

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de Master II en : Génie des Procédés
Option : Génie chimique

*Etude expérimentale de l'équilibre
d'un système ternaire (eau-acide
propanoïque-huile de Romarin)*

Réalisé par : DJELLOULI Amir

Devant le jury composé de :

Président : Dr. LAIADI Djemoui

Encadreur : Pr. HASSEINE Abdelmalek

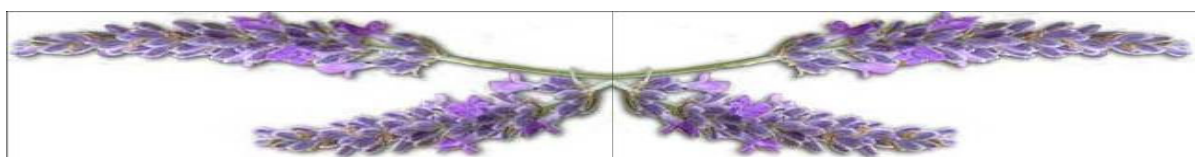
Examineur : Dr. MERZOUGUI Abdelkrim

Promotion mai 2016





بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Remerciements

Avant tout, je doit remercier dieu de tout la puissant qui nous a donné la force pour achever ce travail.

*Un grand merci à mon encadreur Monsieur. **Pr. Hasseine Abd Elmalek** enseignant à l'université de Biskra département de chimie industrielle, pour son suivisérieux, ses encouragements et ces conseils fructueux, sa disponibilité et sa confiance.*

*Je tien d' exprimer mes profondes gratitudes à Monsieur **Dr. Merzougui Abdelkrim** pour l'honneur qi m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire. Ainsi que Monsieur **Dr. Laiadi Djemoui** qui à bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.*

*Mercie à tous les enseignants du département de chimie industrielle et un très grand merci pour Mme **MbarkaTimedjehdine**.*

Enfin, j'espère que ce travail soit la bonne expression de mon gratitude.

Mercie à tous.

Dédicace

Au non de Dieu le clément et le miséricordieux

Avec toute ma profonde gratitude et à titre de reconnaissance, je dédie ce modeste

*Travail à la mémoire de **mon père** qui nous a quitté voilà un ans*

A ma mère ,

Grace a ces encouragements, elle a pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes

études

A mes frères ;

A mes sœurs ;

A toute ma famille

A mes chères amis : Mohamed, , Fateh, ahmed, , KARIM, LAIADI, , , , ,

Et à la promotion chimie industrielle 2016.

A tous ceux qui veulent un meilleur avenir à ce pays.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Liste non exhaustive des composés majoritaires de quelques huiles essentielles.....	9
Tableau I.2 : Classement et activité biologique de molécules aromatiques selon leur fonction chimique.....	11
Tableau I.3: Caractéristiques physico-chimiques liées à la volatilité de quelques constituants odorants.....	12
Tableau I.4: Composants HE d'après formule moléculaire, point d'ébullition et solubilité dans l'eau.....	13
Tableau (IV.1) : Données expérimentales de la courbe binodale du système ternaire (eau + acide propanoïque + huile Romarin) à 18 °C en fraction massique.....	37
Tableau (IV.2): Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide propanoïque + huile Romarin) à 18 °C en fraction massique.....	37
Tableau (IV.3) : les coefficients de distributions (Deau, Dacide) et le facteur de séparation (S) pour le système ternaire (eau + acide propanoïque + huile Romarin) à 18 °C.....	40
Tableau (IV.4) : Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire (eau + acide propanoïque + huile Romarin)à 18 °C.....	41

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1): Exemple des composés terpéniques.....	4
Figure (I.2) : Exemples des quelques monoterpènes.....	5
Figure (I.3) : Exemples des quelques sesquiterpènes.....	6
Figure (I.4) : Exemples des quelques diterpènes.....	6
Figure(I.5) : Exemple des composants triterpéniques.....	7
Figure(I.6) : Caoutchouc naturel.....	7
Figure(I.7) : Exemples de composés aromatiques C ₆ -C ₃ caractéristiques des huiles essentielles.....	8
Figure (I.8) : Exemples de composés aromatiques C ₆ -C ₁ rencontrés dans les huiles essentielles.....	8
Figure (I.9) : Chambre de développement à cuve verticale et plaque de CCM.....	16
Figure (II.1): Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.....	24
Figure (II.2): Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.....	25
Figure (II.3): L'influence de la température sur la zone de miscibilité.....	27
Figure (II.4): L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité.....	27
Figure (III.1): Montage d'hydrodistillation employé pour l'extraction de l'huile essentielle.....	34
Figure (III.2): Huile essentiel de Rosmarinus officinalis.....	34
Figure (III.3): Les étapes d'extraction d'huile essentielle.....	34
Figure (III.4): : Plan expérimental.....	35
Figure (II.5): Droite d'équilibre d'un système ternaire partiellement miscible.....	28
Figure (IV-1) : La courbe d'étalonnage du système (eau + acide propanoïque + romarin).....	36
Figure (IV-2) : Diagramme ternaire d'équilibre du système (eau + acide propanoïque + romarin) à 18 °C.....	38
Figure (IV-3): Courbe de coefficient de distribution pour (eau + acide propanoïque + romarin) à 18 °C.....	39
Figure(IV-4) : <i>Courbe</i> du facteur de séparation pour (eau + acide propanoïque + romarin) à 18 °C.....	39
Figure (IV-5): Corrélation de Hand.....	40
Figure(IV-6) : Corrélation d'Othmer Tobias.....	41

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I :	
<i>CHAPITRE I : Généralités sur les huiles essentielles</i>	
I.1.Introduction	2
I.2.Historique	2
I.3.Définition	2
I.4.Localisation des huiles essentielles dans la plante	3
I.5.Compositions chimiques	3
I.5.1.Principales structures chimiques	3
I.5.1.a. Les composés terpéniques	4
I.5.1.b.Les composés aromatiques	7
I.5.1.c. Les composés d'origine diverses	8
I.6.Activités biologiques	9
I.7. Propriétés Physiques et chimiques des huiles essentielles	12
I.7.1. Solubilité dans les solvants organiques	12
I.7.2. Colorants	12
I.8. Méthodes d'extraction des huiles essentielles	14
I.8.1.Entraînement à la vapeur	14
I.8.2. Hydrodistillation simple	14
I.8.3. Distillation à vapeur saturée	14
I.8.4. Hydrodiffusion	14
I.8.5. Extraction par CO₂ super critique	14
I.8.6. Extraction assistée par micro-onde	15
I.9. Les méthodes d'analyse des huiles essentielles	15
I.9.1. Chromatographie sur couche mince	15
I.9.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	16
I.9.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM)	16

I.9.4. La Résonance Magnétique Nucléaire RMN.....	17
I.9.5. Spectroscopie Infrarouge IR.....	17
I.10. Rôles des huiles essentielles.....	17
I.10.1.Rôle biologique.....	17
I.10.2.Rôle physique.....	18
I.10.3.Rôle écologique.....	18
I.10.4.Rôle pharmacologique et thérapeutique.....	18
I.11. Les domaines d'application.....	19
I.11.1.En santé : pharmacie et aromathérapie.....	19
I.11.2. Dans l'industrie : Parfums et Cosmétiques.....	19
I.11.3. Agro-alimentaire.....	20
I.11.4.Agriculture.....	20
I.12. Conservation des huiles essentielles.....	21
I.13. Toxicité des huiles essentielles.....	21

CHAPITRE II

LES EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

II.1. L'équilibre liquide-liquide.....	23
II.2. Condition d'équilibre.....	23
Représentation des mélanges sur les diagrammes ternaires.....	23
Lecture des diagrammes ternaires.....	24
II.3.Règle des mélanges.....	25
II.4. Influence de la température et de la pression sur les diagrammes.....	26
II.5. Paramètres d'équilibres.....	28
II.5.1. Les droites d'équilibres.....	28
II.5.2. Le coefficient de distribution.....	28
II.5.3. Sélectivité.....	29
II.5.4. Facteur de séparation.....	33

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1.Matériels et technique expérimentale..... 31

IV.1.1.Equipement utilisés..... 34

RESULTATS ET DISCUSSIONS..... 36

CNCLUSION GENERALE..... 42

BIBLIOGRAPHIE..... 43

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Le besoin de séparer des mélanges est plus en plus important dans les industries des procédés. Avec l'intérêt croissant porté aux matières et aux carburants de la substitution, couplée à la nécessité de lutter contre la pollution de l'environnement et de recycler les produits, la diversité des types de séparation qui doivent être réalisés s'est considérablement élargie. Parmi les procédés de séparation, les plus utilisés c'est l'extraction.

Par le fait que l'extraction nécessite l'utilisation d'un solvant, cette opération peut être considérée comme étant plus complexe que la distillation, pour cette dernière, le système le plus simple est un mélange binaire ; en extraction, c'est un mélange ternaire.

L'extraction est utilisée lorsque la séparation ne peut être réalisée par distillation. Sa fréquence d'utilisation est largement plus faible, malgré sa complexité, l'extraction offre cependant des avantages par rapport à la distillation dans de nombreuses applications.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide propanoïque + solvant).

Notre travail est réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend-les deux parties suivantes :

La partie théorique, sera consacrée sur généralités essentielles sur les huiles et l'étude de l'équilibre liquide-liquide.

La partie expérimentale, présente la technique expérimentale utilisée pour l'étude de système ternaire et comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I

Généralités sur les huiles essentielles

I.1.Introduction

L'utilisation des plantes aromatiques et des huiles essentielles en thérapeutique, remonte aux temps les plus anciens [1].

Chaque fois que, après avoir écrasé un pétale de fleur, une branchette, ou une quelconque partie d'une plante, un parfum se dégage, cela signifie qu'une huile essentielle s'est libérée [2].

I.2.Historique

L'histoire des huiles essentielles commence cependant 2000 à 3000 ans avant cette époque. Chez les Egyptiens, l'essence de térébenthine était déjà utilisée et tout porte à penser que certains parfums étaient obtenus sous forme d'huiles distillées. L'art de la distillation, initié par les Egyptiens, Indiens et Perses, s'améliora grandement au cours du IXème siècle sous l'impulsion des Arabes avec, notamment, le développement de l'alambic attribué à Avicenne (980-1037). La science des huiles essentielles prit ensuite le large pour gagner l'Europe au cours des croisades durant le XIIIème siècle. Le développement des procédés de production et des connaissances de ces extraits fut alors majoritairement mené par des pharmaciens. Durant les siècles qui suivirent, les huiles essentielles étaient principalement utilisées pour leurs vertus thérapeutiques et ne nécessitaient qu'une production minimale, ce qui n'est plus le cas de nos jours.

Les huiles essentielles font désormais partie de notre quotidien, leurs utilisations s'étant généralisées dans de nombreux domaines, des industries pharmaceutiques et cosmétiques à l'agro-alimentaire, en passant par l'aromathérapie et les parfums d'ambiance, mais également en agriculture où elles sont utilisées en tant que pesticides naturels [3].

I.3.Définition

Les huiles essentielles sont des mélanges de composés aromatiques des plantes, qui sont extraites par distillation par la vapeur ou des solvants [4].

Les huiles essentielles (= essences = huiles volatiles) sont : « des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principales volatils contenu dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation. » [5].

I.4. Localisation des huiles essentielles dans la plante

Les huiles essentielles n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs. Elles sont produites dans le cytoplasme des cellules sécrétrices et s'accumulent en général dans des cellules glandulaires spécialisées, souvent situées sur ou à proximité de la surface des tissus de plantes et recouvertes d'une cuticule. Ensuite, elles sont stockées dans des cellules dites cellules à huiles essentielles (Lauraceae ou Zingiberaceae), dans des poils sécréteurs (Lamiaceae), dans des poches sécrétrices (Myrtaceae ou Rutaceae) ou dans des canaux sécréteurs (Apiaceae ou Asteraceae).

Elles peuvent être stockées dans divers organes végétaux : les fleurs (ylang-ylang, bergamotier, rose,...), les sommités fleuries (tagète, lavande,...), les feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier,...), les racines (vétiver), les rhizomes (gingembre, curcuma,...), les fruits (ainsi, badiane,...), le bois (bois de rose, santal,...) ou les graines (ambrette, muscade,...) [6], [7], [8].

Elles diffèrent par leur taille, leur paroi ou leur contenu, caractérisant parfois une famille donnée. Elles jouent un rôle important dans la détermination des conditions d'extraction des produits volatils qu'elles contiennent...) [7]. Plusieurs catégories de tissus sécréteurs peuvent coexister simultanément chez une même espèce, voire dans un même organe [6].

I.5. Compositions chimiques

La composition chimique des huiles essentielles dépend largement de l'influence des conditions d'hydro-distillation sur l'essence contenue dans la plante.

