des huiles essentielles de *Ruta chalepensis* et *Marrubium vulgare*.**

Caractéristiques	<i>Ruta chalepensis</i>	<i>Marrubium vulgare</i>
Aspect	Liquide	Liquide
Odeur	Propre à la matière végétale	Propre à la matière végétale
Couleur	Jaune verdâtre	Vert clair

D'après le tableau (VI.1), du point de vue olfactif, notons que l'éther de pétrole reflète fidèlement l'odeur de la matière végétale. Par contre, le n – hexane et le chloroforme sont altérés.

Tous les solvants donnent des concrètes d'aspect pâteux.

La couleur de l'extrait obtenu par le chloroforme, est d'un vert foncé à noir, ce qui se traduit par le taux élevé des pigments tel que la chlorophylle.

Pour l'éther de pétrole, la couleur est plus vive d'un vert clair indiquant la présence considérable des huiles essentielles.

A la lumière de ces observations, nous pouvons conclure que l'éther de pétrole est le solvant le plus favorable vu qu'il restitue plus fidèlement les caractéristiques du substrat végétal initial.

D'après le tableau (VI.2), on remarque que les huiles essentielles sont des liquides d'une odeur propre à la matière végétale pour *Marrubium vulgare* et agréable pour *Ruta chalepensis*, d'une couleur vert claire et jaune verdâtre pour les deux plantes respectivement.

### VI.2. Détermination des propriétés physico-chimiques :

Cette étude comprend la détermination des propriétés physico-chimiques telles que la densité, l'indice d'acide, l'indice d'ester, l'indice de réfraction, la miscibilité à l'éthanol selon les normes A.F.N.O.R.

Les méthodes de détermination sont décrites en annexe 4.

**Tableau (VI.3) : Caractéristiques physico – chimiques des extraits de *Ruta chalepensis* et *Marrubium vulgare*.**

caractéristiques	Huile essentielle		Concrète	
	<i>Ruta chalepensis</i>	<i>Marrubium vulgare</i>	<i>Ruta chalepensis</i>	<i>Marrubium vulgare</i>
	Résultats obtenus		Résultats obtenus	
<b>Densité à 20 °C</b>	0,932	0,942	0,949	0,998
<b>Indice d'acide</b>	2,32	4,330	3,26	5,23
<b>Indice d'ester</b>	53,23	41,55	39,23	36,68
<b>Indice de réfraction</b>	1,5326	1,463	1,468	1,428
<b>Miscibilité à l'éthanol (éthanol/HE)</b>	2,3 V / 1V	2,6 V % /1V	3,2V / 1V	3,8 V/1V

L'examen du tableau (VI.3) montre que l'indice d'ester des extraits de *Ruta chalepensis* est supérieur à celui de l'huile essentielle de *Marrubium vulgare*, ceci est dû à la nature odorante des esters, ainsi on remarque qu'il y a une légère différence entre les quatre indices physico- chimiques, ce qui peut être dû à la composition des fractions contenant particulièrement des composés volatils.

### VI.3 Analyse par CPG et GC / MS :

La chromatographie est l'une des méthodes d'analyses les plus utilisées aussi bien au laboratoire que dans l'industrie pour l'analyse qualitative et quantitative ainsi que pour l'isolement et l'identification des constituants d'un mélange gazeux ou liquide susceptible d'être vaporisé. [72]

Les produits très complexes des substances odorantes peuvent être séparés, identifiés et quantifiés dans un temps relativement court.

L'analyse par CPG et GC/MS a été effectuée au niveau du laboratoire de chimie générale et de chimie organiques à la faculté des sciences agronomiques de Gembloux de Belgique.

#### VI.3.1 Conditions opératoires de l'analyse des extraits de nos plantes et résultats :

Les constituants des fractions volatiles des extraits de nos plantes ont été identifiés par (CPG) et par (GC/MS) dans les conditions opératoires suivantes :

- **Analyse GC :** L'analyse des extraits est effectuée par un HP GC 6890A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, en utilisant une colonne capillaire 5% Phenyl Methyl Siloxane et a les caractéristiques suivantes (30 m\* 0,25mm\* 0,25µm épaisseur du film) ; la température de la colonne est de 40°C (1min) à 200°C à raison de 6°C/min, 200-280°C à 30°C/min, 280°C (2min). La température de l'injecteur est de 280°C; la température du détecteur est de 300°C, mode d'injection, split; volume injecté 1µl d'huile. Le débit d'hélium est 1 ml/min.
- **Analyse GC/MS:** Le spectromètre de masse, Agilent 5973 à quadripôle est couplé à un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890. La colonne utilisée est identique à celle employée en analyse chromatographique simple. Les conditions opératoires sont : température de l'injecteur split-splitless à 250°C (mode Splitless). Energie d'ionisation 70 eV ; programmation de température: de 40°C à 250°C à raison de 6°C min<sup>-1</sup>, phase mobile: He à 1 ml.min<sup>-1</sup>. Les températures de la Source et du quadripôle sont fixées à 230 °C et 150 °C respectivement. L'identification des composants est effectuée en se basant sur les indices de Kovats et par comparaison des spectres de masse données de la littératures. Pour les sesquiterpènes hydrocarbonés, diverses confirmations sont obtenues par comparaison des spectres de masse donnés par la littérature [73, 74].

**VI.3.2 Identification des constituants des concrètes de *Ruta chalepensis* et *Marrubium vulgare* :**

Les analyses par CPG et GC/MS des concrètes obtenus à partir des deux plantes par trois solvants différents (n – Hexane, éther de pétrole et le chloroforme), nous ont permis de déterminer les profils chromatographiques, d'identifier les différents constituants et de mesurer leurs concentrations dans la fraction volatile analysée.

Les résultats obtenus, pour chaque solvant, sont représentés par les chromatogrammes suivants :

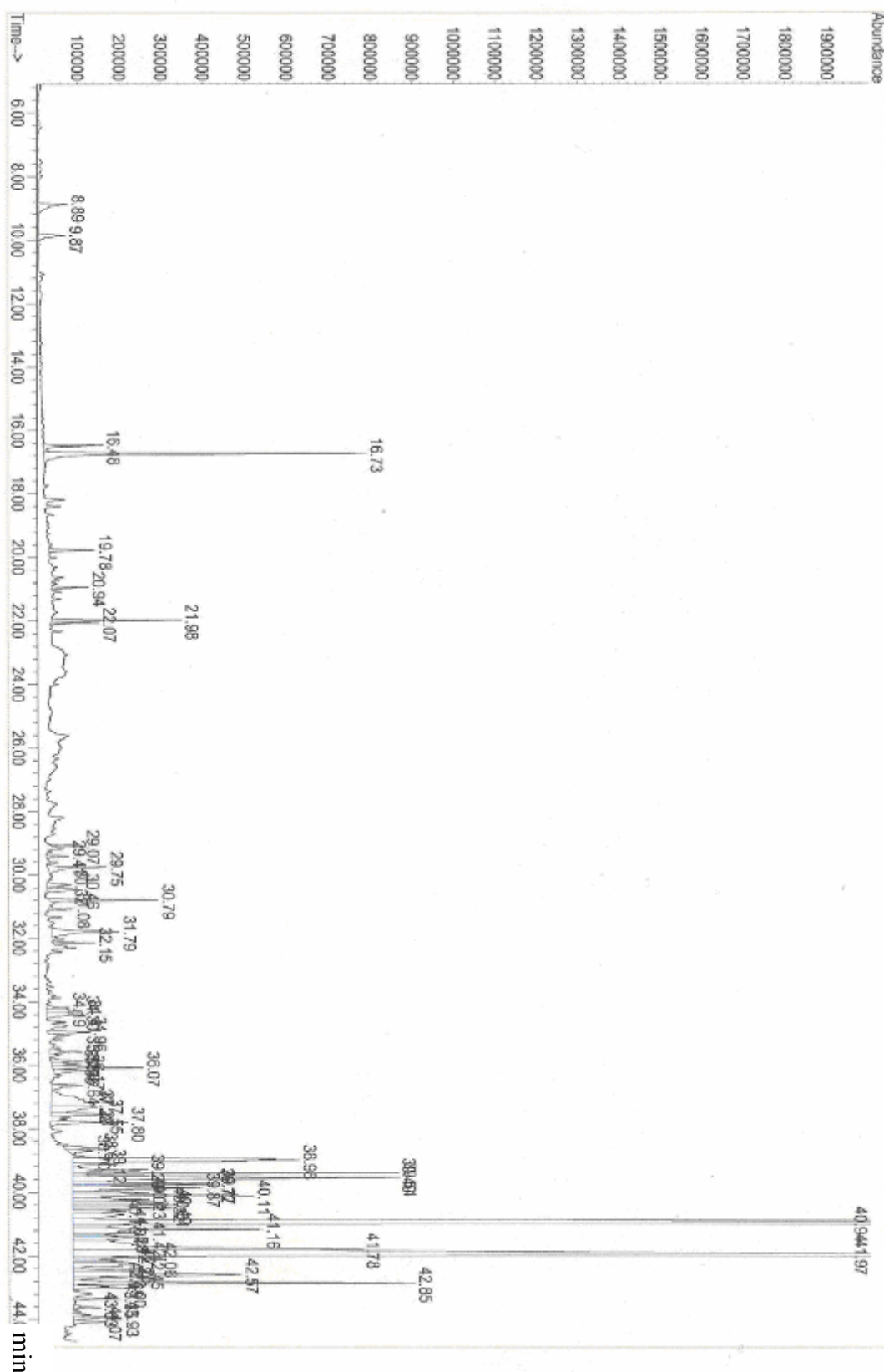
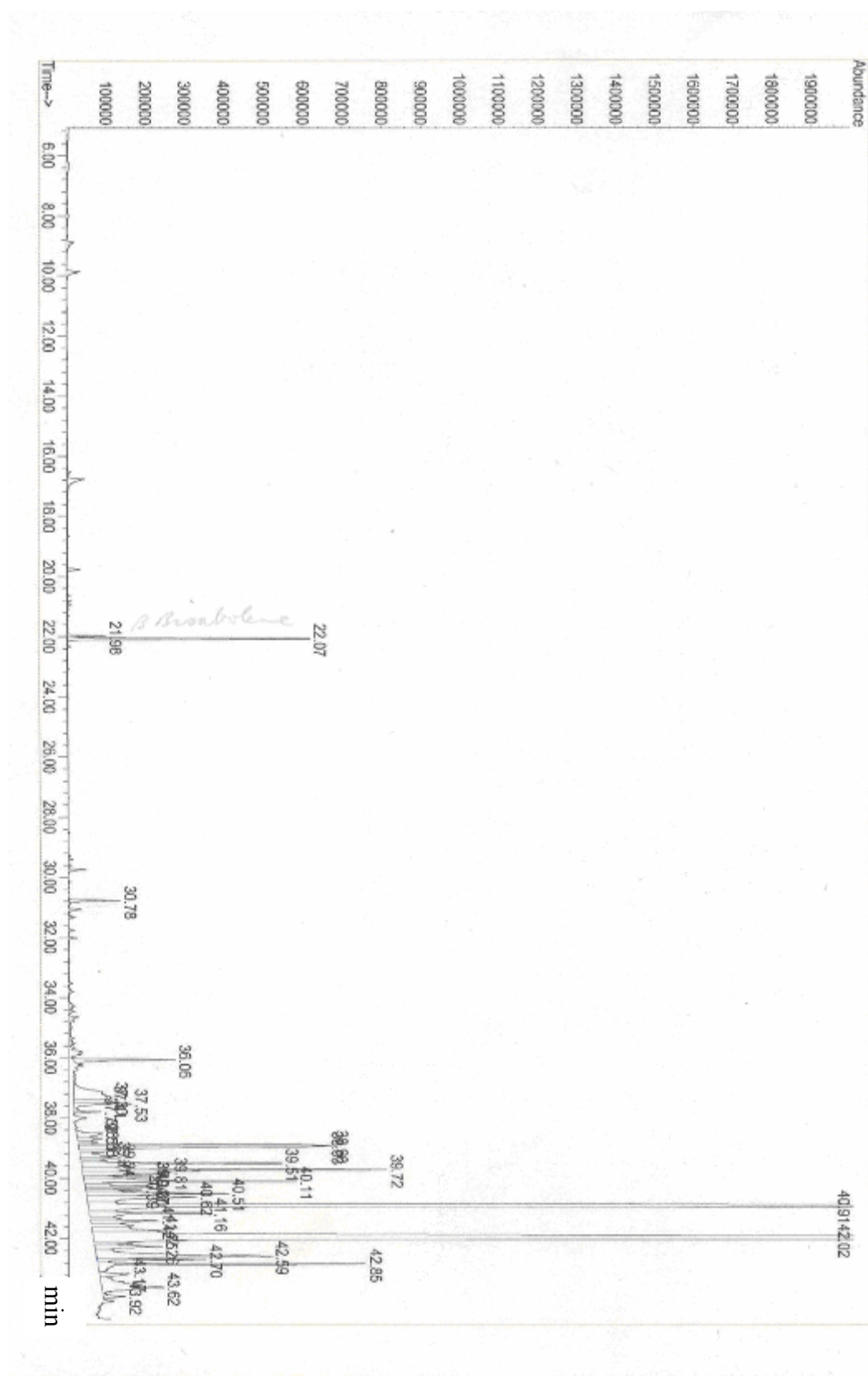


Figure (VI.1) : Chromatogramme de la concrète de *Marrubium vulgare* obtenue par l'éther de pétrole.



Tableau (VI.4) : Composition chimique de la concrète de *Marrubium vulgare* obtenue par l'éther de pétrole.

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du constituant	Teneur en (%)
1	8,88	P – Cymène	0,262
2	16,48	$\gamma$ -Terpinène	0,470
3	16,73	1,3 – trans – 5 – cis – octatriene	2,95
4	19,77	$\beta$ - Caryophyllène	0,34
5	20,94	Germacrène – D	0,238
6	21,98	$\beta$ - Bisabolène	0,823
7	31,79	Palatimic acid	0,97
8	37,80	Tricosane	0,62
9	39,76	Tetracosane	0,67
10	40,10	1,2 – Benzenedicarbonyle acide	1,97
11	40,94	Marrubiine	44,95
13	41,16	Hexadécane	1,82
14	41,42	Carbanic acid	0,98
15	42,57	n - Eicosane	1,56
16	42,85	Pentadeane , 8-hexyl	2,16

Figure (VI.2) : Chromatogramme de la concrète de *Marrubium vulgare* obtenue par le chloroforme.

**Tableau (VI.5) : Composition chimique de la concrète de *Marrubium vulgare* obtenue par le chloroforme.**

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du constituant	Teneur en (%)
1	21,97	$\beta$ - Bisabolène	0,28
2	37,302	Pentacosane	1,95
3	37,79	Tricosane	0,231
4	39,71	Eicosène	3,35
5	40,11	1,2 – Benzenedicarbonyle acide	2,015
6	40,90	Marrubiine	55,81
7	41,15	Pentaco/ Henicosène	1,43
8	42,59	n - Eicosène	3,68
9	42,84	Pentadécane , 8-hexyl	2,39

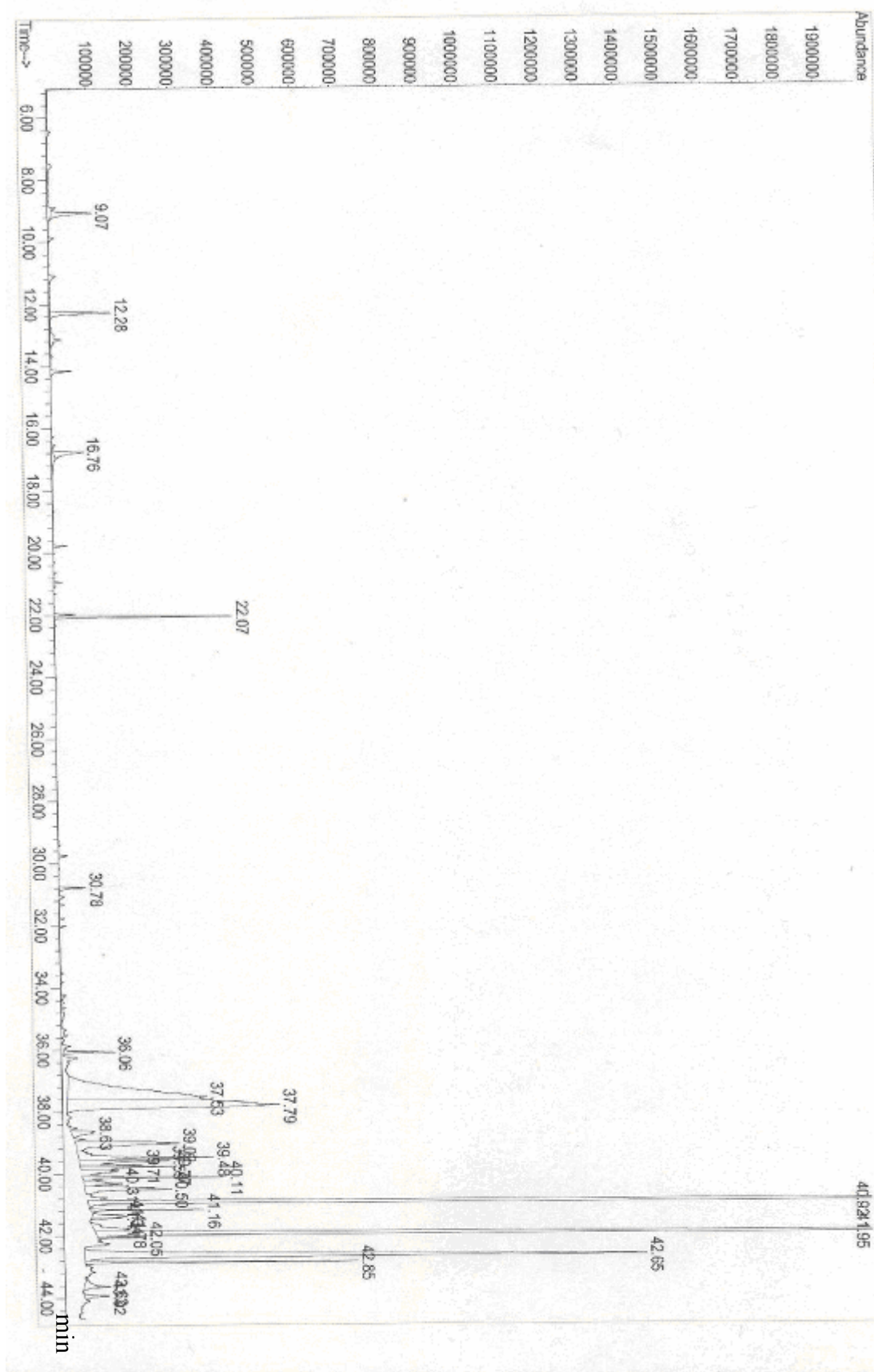


Figure (VI.3) : Chromatogramme de la concrète de *Marrubium vulgare* obtenue par le n – hexane.

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »

Tableau (VI.6) : composition chimique de la concrète de *Marrubium vulgare* obtenue par le n – hexane.

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du constituant	Teneur en (%)
1	9,06	p – Cymène	0,76
2	12,28	2 – Décane	0,823
3	16,76	2 – Undécane	0,673
4	37,53	Tétratriacontane	9,39
5	37,78	Eicosane	11,49
6	39,76	Tricosane	1,206
7	40,11	1,2 – Benzenedicarboxyle acide	1,28
8	40,92	Marrubiine	42,54
9	42 ,64	n - Eicosène	12,97
10	42,84	Pentadecane , 8-hexyl	2,17

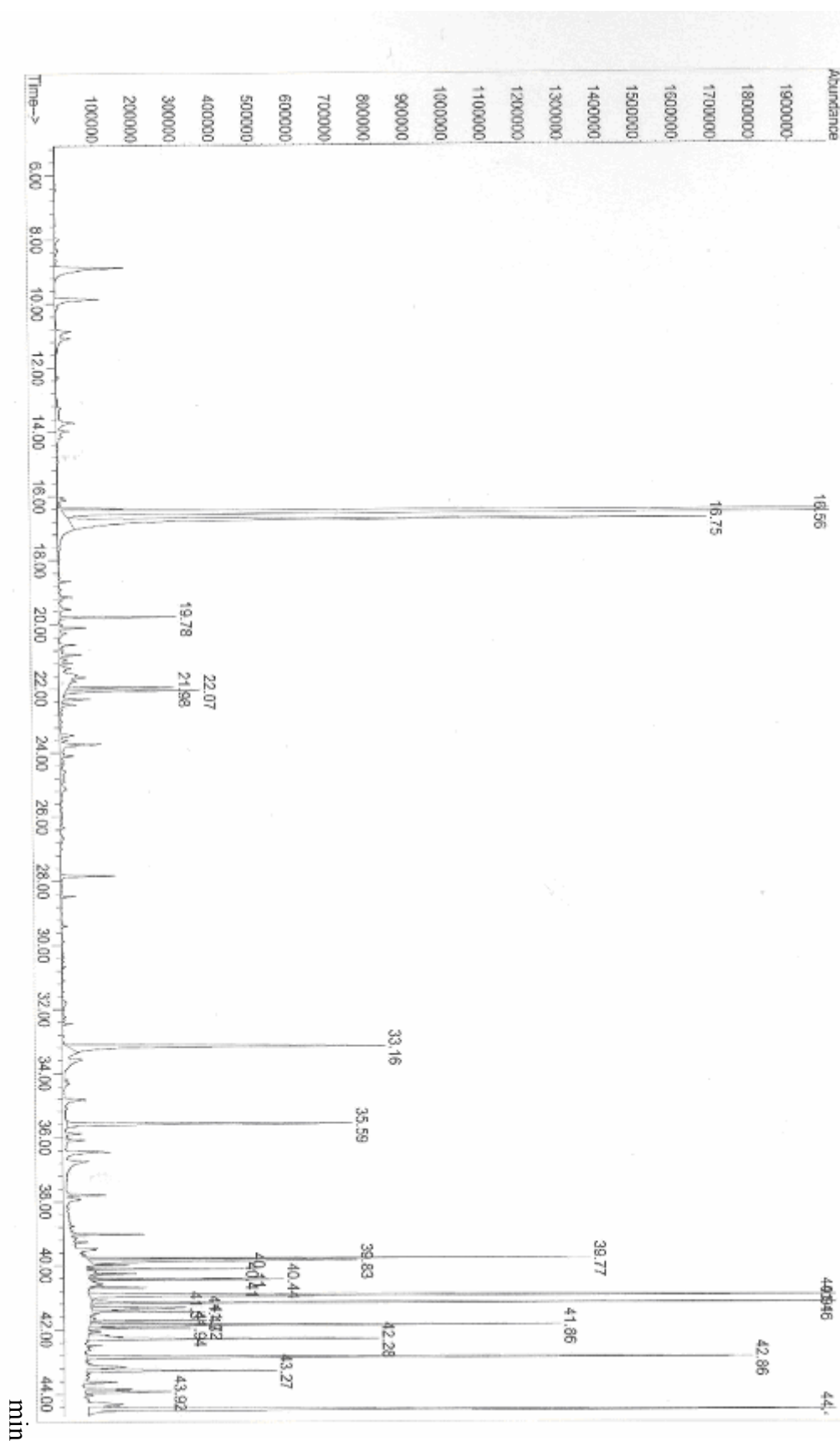


Figure (VI.4) : Chromatogramme de la concrète de *Ruta chalepensis* obtenue par l'éther de pétrole.

Tableau (VI.7) : Composition chimique de la concrète de *Ruta chalepensis* obtenue par l'éther de pétrole.

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du constituant	Teneur en (%)
1	8,89	Limonène	1,02
2	9,87	$\gamma$ - Terpinene	0,65
3	16,56	2 - Undécanone	27,07
4	16,75	Carvacrol	8,90
5	19,77	$\beta$ - Caryophyllène	1,06
6	21,97	$\beta$ - Bisabolène	1,00
7	33,16	Xauthotoxine	4,86
8	35,59	Isomaturine	3,33
9	39,77	Eicosane	2,40
10	39,08	Tétracosane	0,98
	39,82	1- Nonadicanol	3,79
11	40,10	Inconnu	0,75
12	40,40	Inconnu	0,87
13	40,44	Inconnu	1,10
14	40,93	1,2- Acide benzenedecarbonyle	8,23
15	41,16	Tricosane	6,37
16	41,31	1- Docosène	1,52
17	41,43	16- octadécanol	0,72
18	41,72	3-nethylheptadécane	0,79
19	41,86	Inconnu	3,90
20	41,93	Hexadécane	0,76
21	42,28	17-Octadécanal	2,76
22	42,86	Docosane	6,25
23	43,27	16- Octadécanol	1,71
24	43,92	Nonacosane	0,94
25	44,48	Hexadécanol	9,52

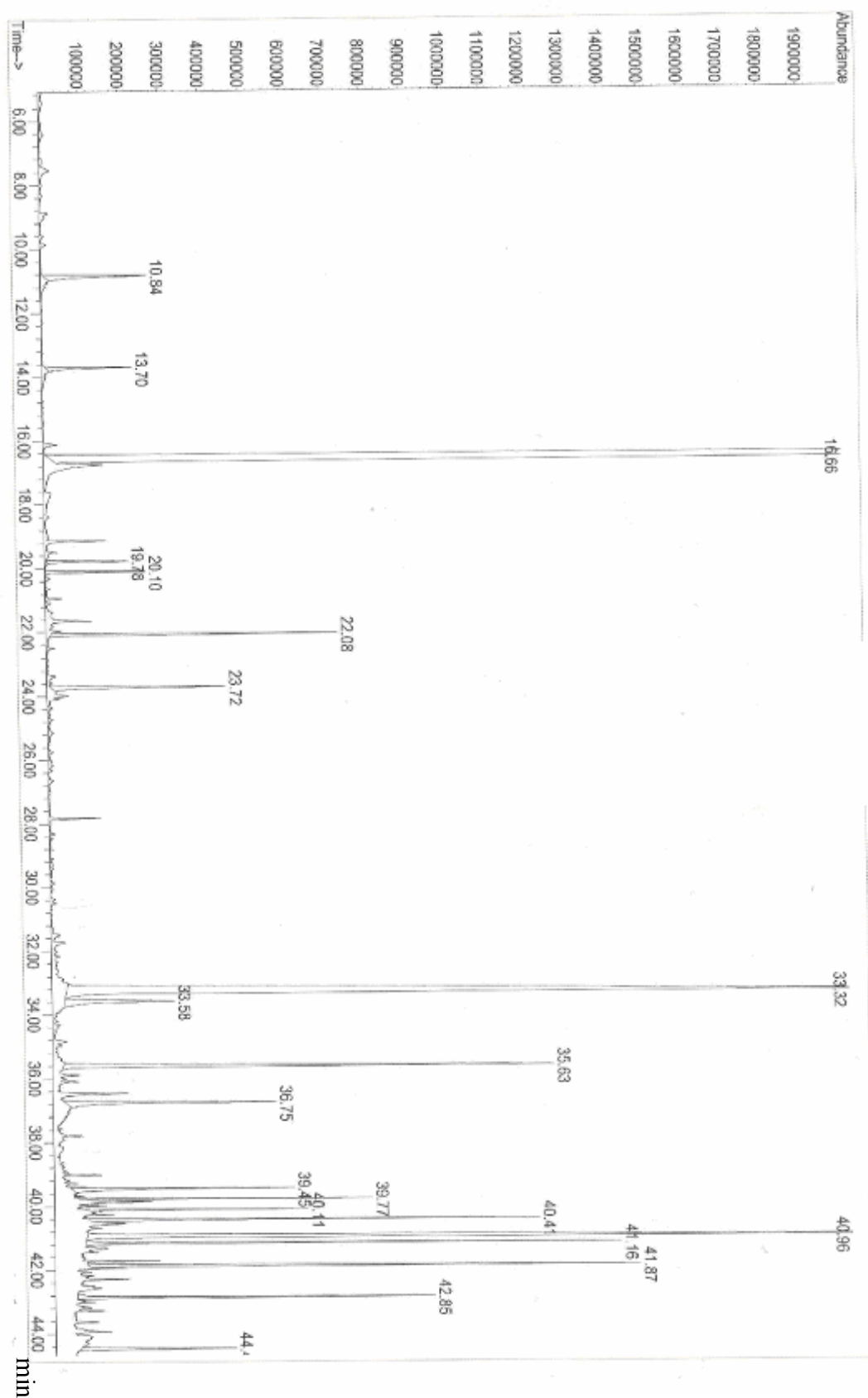


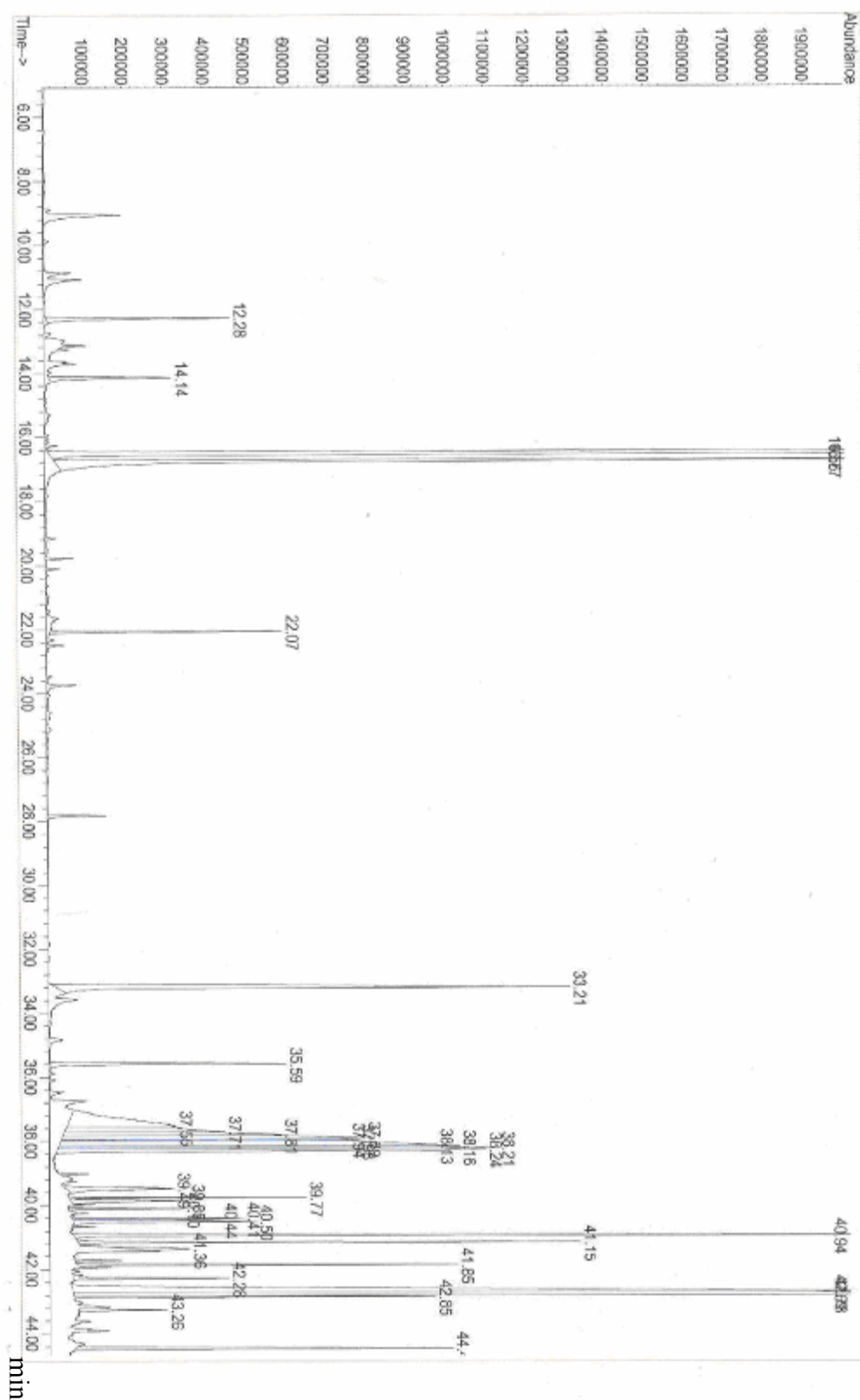
Figure (VI.5) : Chromatogramme de la concrète de *Ruta chalepensis* obtenue par le chloroforme.