I.5.1. Principales structures chimiques [9]

Les huiles essentielles sont constituées principalement de deux groupes de composés odorants distincts selon la voie métabolique empruntée ou utilisée. Il s'agit des terpènes, prépondérants dans la plupart des essences, et des dérivés du phényle-propane, retrouvé en tant que composé majoritaire dans quelques-unes, telles que les essences d'anis, de cannelle, de girofle, etc... Divers autres constituants minoritaires leurs sont associés. De nombreux dérivés porteurs de fonctions diverses sont également considérés comme des composés terpéniques.

I.5.1.a. Les composés terpéniques

Sont issus d'une voie métabolique secondaire de l'acide mévalonique. Suivant le nombre entier d'unités penta-carbonés (C_5) n ramifiées, dérivées du 2-méthylbutadiène (isoprène), nous pouvons réaliser la classification suivante :

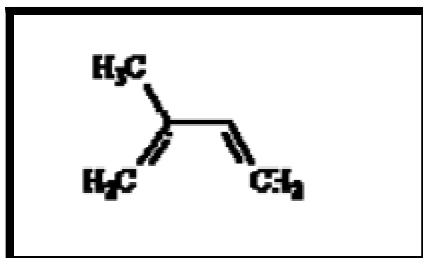


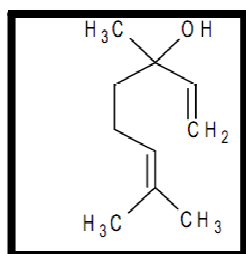
Figure 1 : Exemple des composés terpéniques.

Pour $n = 2$: les monoterpènes. Ces terpènes proprement dits sont des hydrocarbures en C_{10} . Ils peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques.

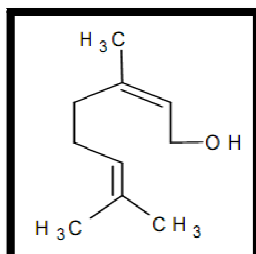
A ces terpènes se rattachent un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales, surtout alcool et aldéhyde.

a- Acycliques

Alcools

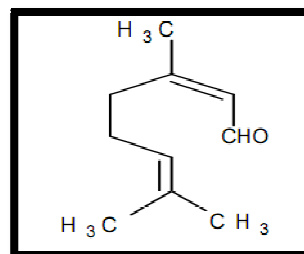


Linalol (lavande)



Géranol (Rose)

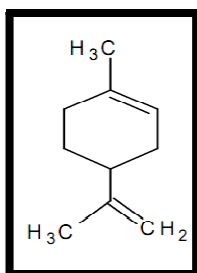
Aldéhydes



Citral (Citron, Mélisse, Verveine)

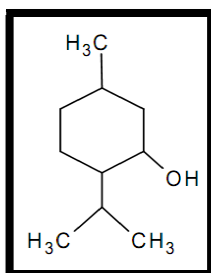
b-Monocycliques

Carbures



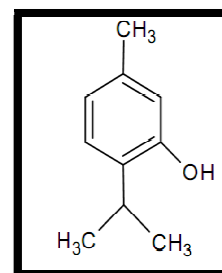
Limonène (citron)

Alcools

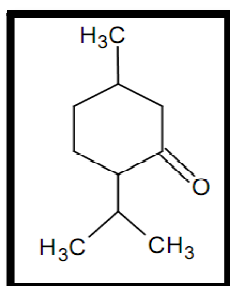


Menthol (Menthe)

Phénols

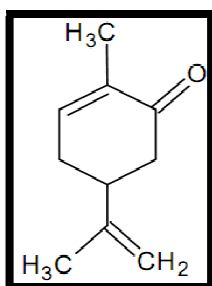


Thymol (Thym)

Cétones

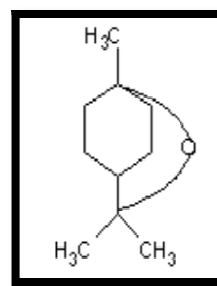
Menthone

(Menthe poivrée)



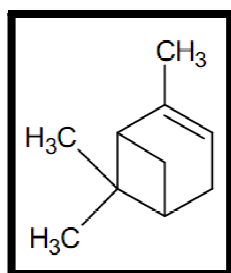
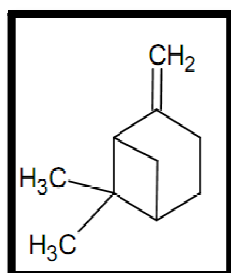
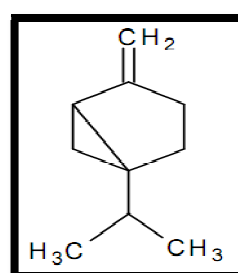
Carvone

(Carvi, Menthe douce)

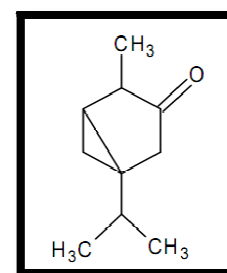
Ether-oxydes

Eucalyptole

(Eucalyptus)

c-BicycliquesCarbures α pinène β pinène

Sabinène (Sabine)



Thuyone (Thuya, Absinthe)

Cétones**Figure 2:** Exemples des quelques monoterpènes.

Pour $n = 3$: les sesquiterpènes. Ce sont des hydrocarbures de formule C_{15} , soit une fois et demie (sesqui-) la molécule des terpènes (en $C_{10}H_{16}$). Un groupe particulier de sesquiterpènes est représenté par les azulènes, composés instables dont le nom vient de leur coloration bleue et qui sont importants en pharmacognosie en raison de leurs propriétés anti-inflammatoires. Ces composés, non saturés, sont constitués par deux cycles penta et hepta carbonés. Nous retrouvons dans ce groupe le chamazulène (des essences de camomille et de matricaire).

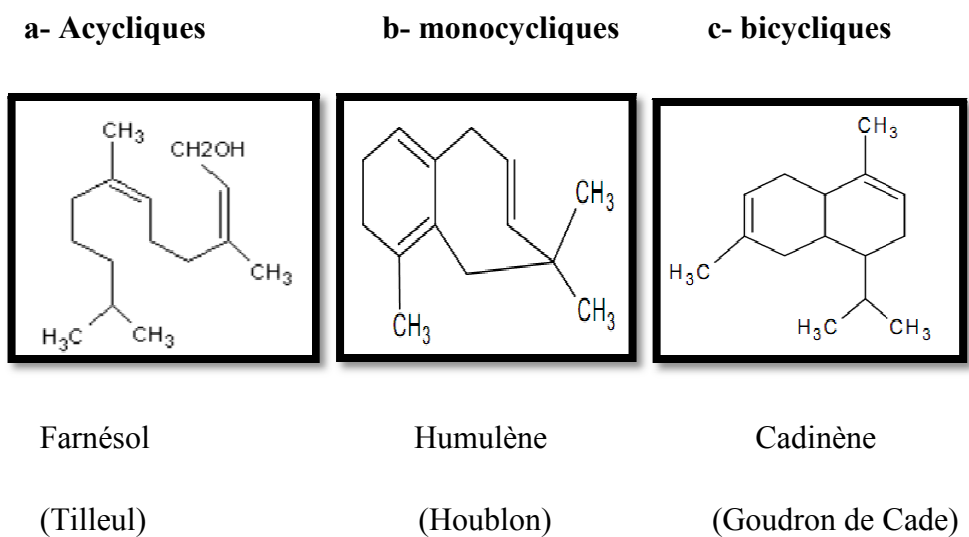
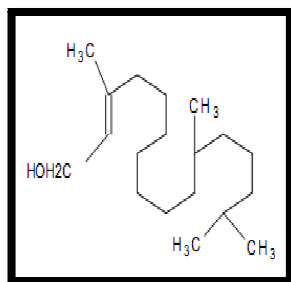


Figure 3: Exemples des quelques sesquiterpènes.

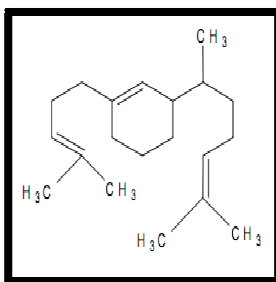
Pour $n = 4$: les diterpènes qui sont des dérivés d'hydrocarbures en C_{20} . Ces composés, à point d'ébullition élevé, se rencontrent surtout dans les résines.

a- Chaîne ouverte

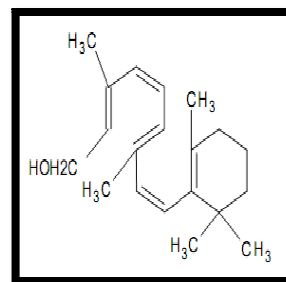
b- monocycliques



Phytol



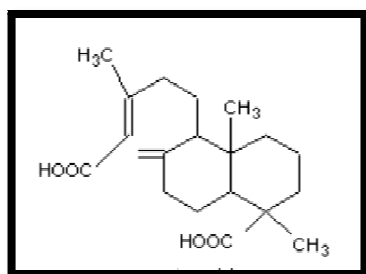
α - camphorène



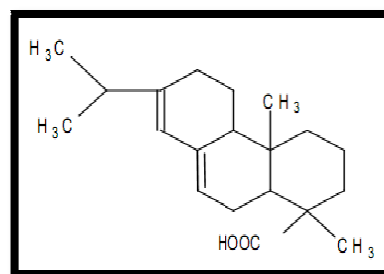
Vitamine A

c- dicycliques

d- tricycliques



ac. Agathique

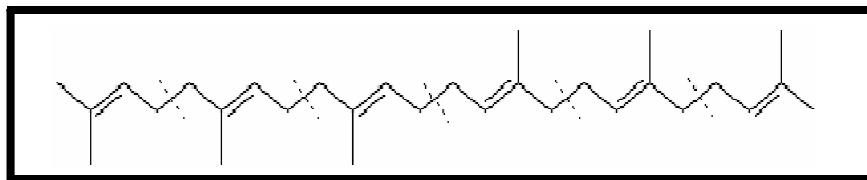


ac. Abiétique

Figure 4: Exemples des quelques diterpènes.

Pour $n = 5$: les sesterpènes. Ce sont des dérivés d'hydrocarbures en C_{25} .

Pour $n = 6$: les triterpènes. Ces composés en C_{30} sont très répandus, notamment dans les résines, à l'état libre, estérifiés, ou sous forme hétérosidique.



Squalène.

Figure 5: Exemple des composants triterpéniques.

Pour $n = 8$ et les polyterpènes le caoutchouc naturel est l'exemple plus nommé. Le caoutchouc naturel est un polymère de l'isoprène. Il est produit par la coagulation par la chaleur de la sève de l'hévéa.

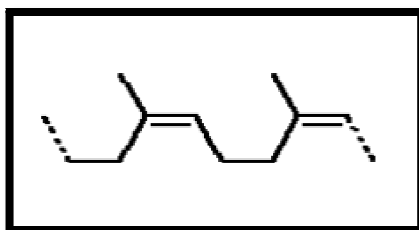
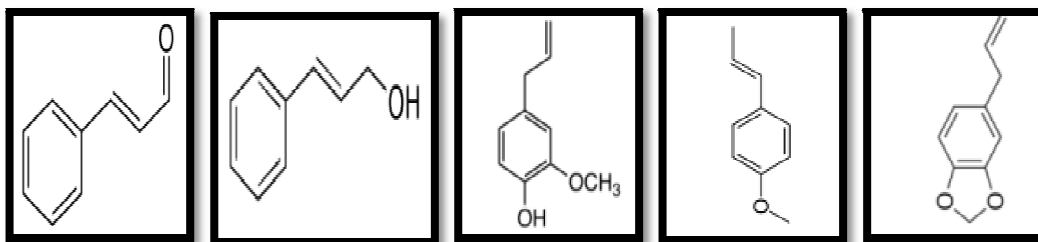


Figure 6 : Caoutchouc naturel.

Dans une huile essentielle, nous retrouvons presque exclusivement des mono- et sesquiterpènes.

I.5.1.b. Les composés aromatiques :

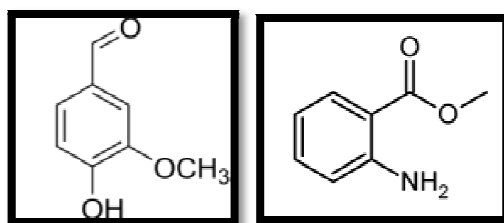
Les composés aromatiques des huiles essentielles sont principalement des dérivés du phénylpropane C_6-C_3 (Figure 7), parmi lesquels se trouvent des aldéhydes (cinnamaldéhyde), des alcools (alcool cinnamique), des phénols (chavicol, eugenol), des dérivés méthoxy (anethol, estragol) ou méthylène dioxy (myristicine, safrol) [7].



Cinnamaldéhyde. Alcool cinnamique. Eugenol. Anéthole. Safrol.

Figure 7: Exemples de composés aromatiques C_6-C_3 caractéristiques des huiles essentielles.

Il est cependant possible de rencontrer des C_6-C_1 , comme la vanilline et l'antranilate de méthyle (Figure 8), ainsi que des lactones qui proviennent des coumarines, ces dernières étant effectivement entraînaables par la vapeur d'eau [7].



Vanilline. Anthranilate de méthyle.

Figure 8: Exemples de composés aromatiques C_6-C_1 rencontrés dans les huiles essentielles.

Autre les terpénoïdes et les composés aromatiques, les huiles essentielles sont également constituées de nombreuses molécules d'origines diverses. Il s'agit, pour la plupart, de produits de dégradation d'acide gras et de terpènes. Si la concentration de ces composés est généralement très faible, ils peuvent cependant avoir une influence considérable à l'exemple de la β -damascenone et la β -ionone. Ces deux molécules, issues de la dégradation des terpènes, ne représentent respectivement que 0,14 % et 0,04 % de l'huile essentielle de rose (*rosa damascena*). Ils sont pourtant les contributeurs majoritaires de l'odeur de cette huile [10].

I.5.1.c. Les composés d'origine diverses

Il existe un nombre non négligeable des produits résultant de la transformation de molécules non volatiles issues soit de la dégradation des terpènes non volatils qui proviennent de l'auto-oxydation par exemple des carotènes ou des acides gras comme les acides linoléique et α -linoléique en (3-cis hexanol, decanal, β -ionone) [11].

Tableau 1 : Liste non exhaustive des composés majoritaires de quelques huiles essentielles [12].

Huile essentielle	Composés majoritaires
Bergamote	Limonène (33-42 %) Acétate de linalyl (23-35 %) Linalol (6-15 %) γ -terpinène (6-10 %)
Lavandin grosso	Acétate de linalyl (28-38 %) Linalol (24-35 %)
Citron	Limonène (54-80 %)
Eucalyptus	Pipéritone (40-50 %) α -phellandrène (20-40 %)
Menthe poivrée	(-)-menthol (25-40 %) (-) menthone (5-25 %)

I.6. Activités biologiques

Les huiles essentielles possèdent de nombreuses activités biologiques [13]. En phytothérapie, elles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne, par exemple contre les bactéries endocanaliaires [14], ou au niveau de la microflore vaginale [15] et d'origine fongique contre les dermatophytes [16]. Cependant, elles possèdent également, des propriétés cytotoxiques [17] qui les rapprochent donc des antiseptiques et désinfectants en tant qu'agents antimicrobiens à large spectre.

Par exemple dans des préparations pharmaceutiques, les terpènes phénoliques, comme le thymol et le carvacrol, sont souvent utilisés comme antiseptiques antibactériens et antifongiques [18]. Le thymol est très irritant, astringent et caustique. La dose de thymol applicable sur la peau et les muqueuses est de 0,5%. Ingré à la dose de 2 g ou à plus fortes doses, il est responsable de gastralgies avec nausées [19].

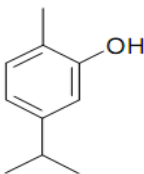
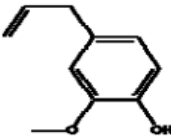
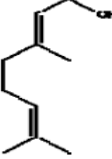
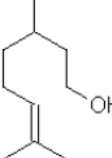
Les huiles essentielles les plus étudiées dans la littérature pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques appartiennent à la famille des labiateae: thym, organ, lavande, menthe, romarin, sauge... etc. L'essence de thym est souvent rapportée comme étant parmi les huiles essentielles les plus actives [18].

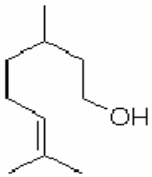
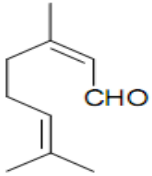
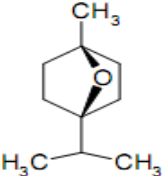
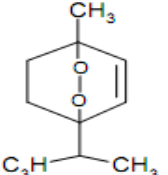
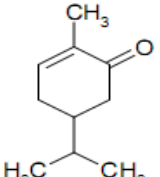
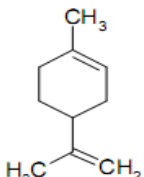
L'activité des terpènes des huiles essentielles est en corrélation avec leur fonction chimique. Les travaux de Zakarya et col [20] ont montré l'importance de la spécification du genre et de

l'espèce, ainsi que de la variété de la plante d'où provient l'extrait. Ils donnent un exemple de variations qualitatives et quantitatives de quelques espèces.

Dans le **Table 2** sont répertoriés les caractères physico-chimiques, les formules développées, ainsi que les propriétés de quelques terpènes.

Tableau 2 : Classement et activité biologique de molécules aromatiques selon leur fonction chimique.

Composés aromatiques	Formules développées	Caractères Physico-chimiques	Teneur dans quelques plantes	propriétés
Phénols	Exemples  Carvacrol	Densité : 0.98g/ml	Thym (<i>T. vulgaris</i>) 33% [21] Origan (<i>Origanum Vulgare</i>) 76% [22] Girofle (<i>S. aromaticum</i>) 82% [21]	Stimulantes, Toniques Antiseptiques Bactéricides Fongicides Anti-virale Antiparasitaires Irritantes
	 Eugénol	Densité : 1.07g/ml	Bay St Thomas (<i>P. racemosa</i>) 60% [21] Poivre (<i>P. dioica</i>) 54% [23]	
Aldéhydes Terpéniques	Exemples  Géranol	Densité : 0.88g/ml	Palmarosa (<i>C. martinii</i>) 75-95% [24] (<i>C. helichrysum</i> spp.) 80-90% [25] Citronelle (<i>C. winterianus</i>) 12-18% [26]	Anti-inflammatoire Antiseptiques, Bactéricides, Fongicides, Anti-virale, Neurotonique
	 Citronellol	Densité : 0.86 g/ml	(<i>C. nardus</i>) 20-40% [27] Citronelle (<i>C. winterianus</i>) 11-15% [26] (<i>C. nardus</i>) 10-20% [28]	

Aldéhydes Terpéniques	Exemples :  Citronellal  Citral	Densité : 0,89 g/ml Densité : 0,89 g/ml	Citronnelle (<i>C. winterianus</i>) 35-45% [26] Eucalyptus citronne (<i>E. Citriodora</i>) 90% [29] Lemongrass (<i>C. citratus</i>) 70-80% [24] Mélisse citronnée (<i>M. officinale</i>) 50% [30]	Antifongiques, Sporicidas, Toxicité liée à la présence du groupe aldéhyde Insecticide
Ether-oxydes, peroxyde,	Exemple :  Cinéole  Ascaridole	Densité : 0,92 g/ml Densité : 1,01 g/ml	Eucalyptus (<i>Eucalyptus globulus</i>) 56% [31] Epazote (<i>Ch. Ambrosiodes</i>) 61% [32]	Antibactériens Antifongiques Insecticides L'ascaridole est fortement réactif et toxique (par la liaison -O-O-)
Cétones	Exemple :  Carvone	Densité : 0,96 g/ml	Carvi (<i>Carum carvi</i>), 50% [33]	Calmantes, Antivirales, Antifongiques Neurotoxiques Anti-épileptique
Hydrocarbures aliphatiques, sesquiterpènes	Exemple :  Limonene	Densité : 0,96 g/ml	Carvi (<i>Carum carvi</i>), 45% [33]	Fongistatique Bactériostatique Insecticides Nematicide Herbicide

I.7. Propriétés Physiques et chimiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont volatiles et liquide à température ambiante, **Table3**, ce qui les différencie des huiles fixes [34]. Elles ne sont que très rarement colorées. Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau (les huiles essentielles sassafras de girofle ou de cannelle constituent des exceptions). Elles ont un indice de réfraction élevée et la plupart dévie la lumière polarisée.

Table 3: Caractéristiques physico-chimiques liées à la volatilité de quelques constituants odorants [35].

Composé	Formules	Poids moléculaire (M° H)	Point d'ébullition à 760 mm Hg (°C)	Tension de vapeur calculée à 373°K (mm Hg)	Rapport d'entraînement 760 mm Hg (mole d'HE/mole de l'eau)
α pinène	C ₁₀ H ₁₆	136	155,0	141,0	1/4,4
β pinène	C ₁₀ H ₁₆	136	158,3	120,0	1/5,3
limonène	C ₁₀ H ₁₆	136	175,0	72,6	1/9,5
carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	227,5	9,6	1/78,2
Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	237,0	5,3	1/142,4
camphr	C ₁₀ H ₁₆ O	152	209,2	20,0	1/37,0

I.7.1. Solubilité dans les solvants organiques

Les huiles essentielles Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles [36] [34]. Entraînables à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau; **Tableau 4** elles le sont toutefois suffisamment pour communiquer à celle-ci une odeur nette (on parle d'eau aromatique) [36].

I.7.2. Colorants

Le β -carotène se rencontre dans toutes les huiles végétales. C'est un colorant particulièrement sensible à la chaleur et à l'oxydation. Il est transformé en un composé incolore par hydrogénation. La chlorophylle est présente en grande quantité dans les huiles.

Les colorants d'origine oxydative sont responsables de la couleur brune de certaines huiles. Ils sont beaucoup plus gênants que les précédents car ils ne sont que peu retenus par les produits adsorbant utilisés pour décolorer les huiles [37].

Table 4: Composants HE d'après formule moléculaire, point d'ébullition et solubilité dans l'eau [38].

	Formule moléculaire	Le point d'ébullition (°C)	la solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)
Monoterpène-hydrocarbures			
limonène	C ₁₀ H ₁₆	175.4	<10-3
pinène	C ₁₀ H ₁₆	157.9	<10-3
sabinène	C ₁₀ H ₁₆	164	<10-3
myrcène	C ₁₀ H ₁₆	167	<10-3
g-terpinène	C ₁₀ H ₁₆	183	<10-3
p-cymène	C ₁₀ H ₁₆	173.9	<10-3
Sesquiterpène-hydrocarbures			
b-caryophyllène	C ₁₅ H ₂₄	268.4	<10-3
a-santalène	C ₁₅ H ₂₄	247.6	<10-3
a-zingibérène	C ₁₅ H ₂₄	270.7	<10-3
b-curcumène	C ₁₅ H ₂₄	266	<10-3
Diterpène dérivé			
Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	335.5	<10-3
Oxygénés dérivés alcools			
geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	229.5	0.67
linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	198.5	0.67
Aldéhydes			
citral	C ₁₀ H ₁₆ O	228	-
cuminaldéhyde	C ₁₀ H ₁₂ O	236	-
Cétones			
camphre	C ₁₀ H ₁₆ O	207.4	0.92
carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	230.5	1.6
Phénols			
thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	233	0.85
eugénol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	255	2.52
carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	237.2	0.85
Acétates			
néryle acétate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	247.5	0.71
linalyl acétate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	220	0.57
Ethers			
1,8-cinéole	C ₁₀ H ₁₈ O	174.8	5.8 10 ⁻³

I.8. Méthodes d'extraction des huiles essentielles [39]

I.8.1. Entraînement à la vapeur

La plupart des huiles essentielles sont obtenues par distillation et entraînement à la vapeur d'eau, trois variantes sont possibles selon la texture et la fragilité de la matière première à traiter.

I.8.2. Hydrodistillation

La plante est mise en contact avec l'eau dans un ballon lors d'une extraction au laboratoire ou dans un alambic industriel. Le tout est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et les huiles essentielles se séparent de l'eau par différence de densité.

I.8.3. Distillation à vapeur saturée

Le matériel végétal n'est pas en contact avec l'eau, il est placé sur une grille perforée au-dessus de la base de l'alambic. Les composés volatils entraînés par la vapeur d'eau vont pouvoir être séparés par décantation du distillat refroidi.

I.8.4. Hydro-diffusion

L'hydro-diffusion consiste à faire passer un courant de vapeur d'eau à très faible pression à travers la masse végétale. La composition des produits obtenus est sensiblement différente au plan qualitatif de celle des produits obtenus par les méthodes précédentes.

L'industrie des parfums a utilisé jadis l'enfleurage pour les organes fragiles comme les fleurs, c'est-à-dire le contact avec un corps gras qui se sature d'essence. Le corps gras est épuisé par l'alcool absolu et ce solvant est évaporé sous vide à 0°C.

I.8.5. Extraction par CO₂ super critique

La technique se base sur la solubilité des constituants dans le CO₂ et de son état physique. Grâce à cette propriété, il permet l'extraction dans le domaine supercritique et la séparation dans le domaine gazeux.

Le CO₂ est liquéfié par refroidissement et comprimé à la pression d'extraction choisie, ensuite il est injecté dans l'extracteur contenant le matériel végétal, après le liquide se détend pour se convertir à l'état gazeux pour être conduit vers un séparateur où il sera séparé en extrait et en solvant.