**Tableau (VI.8) : Composition chimique de la concrète de *Ruta chalepensis* obtenue par le chloroforme.**

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom de constituant	Teneur en (%)
1	10,83	2 – Nonanone	1,01
2	13,703	2 – Décane	0,76
3	16,65	2 – Undécane	44,86
4	16,76	Carvacrol	0,58
5	19,78	$\beta$ - Caryophyllène	0,51
6	20,10	Inconnu	0,602
7	21,65	2 – Tridécane	0,23
8	23,71	Inconnu	1,47
9	33,32	Xanthotoxine	17,76
10	33,57	Bergaptène	1,21
11	35,62	Isomaturun	4,39
12	36,74	Isopinypinellin	2,11
13	39,44	1,4- Naphtoginone,5-ethoxy	1,43
14	39,77	10-Méthylcicosane	0,98
15	39,85	1- Nonadécane	0,42
16	40,10	Inconnu	0,71
17	40,41	Inconnu	2,22
18	40,96	Inconnu	9,23
19	41,15	Héneicosane	2,51
20	41,87	Inconnu	3,43
21	42,85	Tricosane	2,097
22	44,46	Héxadécane	1,120

Figure (VI.6) : Chromatogramme de la concrète de *Ruta chalepensis* obtenue par le n – hexane.



Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
 « *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »

Tableau (VI.9) : Composition chimique de la concrète de *Ruta chalepensis* obtenue par le n – Hexane.

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom de constituant	Teneur en (%)
1	9,07	1,8 Cineol	0,58
2	12,28	Camphor	1,395
3	13,14	Verbenone	0,62
4	14,14	Isopinocamphor	0,839
5	16,56	2 – Undecanone	15,450
6	16,77	Carvacrol	7,560
7	33,20	Xauthotoxine	5,333
8	35,58	Isomaturine	1,549
9	36,74	Isopinipinelline	0,32
10	37,54	Inconnu	3,549
11	37,71	Inconnu	2,499
12	37,80	Tricosane	2,108
13	37,89	Pentadeane	3,546
16	38,12	Inconnu	5,910
17	38,16	Inconnu	1,498
18	38,21	Docosane	2,602
19	38,24	Inconnu	4,453
20	39,48	Inconnu	1,046
21	39,76	Héptadécane	0,634
22	39,85	1- Docosane	0,865
23	40,10	1,2- Acide benzenedecarbonyle	0,319
24	40,40	Héneicosane	0,602
26	40,50	Inconnu	1,241
27	40,94	Inconnu	5,128
28	41,15	Inconnu	1,766
29	41,85	Inconnu	1,703
30	42,27	Aldehyde palmitique	0,755
31	42,69	Tricosane	10,683
32	42,77	Nonadécane, 9 méthyle	8,593
33	42,85	Hexadécanal	2,311

**Résultats obtenus :**

L'analyse des concrètes obtenus par GC/MS et GC a permis d'identifier :

- plus de 5 constituants représentant plus de 5 % de l'huile essentielle de *Marrubium vulgare* et plus de 8 constituants représentant plus 56 % de graisses et des acides gras.
- Plus de 6 constituants représentant plus de 26% de l'huile essentielle de la concrète de *Ruta chalepensis* et plus de 24 constituants représentant plus de 59 % des acides gras et les grasses.

Les composés majoritaires identifiés pour *Marrubium vulgare* sont :

Marrubiine (42,54 – 55,81 %), n – Eicosane (1,56 – 12,67 %)

- Le meilleur solvant de point de vue quantitative est l'éther de pétrole vue le grand nombre de constituants extraits
- Le meilleur solvant du point de vue qualitative est le chloroforme (55,58 % de Marrubiine).

Les composés majoritaires identifiés pour *Ruta chalepensis* sont :

2 – Undecanone (15,45 – 44,86 %), Xauthotoxine (4,86 – 17,76 %)

- Le meilleur solvant de point de vue quantitative est le n – hexane vue le grand nombre de constituants extraits
- Le meilleur solvant du point de vue qualitatif est le chloroforme (44,86 % de 2 – Undecanone).

Il est impossible d'affirmer qu'un tel ou tel solvant est meilleur, car il existe plusieurs paramètres influençant notre choix mais il est préférable de travailler avec les solvants polaires afin de réduire l'altération des constituants et d'éviter l'entraînement des constituants non indésirables tel que les cires et les pigment.

**VI.3.3 Identification des constituants des huiles essentielles *Ruta chalepensis* et *Marrubium vulgare* :**

L'analyse par CPG de l'huile essentielle de chaque plante (*Ruta chalepensis* et *Marrubium vulgare*) a confirmé leurs compositions différentes.

Ils nous ont permis de repérer les constituants majoritaires et d'avoir accès à leurs teneurs relatives (tableau VI.10, tableau VI.11).

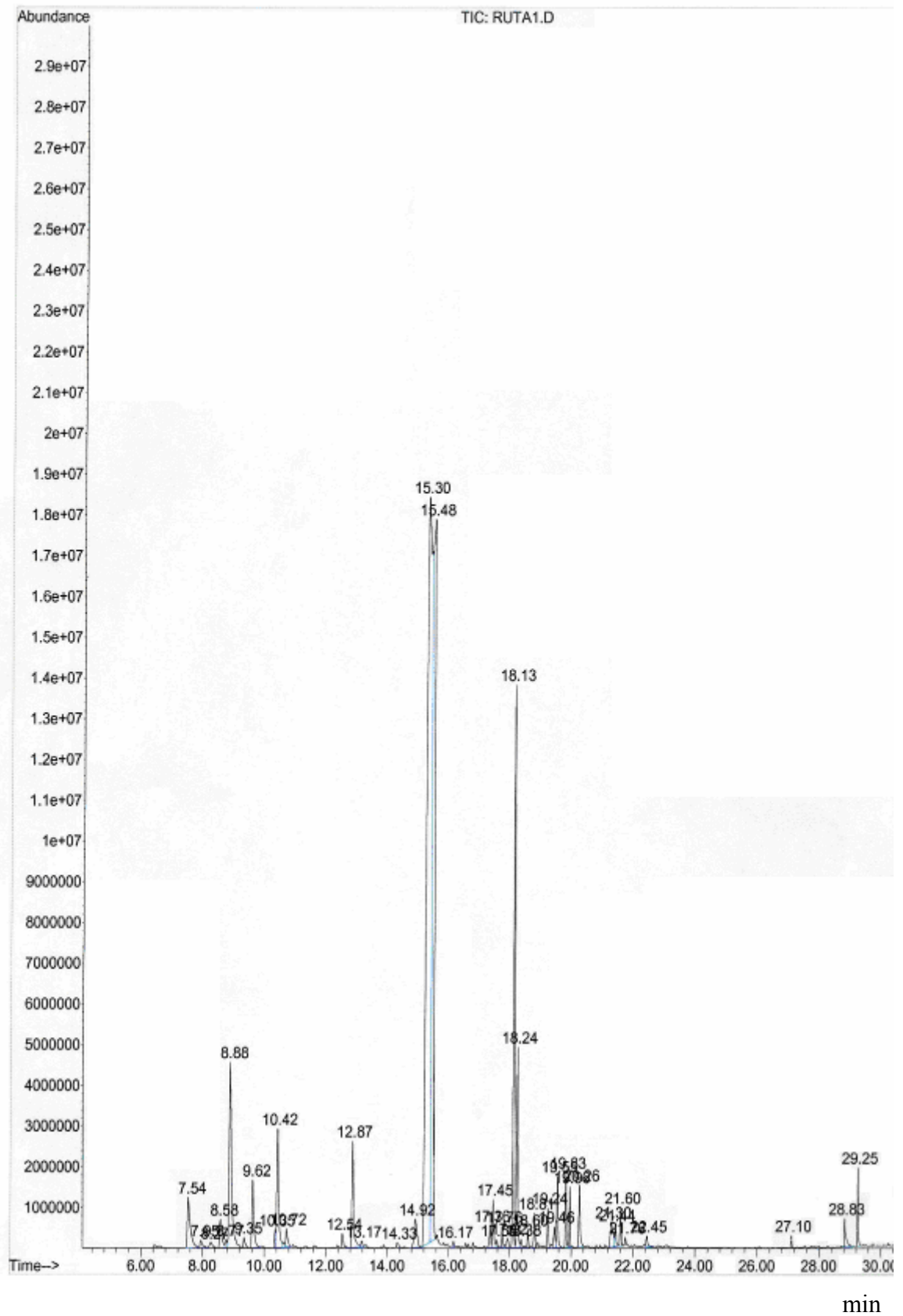


Figure (VI.7) : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis*.

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »

Tableau (VI.10) : composition chimique de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* .

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom de constituant	Teneur en (%)
1	7,54	Sabinène	1,73
2	7,95	Myrcène	0,23
3	8,27	1- Phellandène	0,19
4	8,58	$\alpha$ - Terpène	0,74
5	8,77	Para – Cymène	0,16
6	8,88	Limonène	5,08
7	9,35	Trans. - $\beta$ - ocimène	0,22
8	9,62	$\gamma$ - Terpinène	1,51
9	10,35	Terpinolène	0,22
10	10,42	2 – Nonanone	2,62
11	10,72	Nonanal	0,40
12	12,54	Terpinène – 4 – ol	0,30
13	12,87	2 – Decanone	2
14	13,17	Decyl aldéhyde	0,11
15	14,33	Tri méthyle – tétra hydro phtalène	0,14
16	15,30	2 – Undécanone	62,84
17	17,45	2 – Dodécanone	0,74
18	18,13	$\beta$ - Caryophyllène	7,75
19	18,24	1 – Undécanol	2,45
20	18,38	(Z, E), $\alpha$ - Farnesène	0,15
21	18,81	$\alpha$ - Humulène	0,46
22	19,56	(Z, E) - $\alpha$ - Farnesène	0,95
23	19,83	(E, E) - $\alpha$ - Farnesène	0,85
24	20,27	Dodec – 2 – en – 4 – one	0,94
25	21,30	Tridécanone – 2 – 4 – diene	0,79
26	21,44	Oxyde de caryophyllène	0,35

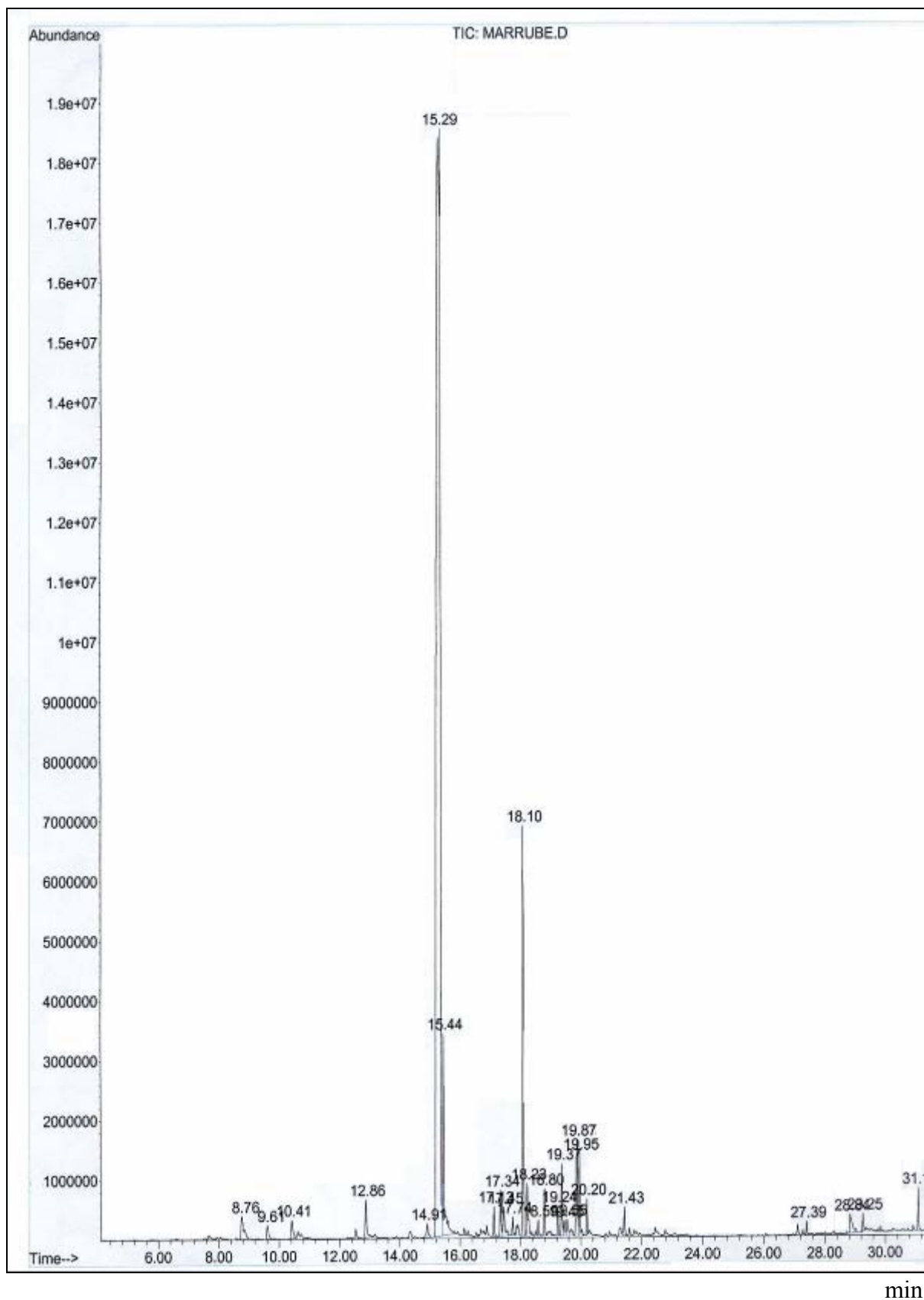


Figure (VI.8) : Chromatogramme de l'huile essentielle de *Marrubium vulgare*..

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »

Tableau (VI.11) : Composition chimique de l'huile essentielle du *Marrubium vulgare*..

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom de composé identifié	Teneur en (%)
1	8,76	p – Cymène	1,04
2	9,61	$\gamma$ - Terpinène	0,40
3	10,41	2 – Nonanone	0,52
4	12,86	2 – Décane	0,91
5	14,90	1,3 – trans – 5 – cis – octatriène	0,42
6	15,29	2 – Undécanone	71,76
7	15,44	Carvacrol	4,72
8	17,13	$\alpha$ - Copeane	0,49
9	17,34	$\beta$ - Bourbonène	0,86
10	17,45	2 – Dodécanone	0,89
11	17,74	Inconnu	0,31
12	18,10	$\beta$ - Caryophyllène	0,683
13	18,23	Inconnu	1,18
14	18,59	Inconnu	0,29
15	18,80	$\alpha$ - Humulène	0,84
16	19,24	Inconnu	0,51
17	19,37	Germacrène – D	1,22
18	19,45	Inconnu	0,31
19	19,55	(Z, E) $\alpha$ - Farnesène	0,45
20	19,86	$\beta$ - Bisabolène	1,86
21	20,20	$\Delta$ - Cadinène	0,45

**Résultats obtenus et interprétation :**

L'analyse des extraits obtenus, par GC/MS et GC, a permis d'identifier 26 constituants pour *Ruta chalepensis* et 21 constituants pour *Marrubium vulgare* représentant plus de (90 %) de l'huile essentielle chacune.

Les composés majoritaires identifiés pour *Ruta chalepensis*, sont le 2 – Undécanone (39,40 %), le  $\beta$  - Caryophyllène (7,75 %) et le Limonène (5,08 %).

Pour *Marrubium vulgare* les composés majoritaires sont : le 2 – Undécanone (71,76 %) et le Carvacrol (4,72 %).



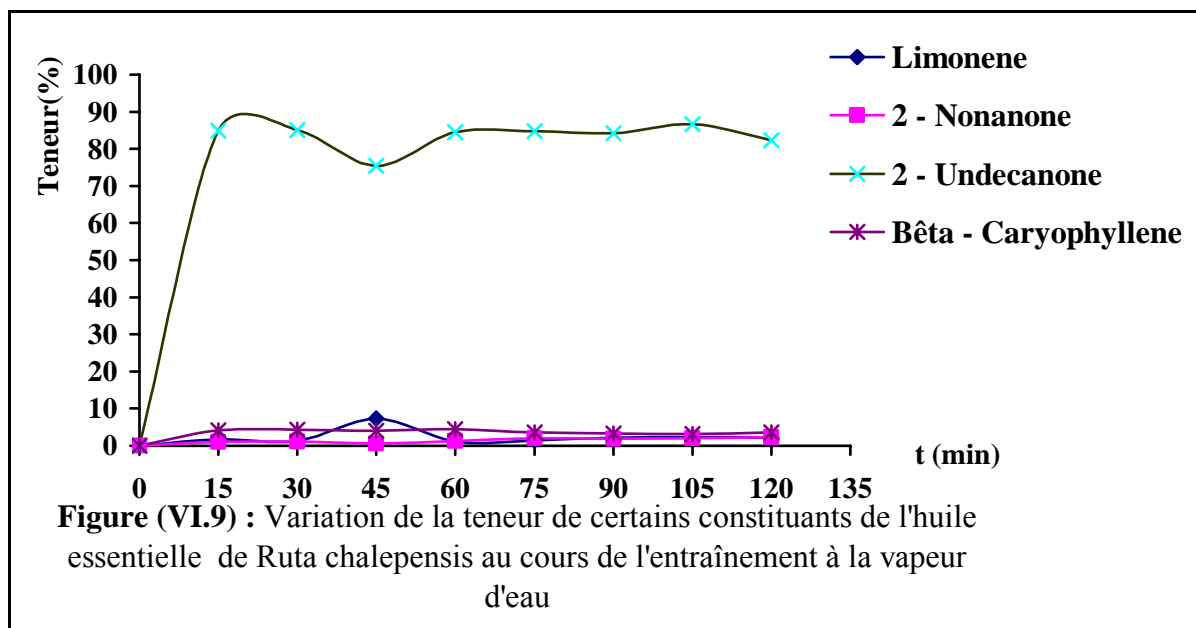
#### VI.4 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau :

L'analyse par CPG des fractions de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* et de *Marrubium vulgare* extraites toutes les 30 minutes et 15 minutes respectivement, a permis de constater et d'évaluer la variation de la composition et de la teneur des constituants de l'huile au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau. Les chromatogrammes sont donnés en (annexe 4).

Les tableaux (VI.12) et (VI.13) regroupent les teneurs relatives de certains constituants appartenant aux différentes classes chimiques.

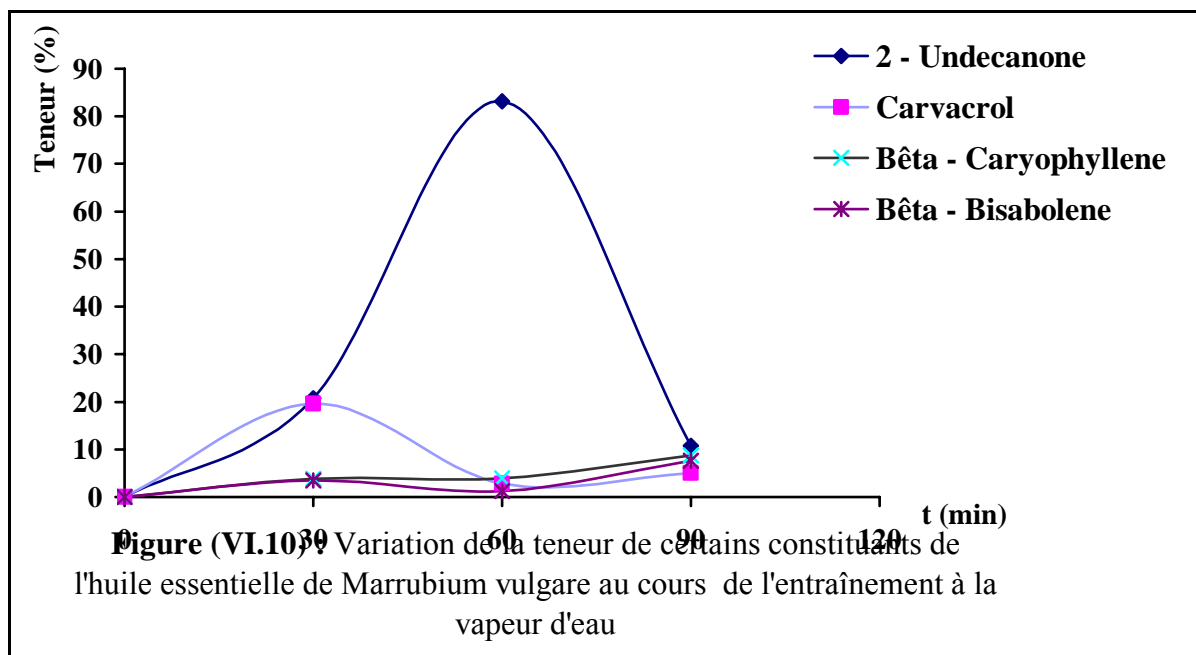
**Tableau (VI.12) : Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.**

Durée de l'extraction (min)	Teneur en (%)							
	15	30	45	60	75	90	105	120
Constituants								
Sabinène	0,442	0,318	0,638	0,395	0,526	0,478	0,542	0,889
Limonène	1,679	1,293	7,32	1,213	1,393	2,216	2,263	2,202
$\gamma$ - Terpinène	0,532	0,356	0,571	0,624	0,331	0,702	0,736	0,624
2 - Nonanone	1,074	1,22	0,604	1,289	2,034	1,870	1,970	2,353
2 - Décane	0,966	1,03	0,772	-	1,203	1,220	1,169	1,276
2-Undécane	84,874	85,120	75,467	84,512	84,730	84,153	86,672	82,341
2 - Dodécane	0,403	0,411	0,434	0,446	0,358	0,365	-	-
$\beta$ - Caryophyllène	4,210	4,254	3,964	4,513	3,524	3,239	3,141	3,556
1- Undecanol	0,987	1,002	1,001	1,070	0,877	0,799	0,731	0,834



**Tableau (VI.13) : Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Marrubium vulgure* au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.**

Constituants	Teneur relative en (%)		
	30 min	60 min	90 min
p - Cymène	-	0,375	-
$\gamma$ - Terpinène	-	0,299	-
2 - Nonanone	-	0,382	-
2 - Décane	3,852	0,611	-
2 - Undécanone	20,686	83,131	10,783
Carvacrol	19,665	2,757	5,0470
2 - Dodécanone	3,044	0,371	6,881
$\beta$ - Caryophyllène	3,833	3,908	8,760
$\beta$ - Bisabolène	3,466	1,286	7,672



Les figures (VI.9, VI.10) représentent l'évolution de certains constituants lors de l'entraînement à la vapeur d'eau dans le temps.

L'examen de tableau (VI.12) montre que, les teneurs en limonène et en  $\beta$ -Caryophyllène atteignent leurs maxima au bout de 45 min et 60 min respectivement puis, ils diminuent.

Tandis que celle du 2 – Nonanone est maximale dans la fraction de 105 min.

D'autre part, le 2 – Undécanone atteint leur fraction maximale 120 min.

Pour les autres composés, on ne remarque pas une grande variation.

Le tableau (VI.13) représenté par la figure (VI.10) montre que les composés (P – Cymène,  $\gamma$ -Terpinène, 2 – Nonanone, 2 – Décanone) sont entraînés totalement dans l'intervalle de 30 à 60 min.

Le  $\beta$ -Caryophyllène et le  $\beta$ -Bisabolène atteignent leurs maxima dans la fraction de 90 min.

D'autre part le Carvacrol et le 2 – Undécanone atteignent leurs teneurs maximales dans les intervalles de 30 min et 60 min respectivement puis, ils diminuent.

En tenant compte de ceci, il est supposé que l'hydrodiffusion régit la cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau du  $\beta$ -Caryophyllène et  $\beta$ -Bisabolène pour *Marrubium vulgare*, et d'envisager la possibilité de trouver ces constituants en grande proportion non pas dans les glandes exogènes de la plante, mais dans le dépôt endogène.

En effet, Denissova et Coll [75], constatent une différence dans la composition de l'huile essentielle renfermée dans les glandes exogènes et endogènes d'un même végétal. Ainsi certains constituant se forment et s'accumulent de préférence dans les glandes endogènes, tel pourrait être le cas du  $\beta$ - Caryophyllène dans l'huile essentielle de *Marrubium vulgare*.

Les résultats de cette étude présentent un intérêt pratique. Cette manière de mener l'extraction (fractionnement) offre en effet la possibilité d'obtenir de l'huile de différentes qualités, particulièrement enrichie en certains constituants. Par ailleurs, elle peut être utilisée à des fins analytiques et éviter des traitements supplémentaires de l'huile essentielle (déterpénation, rectification).

### **VI.5 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la durée de séchage de la plante :**

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'huile essentielle extraite des échantillons séchés pendant différentes durées de stockage.

L'extraction de l'huile essentielle de chacun de ces échantillons a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires.

Les échantillons des huiles essentielles ont été analysés par CPG. Les chromatogrammes sont présentés en annexe 4.

Les teneurs relatives des constituants déterminées, sont regroupées dans les tableaux (VI.14, VI.15).

L'examen des chromatogrammes, nous a permis d'observer également une variation de la composition de l'huile essentielle, et plus précisément une évolution de la teneur de ses constituants au cours de la durée de séchage de la plante.