I.8.6. Extraction assistée par micro-onde

La technique d'extraction par micro-onde a été développée au cours des dernières décennies à des fins analytiques. Le procédé d'extraction est basé sur l'absorption de l'énergie de la micro-onde par les composantes du matériel végétal et qui sont mesurées par une constante diélectrique, cette absorption dépend aussi de la fréquence de l'onde et de la température du matériel végétal.

I.9. Les méthodes d'analyse des huiles essentielles

L'instrumentation moderne est progressivement confrontée à des analyses de plus en plus complexes, liées au nombre important de constituant présents et aux quantités extrêmement faibles à détecter. En effet l'analyse d'une huile est complexe, de par son très grand nombre de constituants chimiques volatils mais aussi, souvent, de par l'importance des composés à l'état de traces qui font le caractère spécifique de l'huile [40].

La chromatographie est le procédé fréquemment utilisé pour séparer les constituants des huiles essentielles. Elle se base sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leurs adsorptions et de leurs désorptions successives sur la phase stationnaire, soit de leurs solubilités différentes dans chaque phase [41]. Plusieurs méthodes existent :

I.9.1. Chromatographie sur couche mince

La CCM (Figure 9) est utilisée comme technique de routine, pour l'analyse rapide de fractions obtenues à la suite d'une séparation initiale. L'efficacité de la CCM comme technique de séparation est souvent mise à profit dans la phase ultime de purification, au moins sur de faibles quantités, lorsque les autres techniques ont montré leurs limites [42]. La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption: la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant [43]. Après la migration, le repérage des molécules s'effectue soit par ultra-violet (UV), soit par un colorant spécifique ou encore par exposition aux vapeurs d'iode. La distance de migration des composés est ensuite mesurée et comparée à celle du front de la phase mobile, ceci permet de définir la référence frontale R_f caractéristique de chaque composé.

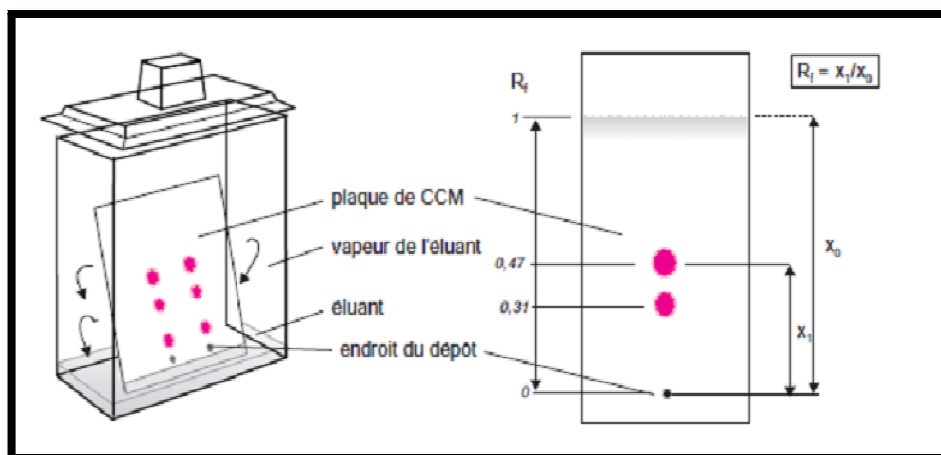


Figure 9 : Chambre de développement à cuve verticale et plaque de CCM [44].

I.9.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Elle s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition dans l'injecteur. C'est de loin la technique la plus utilisée pour les huiles essentielles. La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur. Le principe de la chromatographie en phase gazeuse basé sur la séparation des différents solutés gazeux par migration différentielle le long de la phase stationnaire. Si la phase stationnaire est un liquide non ou peu volatil, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer, on parle de chromatographie gaz-liquide ou chromatographie de partage. Si la phase stationnaire est un solide absorbant (silice, alumine...), on parle de chromatographie gaz-solide ou chromatographie d'adsorption [45].

La CPG permet une évaluation quantitative et qualitative de la composition chimique des huiles essentielles. Elle présente de nombreux avantages : facilité de mise en œuvre, temps d'analyse assez court et fiabilité des résultats [46].

I.9.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM)

Si la chromatographie permet à elle seule de séparer correctement les différents constituants d'un mélange, il est néanmoins délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine, car les paramètres déduits de la rétention sélective des solutés au travers de la colonne sont souvent lourds à manier et, dans la plupart des cas, peu reliés aux édifices moléculaires organiques. L'idée de coupler une autre méthode physique d'investigation après séparation chromatographique, dans le but d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique, s'est concrétisée dès 1960 dans la combinaison entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse CPG-SM [47].

I.9.4. La Résonance Magnétique Nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire à haute résolution est un outil exceptionnel pour déterminer la structure d'une molécule naturelle ou synthétique. Grâce à la diversité des paramètres mesurables, elle permet d'aborder l'ensemble des problèmes posés par l'examen d'une molécule en solution. L'originalité de la RMN par rapport aux autres techniques spectroscopiques réside dans le fait d'apporter une information précise et individuelle sur la très grande majorité des atomes constitutifs de la molécule, de fournir la possibilité d'identifier les connexions entre atomes des diverses entités, squelette, groupes fonctionnels et finalement de permettre de les situer dans l'espace les uns par rapport aux autres. La stratégie présentée pour la détermination de structure par RMN est très efficace pour les molécules de dimension moyenne. Les méthodes de base de la RMN monodimensionnelle et bidimensionnelle sont le plus souvent suffisantes pour atteindre l'objectif fixé [48].

I.9.5. Spectroscopie Infrarouge IR

L'infrarouge est une méthode spectroscopique simple à mettre en œuvre, et qui permet de connaître les différents groupements fonctionnels présente dans une molécule (aldéhydes, cétones, nitriles, ...), son utilisation est donc très étendue en chimie afin d'identifier une substance.

En apportant de l'énergie, le système liaison - atomes peut vibrer. A chaque type de liaison correspond une fréquence de vibration qui lui est propre. Chaque groupe d'atomes peut ainsi entrer en vibration, dites d'élongation ou de valence (le ressort est comprimé/étiré), mais peut subir aussi des déformations (modifications des angles de liaisons). Ces nombreuses possibilités font que les spectres IR possèdent de nombreuses bandes d'absorption, d'autant plus marquées que la liaison est polarisée, dont une « empreinte » correspondant aux liaisons C-C, C-H que l'on retrouve dans les spectres de la plupart des molécules étudiées et qui est donc difficilement exploitable [49].

I.10. Rôles des huiles essentielles

I.10.1. Rôle biologique

Les huiles essentielles possèdent de nombreuses activités biologiques, en phytothérapie, elles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne et d'origine fongique, elles possèdent également des propriétés cytotoxiques qui les rapprochent donc des antiseptiques et désinfectants en tant qu'agents antimicrobiens à large spectre [50].

I.10.2.Rôle physique

Les principales caractéristiques des huiles essentielles sont les suivantes :

- ❖ Stimulent le corps.
- ❖ Influencent la cellule, lui permettant ainsi de mieux respirer et de mieux réagir.
- ❖ Pénétrant très rapidement dans le sang et les glandes et influencent le système nerveux.
- ❖ Augmente la micro circulation.
- ❖ Aide le corps à traiter les impuretés.
- ❖ Sont très revitalisantes.
- ❖ Favorisent la formation des anticorps et stimulent les globules blanches [51].

I.10.3.Rôle écologique

Parmi les composants majoritaires des huiles essentielles, nous trouvons les terpénoïdes qui possèdent un rôle écologique lors des interactions végétal-animal, comme agent de protection contre les prédateurs tels que les insectes [52].

Par leurs propriétés attractives peuvent se révéler utiles dans le cadre de la lutte contre l'herbivore suivant l'adage « les ennemis de mes ennemis sont mes amis » les plantes sont en effet capable d'attirer par leur composés secondaire volatiles les prédateurs ou parasitoïdes de leur herbivores dans le cadre d'interaction triphiques [53].

Ils interviennent également dans les interactions allélopathique, c'est-à-dire inhibiteur de la germination [54].

Selon [54] des espèces comme thymus vulgaris dont les graines nature tombent au sol au milieu de l'été, saison très défavorable pour la germination d'un point de vue hydrique, les fortes pluies automnales.

Pourraient ainsi lessiver les mono terpènes libres au sol et lever l'inhibition.

De même ; les terpénoïdes interviennent également, par leur odeur caractéristiques dans l'attraction de pollinisateurs.

I.10.4.Rôle pharmacologique et thérapeutique

L'emploi pharmacologique des huiles essentielles repose sur leurs propriétés physiologiques, leur parfum et leur goût, leur effet irritant sur la peau et les muqueuses, leur action bactéricide [55].

Les huiles essentielles sont recommandées pour les muscles les problèmes de joint, les maux et les douleurs et les veines de varicose pour des problèmes et des infections respiratoire, diverse huiles essentielles sont prescrites pour améliorer la digestion, pour favoriser l'équilibre hormonale et pour modifier la tonalité, le système nerveux en condition comprenant l'inquiétude et la dépression.

Des huiles essentielles sont également absorbées par la peau, et ont une action médicinale, une fois qu'elles sont absorbées par le corps [56].

En pharmacie notamment en aromathérapie il est nécessaire d'utiliser des huiles essentielles de qualité naturelles donc sans additifs [57].

I.11. Les domaines d'application

La composition chimique des huiles essentielles confère à ces extraits aussi bien des propriétés odorantes et aromatiques qu'antimicrobiennes. Ces caractéristiques offrent des débouchés importants dans de nombreux domaines industriels, que ce soit dans l'industrie cosmétique, les secteurs de la santé, de l'agro-alimentaire ou de l'agriculture.

I.11.1. En santé : pharmacie et aromathérapie

Les vertus thérapeutiques des plantes à parfums aromatiques et médicinales ; et des huiles essentielles sont connues et utilisées depuis très longtemps, notamment en Asie où ces produits naturels constituent la base de la médecine traditionnelle. Il est donc logique de retrouver les huiles essentielles dans le domaine de la santé avec des applications pharmaceutiques et aromathérapiques. En pharmacie, les huiles essentielles sont majoritairement destinées à l'aromatisation des formes médicamenteuses et à la production d'antiseptiques [7].

Le potentiel thérapeutique des huiles essentielles dépasse, cependant, ce cadre et fait l'objet de nombreuses recherches synthétisées par [58]. Ce travail met en évidence les bienfaits des huiles essentielles et de leurs constituants volatils dans le traitement du cancer et des problèmes cardiovasculaires. De même, leurs propriétés antibactériennes et antivirales trouvent de nombreuses applications dans la lutte contre les infections bactériennes et virales, en particulier dans le milieu hospitalier. De possibles applications dans la lutte contre le stress oxydatif, le diabète, sont également exposées [58].

Enfin, la propriété des huiles essentielles à pénétrer aisément dans la peau (principalement due aux terpènes) permettrait de faciliter l'administration des médicaments par voie transdermique [58]. Si les huiles essentielles trouvent des applications importantes dans la médecine dit conventionnelle ou scientifique, leurs bienfaits constituent la base d'un autre domaine de la santé qui se rapproche plus de la médecine traditionnelle : l'aromathérapie.

I.11.2. Dans l'industrie : Parfums et Cosmétiques

Dans le domaine des parfums et cosmétiques, les huiles essentielles sont employées en tant qu'agents conservateurs grâce à leurs propriétés antimicrobiennes qui permettent d'augmenter la durée de conservation du produit. Cependant, c'est surtout pour leurs caractéristiques odorantes qu'elles sont utilisées, notamment dans la formulation de parfums, de produits d'entretien personnels ou ménagers [59]. Pour constater l'ampleur de leur utilisation dans ce marché, il suffit

d'étudier, chez soi, la composition des produits de consommation courante tels que les shampoings, savons, eaux de toilette, liquides vaisselle ou nettoyeurs de surface. A noter que le terme « huile essentielle » n'est pas employé ; le Code de la santé publique (article R.5131-4 8°) impose, en effet, les mots « aroma » ou « parfum »

(« fragrance » en anglais) qui englobent l'ensemble des compositions aromatiques ou parfumantes et leurs matières premières [7]. En plus des huiles essentielles, il peut s'agir de concrètes, d'absolues, mais également d'un ou plusieurs constituants extraits d'une huile essentielle, comme le limonène. Toutefois, dans le cas où la substance utilisée fait partie de la liste des 26 molécules identifiées comme étant susceptibles d'entraîner des réactions allergiques telles que le citral, le géraniol ou linalol, sa dénomination (chimique, n°CAS, IUPAC) doit être inscrite parmi la liste des ingrédients.

I.11.3. Agro-alimentaire

L'ensemble des secteurs de l'agro-alimentaire sont consommateurs d'huiles essentielles : alcools, boissons non alcoolisées, confiserie, produits laitiers, produits carnés, sauces, soupes, snacks, produits de boulangerie mais également la nutrition animale [60]. Les huiles essentielles ou leurs isolats sont employés aussi bien pour leurs propriétés antibactériennes qu'aromatisants. Les premières permettent aux huiles essentielles de jouer le rôle de conservateurs alimentaires [61], [62].

Cette application, déjà bien développée se renforce ces dernières années grâce à des décisions de sécurité importante ; par exemple la recommandation portant sur la réduction du sel dans les aliments pour limiter les problèmes cardio-vasculaires et préconisée par [60]. Ceci engage les industriels à trouver des additifs de substitution permettant d'assurer la sécurité alimentaire [63].

De plus, la tendance actuelle à consommer du « naturel » ainsi qu'un développement du goût de l'exotisme de la part de la population poussent les industriels à utiliser de plus en plus les huiles essentielles en temps qu'additifs aromatisants. Ce retour au naturel est lié à une prise de conscience générale tournée vers la protection de l'environnement avec, entre autres, la réduction de la consommation en produits phytosanitaires de synthèse et le développement de l'agriculture biologique. Dans ce contexte, les huiles essentielles constituent, une fois de plus, une voie d'intérêt et de recherche.

I.11.4. Agriculture

La volonté de réduire l'utilisation des pesticides de synthèse dans l'agriculture moderne s'est affirmée ces dernières années, notamment en France avec l'intervention des politiques.

Le Grenelle de l'Environnement est un bon exemple de la prise de conscience environnementale de la part des politiques et de la population en général. Cette organisation réunit des membres issus du monde politique et de la société civile, dont le but est d'établir une feuille de route en faveur de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables.

Concernant les pesticides, l'un des projets de loi vise à réduire la consommation en produits phytosanitaires de 50 % en dix ans, l'échéance étant 2018 [64].

Dans ce contexte environnemental, les pesticides naturels basés, notamment, sur les huiles essentielles représentent une alternative intéressante pour la protection des cultures contre les insectes mais également contre les adventices et les champignons [61], [65]. Outre leurs activités biologiques, les huiles essentielles présentent d'autres caractéristiques qui en font des produits adaptés dans la lutte contre les nuisibles [66]. Parmi celles-ci, on peut citer :

- ❖ leur prix faible et approvisionnement assurés par une production mondiale importante pour de nombreuses huiles essentielles ;
- ❖ leurs multiples modes et sites d'action sur les insectes ;
- ❖ leur faible toxicité pour les mammifères (à quelques rares exceptions près) ;
- ❖ leur faible persistance dans l'environnement due à leur volatilité (temps de demi-vie en extérieur < 24 h sur les surfaces, dans les sols ou l'eau).

I.12. 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 retrouvé des essences dans des doubles jarres en terre cuite dans les pyramides d'Égypte. Des flacons de verre teinté sont nécessaires à la bonne conservation des huiles essentielles. Si après un ou deux ans, on n'utilise plus les huiles essentielles en traitement interne, elles peuvent sans inconvénient alimenter les diffuseurs d'arômes. Portons une attention particulière aux huiles essentielles d'agrumes qui s'oxydent plus rapidement que les huiles essentielles de plante aromatique [67].

I.13. Toxicité des huiles essentielles

Cet aspect de la connaissance des HE est d'autant plus important que le développement thérapeutique telles que l'aromathérapie (définie comme le traitement des maladies par les essences de plantes ainsi que la connotation " produit naturel" attaché à ces produits conduisent à une utilisation souvent abusive. La toxicité chronique des huiles essentielles est assez mal connue; on manque aussi des données sur leurs éventuelles propriétés mutagènes, tératogènes ou cancérigènes.

On connaît par contre beaucoup mieux le risque de toxicité aigüe lie à une ingestion massive, en particulier la neurotoxicité des huiles essentielles à Thuyone (thuya, absinthe, tanaïsie, sauge, officinale) ou à pinocomphone (hysope): ces cétones induisent des crises épileptiformes et tétaniformes, des troubles psychiques et sensoriels nécessitant l'hospitalisation.

De telles intoxications ne sont pas exceptionnelles. D'autres monoterpènes sont également toxiques à doses fortes: camphre, menthol, (risque de spasme de glotte chez le jeune enfant), cinéole, E-Anéthole. Cette toxicité non négligeable conduit à adopter une attitude prudent face aux pratiques telles que l'aromathérapie lorsqu'elles utilisent des huiles essentielles pures et à doses fortes- par voie orale et, a fortiori, en mélange [68].

Chapitre 11

Les équilibres liquide-

liquide

II.1. L'équilibre liquide-liquide

L'équilibre liquide-liquide est obtenu par mélange vigoureux de deux phases liquide, suivi de leur décantation puis de leur séparation afin de déterminer leurs compositions respectives. Comme pour la distillation, des données faibles concernant d'extraction. L'équilibre liquide-liquide sont sélectifs dans un mélange ternaire que se sépare en deux phases liquide, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaire que nous venons d'évoquer et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité, qu'illustrent déjà les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie dans le solvant polaire[76].

II.2. Condition d'équilibre

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie de Gibbs est minimale. Ainsi on peut écrire :

$$dG_{T,P} = 0$$

Considérant un mélange réparti entre deux phases liquides LI et LII, les variations élémentaires d'énergie de Gibbs de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque constituant dans les phases LI et LII :

$$dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i = 0$$

A l'équilibre le potentiel chimique à la même valeur dans chaque phase :

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$

Ou encore :

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II}$$

Représentation graphique des équilibres liquide-liquide

Les données d'équilibre liquide-liquide ternaire à température et pression fixes sont représentées le plus souvent en triangle équilatéral ou sur un diagramme de Janecke (cordonnées rectangulaires), nous limiterons notre étude au diagramme triangulaire. Ces représentations sont généralement associées respectivement à un diagramme de distribution ou un diagramme de sélectivité [69].

Les sommets du triangle correspondant aux corps pur, les points se trouvant sur les cotés correspondants aux systèmes binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondants aux mélange ternaire [70].

Lecture des diagrammes ternaires

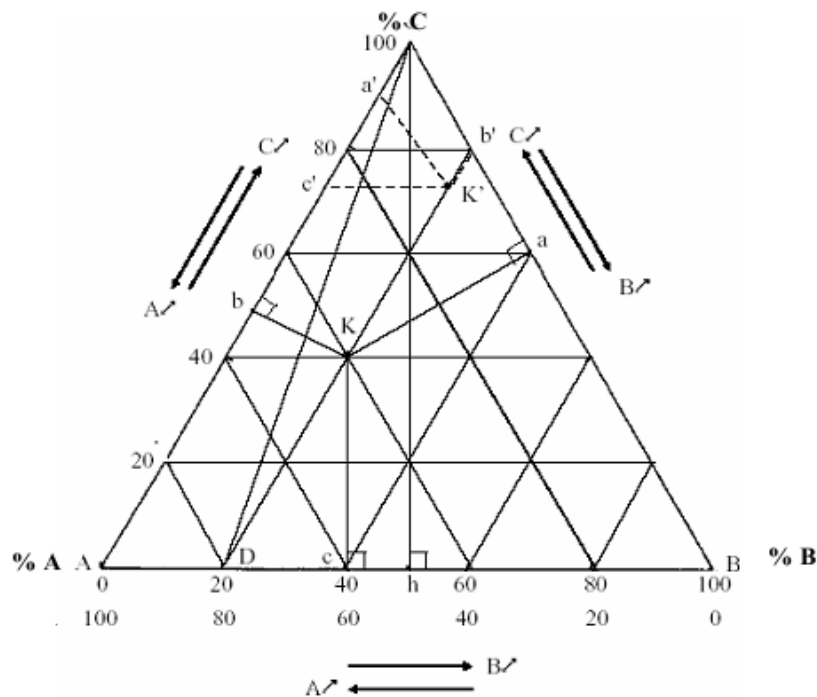


Figure (II.1): Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C. Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure (I.2) rappelle les règles de lecture du diagramme [71].

Il y a différentes manières pour déterminer les concentrations des trois composants :

- 1- Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés $K_a + K_b + K_c$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\% A = K_a = 40 \% A$$

$$\% B = K_b = 20 \% B$$

$$\% C = K_c = 40 \% C$$

$$\text{Soit } Ch = 100 \% = K_a + K_b + K_c = 1$$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

- 2- On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Ac'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC :

$CA = Ca' + a'c' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100\% = Ca' + Cb' + Ac'$ et les fractions de chaque constituant sont :

$$\% A = Ca' = 10\% A$$

$$\% B = Cb' = 20\% B$$

$$\% C = Ac' = 70\% C$$

3- Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera, le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique.

II.3.Règle des mélanges

Considérons un mélange ternaire (A+B+C) de masse R (kg) qui est mélangé à un mélange ternaire (A+B+C) de masse E (kg) mais de composition distincte. Le point M représentatif du ternaire (A+B+C) final a une composition intermédiaire entre R et E qui se situe graphiquement en un point de la droite RE dont on peut déterminer la position en écrivant les bilans massiques à l'aide de la figure (I.3).

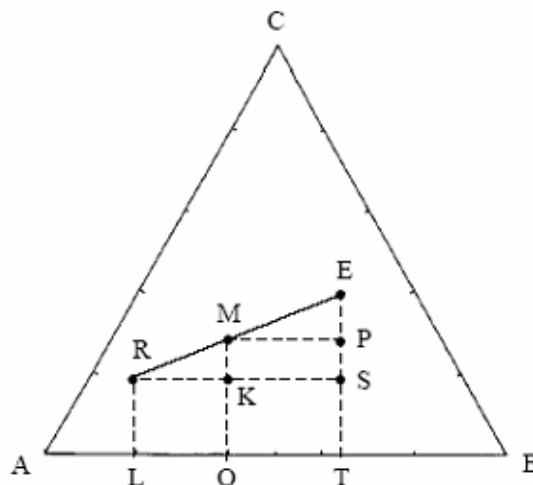


Figure (II.2): Relation barycentrique entre les compositions de M, R et E.

○ Bilan massique global :

$$R + E = M$$

R : masse (kg) du mélange

R. E : masse (kg) du mélange E. M : masse (kg) du mélange M.

○ **Bilan massique sur le constituant C:**

$$Rx_R + Ex_E = Mx_M$$

$$Rx_R + Ex_E = (R + Ex_M)$$

Soit :

$$\overline{Ex_R} = \overline{RL} = \%C \text{ dans}$$

$$\overline{x_E} = \overline{ET} = \%C \text{ dans}$$

$$\overline{x_M} = \overline{MO} = \%C \text{ dans } M$$

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} \quad (I.12)$$

Les relations dans les triangles semblables donnent $\frac{\overline{EP}}{\overline{PS}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}}$ (I.13)

Les relations (I.12) et (I.13) conduisent à la règle des phases ou règle des segments inverses :

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}} \quad (1,14)$$

Cette relation permet de positionner le point M à partir des masses R et E. Ainsi lorsque:

- $\frac{R}{E} > 1$: le point M est plus proche de R que de E.
- $\frac{R}{E} < 1$: le point M est plus proche de E que de R.

Les bilans massiques sur les trois constituants conduisent aux relations qui traduisent le fait que le point M est le barycentre des points R et E affectés des coefficients égaux aux masses totales des mélanges correspondants[72].

II.4. Influence de la température et de la pression sur les diagrammes

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide vapeur). La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur.

Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme $\nu = c + 1 - \phi$, c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression. La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise la solubilité mutuelle des constituants[77].

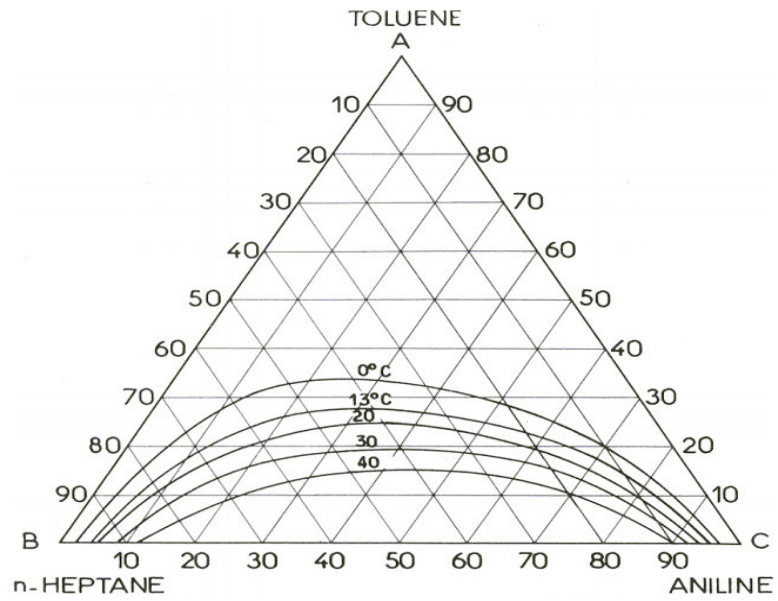


Figure (II.3): L'influence de la température sur la zone de miscibilité[78].