**Tableau (VI.14) : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* en fonction de la durée de séchage.**

Constituants	Teneur relative en (%)				
	1 jour	3 jours	5 jours	10 jours	30 jours
Sabinène	0,988	0,722	0,367	1,206	0,695
Limonène	1,555	2,553	3,049	3,494	2,493
$\gamma$ - Terpinène	-	0,698	0,232	0,937	0,860
2 – Nonanone	1,184	1,705	1,816	1,291	1,109
2 – Décane	0,993	1,15	1,786	0,905	0,901
2 – Undécane	81,58	81,78	84,53	82,568	82,472
2 – Dodécane	0,298	-	0,410	0,295	2,904
$\beta$ - Caryophyllène	3,145	3,258	4,261	3,337	0,624

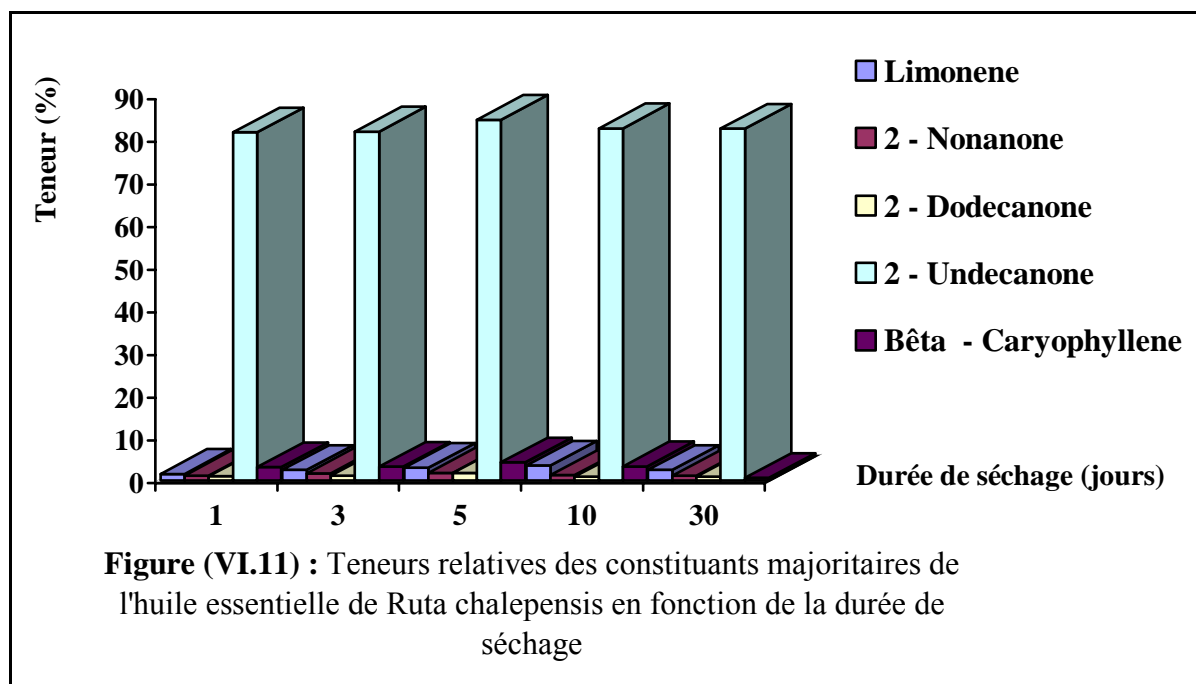
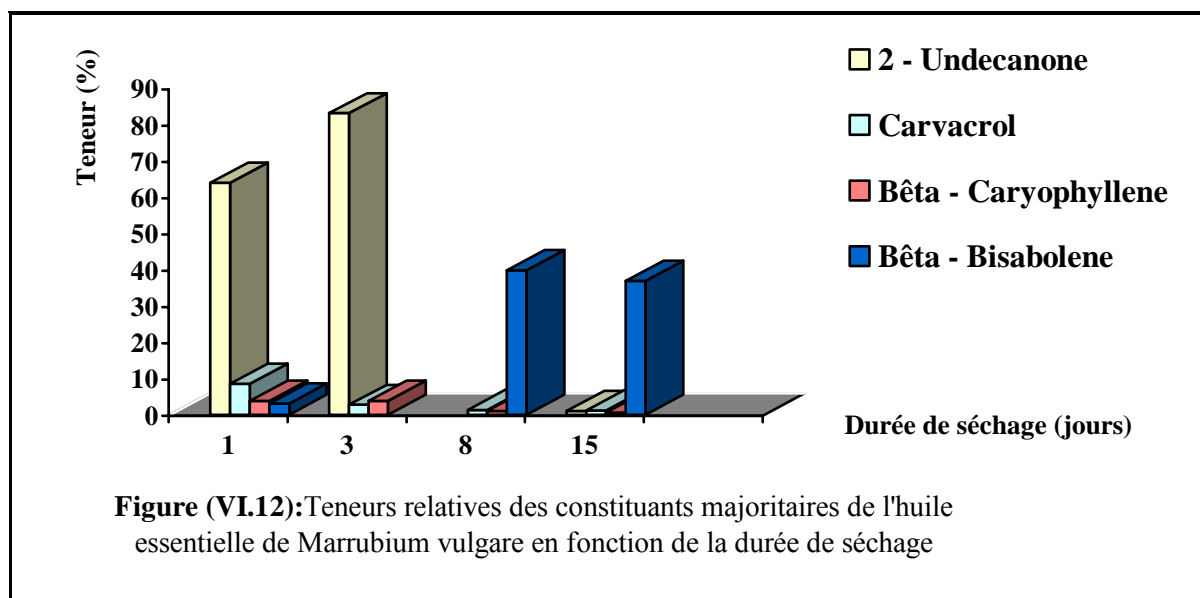


Tableau (VI.15) : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de *Marrubium vulgare* en fonction de la durée de séchage.

Constituants	Teneur relative en (%)			
	1 jour	3 jours	10 jours	30 jours
p – Cymène	0,722	0,375	-	-
$\gamma$ - Terpinène	1,145	0,299	0,19	-
2 – Nonanone	0,545	0,382	0,37	-
2 – Décane	0,459	0,611	0,66	-
2 – Undécane	64,0051	83,131	1,11	-
Carvacrol	8,551	2,754	1,16	1,34
$\alpha$ – Copeane	0,363	0,539	5,24	1,79
2 – Dédécane	1,400	0,821	3,02	2,24
$\beta$ - Caryophyllène	3,823	3,901	4,18	4,13
Germacrène – D	2,047	1,182	3,42	4,58
$\beta$ - Bisabolène	3,115	-	36,91	30,80



Dans les tableaux (VI.14), (VI.15), sont données les teneurs relatives en (%) des constituants de l'huile essentielle de la plante séchée pendant différentes durées de stockage.

Il est noté tout d'abord, que pour *Ruta chalepensis*, le 2 - Undécanone est le constituant prépondérant dans l'huile obtenue du début de la cueillette et durant toute la période de séchage.

La figure (VI.11) montre que les teneurs des composés majoritaires (2 – Undécanone et du  $\beta$ - Caryophyllène) augmentent en fonction de la durée de stockage jusqu'à cinq jours où ils atteignent leurs teneurs maximales (84,53 %, 4,261%), puis elles diminuent.

Pour les autres composés on ne remarque pas une grande variation

Par contre, pour *Marrubium vulgare* la figure (VI.12) montre que durant les trois premiers jours de séchage, le composé majoritaire est le 2 – Undécanone, après ces 3 jours, le composé majoritaire devient le  $\beta$  - Bisabolène.

Le Carvacrol atteint sa teneur maximale durant le premier jour puis, il diminue.

Pour les autres composés ( $p$ - Cymène,  $\gamma$ - Terpinène, 2 – Nonanone), ils sont entraînés totalement pendant le trentième jour de stockage.

Pour l'obtention d'un teneur élevée du 2 – Undécanone, il est conseillé de stocker la plante de *Marrubium vulgare* 3 jours et 5 jours pour *Ruta chalepensis*.

Une remarque très importante se dégage en examinant le tableau (VI.15). Le constituant majoritaire de l'huile essentielle n'est pas toujours le même pendant la durée de séchage de la plante.

De telles variations de la composition de l'huile essentielle reflètent les changements importants qui se produisent dans la plante au cours de son séchage.

En conséquence, le séchage de la plante en vue de l'extraction de son huile essentielle se fait pendant une durée précise, selon la qualité recherchée. Dans ce cas, un compromis entre la composition et le rendement de l'huile doit être envisagé.

## **VI.6 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la période de récolte :**

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'huile essentielle extraite des échantillons récoltés dans la région de Boukadir à différentes périodes de son cycle végétal.

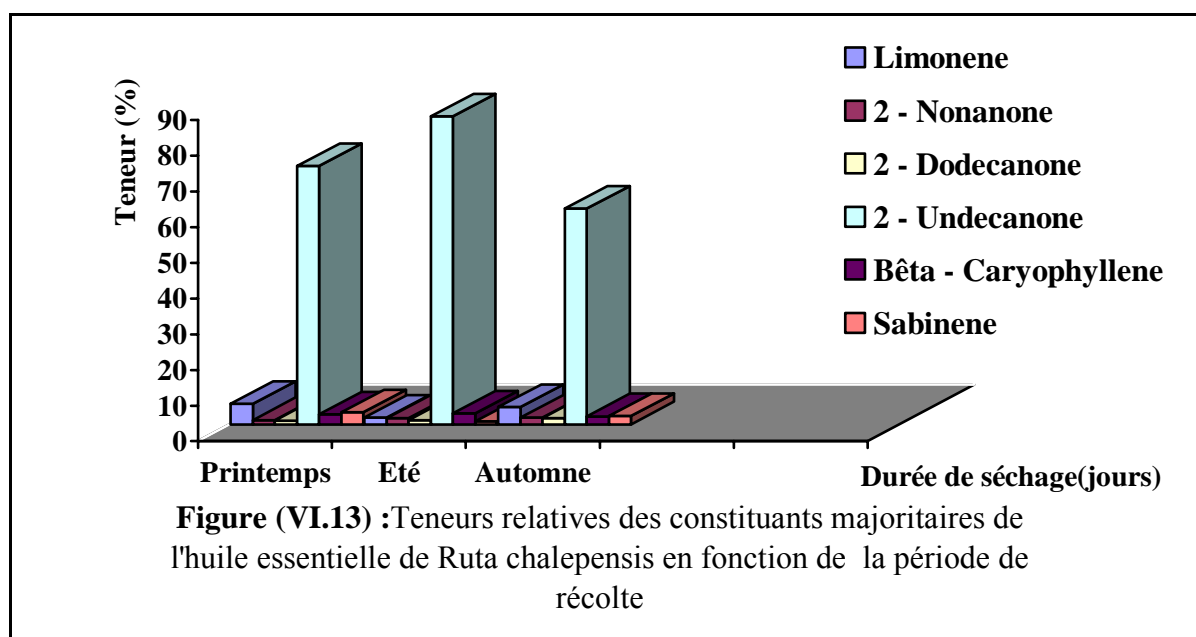
L'extraction de l'huile essentielle de chacun de ces échantillons a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires optimales.

Les échantillons de l'huile ont été analysés par CPG.

Les chromatogrammes sont représentés en annexe 4. Les teneurs relatives des constituants sont regroupées dans les tableaux (V.16) et (V.17).

**Tableau (VI.16): Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* en fonction de la période de récolte.**

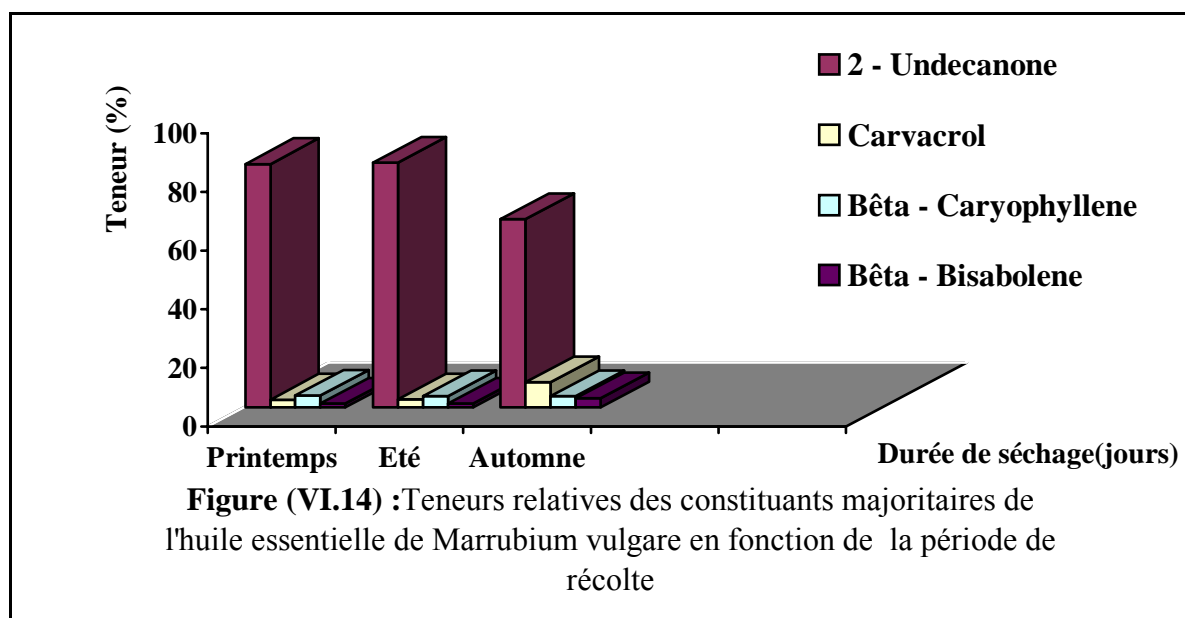
Constituants	Teneur relative en (%)		
	Printemps	Eté	Automne
Sabinène	3,345	0,815	2,271
Limonène	5,727	1,827	4,838
2 – Nonanone	3,171	1,611	3,204
2 – Dodécanone	1,336	1,136	1,414
2 – Undécanone	72,307	86,246	60,372
$\beta$ - Caryophyllène	2,759	3,033	2,177





**Tableau (VI.17) : Teneurs relatives de quelques constituants de l'huile essentielle de *Marubium vulgare* en fonction de la période de récolte.**

Constituants	Teneur relative en (%)		
	Printemps	Eté	Automne
P - Cymène	0,372	0,376	0,723
$\gamma$ - Terpinène	0,297	0,299	1,13
2 – Nonanone	0,379	0,382	0,54
2 – Décane	0,614	0,618	0,45
2 – Undécane	82,, 949	83,48	64,23
Carvacrol	2,69	2,72	8,565
$\beta$ - Caryophyllène	3,99	3,90	3,82
$\beta$ - Bisabolène	1,28	1,29	3,11



Dans les deux tableaux sont données les teneurs relatives en (%) des constituants majoritaires de huile essentielle des deux plantes à différentes périodes de végétation.

Il est à noter tout d'abord, que le 2 – Undécane est le constituant prépondérant de l'huile obtenue pour les deux plantes du début de floraison (printemps) jusqu'à la fin de floraison (Automne).

L'examen du tableau (V.16), nous a permis de constater que la teneur de 2 – Undécane est très importante entre la période du début de floraison et pleine de floraison (72,307 %, 86,242 %), puis elle diminue à 60,378 % en fin de floraison.

D'autre part, les teneurs de (Sabinene, Limonene, 2 – Nonane, 2 – Decane,) atteignent leurs teneurs maximales au début de floraison (3,345 %, 5,727 %, 3,171 %, 1,336 %) respectivement, elles ne sont que (0,815 %, 1,827 %, 1,611 %, 1,126) en pleine de floraison, puis elles augmentent en fin de floraison.

A partir de tableau (V.17) il est noté que la teneur de 2 - Undécane varie d'une manière différente pendant le cycle végétal. Sa teneur étant de (82,949 %) pendant la période de début de floraison (printemps), elle augmente et atteint sa teneur maximale (83,48 %) en pleine de floraison (été), puis elle diminue.

Pour le p – Cymène,  $\gamma$  - Terpinène, 2 – Nonane et le 2- Decane atteignent leurs fractions maximales en fin de floraisons.

Le Carvacrol et le  $\beta$ - Bisabolène ne sont que de (2,69%, 1,28 %) en début de floraison puis ils augmentent entre la période pleine de floraison et fin de floraison.

### **VI.7 Etude de la composition de l'huile essentielle en fonction des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau :**

Les échantillons de l'huile essentielle obtenus lors des essais de la planification des expériences ont fait l'objet de cette étude. Rappelons que chacun de ces échantillons a été obtenu dans des conditions bien précises concernant la masse de la matière végétale à traiter, la pression, la température d'extraction et la répartition de la matière végétale (nombre de plateaux).

Les extraits obtenus ont été analysés par CPG. Les teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle ont été évaluées, les chromatogrammes obtenus sont présentés en (annexe 4).

Dans les tableaux (VI.18) et (VI.19), sont données les teneurs relatives de certains constituants des huiles analysées.

Tableau (VI.18) : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de *Ruta chalepensis* extraite dans différentes conditions opératoires.

Constituants	Teneurs relatives en %															
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15	Essai 16
Sabinene	-	0,815	0,836	0,367	0,272	0,722	0,558	-	2,271	2,791	3,345	1,792	2,035	1,871	1,948	2,058
Limonene	-	1,827	2,42	1,049	0,663	2,353	0,992	0,618	4,838	4,220	5,707	3,555	5,291	4,827	5,787	5,254
$\gamma$ - Terpinene	2,365	0,304	0,657	0,232	1,132	0,698	0,400	0,637	1,126	0,959	1,086	0,757	1,311	1,169	1,418	1,816
2 – Nonanone	-	1,611	2,347	0,816	-	1,705	1,644	-	3,004	1,960	3,171	2,799	2,705	2,022	3,405	2,266
2 – Decanone	1,328	1,136	12,68 7	0,786	0,989	1,15	1,13	0,777	1,414	1,003	1,336	1,251	1,330	1,194	1,490	1,197
2 – Undecanone	90,30	86,24	81,35 7	84,15 3	95,43	80,78	61,19	96,15	60,37	81,98	72,00	83,56	83,72	81,01	71,80	76,69
2 – Dodecanone	-	0,422	-	0,41	-	-	0,429	0,43	0,354	0,296	0,211	-	-	-	-	-
$\beta$ Caryophyllene	-	3,033	3,367	4,261	0,812	3,258	1,877	1,364	2,177	2,569	2,739	3,177	1,799	3,276	1,880	2,99
1 - Undecanol	-	0,842	0,967	1,072	-	1,108	0,641	-	0,528	0,670	0,791	0,812	-	0,861	0,540	0,698
(Z,E) $\alpha$ - Farnesene	-	0,420	0,491	0,638	-	0,394	0,336	-	0,373	0,355	0,347	0,422	1,02	0,413	0,752	0,353
(E,E) $\alpha$ - Farnesene	-	0,431	0,31	0,419	-	0,471	0,614	-	0,496	0,211	0,220	0,571	-	0,698	-	0,230

Tableau (VI.19) : Teneurs relatives des constituants de l'huile essentielle de *Marrubium vulgare* extraite dans différentes conditions opératoires.

Constituants	Teneurs relatives en %															
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15	Essai 16
p – Cymene	0,175	-	0,756	0,341	0,154	-	-	-	-	0,641	-	0,487	0,153	0,328	0,620	-
$\gamma$ - Terpinène	0,274	-	0,696	0,402	0,124	-	-	-	-	0,607	0,351	0,717	0,300	0,365	0,545	-
2 – Nonanone	0,277	-	0,981	0,292	0,259	-	0,344	-	-	0,458	-	0,742	-	0,598	0,255	-
2 – Decanone	0,574	0,673	2,054	0,579	0,648	0,293	0,894	-	-	1,11	-	1,962	0,233	1,198	0,373	1,549
2 – Undecanone	1,260	1,206	1,074	0,993	1,372	1,607	0,971	-	-	0,469	0,398	0,392	0,550	0,569	0,490	0,851
Carvacrol	1,897	1,194	1,143	1,891	1,493	1,607	2,202	1,370	4,393	2,721	2,931	1,070	1,691	1,324	0,948	0,940
$\alpha$ – Copeane	5,74	5,75	24,23	5,36	6,04	3,20	8,65	2,40	2,36	14,1	2,56	18,9	1,04	13,7	5,735	20,95
2 – Dodecanone	2,60	3,08	6,72	2,00	2,78	1,2	4,04	1,11	2,36	2,89	2,56	5,54	1,50	3,33	1,043	7,786
$\beta$ - Caryophyllène	1,72	4,53	1,89	1,64	1,87	1,91	2,67	2,64	3,55	3,61	3,36	2,43	4,41	3,66	4,034	1,44
Germacrene	1,95	3,72	1,34	1,59	1,61	1,92	2,77	3,74	3,53	2,90	3,45	1,60	3,68	2,80	3,72	1,621
$\beta$ - Bisabolène	23,23	42,33	12,50	21,00	22,02	25,78	28,36	48,92	44,22	27,93	41,39	14,65	36,96	21,34	30,86	9,34

L'examen des tableaux (VI.18), (VI.19) montre que les teneurs relatives des constituants de l'huile varient dans un intervalle assez large, dans les conditions opératoires citées précédemment pour une durée d'extraction de 120 min pour *Ruta chalepensis* et 90 min pour *Marrubium vulgare*.

Pour *Ruta chalepensis* et *Marrubium vulgare* l'essai N° 8 donne le meilleur rendement en 2-Undécanone (96,15 %) et  $\beta$  - Bisabolène (48,925 %) respectivement . Ils sont obtenus dans les conditions suivantes :

M = 200 gr, P = 1,6 bar, T = 90 °C et N = 3.

Les deux tableaux illustrent bien le fait que la composition de l'huile est fortement influencée par les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau.

### **VI.8 Influence de certains paramètres liés au procédé sur les teneurs des composés majoritaires des huiles essentielles des deux plantes**

Pour étudier l'influence des conditions opératoires sur la teneur des constituants majoritaires, nous avons utilisé la méthode de plan factoriel  $2^4$  citée précédemment (chapitre V)

Le tableau (VI.15) représente les valeurs des réponses  $Y_3$ ,  $Y_4$  :

$Y_3$  : teneur relative de 2 – Undécanone (%) de *Ruta chalepensis* ;

$Y_4$  : teneur relative de  $\beta$  - Bisabolène (%) de *Marrubium vulgare*.

Tableau (VI.20) : Valeurs des réponses de Y<sub>3</sub> et Y<sub>4</sub>

Essai N°	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
1	96,30	23,228
2	86,24	42,33
3	81,36	12,50
4	84,15	21,00
5	95,43	22,02
6	80,78	25,78
7	61,19	28,36
8	96,15	48,92
9	60,38	44,22
10	81,98	27,92
11	72,00	41,39
12	83,57	14,65
13	83,72	36,96
14	81,01	21,34
15	71,80	30,86
16	76,69	9,34

Les différents effets principaux et les différents effets d'interactions calculés sont rassemblés dans le tableau (VI.16). L'analyse de la variance nous a permis de déterminer si les valeurs trouvées sont significatives ou non

Tableau (VI.21) : Valeurs des effets et conclusion de tests statistiques.

Facteurs	Effets		Conclusions	
	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
M	-4,465	0,146	S	NS
P	0,050	-0,228	NS	NS
T	-2,433	-2,297	S	S
N <sub>P</sub>	3,0239	-1,765	S	S
MN <sub>P</sub>	1,394	-8,255	S	S
MT	2,054	-1,977	S	S
MP	1,86	-3,481	S	S
TN <sub>P</sub>	3,751	-0,633	S	NS
PN <sub>P</sub>	-0,212	0,162	NS	NS
PT	-1,955	3,722	S	S
MPT	-1,726	-3,971	S	S
MPN <sub>P</sub>	-3,659	0,574	S	NS
PTN <sub>P</sub>	3,399	1,996	S	S
TN <sub>P</sub> M	-4,057	-1,408	S	S
MPTN <sub>P</sub>	-1,194	-1,428	S	S
B <sub>0</sub>	80,798	28,179		
S (b)	$S(b) = \pm 0,151$	$S(b) = \pm 0,407$		

Il est également intéressant de connaître la variance des coefficients  $S(b)^2$ .

On peut alors écrire les modèles conduisant aux réponses Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>.

Un exemple de calcul de la signification des effets est donné en (annexe 3).

- Teneur relative de 2 – Undécanone (%) :

$$Y_3 = 80,798 - 4,465M - 2,433T + 3,0239N_P + 1,394MN_P + 2,054MT + 1,86MP + 3,751TN_P - 1,955PT - 1,726MPT - 3,659MPN_P + 3,399 PTN_P - 4,057TN_P M - 1,194 MPTN_P.$$

$$\text{Variance des coefficients } S(b) = \pm 0,151$$

- Teneur relative de  $\beta$  - Bisabolène (%) :

$$Y_4 = 28,17975 - 2,297 T - 1,765N_P - 8,255 MN_P - 1,977 MT - 3,482 MP + 3,722 PT - 3,971 MPT + 1,996 PTN_P - 1,408 TN_P M - 1,428 MPTN_P$$

$$\text{Variance des coefficients } S(b) = \pm 0,407$$

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Ruta chalepensis* & *Marrubium vulgare* »**

**Conclusion :**

Compte tenu de l'étude de l'influence des effets principaux et des effets d'interactions du premier ordre des facteurs M, P, T et N<sub>p</sub> sur :

- La teneur relative de 2 – Undecanone.
- La teneur relative de  $\beta$ - Bisabolene.

On en conclut que pour l'obtention d'une quantité élevée de teneur à partir des deux plantes, le choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et N<sub>p</sub> se résume comme suit (Tableau VI.22).

**Tableau (VI.22) : Choix des niveaux supérieurs ou inférieurs des facteurs M, P, T, N<sub>p</sub>.**

	Niveaux des facteurs			
	M	P	T	N <sub>p</sub>
<b>Teneur relative de 2 – Undecanone (%)</b>	-	-	+	+
<b>Teneur relative de <math>\beta</math>- Bisabolene (%)</b>	-	+	-	+



# **Conclusion**

Ce travail effectué bien que modeste est axé sur la récupération des extraits de la Rue d'Alep (*Ruta chalepensis*) et Marrube blanc (*Marrubium vulgare*), par solvants volatils et par entraînement à la vapeur d'eau.

Pour l'extraction par solvants volatils organiques, en premier lieu, nous nous sommes intéressés à la phase d'extraction en utilisant divers solvants (l'éther de pétrole, l'heptane, le chloroforme et n-hexane).

En outre, les résultats obtenus montrent que les concrètes obtenues sont influencées par l'état de la matière végétale (durée de stockage) et par certains paramètres opératoires liés au procédé d'extraction (la durée d'extraction, la quantité de la masse végétale, le volume et la nature du solvant).

L'étude cinétique nous a donné un aperçu sur le déroulement du mécanisme d'extraction par solvant qui est intimement lié à la nature des sites sécréteurs d'huiles essentielles.

Au terme de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Il est impossible d'affirmer qu'un tel ou tel solvant est meilleur, car il existe plusieurs paramètres influençant notre choix tels que ; les caractéristiques organoleptiques et la toxicité. Cependant, il est préférable de travailler avec l'éther de pétrole vu que l'extrait a une odeur nettement caractéristique de chaque plante et une couleur claire avec un rendement en concrète relativement intéressant.
- Pour atteindre un meilleur rendement en concrète, il faut procéder avec la matière végétale sèche (3 jours pour *Ruta chalepensis* et 5 jours pour *Marrubium vulgare*).

Pour l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, les résultats montrent que le rendement en huile essentielle est influencé par l'état de la matière végétale (fraîche ou sèche), la période de récolte. L'optimisation de quatre paramètres, expérimentalement accessibles, en l'occurrence la masse de la matière végétale à traiter, sa répartition à l'intérieur de l'alambic sur des plateaux, la pression de la vapeur d'eau et la température d'extraction, a été menée selon la méthode de planification factorielle des expériences du type  $2^4$ .

D'autre part, la planification des expériences nous a offert la possibilité d'établir un modèle mathématique pouvant décrire le comportement du système étudié (d'entraînement à la vapeur d'eau) en fonction de quatre paramètres considérés. Cependant, il est à noter que ce modèle ne peut être généralisé, car il ne tient compte que des paramètres technologiques. Or, l'étude de l'influence sur le rendement de quelques paramètres liés à la matière végétale a montré que celle-ci est considérable.

L'analyse des concrètes obtenues par CPG et GC / MS montre que la composition chimique varie d'un solvant à un autre.

Le 2 -Undécanone (15,45 – 44,86 %) et le Xautothoxine (4,86 – 17,76 %) sont les composants dominants dans la concrète de *Ruta chalepensis*, tandis que la Marrubiine (42,54 – 55,81 %) était le composé majoritaire dans la concrète de *Marrubium vulgare*.

L'analyse de l'huile essentielle par CPG et GC/MS a permis l'identification de plus de 26 constituants pour *Ruta chalepensis*, et plus de 21 constituants pour *Marrubium vulgare*.

L'étude de la composition de l'huile essentielle par CPG a révélé une variation appréciable au cours de la durée de séchage de la plante.

L'analyse des fractions d'huiles recueillies, à des intervalles réguliers de temps a permis de mettre en évidence le mécanisme de la cinétique de l'entraînement de certains constituants appartenant aux différentes classes chimiques et ayant des températures d'ébullition différentes. Les résultats obtenus ont montré que l'ordre de sortie des constituants est apparemment dicté par leur température d'ébullition ou éventuellement par la localisation préférentielle de certains constituants dans les dépôts exo ou endogènes. Cette dernière hypothèse reste à vérifier.

Enfin l'analyse des échantillons obtenus dans différentes conditions opératoires, a montré que celles – ci affectent la composition de l'huile essentielle.

Les variations du rendement et de la composition de l'huile essentielle constatées au cours de ce travail, nous amènent à la conclusion qu'il y a lieu d'envisager un compromis entre le rendement et la composition de l'huile essentielle, et en fonction de cela, faire un choix approprié concernant d'une part la matière végétale (durée de séchage, période de récolte) et d'autre part les paramètres du procédé (durée d'extraction, pression de la vapeur d'eau, température d'extraction, masse de la matière végétale à traiter et sa répartition).

Loin d'avoir apporté les réponses à toutes les questions, cette étude a levé néanmoins le voile sur nos espèces ( la Rue d'Alep et le Marrube blanc). Ce travail ouvre de larges perspectives d'une recherche plus étendue aussi bien dans le domaine des connaissances fondamentales que dans celui des sciences appliquées avec pour objectif la valorisation économique de la flore spontanée de notre pays.

Comme nous recommandons l'utilisation de l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle pilote.

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- [1] : D.L. Apria, G.M. Lamp man, G. S. Kris, « Introduction to organic laboratory. Techniques », W.B. Sander co. Philadelphia, 1976.
- [2] : T. Bernard et Coll., « Extraction des huiles essentielles : Chimie et technologie » information chimie N° 298, 1988.
- [3] : E. Knore , « Plante et santé » Edit. Mourite, 1999.
- [4] : J. Valnet , « Aromathérapie », dixième édition, Paris 1984.
- [5] : A. Kekuil et Lehb, « Chimie organique » Edit. Paris 1966.
- [6] : P. J. Teisseir, « Chimie des substances odorantes », Edit. Lavoisier, 1991.
- [7] : Viaudh, « Distillation – thérapeutiques naturelles » Edit. Gnoma, 1993.
- [8] : A. Andre, « Les huiles essentielles » Edit. Mourite, 1998.
- [9] : J. Bruton, « photochimie, plantes médicinales », pharmacognosie, deuxième édition, Paris, 1993.
- [10] : <http://WWW.TPBIOCH.HTM>.
- [11] : M. Morabeille, « Abrégé de matière médicale pharmacognosie » Edit. Masson, Paris, 1987.
- [12] : <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/glossaire/developp.html>
- [13] : <http://nombres.Lycos.fr/chimie/rosa.Html>.
- [14] : E. Gueorguiv, « technologie des produits aromatiques ». Edit. Plovdiv, 1980.
- [15] : B.Berigaud, « Aromathérapie ».Edit. Pardes, 2002
- [16] : A. Loit et A. Goris, « Pharmacie galénique ».Edit. Masson, 1942.
- [17] : Brunton, 1993, Benmeriem et G. Bourgui , 1996. Encarta, 2003.
- [18] : M. C. Labore, « Les huiles essentielle et les soins de la peau ». Edit. Mortagne, 2000
- [19] : F. Bianchini et F.Carbeta, « Atlas des plantes médicinales ».Edit. Française et Fernand Nathan éditeur, Paris, 1975.
- [20] : E. Gildemeister et FR. Hoffman ; « les huiles essentielles ».Deuxième édition. Tome 3, Paris, 1919
- [21] : <http://www.nature-en-lorraine.net/will29.pdf>
- [22] : H. Flick; « Chiminal plants Taxonomy ». Edit. Swaint Academic London, 1963.

- [23] : P. Riberneau, GAYON, « Les composés phénoliques des végétaux».  
Dunod, 1981
- [24] : S. Robert, Notes de cours. Chimie organiques 1, 187 pages, 1994.
- [25] : [www.nature-helps.com / France / Viand2.htm](http://www.nature-helps.com/France/Viand2.htm).20k
- [26] : D. Huard et I. Huard, « Les huiles essentielles (l'aromathérapie) ». Edit. Dunod, 1981
- [27] : A. Benachour et T.Benabdellah Elhadj, « Extraction et identification de l'huile essentielle de carum carvi », Université de Blida. Institut de chimie industrielle, P. F. E. 1998
- [28] : « les huiles essentielles », analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire chirale méthode générale, norme A.F.N.O.R, T75- 425, Mai 1997.
- [29] : [http://www.aromalium.com/boutique\\_huiles\\_essentiellles](http://www.aromalium.com/boutique_huiles_essentiellles)
- [30] : Y. R. Naves, « les parfums naturels », p 1- 43. Edit. Masson, Paris 1974.
- [31] : Y. R. Naves, « Technologie des parfums naturels ». Edit. Masson et Cie, Paris 1974.
- [32] : E. Guenther, «Essential oil ». Edit. R. E. Krieger, 1972
- [33] : E. Bocchio, « parfums – cosmétiques – Arômes », P.61-63, 1985.
- [34] : E. Gueorguiev, « Technologie de production des huiles essentielles », éd de l'ISTA, p 61 -77 Plovdiv, 1988.
- [35] : C.V. Rechenberg, «Théorie der gewinnug und trennung der Atherschen ole durch distillation», Miltitz Bei leipzig, Selbsverlag Von Schimmel & Co, p.261- 317, 1910
- [36] : E.Gueorguiev, N. Guenov, R. D. Lazarova, G. O Guantchev. Rivisita Italiana, E. P. P.O. A. S. S. C. A, Maggio, 1978.
- [37] : L. Ganou, Thèse de doctorat, « Contribution à l'étude de mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles » Institut national polytechnique Toulouse 1993.
- [38] : K. Mohamed, «Extraction des huiles essentielles du romarin et du pin d'Alep ».Université de BLIDA institut de chimie industrielle, PFE 1997.

- [39] : H.Richard et J.L. Multon, « Les arômes Alimentaires », éd. Technologie et documentation, Lavoisier, 1992.
- [40] : J. Laisney , « L’huilerie moderne », Art et Techniques compagnie Textiles, 161-209, 1984.
- [41]: F.A.Norris, S.Bailey, oil Fat. Pord, 2, 175-251, 1982
- [42]: A.Hocine, I.K.Kamel, « Etude cinétique de l’extraction de concrète D’eucalyptus », université de BLIDA institut de chimie industrielle, P.F.E, 1989.
- [43]: [www.nature-en-lorraine.net/will29.pdf](http://www.nature-en-lorraine.net/will29.pdf)
- [44] : E .Gueorguiev « Aromatiques et synthétiques ».Edit. Plovdiv, 1980.
- [45] : P. Carre, « Précis de chimie industrielle », Tome2, Edition, J. BAILLIERE et FIS 1953.
- [46] : Pharmacopée Française, Tome1, Volume 4, 5, 8. Edit. Maison neuve, PARIS, 1985.
- [47] : M .C Martini, M .Seiller, « Actifs et additifs en cosmétologie ». Edit. Technique et documentation, LAVOISIER, PARIS, 1992.
- [48] : Berg, « physical and chemical methods ». Edit. Me. G. Hill, New York, 1963.
- [49] : F. Baba Aissa, « Encyclopédie des plantes utiles », édition. Librairie moderne – Rouïba, N° 91 - 2000
- [50] : W. S. Beniston, « Fleurs D’Algérie », N° d’éd. 1822 /84, entreprise nationale du livre, Alger.1984.
- [51] : [http : // pages. Infinit.net/belber/index.html](http://pages.Infinit.net/belber/index.html).
- [52]: [http: // autour des rouses. Free .Fr/ plantes medicinal.htm](http://autourdesrouses.free.fr/plantesmedicinal.htm).
- [53]: [http:// fr. Wikipededia. Org/w/wiki/Rue \\_ officinale](http://fr.Wikipededia.Org/w/wiki/Rue_officinale)
- [54] : C. Jacques, G. Paltz, « Le fascinant des huiles essentielles ». Edit. Lavoisier 1999
- [55] : M. Bernadet, C. Binet et D. De Smedt, « Guide des médecines douces ». Edit. Mourite 1989.
- [56] : Weel KGC et al, « Antioxidant activity of Horehound (Marrubium vulgare L.) grown in Lithuania, Fett/ Lipid 101, 10, 395 – 400, 1999

- [57] : F. Baba Aissa, « les plantes médicinales en Algérie ». Coédition Addiwan, Alger – 1991
- [58]: R.P.A. Inigo, M.E.L.De Viana, C.A.N.Catalan and D.I.A. De Iglesias, « Essential oil of *Ruta chalepensis* L ». (Rutaceae). *Essenz. Deriv. Agrum.*, 51, 349-351 (1981).
- [59] : K.H.C. Baser, T. Ozek and S.H. Beis, « Constituents of the Essential oil of *Ruta chalepensis* L ». from Turkey. *J. Essent. Oil Res.*, 8, 413-414 (2003).
- [60] : <http://www.bioone.org/bioone/?Request=index-html>.
- [61] : V.Schlempher et al., « Antispasmodic effects of hydroalcoholic extract of *Marrubium vulgare* on isolated tissues » *Phytomedicine*, 3 (2), 211 – 216, 1996.
- [62]: De Souza M.M. et al., « analgesic profile of hydroalcoholic extract obtained from *Marrubium* », *Phytomedicine*, 5 (2), 103 – 107, 1998
- [63]: S. Sahpaz et al., «Isolation and pharmacological activity of phenylpropanoid esters from *Marrubium vulgare*», *journal of Ethnopharmacology* 79,389 – 392, 2002.
- [64]: B.M. Lawrence, « Labiatae oils-mother nature's chemical factory. Paper Xith International Congress of Essential Oils », *Fragrance and Flavors*. 71 pp, New Delhi (1989).
- [65] : L. Planchon, « précis de matières médicales » ; tome 2, librairie maloine , 5<sup>ème</sup> édition, Paris, 1946.
- [66] : O. M. Angelidis, « Revue des oléagineux », N° 8, 9, Août – Septembre, 1968
- [67] : H. Aamri, « optimisation d'un équipement d'extraction des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote » thèse de magister, université de Blida, 2001.
- [68] : C. Boutekdjiret, « Etude de procédé d'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation, détente instantanée contrôlée et par solvant organique volatil, application à la récupération des extraits de romarin, transfert de matière et modélisation », Thèse de doctorat d'état, ENP, 1999.
- [69] : J. Goupy, « La méthode des plans d'expériences », Dunod, Paris, 1988



[70] : D. Achour ; « Contribution à l'étude du traitement d'effluents agro – industriels par extraction liquide - liquide mise au point d'un procédé continu de séparation des acides tartrique et lactique » Thèse de doctorat d'état ,INP, Toulouse, 1994.

[71] :P. Ozil et J.P. Caire, « Initiation aux plans d'expériences », Notes de cours, INP de Grenoble, 1984.

[72] : A.a. Clifford « extraction des produits naturels avec de l'eau surchauffé » dans: Les démarches du GVC-Fachaussschss 'génie chimique à haute pression ', troulbent 3-5 1999,

[73] : D. Joulain and WA König, «The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene hydrocarbons», E.B.- Verlag Hambourg, 1998.

[74] : RP. Adams, «Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy». Allured Publishing Co., Carol Stream, IL 2001.

[75] : G. A Denissova, L. M Beleaievskaya., « Papiers du 2<sup>ème</sup> symposium sur les problèmes actuels de l'étude des plantes aromatiques et des huiles essentielles », éd. Kamianev, URSS, 1970.

[76] : “Les huiles essentielles”, AFNOR, NFT75 – 104 Juin 1994.

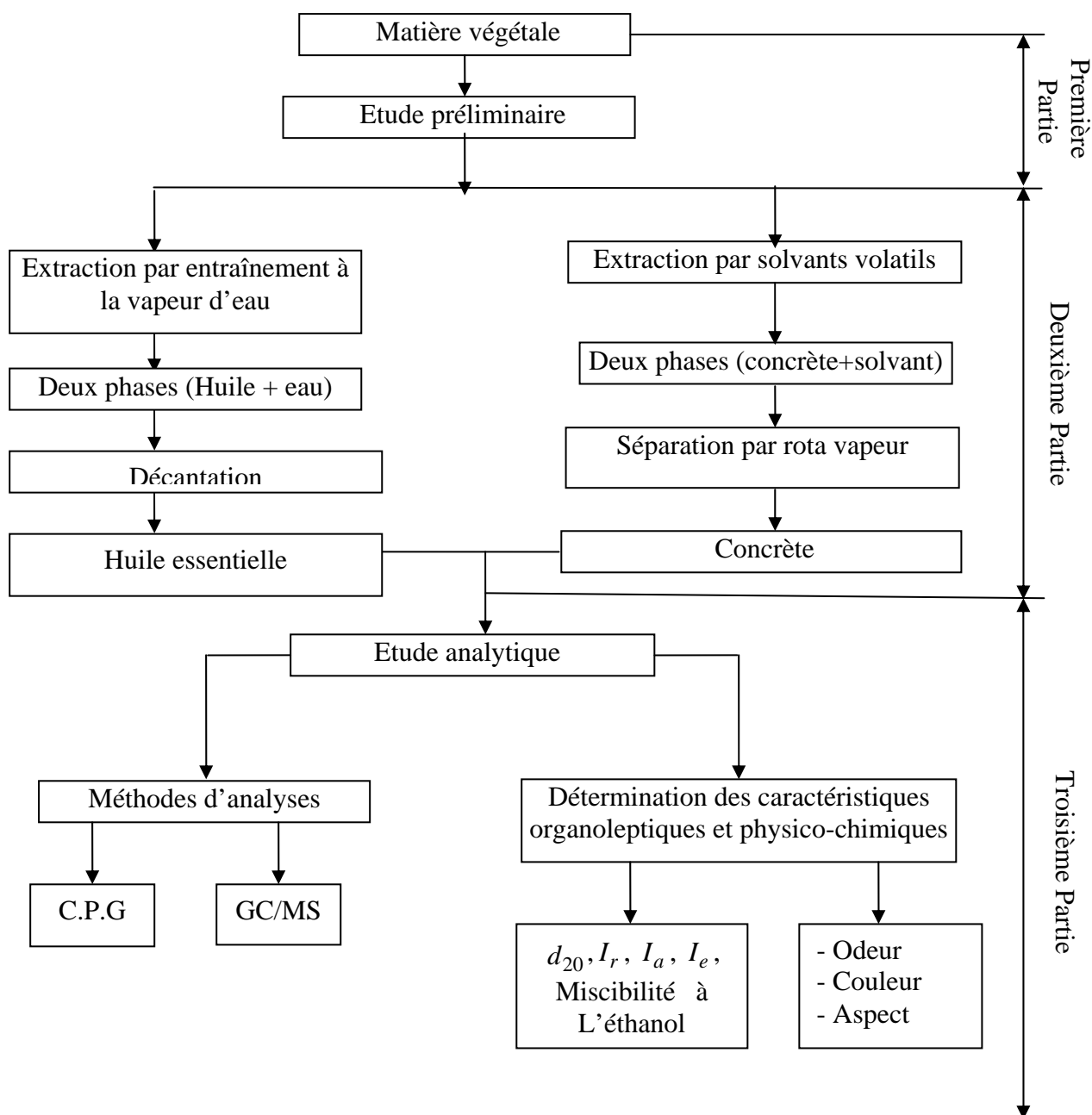
[77] : “Les huiles essentielles”, AFNOR, NFT 75 – 112 Août 1977.

[78] : [http:// www.chez.com /Dalmeyda/cours/ spectre de masse.](http://www.chez.com/Dalmeyda/cours/spectre%20de%20masse)

# **Annexes**

**Annexe 1 :**

Les principales étapes de notre étude sont schématisées selon l'organigramme suivant :



**Annexe 2 :****Détermination du taux d'humidité de la matière végétale**

Pour la détermination de l'humidité, on a pris un échantillon de masse bien déterminée  $M_0$ , puis on la laisse à l'air libre pour sécher, on le pèse chaque jour et on note la masse  $M_i$ . On continue la même opération après chaque jour, jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $M$ .

La différence entre  $M_0$  et  $M$  sera la quantité d'eau contenue dans la matière végétale.

Le calcul de taux d'humidité est calculé comme suit :

$$H(\%) = \frac{M_i}{M_0} \cdot 100$$

On note que :

$M_i$  : La masse végétale mesurée chaque jour.

$M_0$  : La masse de la matière végétale fraîche.

## Annexe 3 :

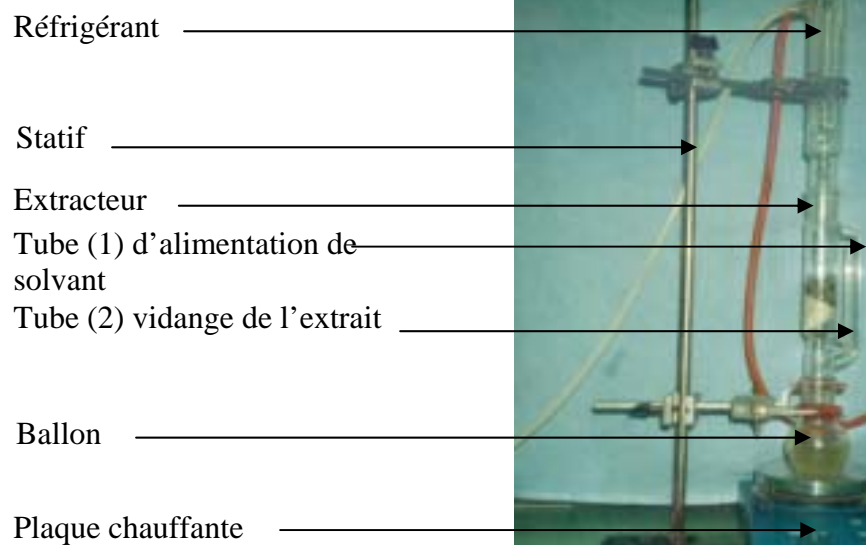


Figure (V.1) : Montage du Soxhlet.

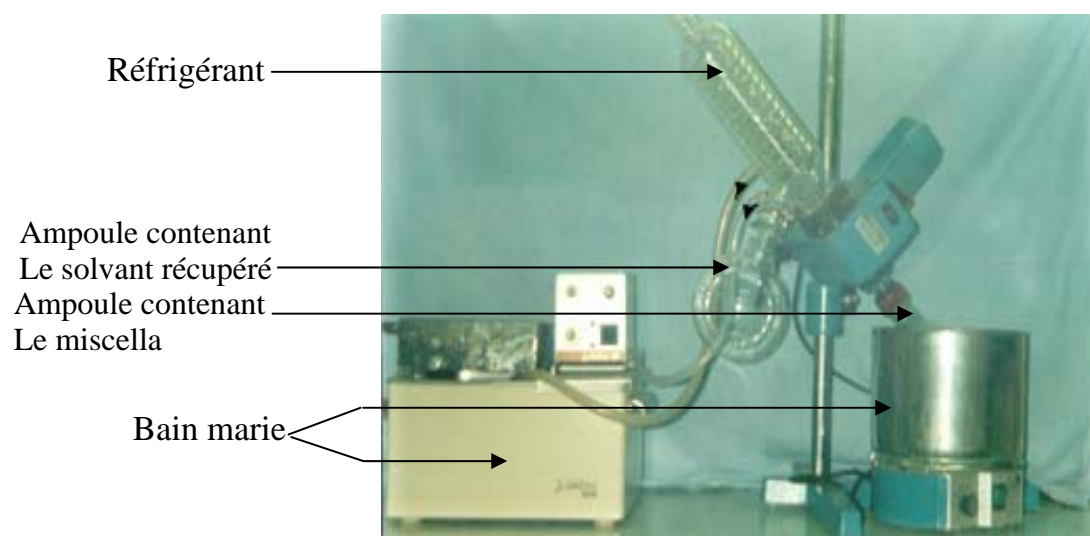


Figure V. 2 : Evaporateur rotatif.

**Mode opératoire :****Etape 1 :**

Après avoir préparé la matière végétale, on pèse une quantité bien déterminée à l'aide d'une balance analytique.

**Etape 2 :**

On place dans le réacteur un papier filtre afin d'éviter l'entraînement de la matière végétale avec le solvant, puis on introduit la matière végétale pesée précédemment dans le réacteur.

**Etape 3 :**

Le solvant contenu dans le ballon est porté à sa température d'ébullition ; après un certains temps, il y a apparition des vapeurs qui passent par une dérivation (qui montent dans le tube de Soxhlet), correspondant au temps initial d'extraction ( $t_0=0$ ), ces vapeurs sont condensée dans le réfrigérant et retombent à l'état liquide (goutte à goutte) au niveau du réacteur c'est-à-dire sur la matière végétale), immergeant progressivement celle-ci. Après immersion totale, le solvant chargé en extrait aromatique s'écoule dans le ballon de départ.

**Etape 4 :**

Le processus se poursuit en continu ; le liquide dans le ballon étant de plus en plus chargé en extrait ; cependant les vapeurs montantes vers le réacteur sont uniquement constituées du solvant pur en raison de la différence des points d'ébullition entre les extraits végétaux et le solvant.

**Etape 5 :**

Le mélange qui contient le solvant et l'extrait obtenu est soumis à une séparation par un évaporateur rotatif (figure V.2) en (annexe), afin de récupérer d'une part la concrète et d'autre part le solvant organique, ce traitement s'effectué à la température d'ébullition de chaque solvant, pendant une durée la plus courte possible, afin d'éviter les dégradations thermiques des composés volatils.

A l'issue de cette opération, on récupère d'une part la concrète et d'autre part le solvant organique avec un rendement de récupération de 70 à 75 % selon la nature de ce dernier qui sera recyclé dans l'extraction suivante.

La concrète est ensuite pesé et conservée dans de flacons dans un réfrigérateur.

**Tableau (V.11.b) : Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle de « *Ruta chalepensis* » et « *Marrubium vulgare* »**

<b>La saison</b>	<b>Le jour d'extraction</b>	<b>R<sub>Re</sub></b>	<b>R<sub>RCmoy</sub></b>	<b>R<sub>MV</sub></b>	<b>R<sub>MVmoy</sub></b>
<b>Printemps</b>	23. 05. 2004	0,223	0,318	0,08	0,108
	29. 05. 2004	0,295		0,095	
	05. 06. 2004	0,365		0,12	
	13. 06. 2004	0,390		0,14	
<b>Eté</b>	30. 06. 2004	0,462	0,700	0,143	0,148
	03. 07. 2004	0,560		0,156	
	11. 07. 2004	0,620		0,17	
	21. 07. 2004	0,890		0,144	
	01. 08. 2004	0,95		0,14	
	09. 08. 2004	0,72		0,136	
<b>Automne</b>	26. 09. 2004	0,70	0,509	0,122	0,109
	02. 10. 2004	0,645		0,12	
	10. 10. 2004	0,509		0,115	
	06. 11. 2004	0,382		0,1	
	10. 11. 2004	0,311		0,09	

**Etude du degré de signification des effets et interaction pris en compte par le modèle[71]:****Exemple de calcul (*Ruta chalepensis*)**

**1<sup>ère</sup> étape :** Détermination des estimateurs des coefficients du modèle.

**2<sup>ème</sup> étape :** Estimation de la variance de la réponse expérimentale et de la variance des estimateurs des coefficients.

Dix interactions supprimées  $\Rightarrow$  dix degrés de liberté d'où l'estimateur de la variance du réponse :

$$S(b)^2 = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l c_i^2$$

$$S(b)^2 = \frac{1}{10} \cdot (0,031^2 + 0,063^2 + 0,031^2 + 0,063^2 + 0,039^2 + 0,021^2 + 0,038^2 + 0,046^2 + 0,027^2) = 0,0018$$

$$S(b)^2 = 0,0018 \Rightarrow S(b) = \pm 0,042 \text{ (Écart- type).}$$

**3<sup>ème</sup> étape :** Etude du degré de signification des effets et interactions.

Pour savoir si un effet ou une interaction est significatifs – c'est-à-dire distinct du « bruit » - on peut alors comparer la distribution des paramètres estimés et la loi de Student.

**1<sup>ère</sup> phase :**

Ordonner les divers effets comme suit :

Effet	Estimateur	$\pm$ Ecart - type	Conclusions
<b>M</b>	- 0,446	$\pm 0,042$	S
<b>P</b>	-0,031	$\pm 0,042$	NS
<b>T</b>	0,117	$\pm 0,042$	NS
<b>N<sub>P</sub></b>	0,064	$\pm 0,042$	NS
<b>MN<sub>P</sub></b>	-0,031	$\pm 0,042$	NS
<b>MT</b>	-0,103	$\pm 0,042$	NS
<b>MP</b>	0,064	$\pm 0,042$	NS
<b>TN<sub>P</sub></b>	0,039	$\pm 0,042$	NS
<b>PN<sub>P</sub></b>	-0,021	$\pm 0,042$	NS
<b>PT</b>	0,039	$\pm 0,042$	NS
<b>MPT</b>	-0,044	$\pm 0,042$	NS
<b>MPN<sub>P</sub></b>	0,046	$\pm 0,042$	NS
<b>PTN<sub>P</sub></b>	-0,115	$\pm 0,042$	S
<b>TN<sub>P</sub>M</b>	-0,028	$\pm 0,042$	NS
<b>MPTN<sub>P</sub></b>	0 ,130	$\pm 0,042$	S

On pourrait évidemment s'arrêter à ce stade et conclure que les interactions (**P**, **N<sub>P</sub>**, **MN<sub>P</sub>**, **MP**, **TN<sub>P</sub>**, **PN<sub>P</sub>**, **PT**, **MPT**, **MPN<sub>P</sub>**, **TN<sub>P</sub>M**) sont très improbables, vus les ordres de grandeur respectifs des coefficients et de l'écart – type estimés.



Mais en toute rigueur, on devrait passer à une deuxième phase qui est la suivante.

### 2<sup>ème</sup> phase :

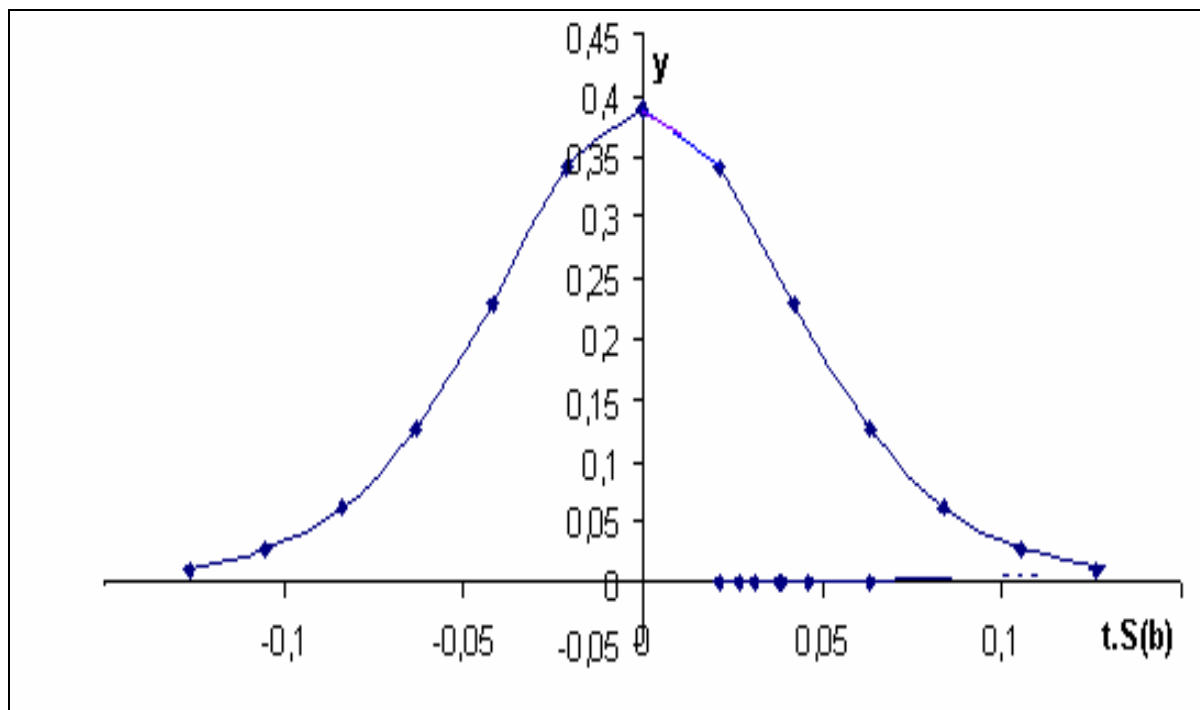
Les coefficients du modèle sont supposés suivre des lois normales de distribution ayant même variance estimée par  $S(b) = \pm 0,042$  avec 10 degrés de liberté.

On peut alors former le tableau suivant à l'aide de la table des ordonnées de la distribution t à 10 degrés de liberté.

**Table des ordonnées de la distribution t à 10 degrés de liberté**

t	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Y	0,389	0,340	0,230	0,127	0,061	0,027	0,011
t x S(b)	0	0,021	0,042	0,063	0,084	0,105	0,126

Traçons à présent la courbe  $Y = f(t.s(b))$  et plaçons sur l'axe des abscisses les paramètres estimés



Parmi ces paramètres. Ceux correspondant aux interactions (**P**, **N<sub>P</sub>**, **MN<sub>P</sub>**, **MP**, **TN<sub>P</sub>**, **PN<sub>P</sub>**, **PT**, **MPT**, **MPN<sub>P</sub>**, **TN<sub>P</sub>M**) sont situés sous la cloche. Les interactions ne sont donc pas significatives.