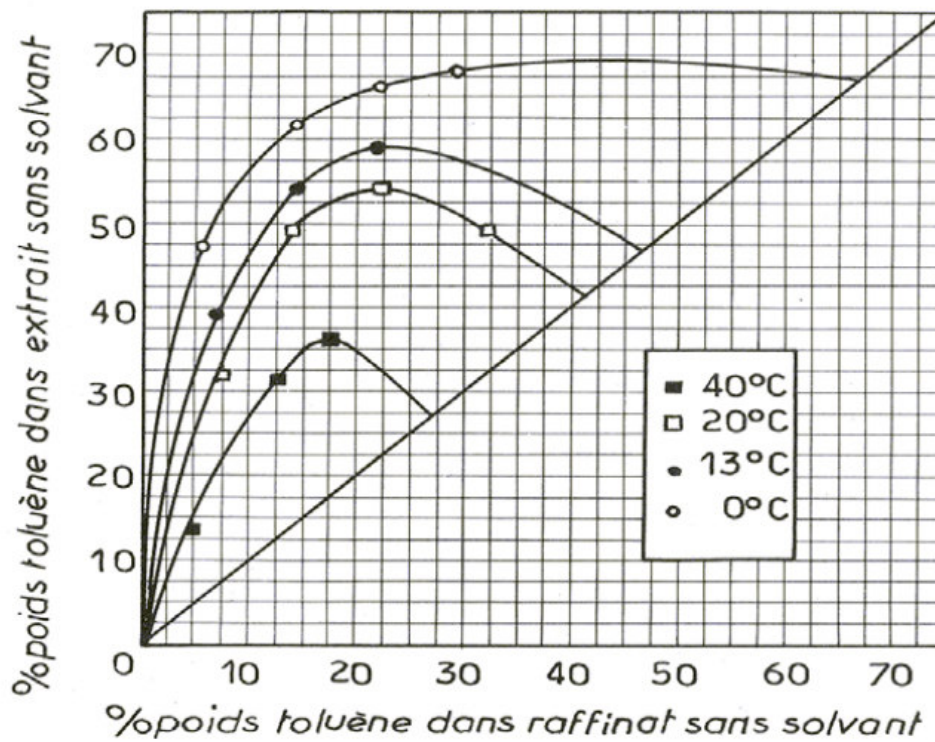


Figure (II.4): L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité[78].

II.5. Paramètres d'équilibres

II.5.1. Les droites d'équilibres

Le segment de droite qui joint les deux points figuratifs de deux phases en équilibre (E et R) et qui contient le point M (point figuratif du mélange global) est appelé droite d'équilibre (figure II.5).

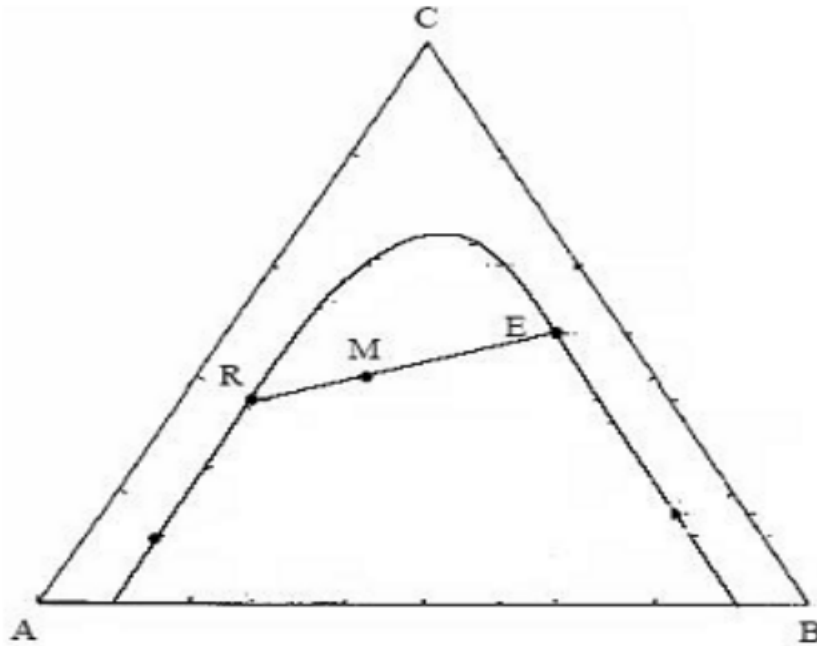


Figure (II.5): Droite d'équilibre d'un système ternaire partiellement miscible.

On détermine les droites d'équilibre à partir des données expérimentales, on réalise des séries des mélanges ternaires formant deux phases. L'analyse des deux phases en équilibre permet à déterminer les compositions des points figuratifs de chacune des deux phases (E et R) et de les situées sur le triangle de composition, la droite qui relie ces deux points représente une droite d'équilibre [79].

II.5.2. Le coefficient de distribution

Le coefficient de distribution ou de partage "D" représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat en équilibre. Le coefficient de distribution D_i est définie par[73]:

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}}$$

Ou, x_{13} , x_{23} , x_{31} et x_{21} ,, et sont les fractions molaires.

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçons en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations de la concentration du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant. C'est une qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.

II.5.3. Facteur de séparation

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer une solution doit prendre également en compte la Sélectivité pour le solvant 2 par rapport à celle du solvant 1. Cette sélectivité représentée par le facteur de séparation β qui donne par [75]:

$$\beta = \frac{\text{coefficient de distribution de soluté}}{\text{coefficient de distribution de diluant}} = \frac{(x_{23}/x_{21})}{(x_{13}/x_{11})}$$

II.5.4. Sélectivité

La courbe de Sélectivité représente la teneur en soluté dans l'extrait en fonction de celle du raffinat mais après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que la courbe de distribution remplaçons les concentrations y_A et x_A par les concentrations des phases sans solvant Y_A et X_A .

Tel que :

$$Y_A = \frac{y_A}{y_A + y_B}$$

$$X_A = \frac{x_A}{x_A + x_B}$$

Le degré de sélectivité d'un solvant est par [74]:

$$S = \frac{X_{22}/(X_{22} + X_{12})}{X_{21}/(X_{21} + X_{11})}$$

Chapitre III

Matériel et

Méthodes

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide de système ternaires (eau + acide propanoïque + huile de romarin), à une température constante $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$ et une pression atmosphérique.

Les données d'équilibre liquide-liquide sont déterminés en utilisant la courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction pour différentes compositions des solutions considérées.

Le coefficient de distribution et le facteur de séparation ont été calculés pour étudier l'efficacité de l'extraction de solvant (alcool isoamylique et acétate d'éthyle) pour la séparation des acides formique et lactique à partir des solutions aqueuses.

III.1 Produits chimiques utilisés

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés.

Produits chimiques	Pureté (%)	Provenance	Point d'ébullition (C°)	Densité g/cm³	Indice de réfraction à 20°C	Indice de réfraction à 18°C expérimental
Eau distillée	/	Laboratoire	100	1	1.334	1.334
Acide propanoïque	/	Laboratoire	141	0.990	1.397	/
Huile romarin	/	Laboratoire	/	/	/	/

III.2. Matériels



Balance électrique



Agitateur



Réfractomètre

-Burette (de 50ml)

-Ampoule à décanté (100ml)

-Becher, pipette, micro-pipette, support, barre magnétique.

III.3 Techniques expérimentales

L'isotherme de solubilité (courbe binodale) a été déterminée par la méthode de point de trouble. Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et ont été utilisées comme des courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des Tie-line.

III.3.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires

La construction de la courbe binodale se fait en deux parties :

– Partie droite de la courbe

Préparation d'une série de mélanges binaires (diluant + soluté) par des pesées à l'aide d'une balance électrique, l'agitation de ces mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. Ensuite la titration sera réalisée par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange binaire est commencé de perdre son homogénéité) et juste après ce point nous pouvons remarquer la présence des deux phases, on note le volume de solvant versé, et on mesure l'indice de réfraction (n_d) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

– **Partie gauche de la courbe**

Nous suivons les même étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux (soluté + solvant), ont subi l'ajout d'un troisième élément (diluante) par titration jusqu'à l'apparition d'un trouble.

La conversion des compositions obtenues en poids (masses) à des fractions massique est déterminée par la relation suivante :

$$w_i = \frac{m_i}{m_t}$$

Avec :

W_i : la fraction massique du constituant (**i**) (Acide, Solvant, Eau).

W_i : la fraction massique du constituant (**i**) (Acide, Solvant, Eau).

m_i : la masse initiale en (g) du constituant (**i**).

m_T : la masse totale en (g) du nouveau mélange. (Après titrage)

III.3.2. Construction des droites d'équilibres (Tie-line) pour les systèmes ternaires

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 20g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases.

L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 100 ml pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

III.4 Matériel végétal

Il est constitué de la plantes *Rosmarinus officinalis* qu'est collectée au niveau de l'université Mohamed Khider Biskra durant l'année 2015.

La partie sur laquelle nous avons basée notre travail est la partie aérienne de *Rosmarinus officinalis* (Tiges et feuilles).

Méthodes

Extraction d'huile essentielle

L'extraction a été réalisée au niveau du laboratoire de génie des procédés Université Mohamed Khider Biskra.

Extraction par hydro distillation

L'extraction de l'huile essentielle du *Rosmarinus officinalis* a été effectuée par hydro distillation dans un appareil de type Clevenger (Figure 01).

A chaque fois on prend la plante sèche de Romarin avec de l'eau ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$) est introduite dans un ballon de deux litre, l'ensemble est porté à ébullition pendant 3 heures .Les vapeurs chargées d'huile essentielle traversant un réfrigérant de 40 cm se condensent et chutent dans une ampoule à décanter, l'eau et l'huile se séparent par différence de densité. (Figure 02).

Les huiles essentielles récupérées dans de petits flacons opaques et stockée à 4°C



Figure 01: Montage d'hydrodistillation employé pour l'extraction de l'huile essentielle.

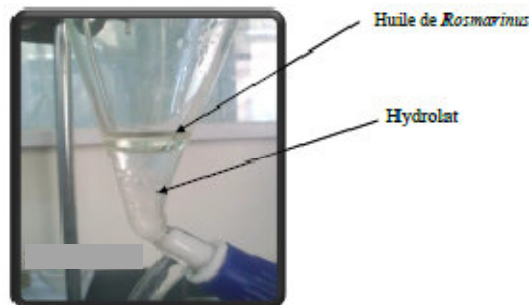


Figure 02: Huile essentiel de Rosmarinus officinalis.

III.5. Plan d'extraction

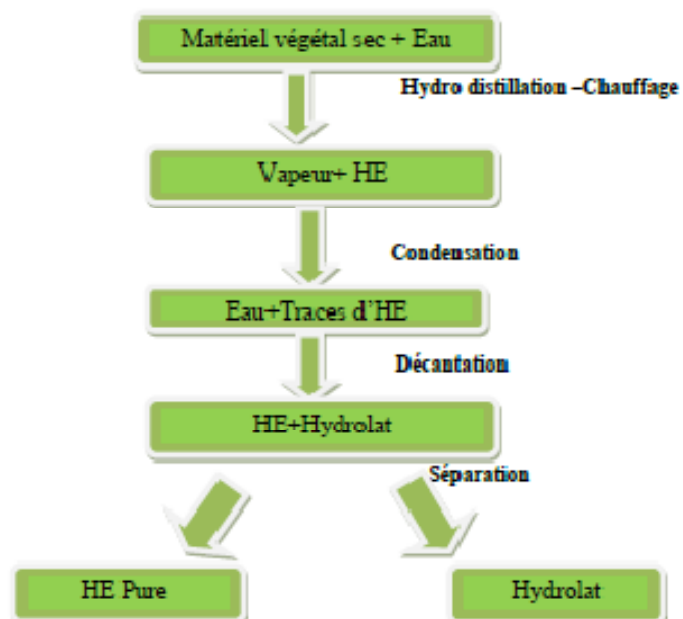


Figure 03: Les étapes d'extraction d'huile essentielle

III.6. Plan d'expérimentale

Le protocole général de notre travail est comme suite :