**Table des ordonnées de la distribution t à  $\nu$  degrés de liberté [71]**

$\nu$	Valeur de t												
	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00
1	0.318	0.300	0.255	0.204	0.159	0.124	0.098	0.078	0.064	0.053	0.044	0.037	0.032
2	0.354	0.338	0.296	0.244	0.193	0.149	0.114	0.088	0.068	0.053	0.042	0.034	0.027
3	0.368	0.353	0.313	0.261	0.207	0.159	0.120	0.090	0.068	0.051	0.039	0.030	0.023
4	0.375	0.361	0.322	0.270	0.215	0.164	0.123	0.091	0.066	0.049	0.036	0.026	0.020
5	0.380	0.366	0.328	0.276	0.220	0.168	0.125	0.091	0.065	0.047	0.033	0.024	0.017
6	0.383	0.369	0.332	0.280	0.223	0.170	0.126	0.090	0.064	0.045	0.032	0.022	0.016
7	0.385	0.372	0.335	0.283	0.226	0.172	0.126	0.090	0.063	0.044	0.030	0.021	0.014
8	0.387	0.373	0.337	0.285	0.228	0.173	0.127	0.090	0.062	0.043	0.029	0.019	0.013
9	0.388	0.375	0.338	0.287	0.229	0.174	0.127	0.090	0.062	0.042	0.028	0.018	0.012
10	0.389	0.376	0.340	0.288	0.230	0.175	0.127	0.090	0.061	0.041	0.027	0.018	0.011
11	0.390	0.377	0.341	0.289	0.231	0.176	0.128	0.089	0.061	0.040	0.026	0.017	0.011
12	0.391	0.378	0.342	0.290	0.232	0.176	0.128	0.089	0.060	0.040	0.026	0.016	0.010
13	0.391	0.378	0.343	0.291	0.233	0.177	0.128	0.089	0.060	0.039	0.025	0.016	0.010
14	0.392	0.379	0.343	0.292	0.234	0.177	0.128	0.089	0.060	0.039	0.025	0.015	0.010
15	0.392	0.380	0.344	0.292	0.234	0.177	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.015	0.009
16	0.393	0.380	0.344	0.293	0.235	0.178	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.015	0.009
17	0.393	0.380	0.345	0.293	0.235	0.178	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.014	0.009
18	0.393	0.381	0.345	0.294	0.235	0.178	0.129	0.088	0.059	0.037	0.023	0.014	0.008
19	0.394	0.381	0.346	0.294	0.236	0.179	0.129	0.088	0.058	0.037	0.023	0.014	0.008
20	0.394	0.381	0.346	0.294	0.236	0.179	0.129	0.088	0.058	0.037	0.023	0.014	0.008
22	0.394	0.382	0.346	0.295	0.237	0.179	0.129	0.088	0.058	0.036	0.022	0.013	0.008
24	0.395	0.382	0.347	0.296	0.237	0.179	0.129	0.088	0.057	0.036	0.022	0.013	0.007
26	0.395	0.383	0.347	0.296	0.237	0.180	0.129	0.088	0.057	0.036	0.022	0.013	0.007
28	0.395	0.383	0.348	0.296	0.238	0.180	0.129	0.088	0.057	0.036	0.021	0.012	0.007
30	0.396	0.383	0.348	0.297	0.238	0.180	0.129	0.088	0.057	0.035	0.021	0.012	0.007
35	0.396	0.384	0.348	0.297	0.239	0.180	0.129	0.088	0.056	0.035	0.021	0.012	0.006
40	0.396	0.384	0.349	0.298	0.239	0.181	0.129	0.087	0.056	0.035	0.020	0.011	0.006
45	0.397	0.384	0.349	0.298	0.239	0.181	0.129	0.087	0.056	0.034	0.020	0.011	0.006
50	0.397	0.385	0.350	0.298	0.240	0.181	0.129	0.087	0.056	0.034	0.020	0.011	0.006
60	0.399	0.387	0.352	0.301	0.242	0.183	0.130	0.086	0.054	0.032	0.018	0.009	0.004

**Annexe 4 :****Les méthodes de détermination des constantes physico chimiques :****1. La densité :**

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'huile essentielle au poids du même volume d'eau distillée à la température 20°C.

On pèse 2 ml de chaque huile étudiée à l'aide d'un pycnomètre taré, puis on calcule la densité par la formule suivante :

$$d_{20} = \frac{m_1 - m}{m_2 - m}$$

$m_1$  : Poids du pycnomètre avec l'huile essentielle.

$m_2$  : Poids du pycnomètre avec l'eau distillée.

$m$  : Poids du pycnomètre à vide.

**2. L'indice de réfraction :**

Il s'agit du rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le milieu étudié.

Ainsi l'indice de réfraction est une fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente et de la température.

L'appareil qui sert à mesurer l'indice de réfraction des liquides est le réfractomètre qui à un usage assez recommandé.

Pour calculer l'indice de réfraction  $I_r$ , on applique la formule suivante :

$$I_r = \eta_D^{20} = \eta_D^\theta + (\theta - 20)0,00045$$

$\eta_D^\theta$  : L'indice de réfraction.

$\theta$  : La température à laquelle la substance soit liquide.

$D$  : La raie de sodium (de longueur d'onde 589,6 nm).

0,00045 : la variation d'indice de réfraction quand la température varie de 1°C.

**3. L'indice d'acidité :**

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme d'huile essentielle.

**Mode opératoire:**

A 0,5 g d'huile essentielle sont ajoutés 2 ml d'éthanol et 2 à 3 gouttes de phénophtaléine. La solution ainsi obtenue est titrée par une solution de KOH (0,1N) dans l'éthanol jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pâle. L'indice d'acide est calculé par la formule suivante :

$$I_a = \frac{5,61.V}{m}$$

$V$  : Le volume en millilitre de la solution de KOH utilisé.

$m$  : La masse en gramme de la prise d'essai.

#### 4. L'indice d'ester :

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libérés par l'hydrolyse des esters contenus dans un gramme de l'huile essentielle.

#### Mode opératoire:

- Introduire dans un ballon 0,5 g d'huile de essentielle.
- A jouter à l'aide d'une burette 6,5 ml, de KOH (0,5N) et des fragments de pierre ponce ou de porcelaine.
- Adapter le réfrigérant et placer le ballon sur le bain d'eau bouillante et le laisser pendant une durée précise.
- Laisser refroidir démonter le réfrigérant et ajouter 0,5 ml d'eau puis 3 gouttes de la solution phénophtaléine.
- Titrer l'excès de KOH avec HCl (0,5N).
- Parallèlement, effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions et utiliser les mêmes réactifs.

L'indice d'ester est donné par la formule suivante :

$$I_e = \frac{28,05}{m} \cdot (V_0 - V_1) I_a$$

$V_0$  : Volume de HCl utilisé pour l'essai à blanc (ml).

$V_1$  : Volume de HCl utilisé pour la détermination.

$m$  : Masse de prise d'essai (g).

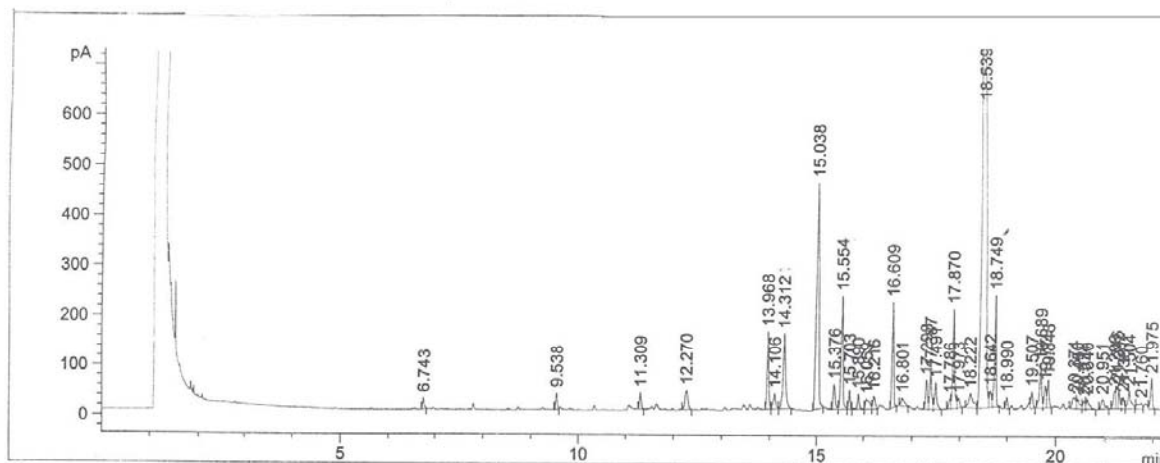
$I_a$  : Indice d'acide déterminé. [76]

#### 5. La miscibilité à l'éthanol :

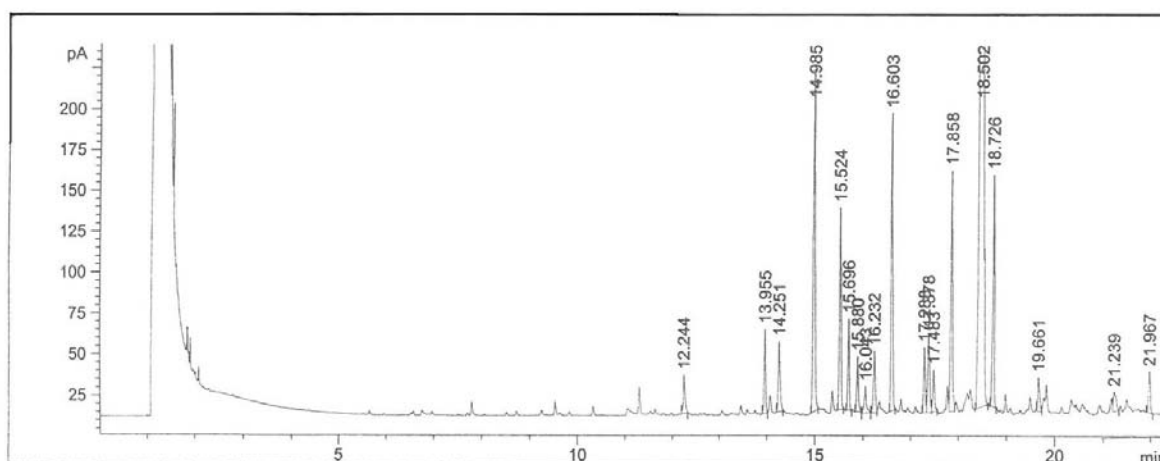
Une huile essentielle est dite miscible à  $V$  volume et plus d'éthanol de titre alcoométrique, déterminé à la température de 20°C, lorsque le mélange de 1 volume de l'huile essentielle considérée avec  $V$  volume de cet éthanol est limpide, et le reste après adition graduelle d'éthanol de même titre jusqu'à un totale de 20 volumes. [77]

## Chromatogrammes des huiles essentielles :

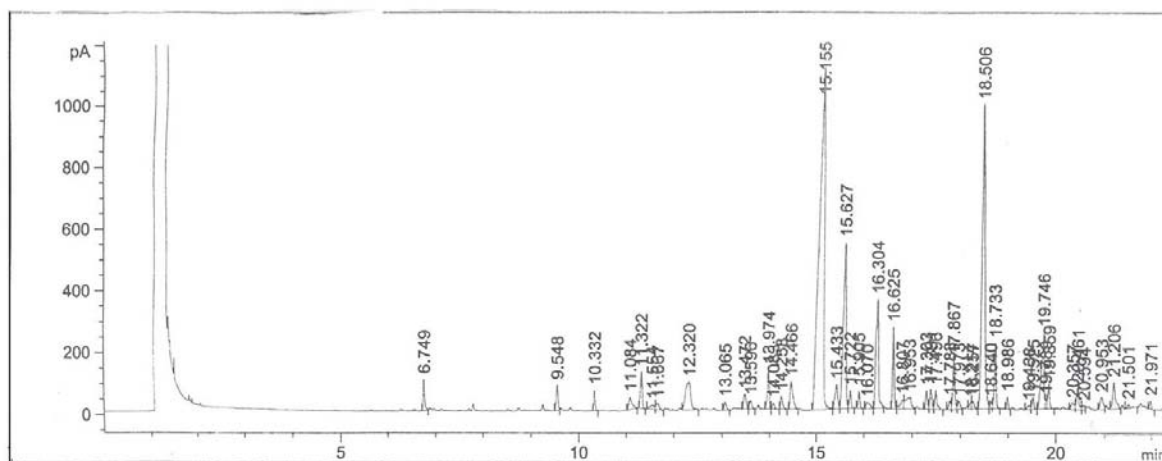
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Marrubium vulgare* extraites dans différentes conditions opératoires.



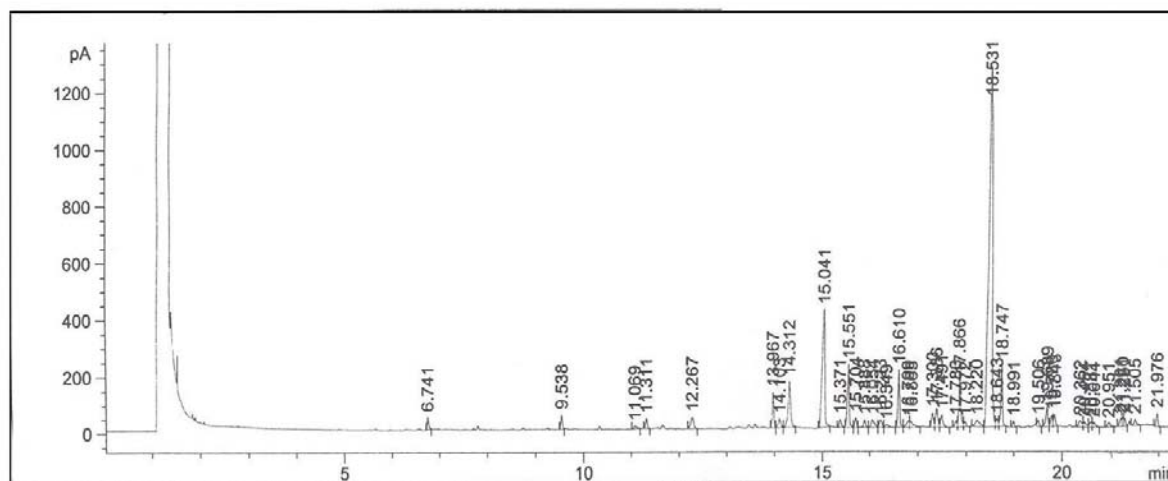
Essai 1 (-, -, -, -)



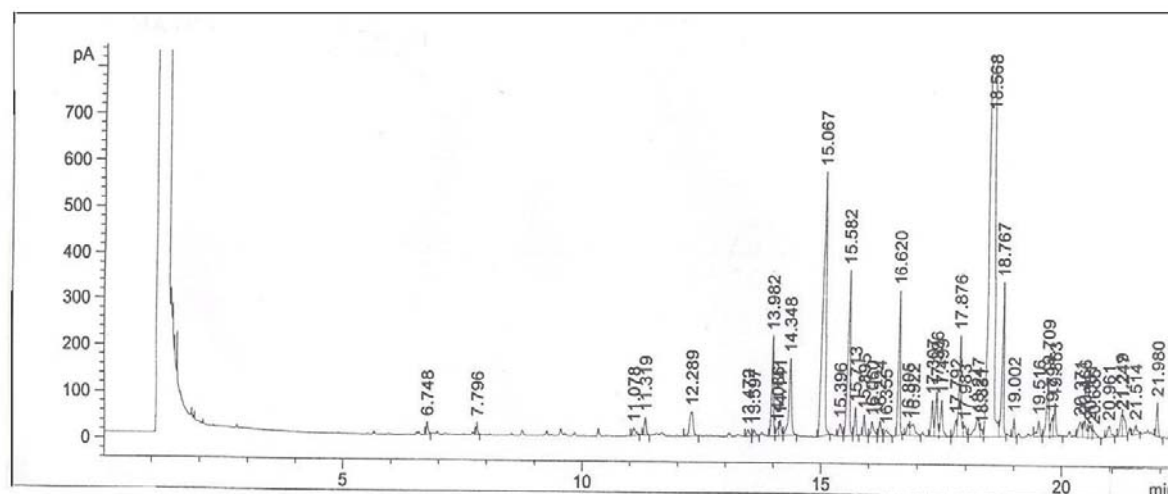
Essai 2 (-, -, -, +)



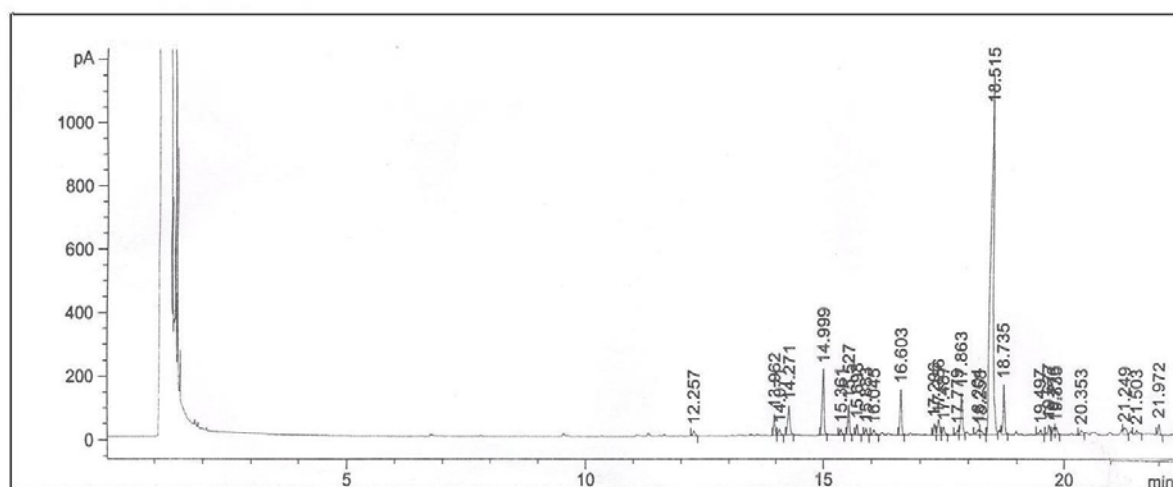
Essai 3 (-, -, +, -)



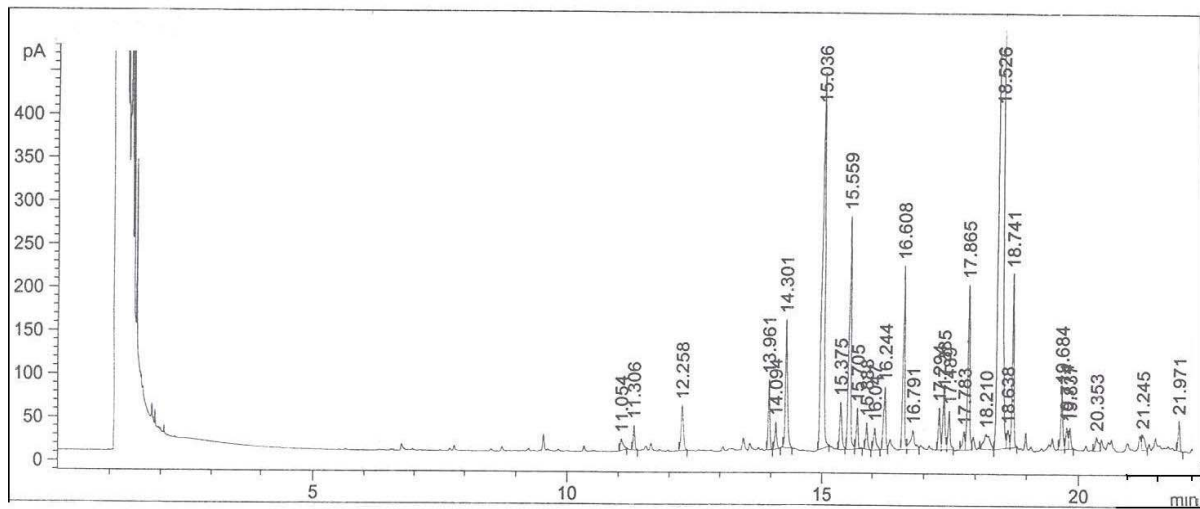
Essai 4 (-, -, +, +)



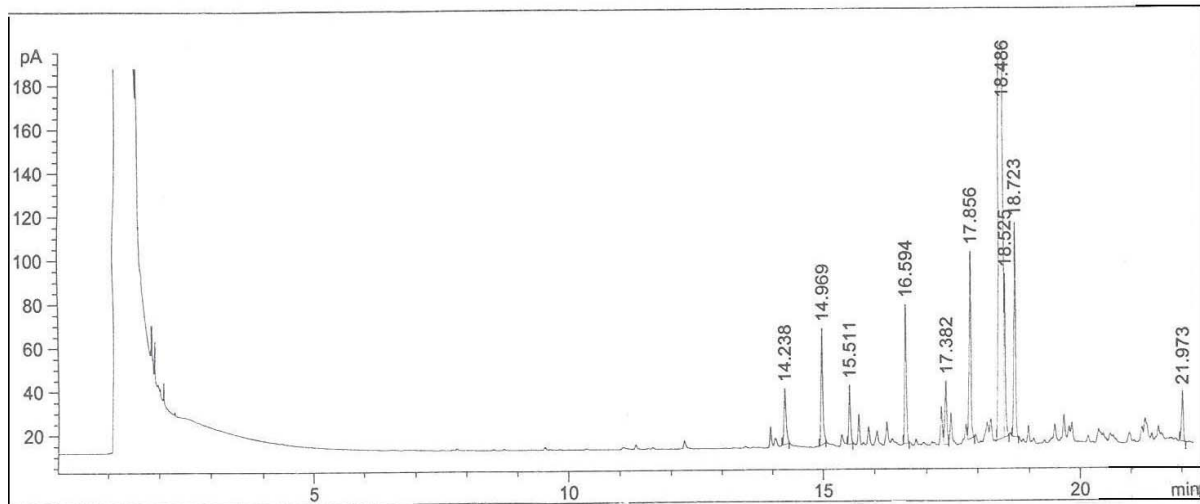
Essai 5 (-, +, -, -)



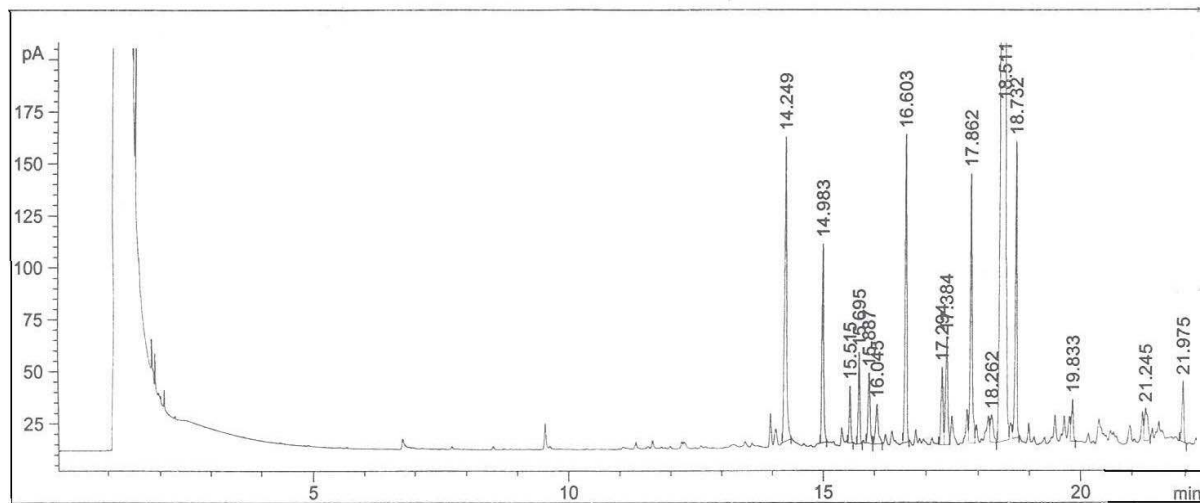
Essai 6 (-, +, -, +)



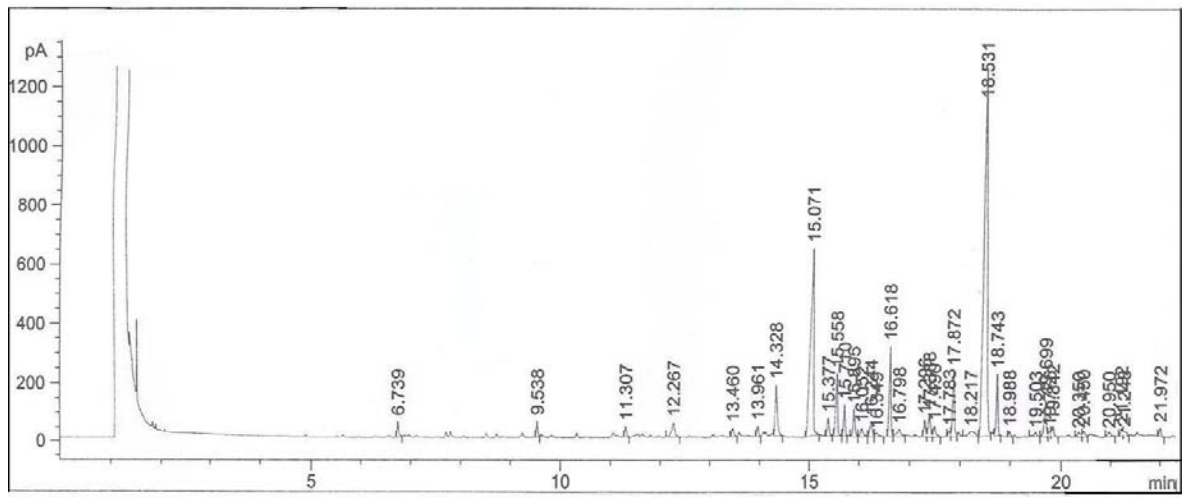
Essai 7 (-, +, +, -)



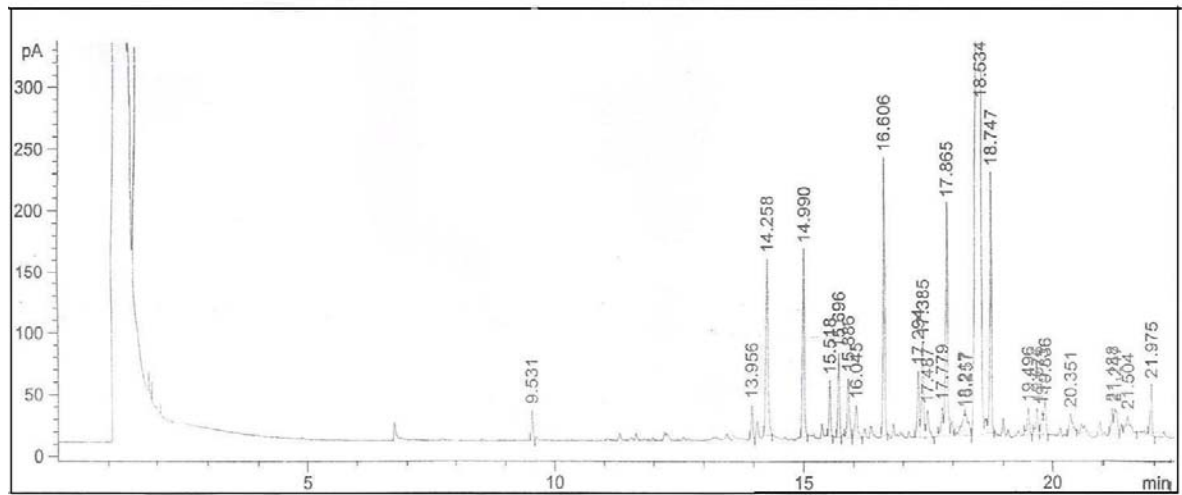
Essai 8 (-, +, +, +)



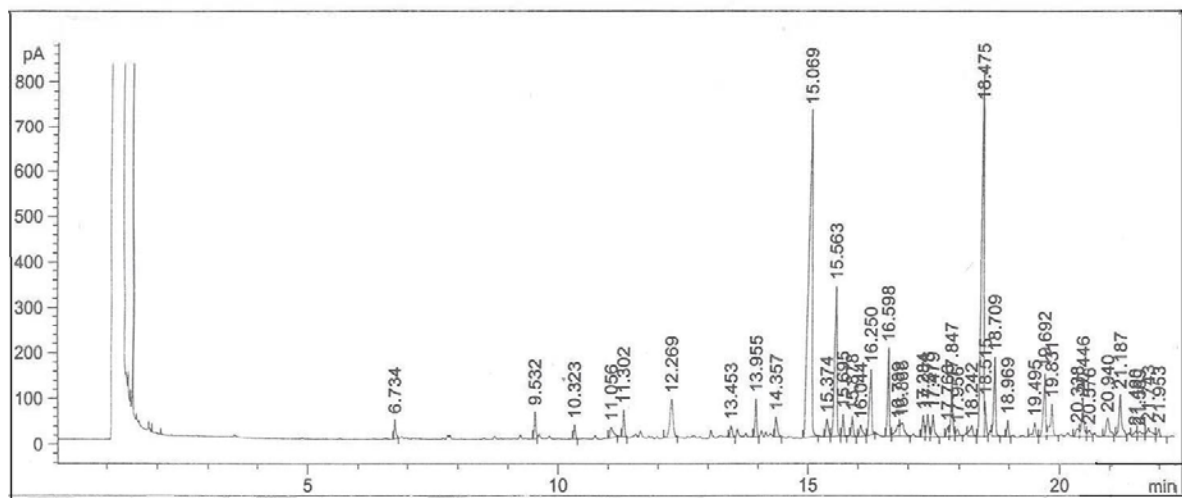
Essai 9 (+, -, -, -)



Essai 10 (+, -, -, +)

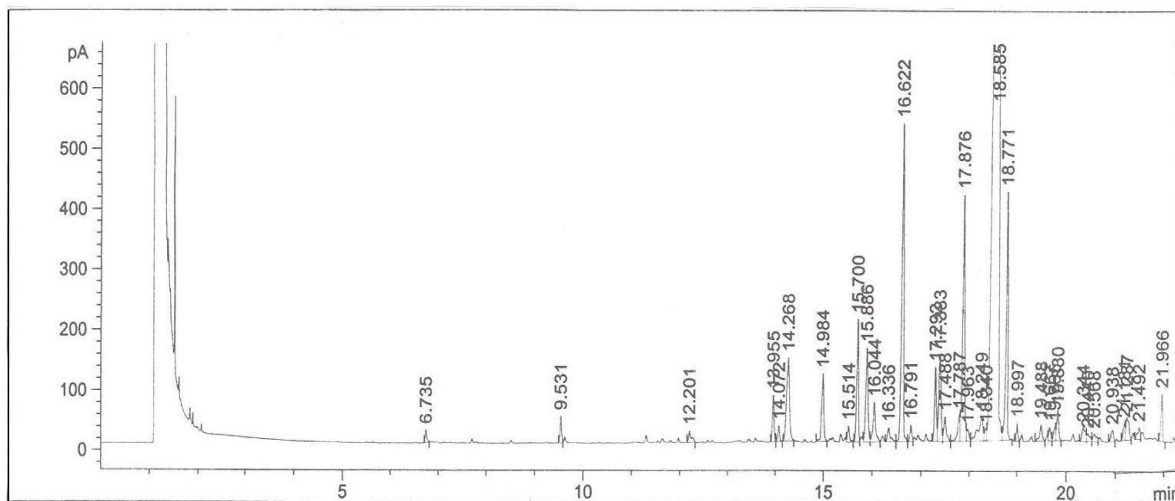


Essai 11 (+, -, +, -)