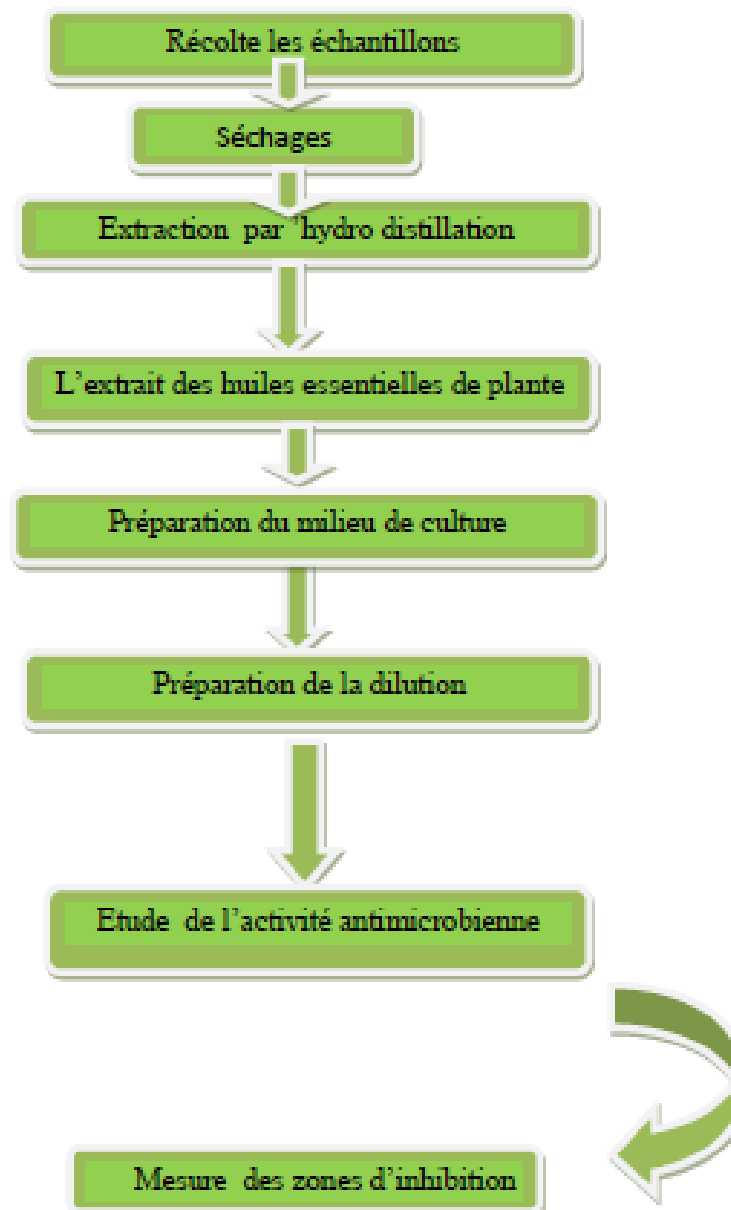


Figure 04 : Plan expérimental

Chapitre IV

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, on résumé les résultats obtenus pour les systèmes ternaires (eau₍₁₎ + acide propénoïque₍₂₎ + huile de romarin₍₃₎) à température constante $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$ et a la pression atmosphérique.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

IV. Les systèmes :

Les données d'équilibre (tie-line) pour les systèmes étudiés sont résumées dans les tableaux et représentées par les figures suivantes :

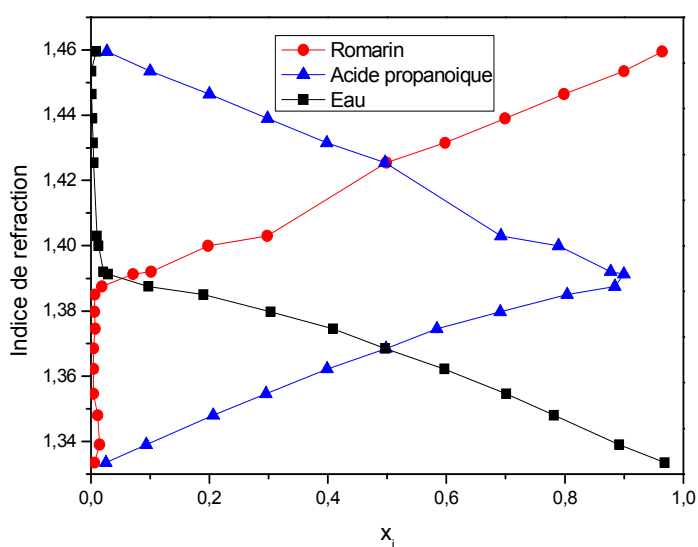


Figure (IV-1) : La courbe d'étalonnage du système (eau₍₁₎ + acide propénoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎).

Tableau (IV-1) : Données expérimentales de la courbe binodale du système ternaire (eau₍₁₎ + acide propanoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎) à 18 °C en fraction massique.

x ₁	x ₂	x ₃
0,0060	0,0255	0,9685
0,0149	0,0935	0,8916
0,0118	0,2066	0,7816
0,0042	0,2953	0,7005
0,0049	0,3986	0,5965
0,0049	0,4981	0,4970
0,0074	0,5837	0,4089
0,0062	0,6905	0,3033
0,0064	0,8035	0,1901
0,0187	0,8842	0,09707
0,0712	0,8998	0,0290
0,1018	0,8771	0,0211
0,1976	0,7893	0,0131
0,2974	0,6920	0,0106
0,3972	0,5951	0,0077
0,4987	0,4967	0,0046
0,5978	0,3982	0,0040
0,6988	0,2986	0,0026
0,7983	0,2003	0,0014
0,8995	0,0998	0,0007
0,9639	0,0272	0,0089

Tableau (IV-2): Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau₍₁₎ + acide propanoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎) à 18 °C en fraction massique.

Phase Aqueuse (Raffinat)			Phase Organique (Extrait)		
x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
0,0127	0,1755	0,8118	0,9639	0,0272	0,0089
0,0047	0,2904	0,7049	0,9533	0,0393	0,0074
0,0047	0,3762	0,6191	0,9459	0,0474	0,0067
0,0049	0,4507	0,5444	0,9403	0,0539	0,0058
0,0056	0,5255	0,4689	0,9351	0,0597	0,0052

Courbe binodale et droite d'équilibre

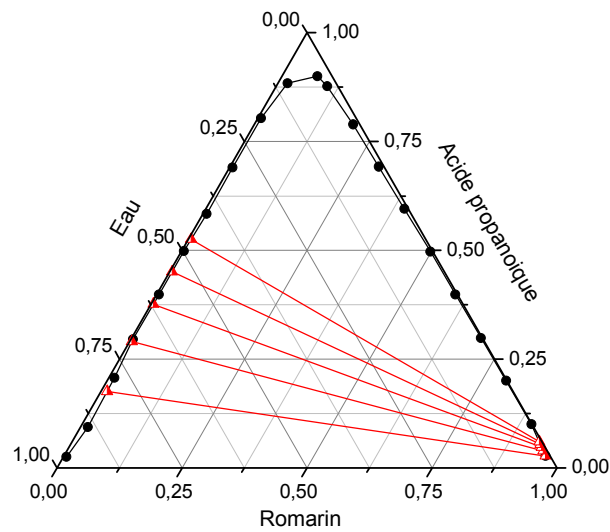


Figure (IV-2) : Diagramme ternaire d'équilibre du système (eau₍₁₎ + acide propénoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎) à 18 °C

IV-2 Paramètres de suivi :

IV-2-1 Coefficient de distribution :

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et la force du solvant (huile de romarin) dans l'extraction liquide-liquide d'acide carboxylique (acide propénoïque) à partir de l'eau. On doit calculer les coefficients de distribution

Le facteur de séparation est exprimé comme suit :

$$\beta^* = D_2/D_1$$

Les coefficients des distributions et le facteur de séparation pour le système est résumés dans la Figure (III-3) et Figure (III-4)

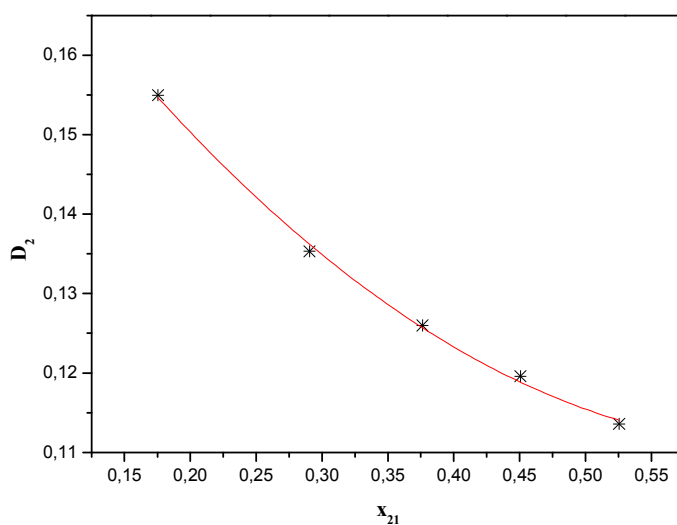
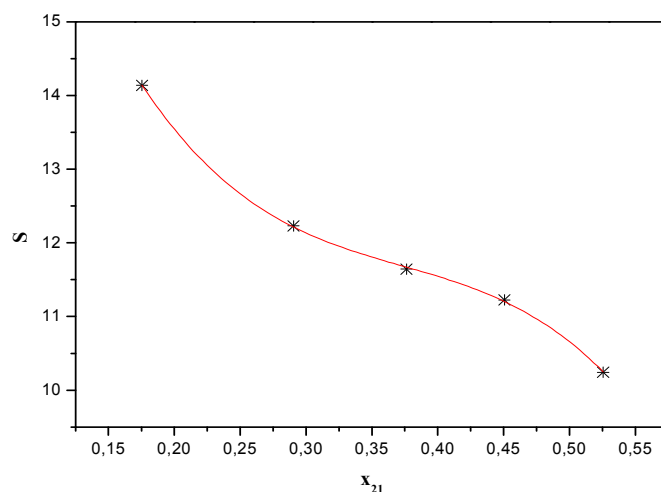


Figure (IV-3): Courbe de coefficient de distribution pour (eau₍₁₎ + acide propanoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎) à 18 °C.

IV-2-2 facteur de séparation :

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants.



Figure(IV-4) : Courbe du facteur de séparation pour (eau₍₁₎+ acide propanoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎) à 18 °C.

Tableau (IV-3): les coefficients de distributions (D_{eau} , D_{acide}) et le facteur de séparation (S) pour le système ternaire (eau₍₁₎ + acide propanoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎) à 18 °C.

D_{eau}	D_{acide}	S
0,0109	0,1550	14,1368
0,0111	0,1353	12,2301
0,0108	0,1260	11,6425
0,0106	0,1196	11,2251
0,0111	0,1136	10,2442

IV- 3 La fiabilité des données expérimentales :

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou tie-line), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, corrélation d'Othmer- Tobias et Hand.

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

IV-3-1 Corrélation de Hand :

$$\ln \frac{W_{acide}^E}{W_{solvant}^E} = A \ln \frac{W_{acide}^R}{W_{eau}^R} + B$$

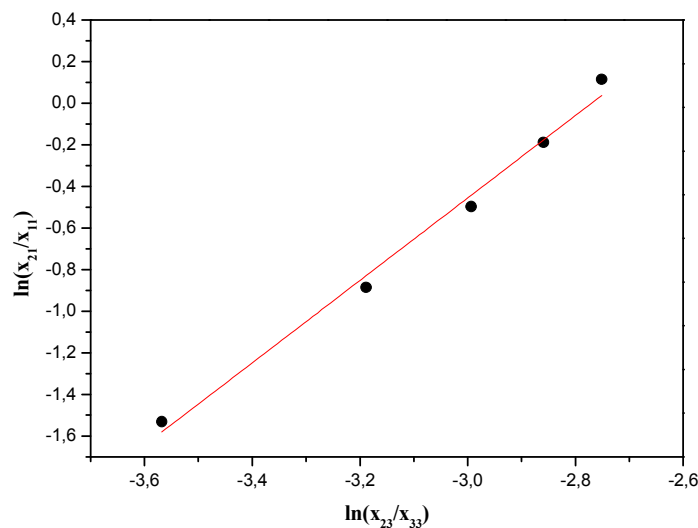
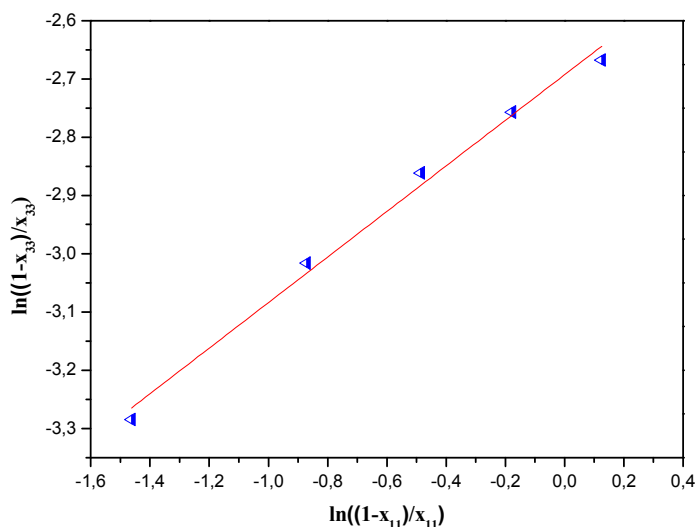


Figure (IV-5): Corrélation de Hand.

IV-3-2 Corrélation d'Othmer Tobias

$$\ln \frac{(1 - W^E)}{W_{\text{solvant}}^E} = A \ln \frac{W^R}{W_{\text{eau}}^R} + B$$



Figure(IV-6) : Corrélation d'Othmer Tobias.