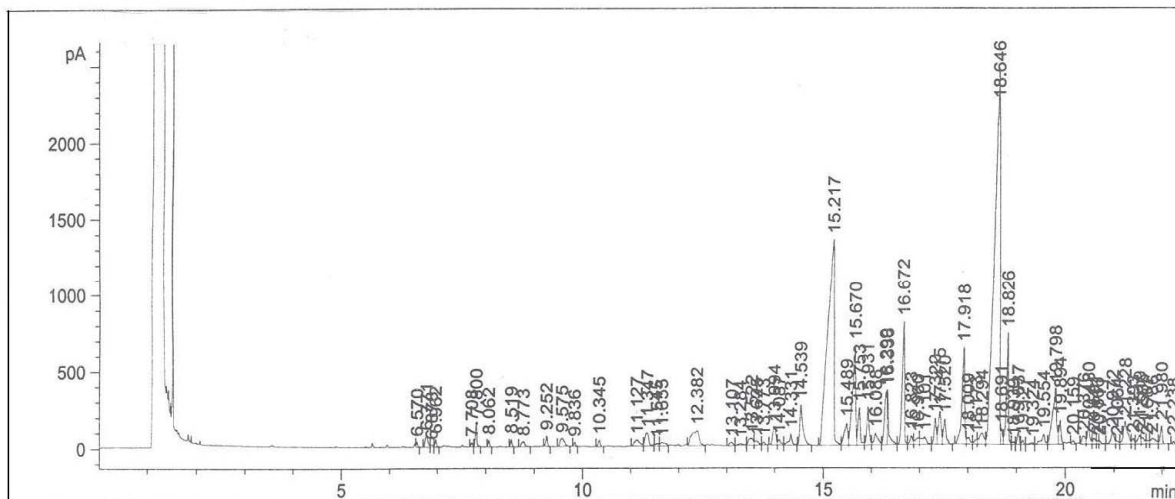


Essai 12 (+, -, +, +)

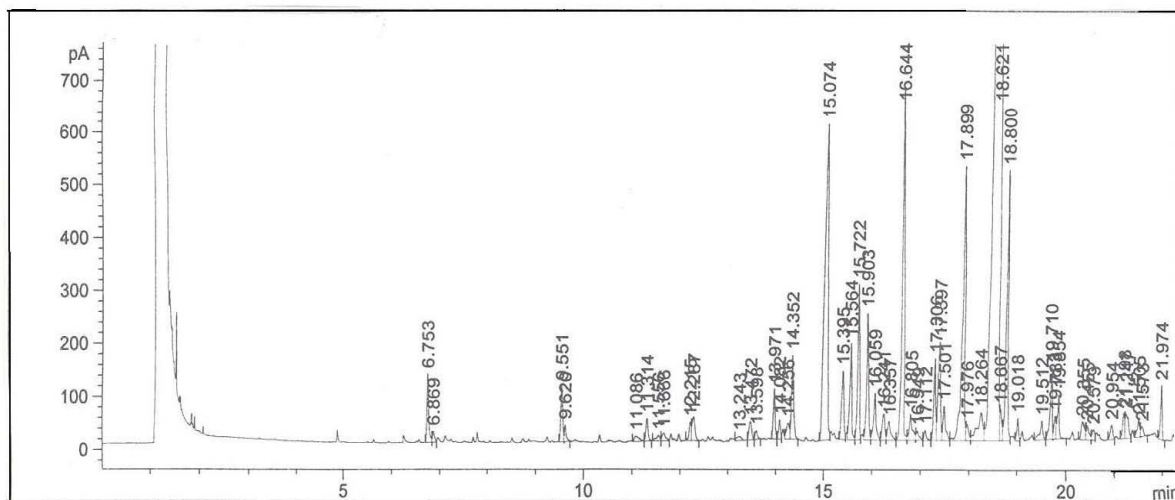




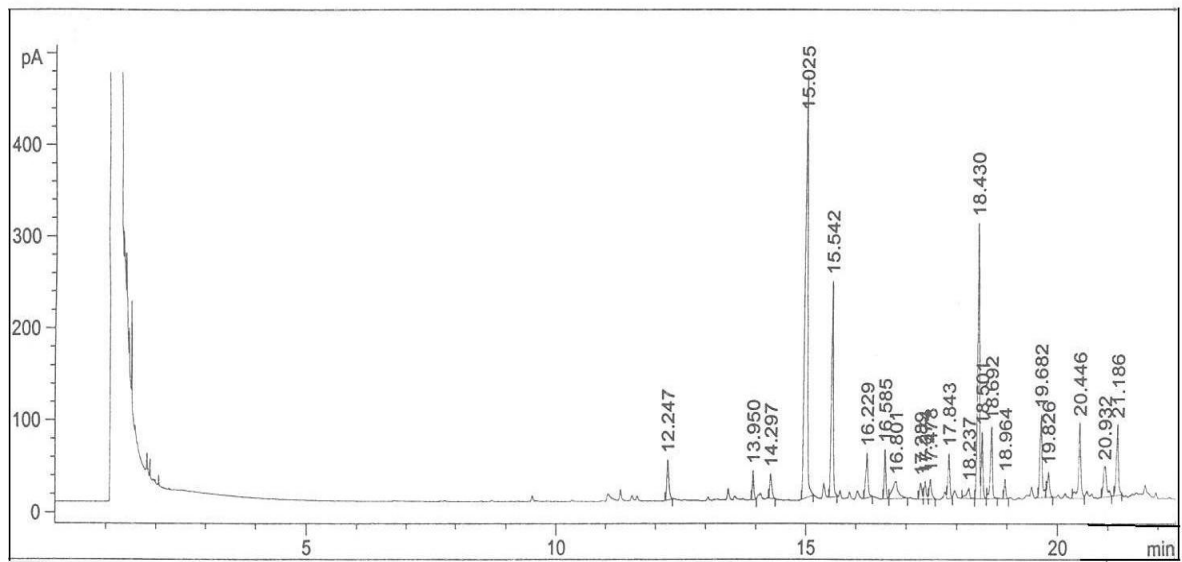
Essai 13 (+, +, -, -)



Essai 14 (+, +, -, +)

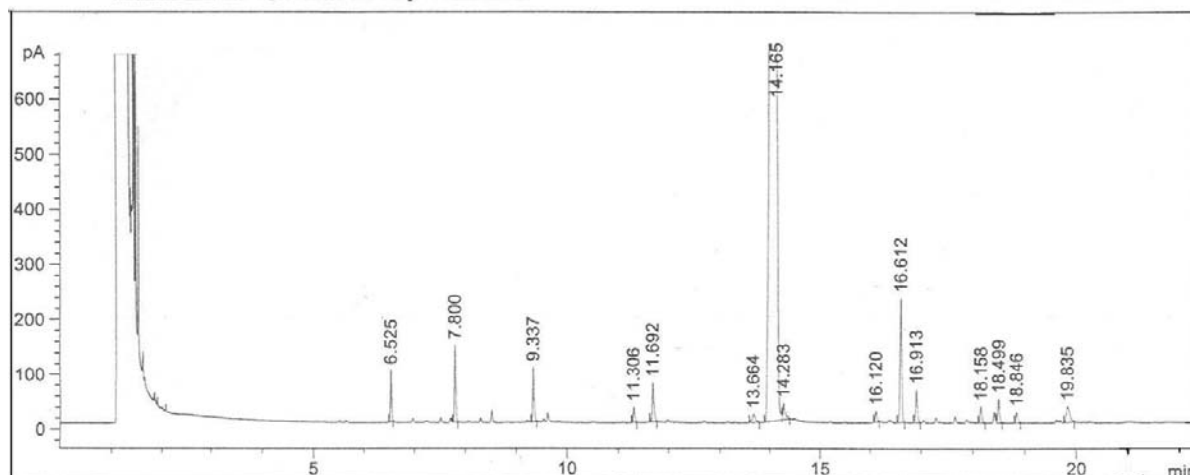


Essai 15 (+, +, +, -)

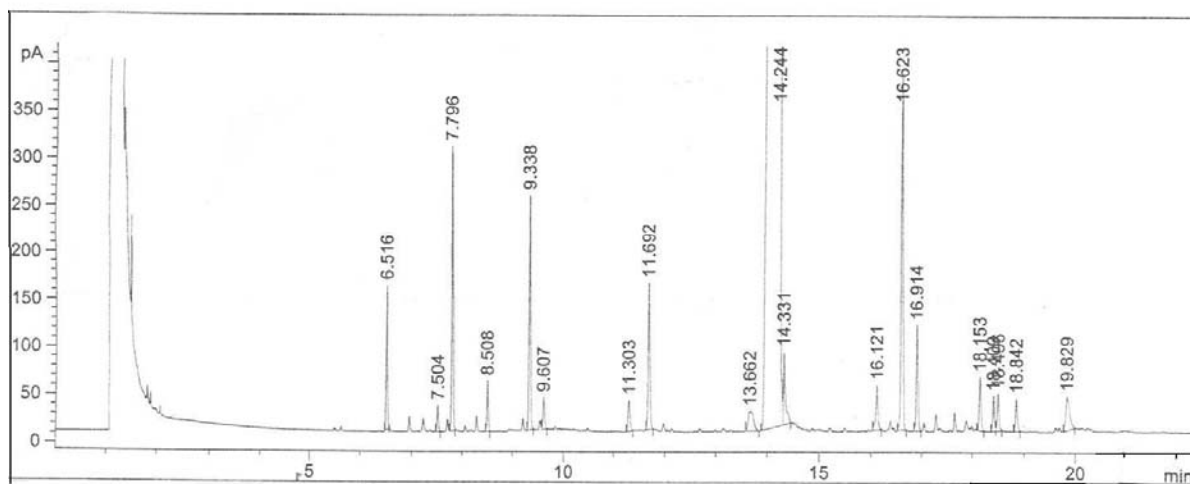


Essai 16 (+, +, +, +)

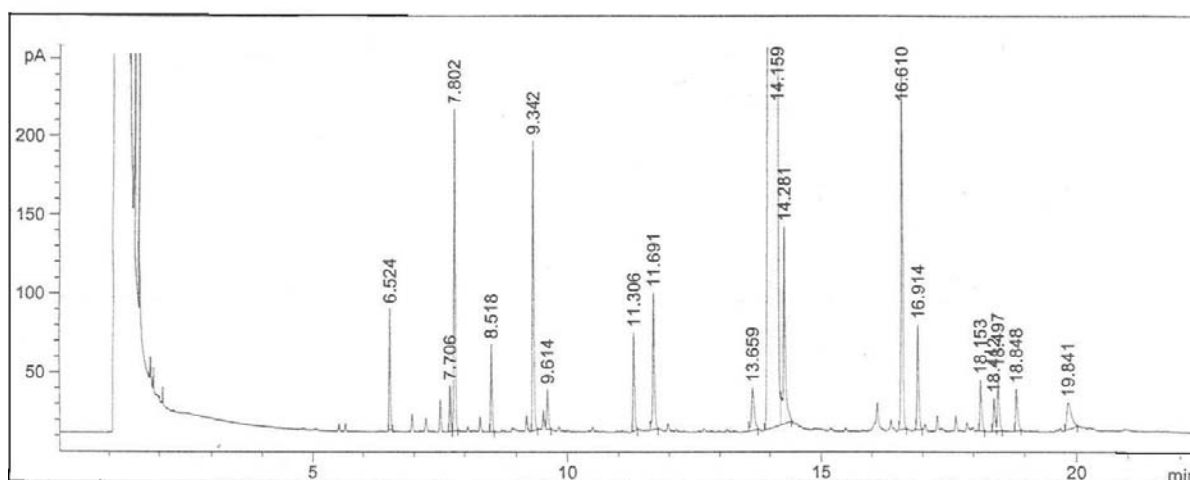
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Ruta chalepensis* extraites dans différentes conditions opératoires.



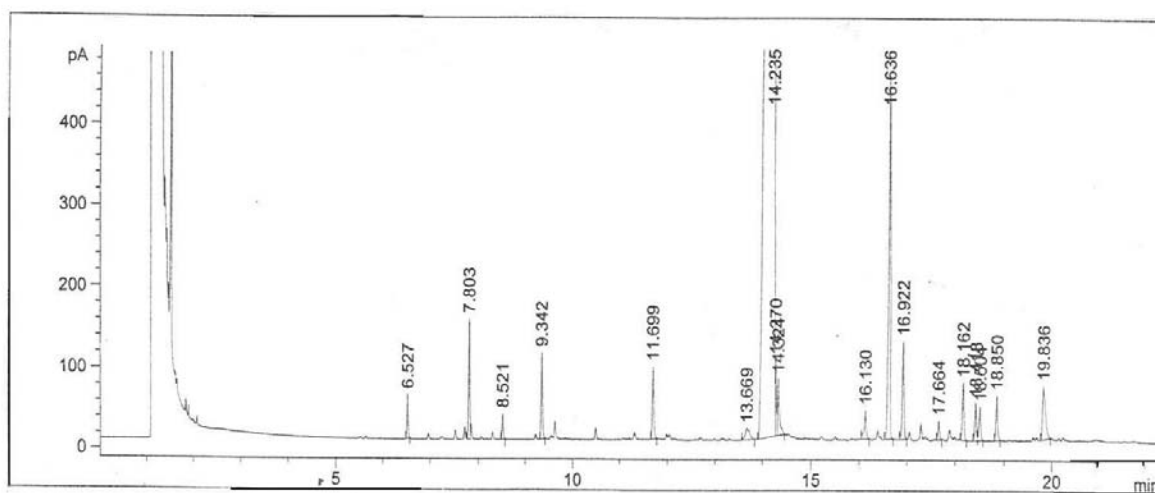
Essai 1 (-, -, -, -)



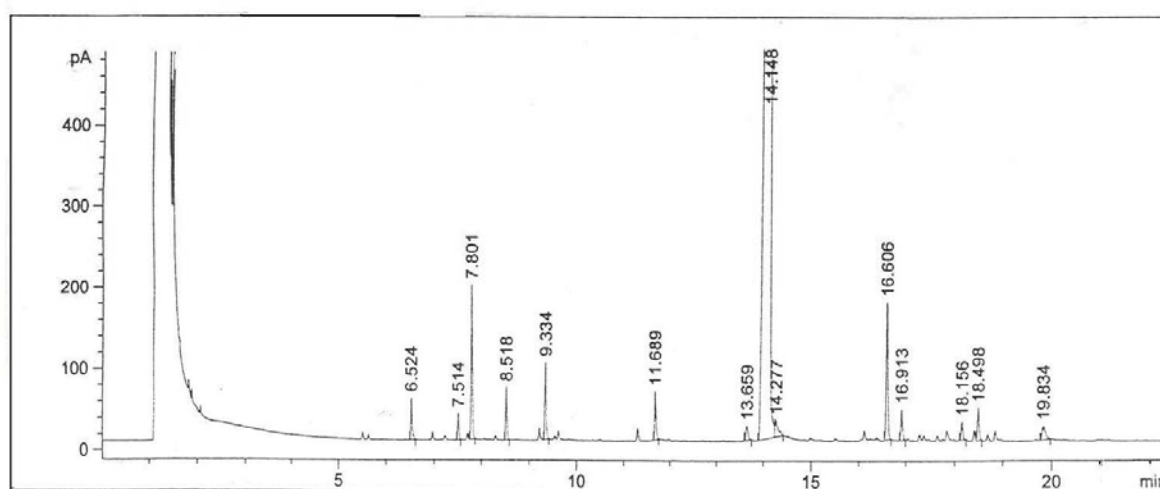
Essai 2 (-, -, -, +)



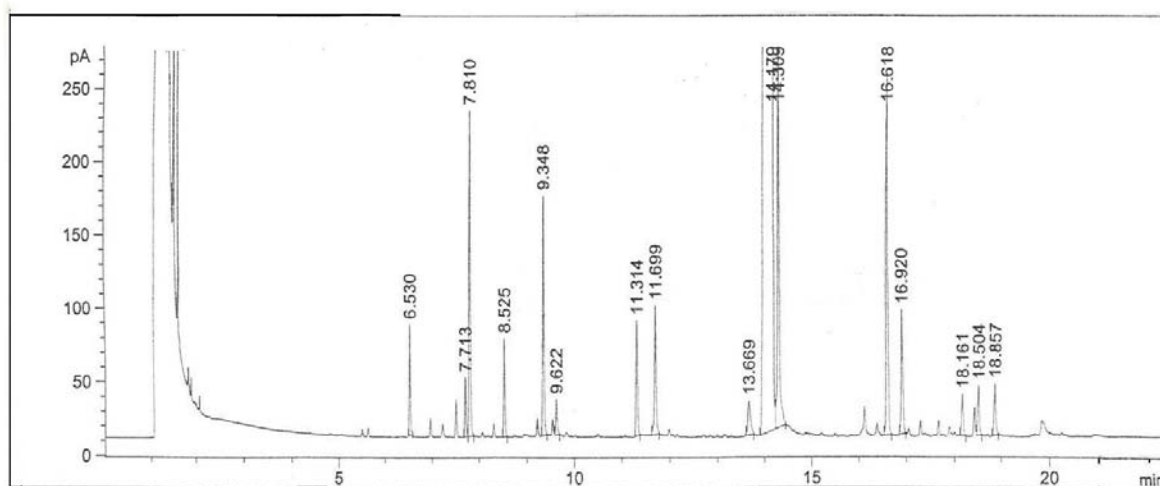
Essai 3 (-, -, +, -)



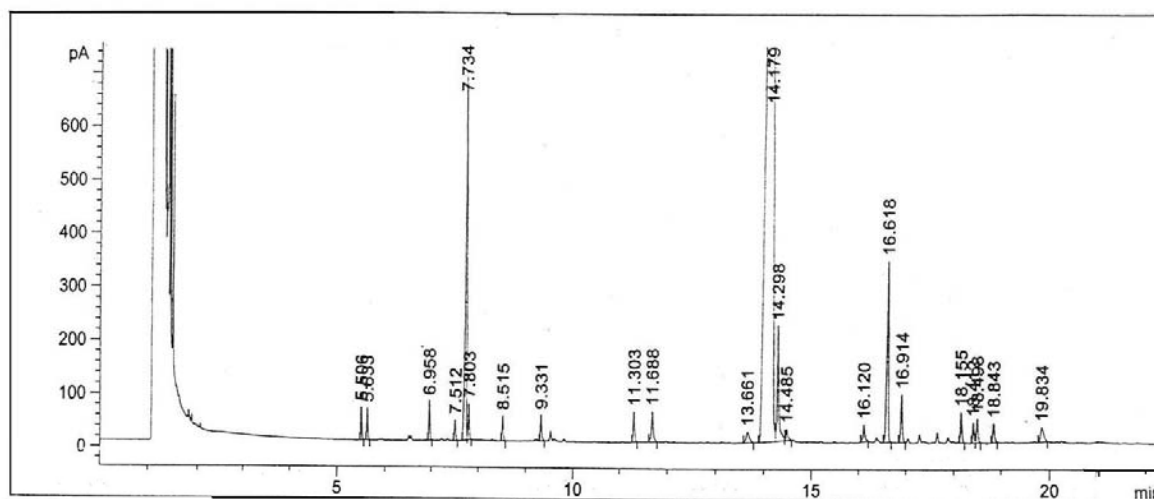
Essai 4 (-, -, +, +)



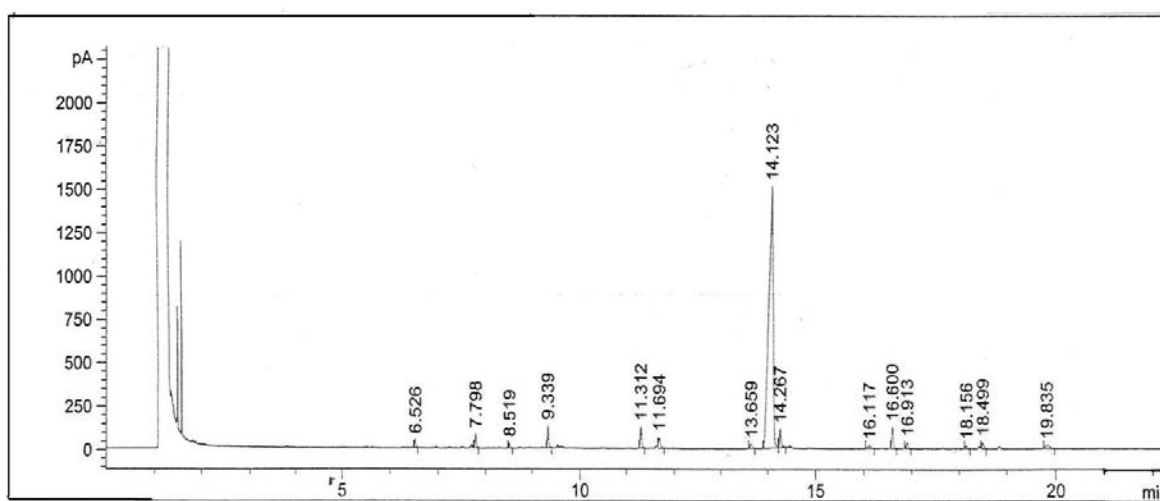
Essai 5 (-, +, -, -)



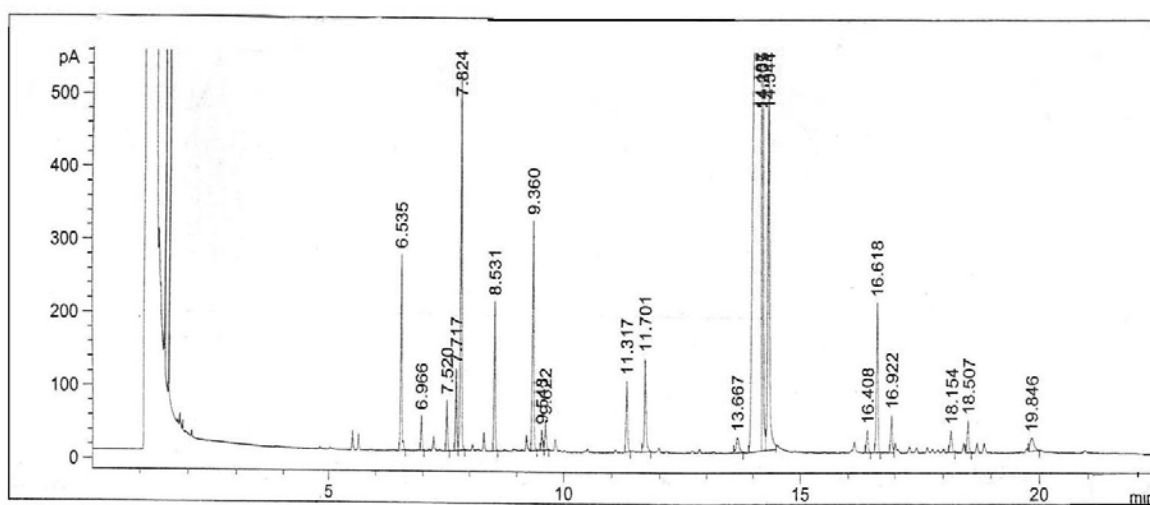
Essai 6 (-, +, -, +)



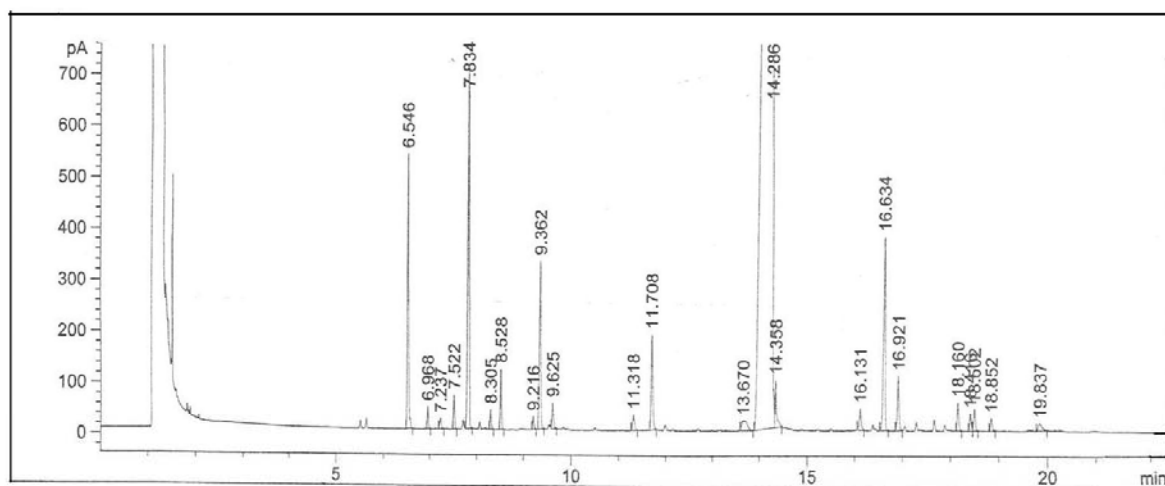
Essai 7 (-, +, +, -)



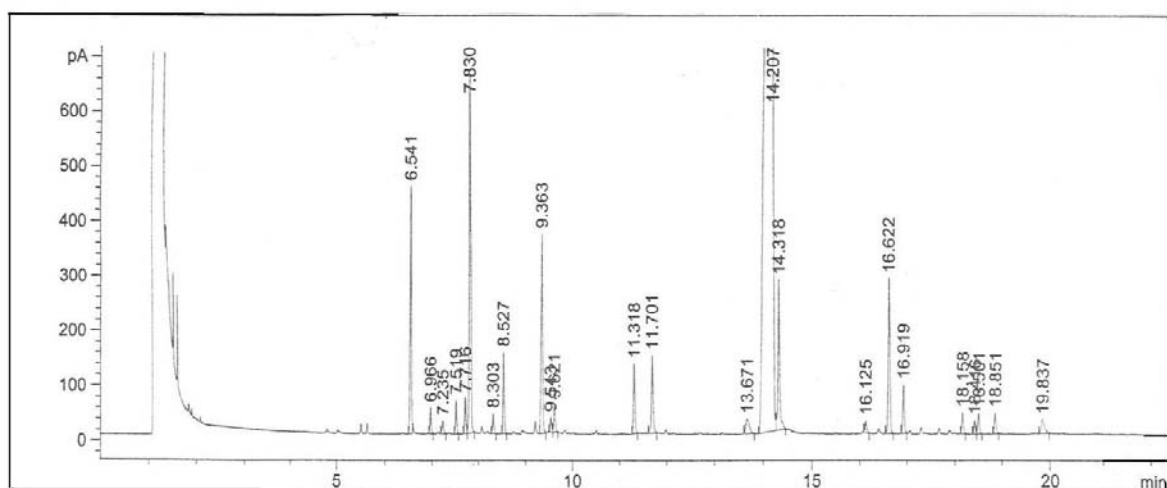
Essai 8 (-, +, +, +)



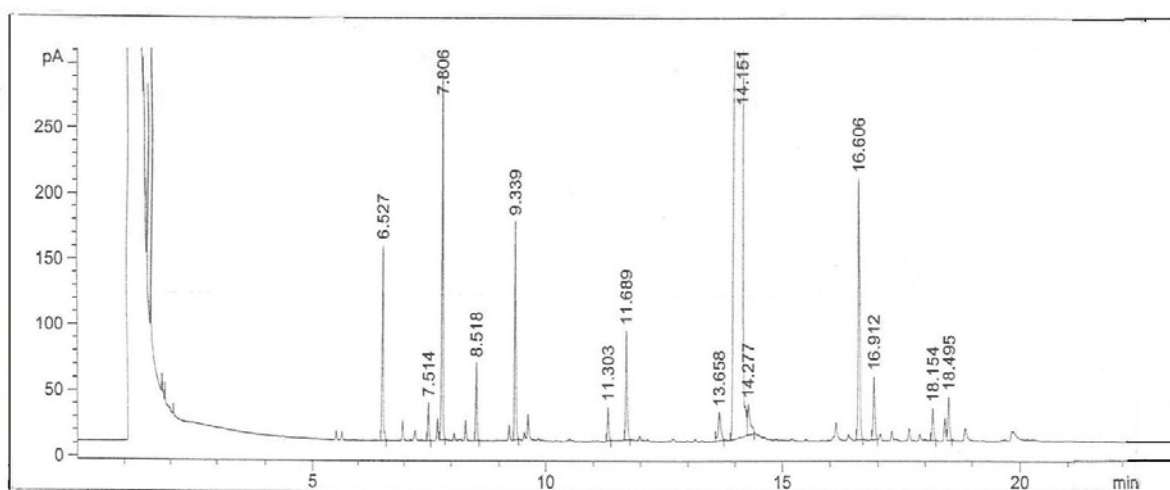
Essai 9 (+, -, -, -)



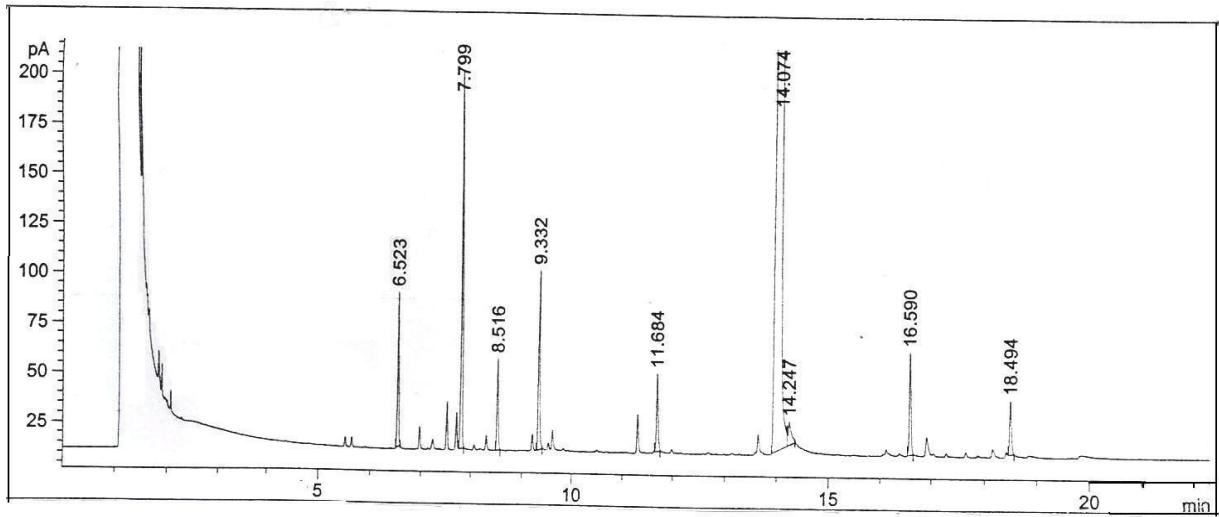
Essai 10 (+, -, -, +)



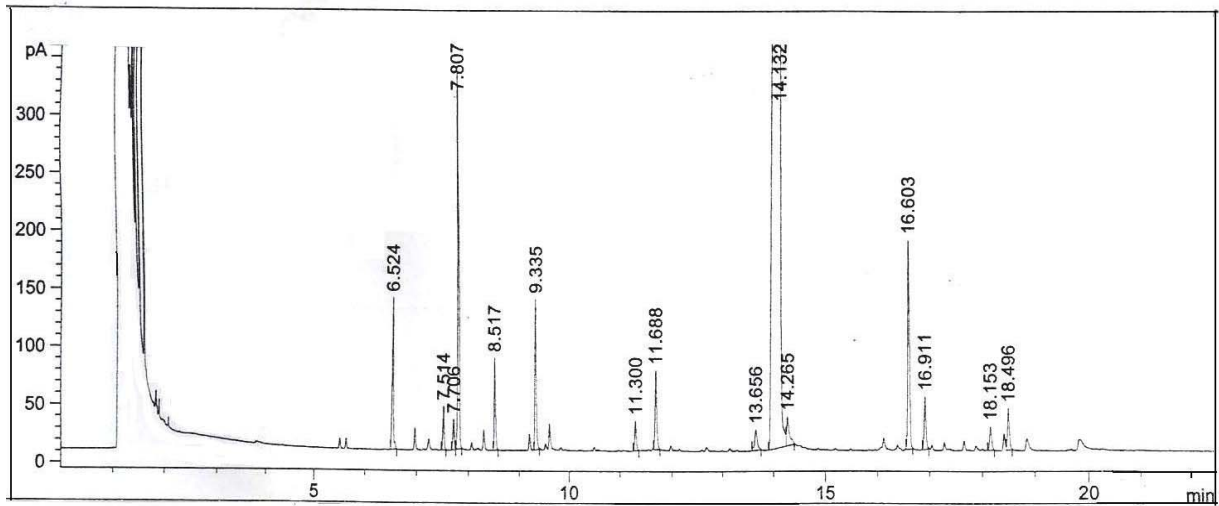
Essai 11 (+, -, +, -)



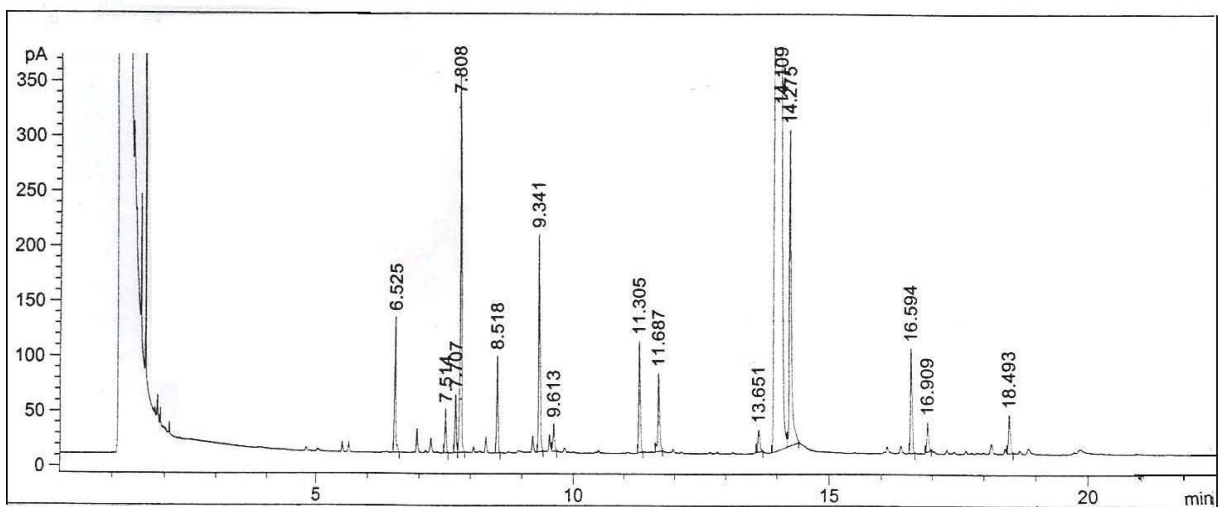
Essai 12 (+, -, +, +)



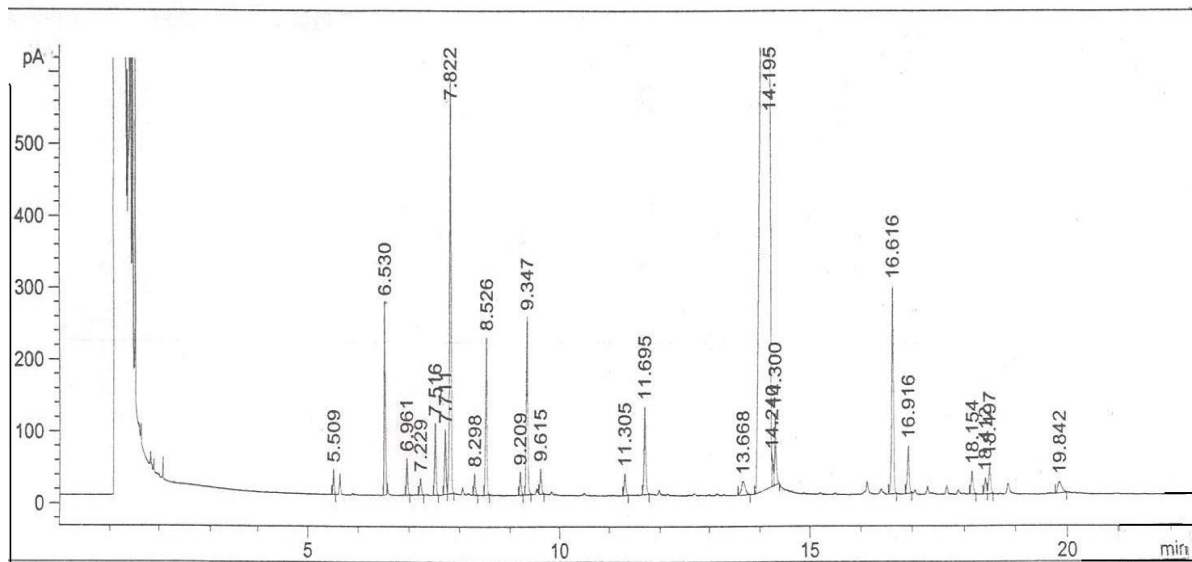
Essai 13 (+, +, -, -)



Essai 14 (+, +, -, +)



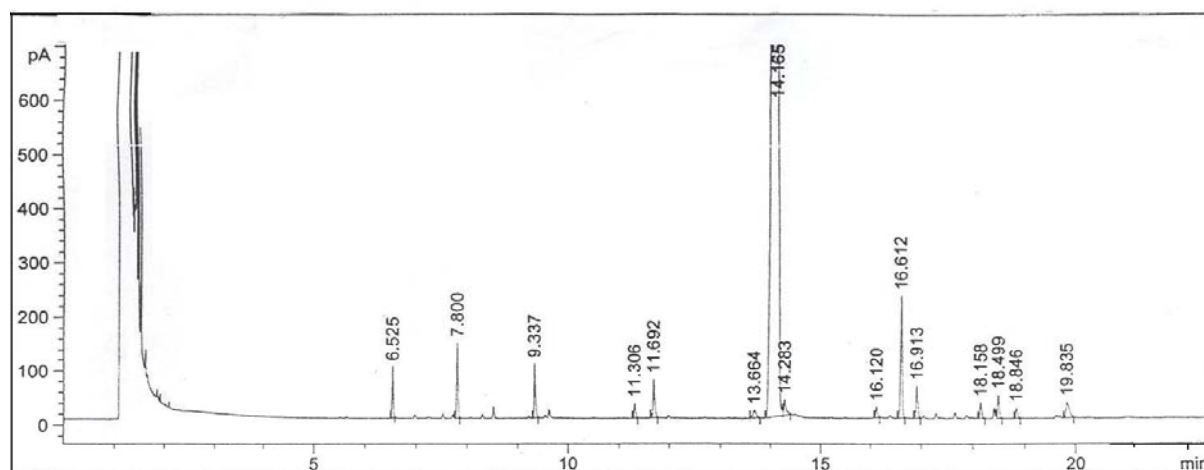
Essai 15 (+, +, +, -)



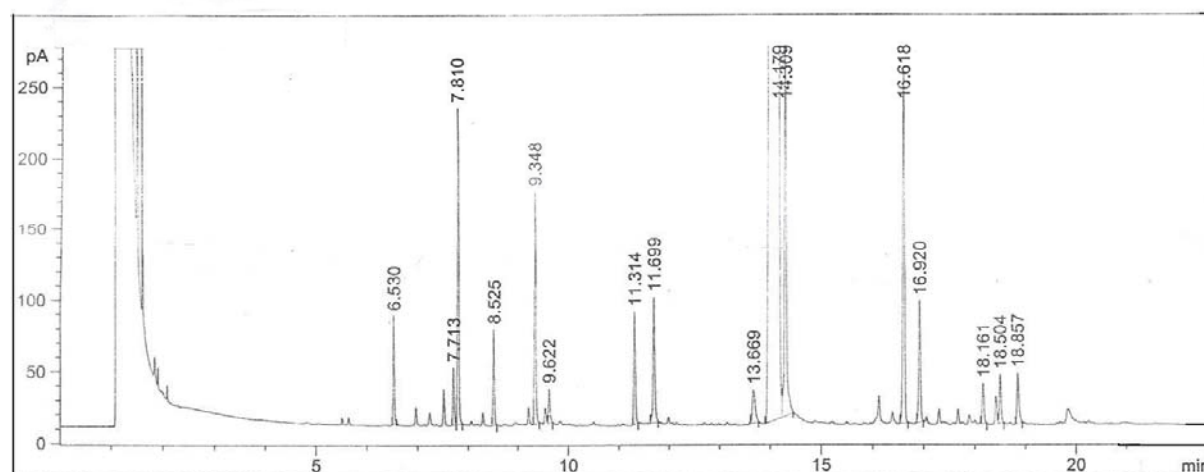
Essai 16 (+, +, +, +)



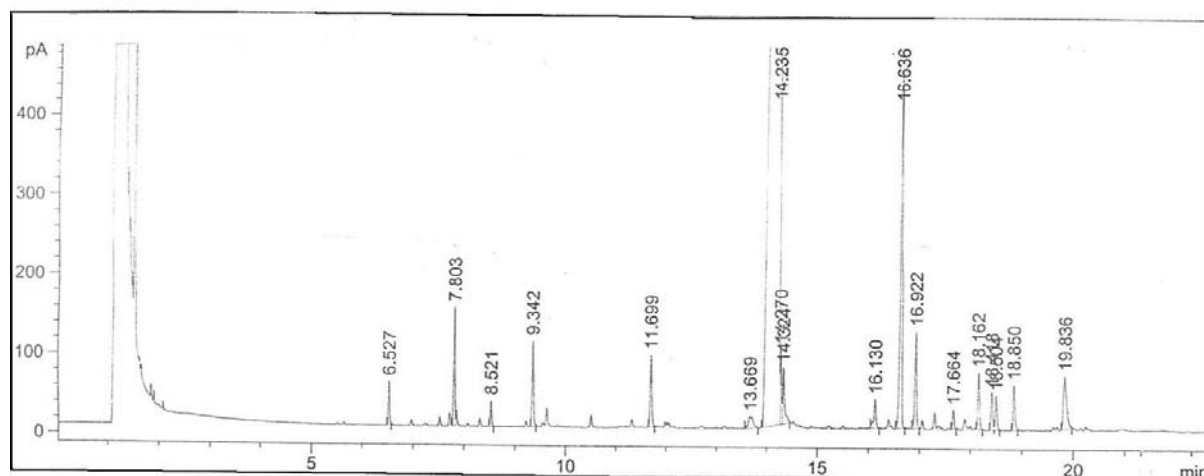
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Ruta chalepensis* extraites à partir des échantillons séchés pendant différentes durées de stockage.



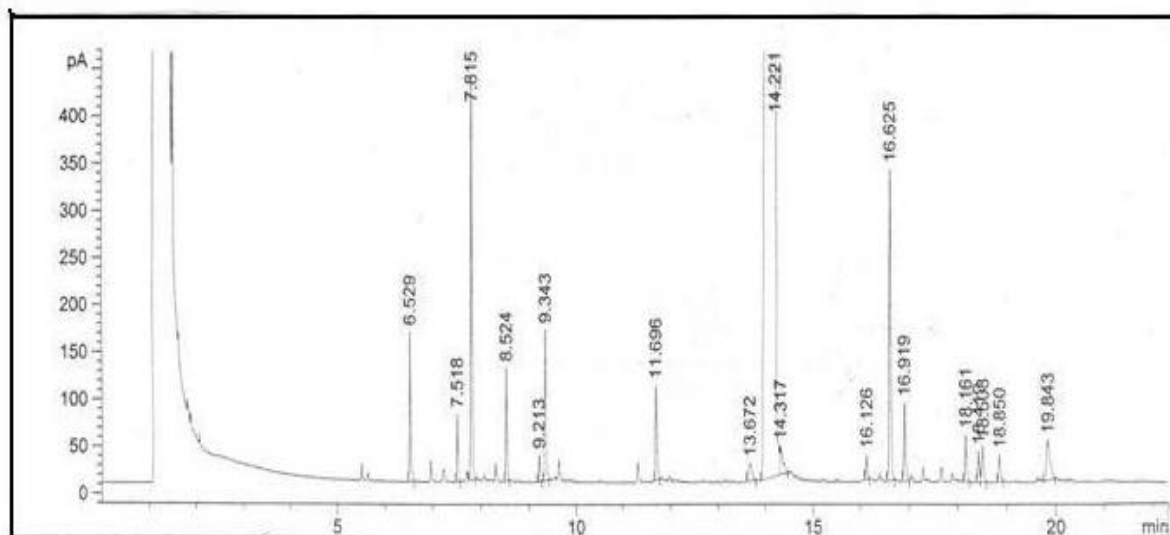
Plante séchée pendant 1 jour.



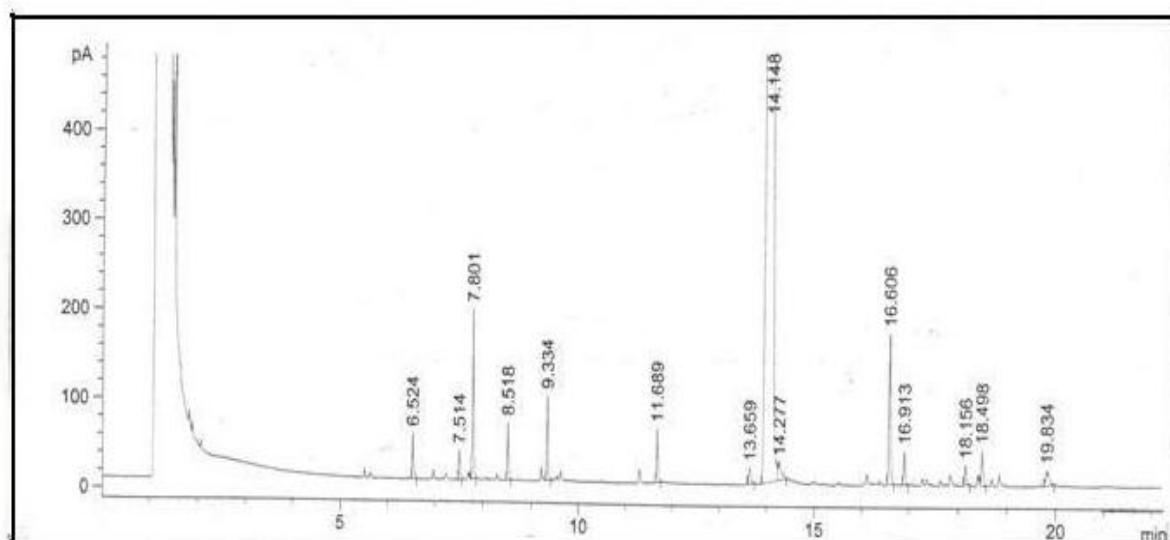
Plante séchée pendant 3 jours.



Plante séchée pendant 5 jours.

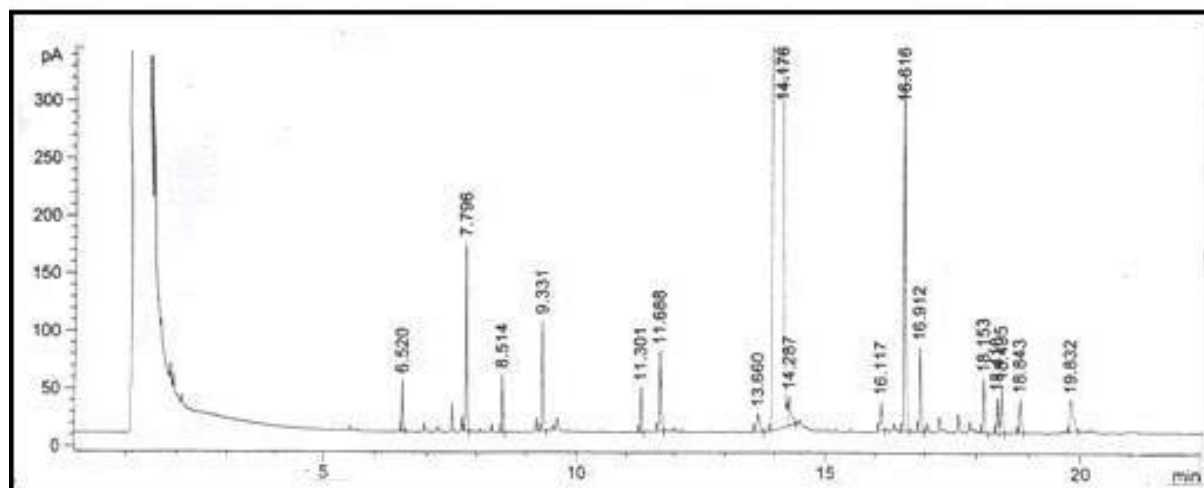


Plante séchée pendant 10 jours.

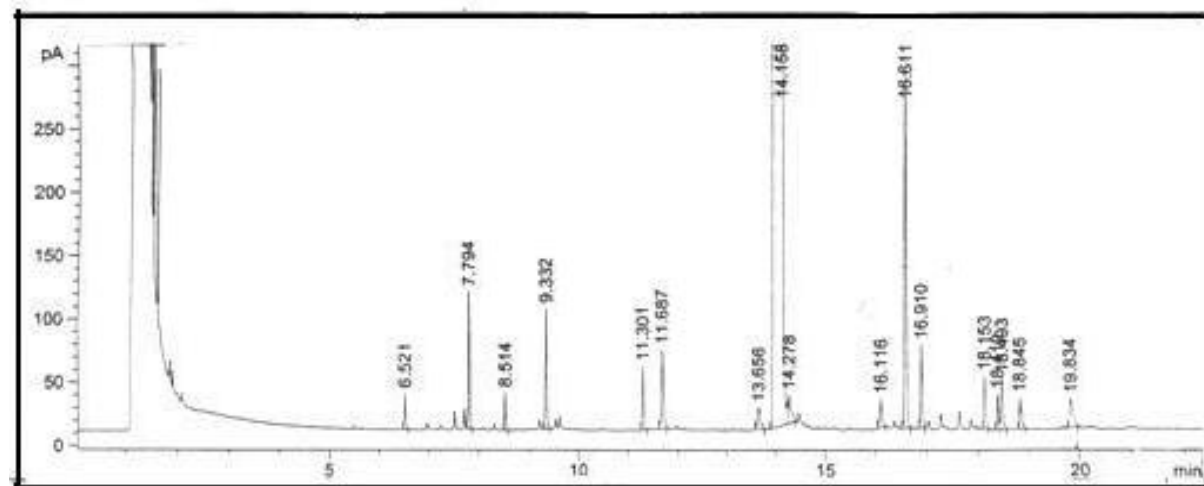


Plante séchée pendant 30 jours.

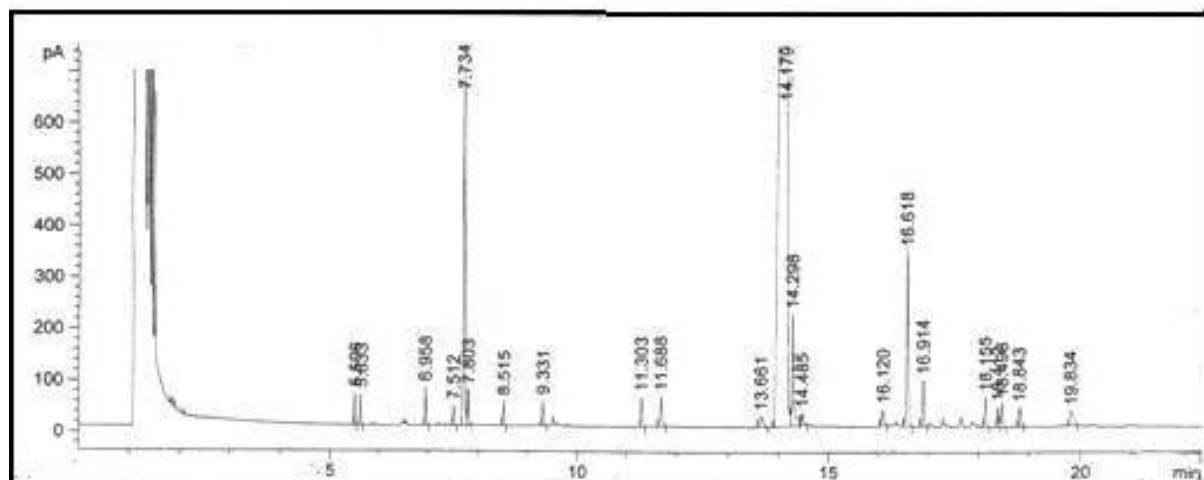
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Ruta chalepensis* extraites au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.



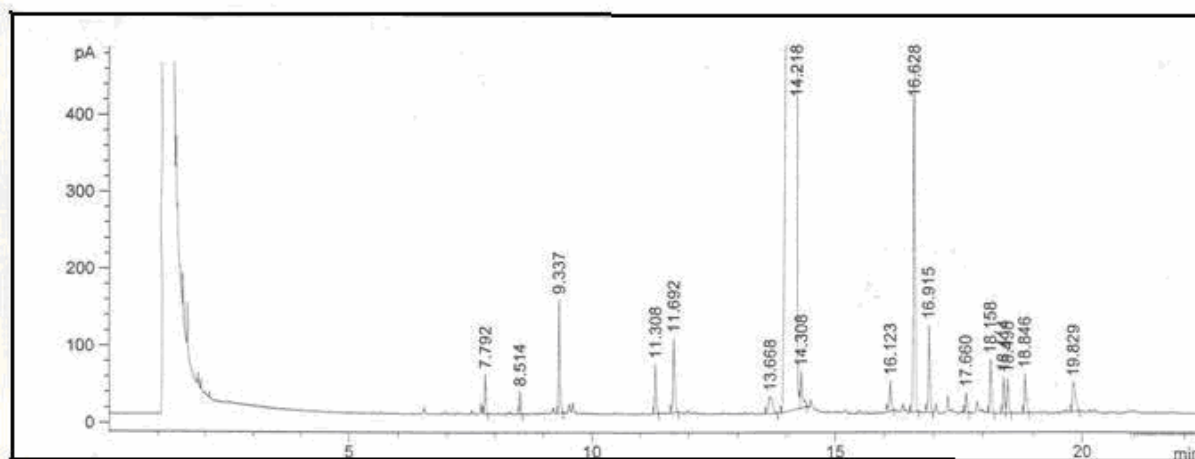
Fraction extraite pendant 15 min.



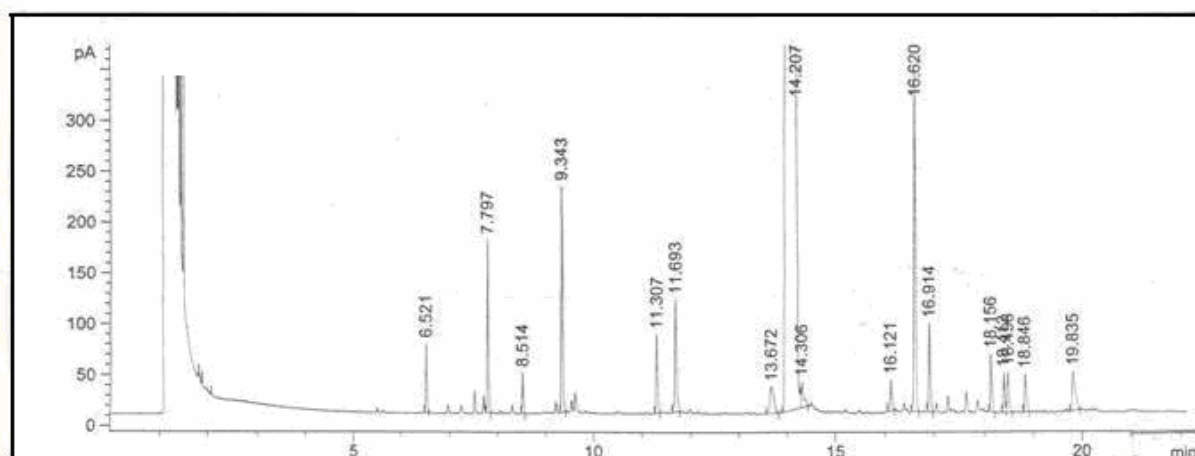
Fraction extraite pendant 30 min.



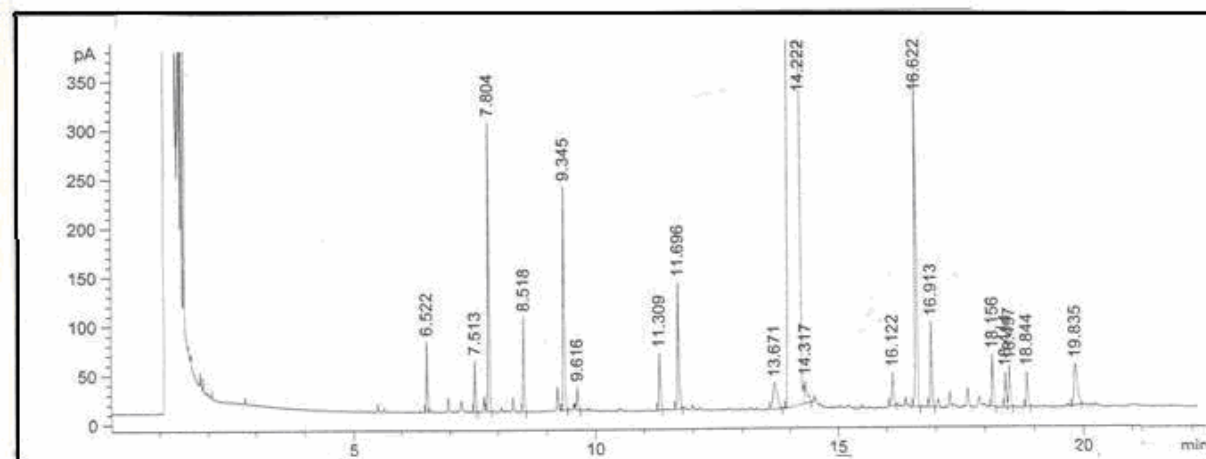
Fraction extraite pendant 45 min.



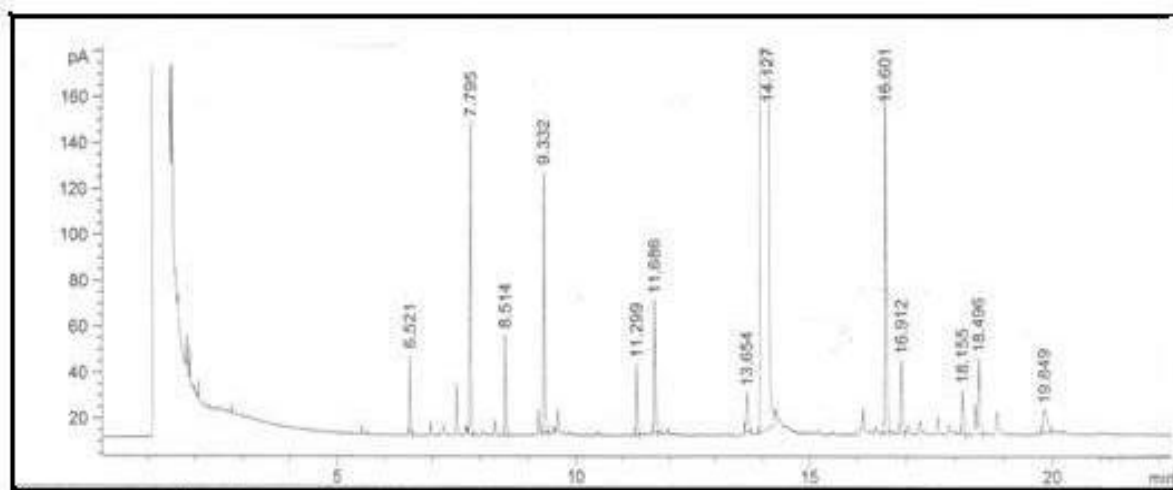
Fraction extraite pendant 60 min.



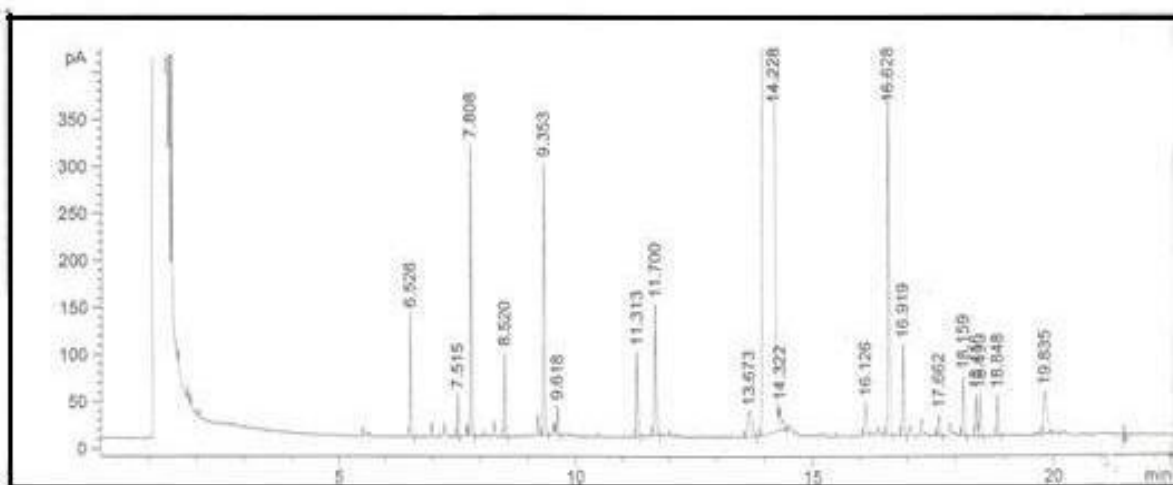
Fraction extraite pendant 75 min.



Fraction extraite pendant 90 min.

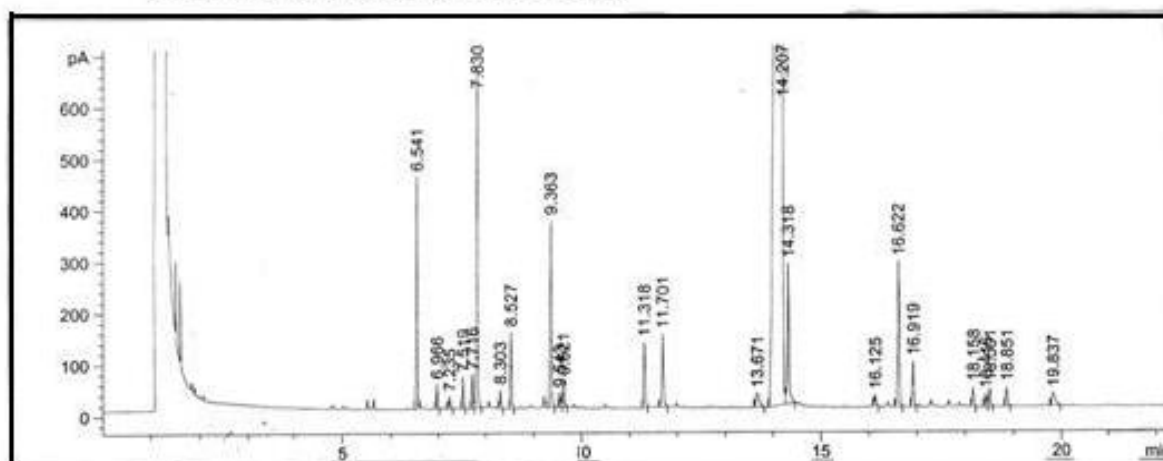


Fraction extraite pendant 105 min.

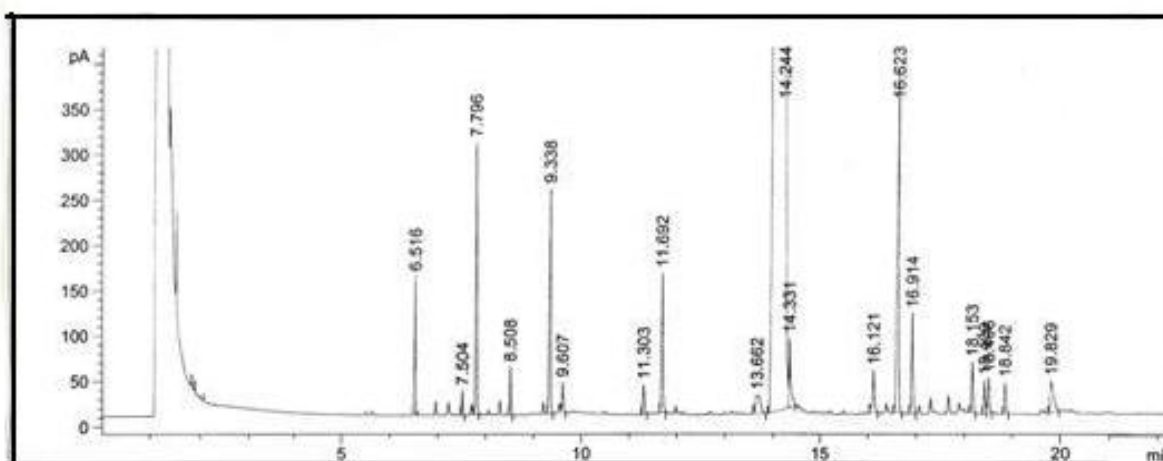


Fraction extraite pendant 120 min.

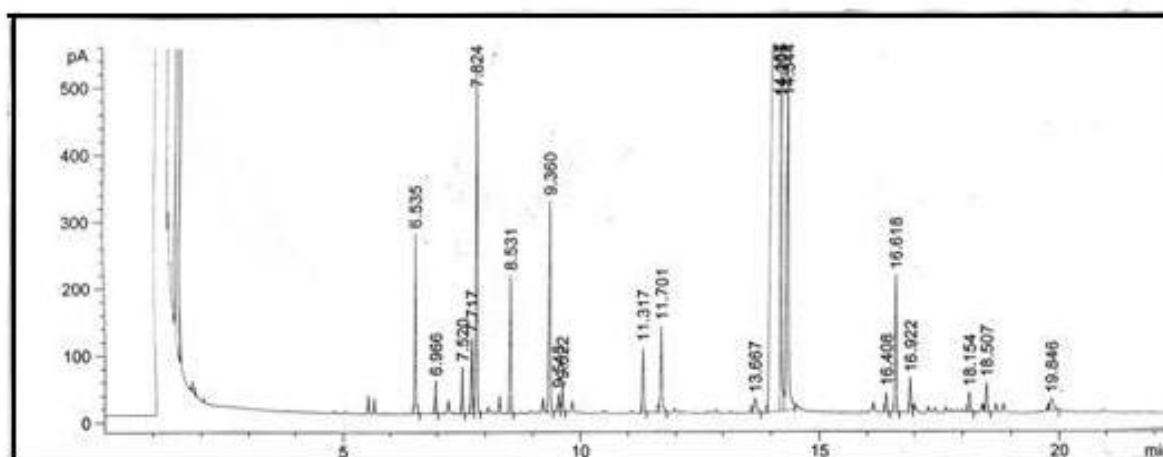
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Ruta chalepensis* extraites dans différentes périodes de son cycle végétal.



Plante récoltée en Printemps (Juin).

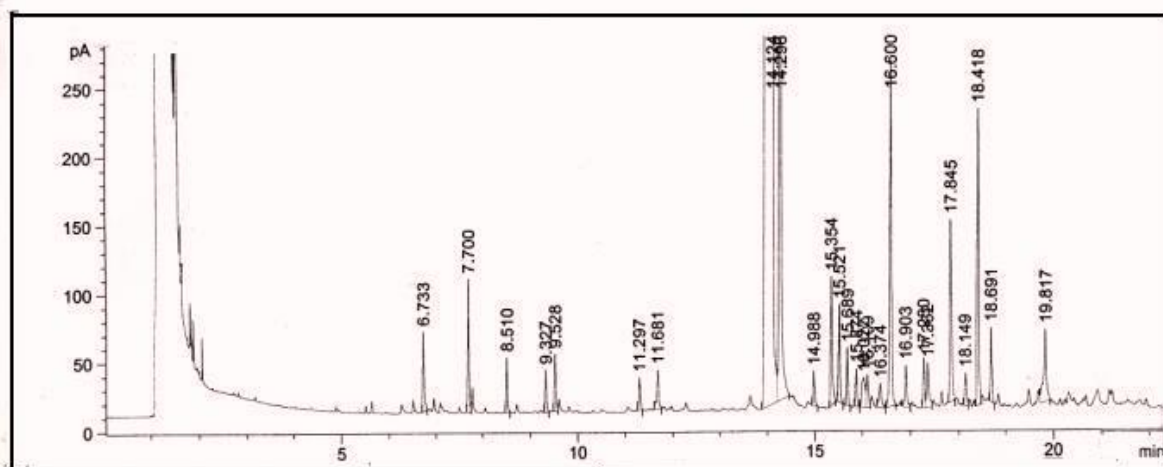


Plante récoltée en Été (Juillet).

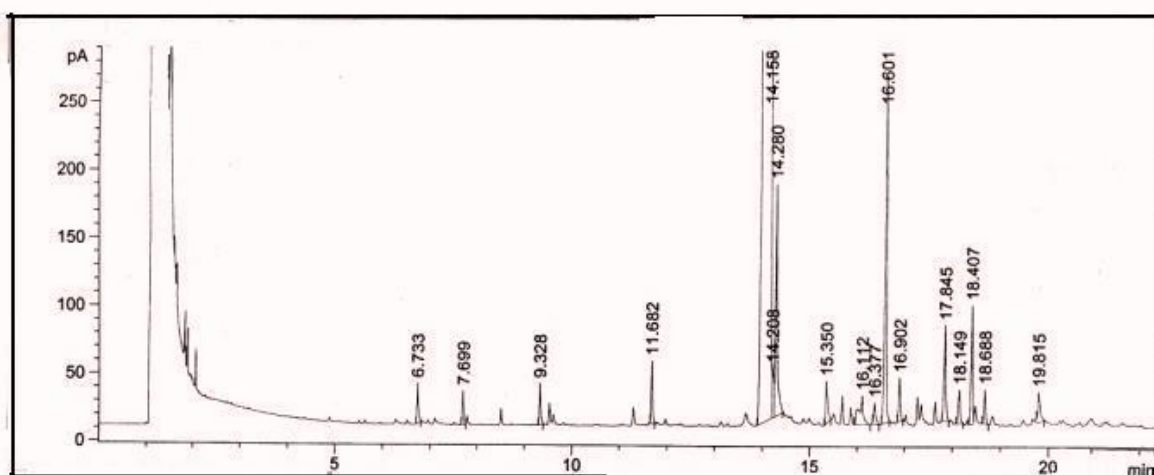


Plante récoltée en Automne (Septembre).

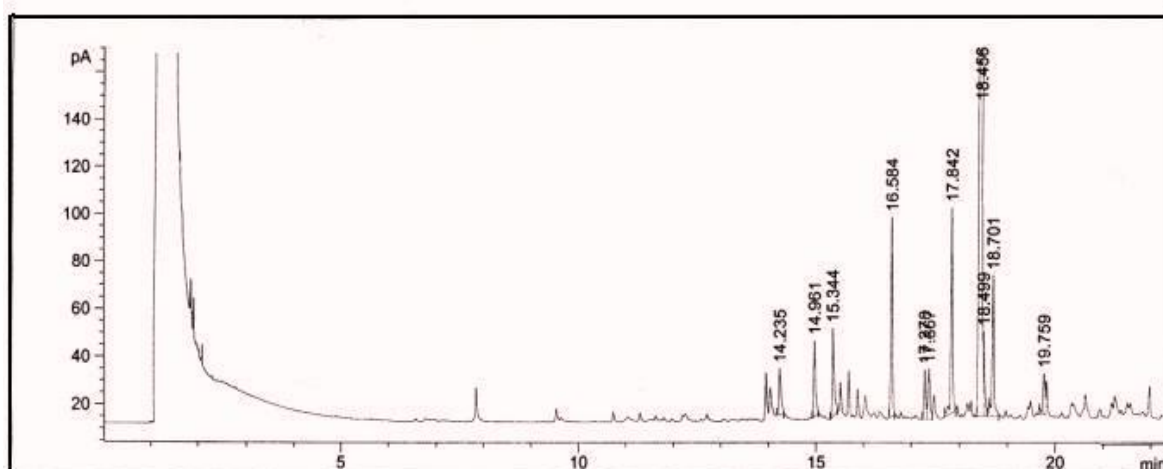
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Marrubium vulgare* extraites à partir des échantillons séchés pendant différentes durées de stockage.



Plante séchée pendant 1 jour.

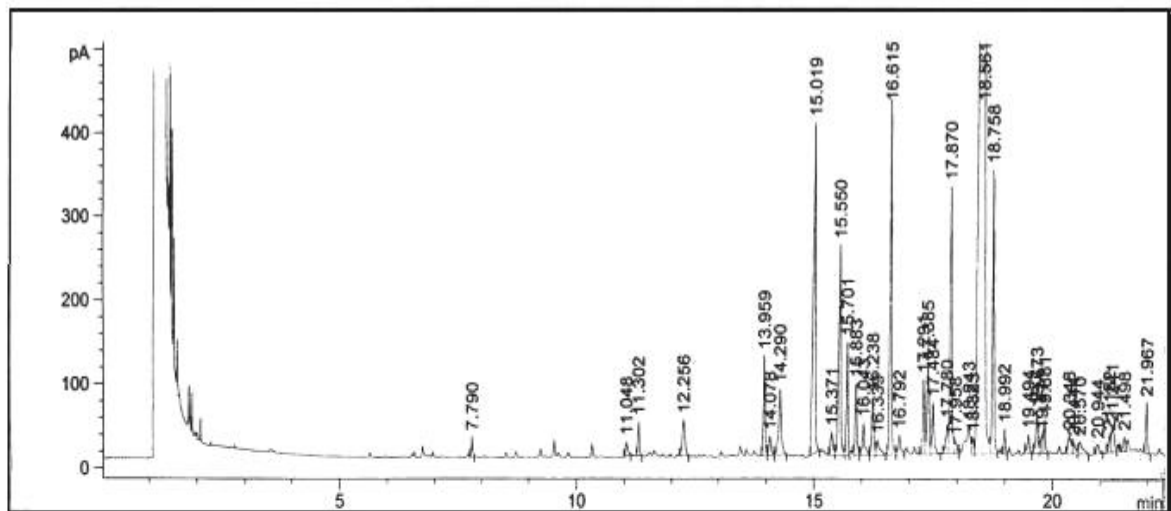


Plante séchée pendant 3 jours.

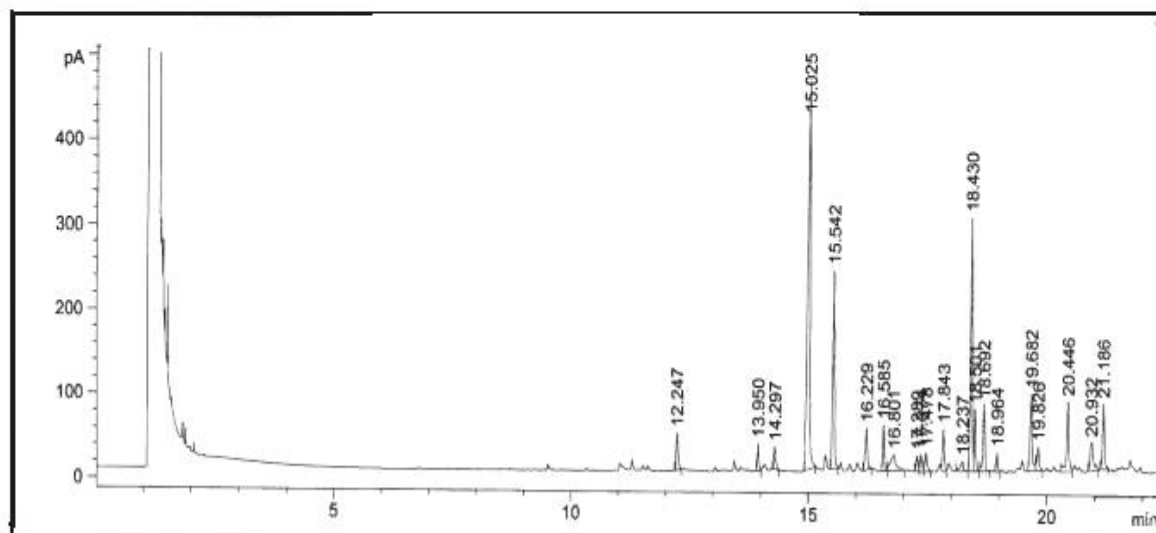


Plante séchée pendant 5 jours.





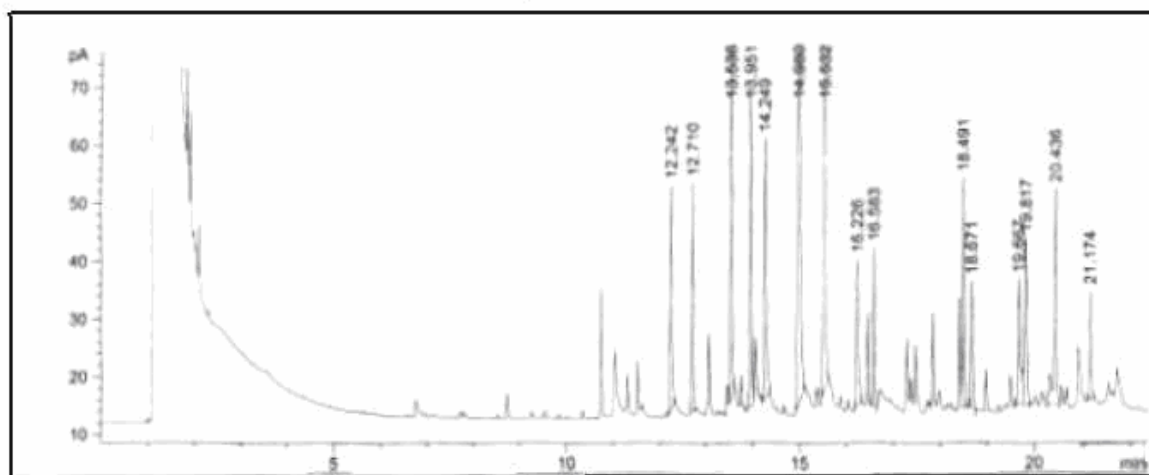
Plante séchée pendant 10 jours.



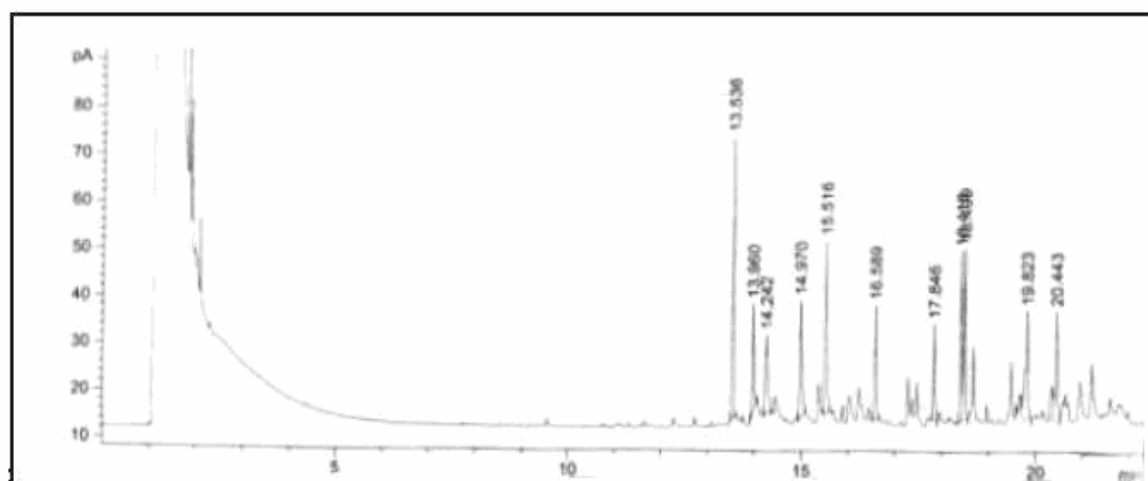
Plante séchée pendant 30 jours.



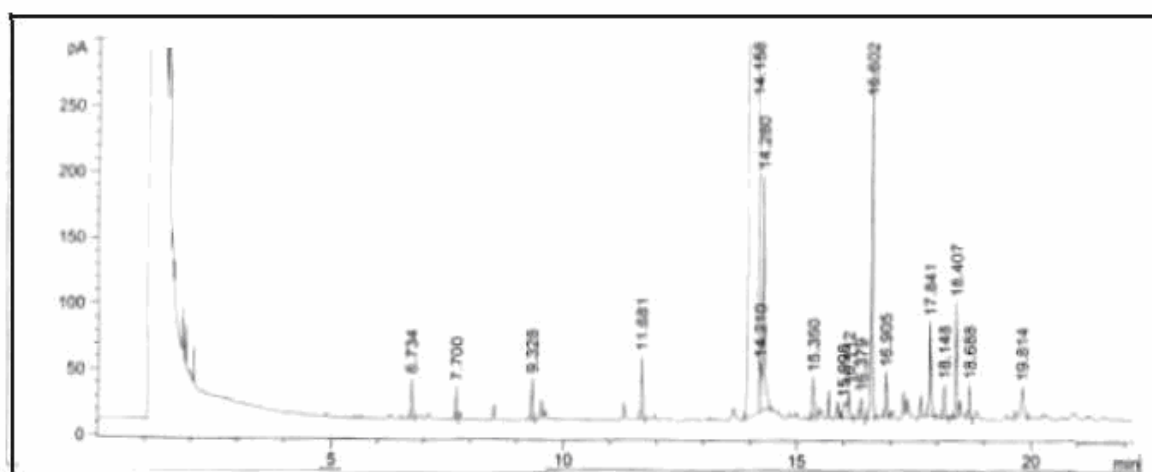
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Marrubium vulgare* extraites au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.



Fraction extraite pendant 30 min.

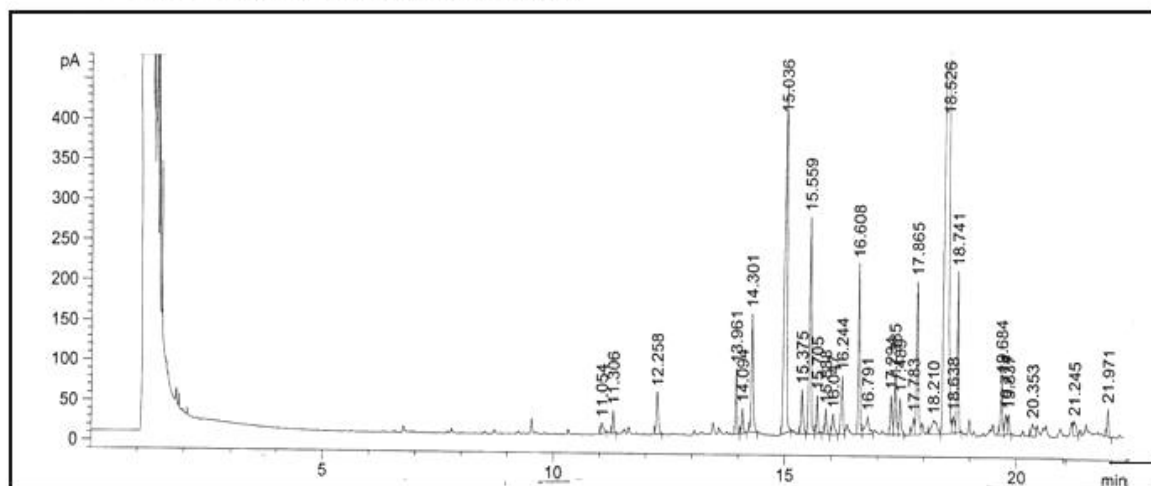


Fraction extraite pendant 60 min.

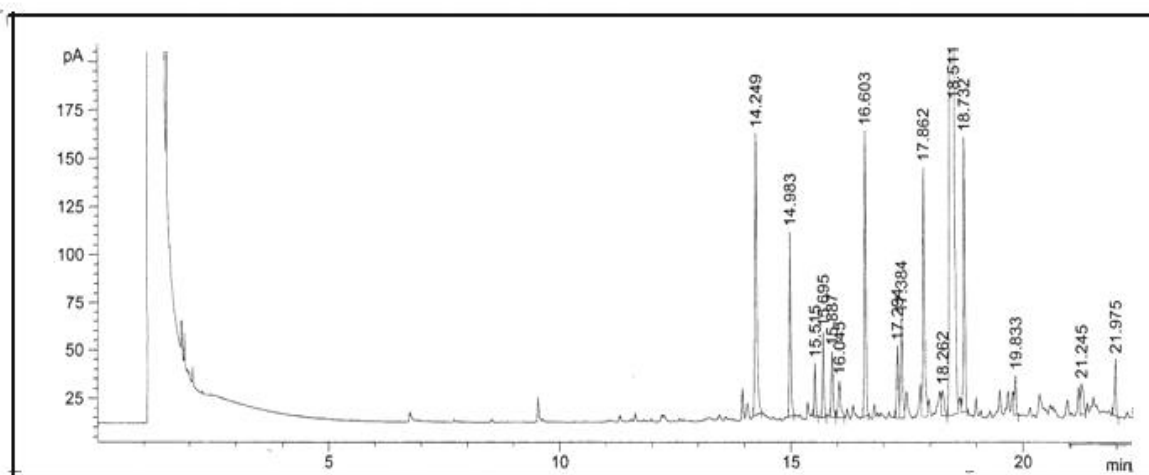


Fraction extraite pendant 90 min.

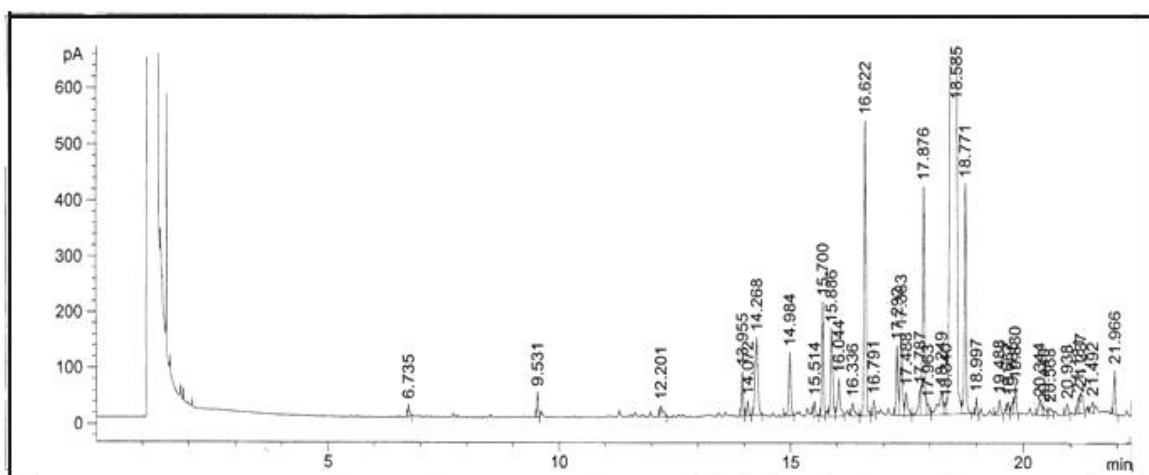
Chromatogrammes des huiles essentielles de *Marrubium vulgare* extraites dans différentes périodes de son cycle végétal.



Plante récoltée en Printemps (Juin).



Plante récoltée en Été (Juillet).



Plante récoltée en Automne (Septembre).