Tableau (IV-4): Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire (eau₍₁₎ + acide propanoïque₍₂₎ + romarin₍₃₎) à 18 °C.

Corrélations	
Othmer-Tobias	Hand
$a_1 = -2.6926$	$a_2 = 5.4889$
$b_1 = 0.3914$	$b_2 = 1.9815$
$R^2 = 0.9901$	$R^2 = 0.9879$

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de moindre carré. Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 un suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (eau + acide propénoïque+ huile de romarin) à température constante $18\pm 1^\circ\text{C}$.

Finalement, les données d'équilibre pour la système ternaire satisfaisants sont corrélées par deux méthodes Othmer-Tobias et Hand. La corrélation de Hand donne des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

*Références
bibliographiques*

Références Bibliographiques

- [1] : Belaiche, P., 1979. Traité de phytothérapie et d'aromathérapie. Tome 1 l'aromatogramme. Maloine S.A. EDITEUR, Paris. 1979.204 pages.
- [2] : Padrini, F., Lucheroni M. T. 1996. Le grand livre des huiles essentielles-guide pratique pour retrouver vitalité, bien-être et beauté avec les essences et L'aromassage Énergétique avec Plus de 100 Photographies. Edition De Vecchi, Paris. Pages 11, 15, 61 et 111.
- [3] : European Pharmacopoeia Essential oils - Aetherolea; 2008.
- [4]: Smallfield B. (2001) Introduction to growing herbs for essential oils, medicinal and culinary purposes. Crops & Food Research. Number 45, 4 p.
- [5] : Bruneton J. (1993) Pharmacognosie et Phytochimie. Plantes médicinales. Paris, France : Lavoisier. 278-279.
- [6] : Oussala M, Caillet S, Saucier L, Lacroix M-Antimicrobial effects of selected plant essential oils on the growth of a *Pseudomonas putida* strain isolated from meat-Meat Science; Vol. 73; pp 236-244. 2006.
- [7] : Bruneton J, Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales, monoterpènes et sesquiterpènes ; Tec & Doc, 3^{ème} édition, pp 484-497. Lavoisier. Paris. 1999.
- [8] : Anton R, Lobstein A-Plantes aromatiques. Epices, aromates, condiments et huiles essentielles ; Tec & Doc, Paris, 522 p.2005.
- [9] : Scheffer, J. J. C. Acta Horticulturae 1993, 344, 2-8.
- [10] : Leffingwell, J. C. Rose (*Rosa damascena*). Disponible sur <http://www.leffingwell.com/rose.htm>. (Consulté le 24 Janvier 2011).
- [11] : Piochon M. (2008). Etude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore Laurentienne : composition chimique, activités pharmacologiques et hémi-synthèse. Mémoire, Université du Québec à Chicoutimi, Canada.
- [12] : GARNERO, J. Huiles Essentielles; Ed. Techniques Ingénieur.
- [13] : Ziming Wang, Lan Ding, Tiechun Li, Xin Zhoua, Lu Wanga, Hanqi Zhang, Li Liu, Ying Li, Zhihong Liu, Hongju Wang, Hong Zengb, Hui H, 2005. Journal of chromatography A, 1102 (2006) 11–17
- [14] : J. Pellecier, J.L.Roussel C. Andary. Recherche du pouvoir antifongique de quelques huiles essentielles, 1980. Rivista Italiana Essenzo (EPPOS). 23, 45-50.
- [15]: C. Viollon. J.P. Chaumont. Antifungal properties of essential oils and their main components upon *Cryptococcus neoformans*, 1994. Mycopathologia. 128(3), 151-153.

Références Bibliographiques

- [16]: J.P. Chaumont. D. Leger. Propriétés antifongique de quelques phénols et des composés chimiquement très voisins. Relation structure-activité, 1989. *Plant Med. Phyto.*23 (2), 124-126.
- [17]: A. Sivropoulou, E; Papanikolaou, C. Nikolaou, S. Kokkini, T. Lanaras and M. Arsenakis. Antimicrobial and cytotoxic activities of *origanum* essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1202-1205.
- [18]: A. Agnihotri, S. Khatoon. M. Shanta. Pharmacognostic evaluation of an antioxidant plant-*acorus Calamus* Linn 2003. *Nat. Prod. Sci.* 9(4), 264-269.
- [19]: A. Zambonelli., A.Z. D'Aurelio., A. Severi., E. Benvenuti., L. Maggi., A. Bianchi. Chemical composition and fungicidal activity of commercial essential oils of *thymus vulgaris* L 2004. *J. Essent Oil Res* 16(1), 69-74.
- [20]: D. Zakarya; T. Fathallah; M. Chascrette. Use of multifunctional autocorrelation method to estimate molar volumes of alkanes and oxygenated compounds. Comparison between components of autocorrelation vectors and topological indices 1993. *J. Phys. Org.Chem.*6 (10), 574-582.
- [21]: Q. Delespaul., V. De Billerbeck., C.G. Roques., J.M. Bessiere. 2000. The antifungal activity of essential oils as determined by different screening methods. *J. Essent. Oil Res.* 12, 256-266.
- [22]: K. Veres, E. Varga, A. Dobos, Zs. Hajdu, I. Mathe. 2003. Investigation of the composition and stability of the essential oils of *Origanum vulgare* ssp., *vulgare* L. and *O. vulgare* ssp. *Hirtum* (Link) Ietswaart. *Chromatographia.* 57(12), 95-98.
- [23]: E. Rodriguez; G.H.N. Towers; J.C. Mitchell. 1976. Biological activities of sesquiterpene lactones. *Phytochemistry.* 15, 1573-1580.
- [24]: V.K. Raina; S. Srivastava; K. Aggarwal; K.K.Syamasundar. 2003. Essential oil composition of *Cymbopogon martinii* from different places in India. *J. Flavour Fragr.* 18(4), 312-315.
- [25]: I.B. Chinou; V. Roussis; D. Perdetzoglou; O. Tzakou. 1997. Chemical and antibacterial studies of two *Helichrysum* species of Greek origin. *Planta med.* 63(2), 181-183.
- [26]: B.R. R. Rao., A.K. Bhattacharya., G.R. Mallavarapu., S. Ramesh. 2004. Yellow and crinkling disease and its impact on the yield and composition of the essential oil of *citronella* (*Cymbopogon winteranus* Jowitt.). *J. Flavour Fragr.* 19(4), 344-350.

Références Bibliographiques

- [27]: K. Nakahara; N.S. Alzoreky ; T. Yoshihashi; H.T. Nguyen. 2003. Chemical composition and antifungal activity of essential oil from *Cymbopogon nardus* (citronella grass). *Japan Agric Res. Quarterly*. 37(4), 249-252.
- [28]: C. Kanko; B. Sawaliho; S. Kone; G. Koukoua. 2004. Study of physicochemical properties of essential oils from *Lippia multiflora*, *Cymbopogon citrates*, *Cymbopogon nardus*, *Cymbopogon gigantescus*. *Comptes Rendus Chimie*. 7(10-11), 1039-1042.
- [29]: J.C. Chalchat., R.P. Garry., L. Sidibe., M. Harama. 2000. Aromatic plants of Mali (V): chemical composition of essential oils of four *Eucalyptus* species implanted in Mali: *Eucalyptus camaldulensis*, *E. citriodora*, *E. torelliana* and *E. tereticornis*. *J. Essent. Oil Res.* 12(3), 695-701.
- [30]: A. Allahverdiyev., N. Duran., M. Ozguven., S. Koltas. 2004. Antiviral activity of the volatile oils of *Melissa officinalis* L. against herpes simplex virus type-2. *Phytomedicine*. 11 (7-8), 657-661.
- [31]: A.M. Folcia., G. Mareggiani., E. Botto., D. Franzetti. 2004. Toxicity of cineole and acetonic extract of *Eucalyptus globulus* against a pest and its parasitoid. *Revista latinoamericana de Quimica*. 32(2), 61-66.
- [32]: D. Macdonald. K. VanCrey., K. Harrison., P. Rangachari. 2004. Ascaridole-less infusions of *Chenopodium Ambrosiodes* contain a Nematicide that is not toxic to mammalian smooth muscle. *Journal of Ethnopharmacology*. 92(2-3), 215-221.
- [33]: C. Bourrel. 1993. Analyse chimique, activités biostatiques et antioxydantes d'extraits de plantes aromatiques sélectionnées. Thèse de l'Institut National Polytechnique de toulouse. Toulouse, France.
- [34]: J.L. Guignard. L. Cosson. M. Henry. *Abrégé de Phytochimie*, Masson, Paris 1985. p 155.
- [35]: Denny E.F.K. 1991. *Field distillation for herbaceous oils*, Denny, Mc Kenzie Associates, Lilydale, Tasmania, Australia.
- [36]: Jean. Bruneton. *Pharmacognosie Phytochimie Plantes médicinales*, 2e édition. Technique documentation, Paris 1993. p 406, 410
- [37]: I. Amalia. Kartika. 2005, nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol: expression et extraction en extrudeur bi vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, France.

Références Bibliographiques

- [38]: F. Chemat, M. Abert Vian, O. Dangles, International Journal of Essential Oil Therapeutics (2007) 1.
- [39]: Das H. C. Wang J. H et Lien E. J. (1994) Carcinogenicity and cancer preventing activities of flavonoids: A structure-system-activity relationship (SSAR) analysis, page 133-136. In: Jucker E ed. Progress in Drug Research. Basel: Birkhauser Verlag. H. C, et Weaver G. M. 1972. Cellulose thin-layer chromatography of phenolic substances. J. Chromatogr. 67, 105-111.
- [40]: France-Ida J. (1998) – Comment s’assurer de la pureté d’une huile essentielle, Info – essences. 7: 1-2.
- [41]: Schwedt G. (1993) - Méthodes d’analyse. Ed. Flammarion.
- [42]: Pradeau D. et Dauphin C. (2007) - Chromatographie planaire: applications. Dossier P1476, Base documentaire: Techniques d’analyse, vol. Papier n° TA2.
- [43]: Caude M. et Jardy A. (1996) - Méthodes chromatographiques. Dossier P1445. Base documentaire : Techniques d’analyse. Vol ; papier TA2.
- [44]: Rouessac F. et Rouessac A. (2004) - Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, méthodes séparatives. 6^{ème} Ed. Dunod, Paris, p.102.
- [45]: Audigie C.L., Dupon G. et Zongain F. (1995) – Principes des méthodes d’analyse biochimique. T1, 2^{ème} ED. Doin, Paris, p. 44.
- [46]: Bruneton J. (1999) - Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 3^{ème} édition, Ed. TEC et DOC, Paris.
- [47]: De Maack F. et Sablier M. (1994) - Couplage chromatographiques avec la spectrométrie de masse. Dossier: P2614. Vol papier n°: TA3. Bases documentaires, Techniques d’analyse.
- [48]: Platzner N. (2002) - Application de la RMN à la détermination des structures. Base Documentaire, Techniques d’analyse, Dossier : P1092, vol. TA1.
- [49]: http://fr.wikipedia.org/wiki/spectroscopie_infrarouge.
- [50]: Pellecuer J. Jacob. M, et Siméon Bouchergm, 1980 : essai d’utilisation d’huiles essentielles des plantes aromatiques méditerranées en odontologie conservatrice, plante médecin phytothie, p 14.
- [51]: Anonyme, 1981 : Abrégé de matière médicale (Pharmacognosie), Tomel, Masson, Paris, New York, p 191.
- [52]: Bruneton J. (1993) Pharmacognosie, Phytochimie ; Plantes médicinales. 2^{ème} éd. La reoisier, Paris, p 503.

Références Bibliographiques

- [53] : Amiot J, 2005 : *Thymus vulgaris*, un cas de polymorphisme chimique pour comprendre l'écologie évolutive des composés secondaires, mem. DOC, école nationale supérieure d'agronomie de Montpellier, p 50 -70.
- [54]: Walter. C. 1999 : aromathérapie, page 8-23.
- [55]: Volak. J. Stodola. J : Les plantes médicinales. Guide, 1983.
- [56]: Anonyme, 2001 : Encyclopédie de rafale d'huiles essentielles, Californie 94975, p 5.
- [57]: Halchat. J. Garry. R, et Michet. A, 1985 : étude industrielle préliminaire a la mix en place d'une unité de distillation d'huile essentielle et de fabrication de composé et de biocombustible en auvergne, université blaise pascal, région auvergne, p 175.
- [58]: Edris, A. E. *Phytotherapy Research* 2007, 21, 308-323.
- [59]: Aburjai, T.; Natsheh, F. M. *Phytotherapy Research* 2003, 17, 987-1000.
- [60]: Burt, S. *International Journal of Food Microbiology* 2004, 94, 223-253.
- [61]: Tiwari, B. K.; Valdramidis, V. P.; O'Donnell, C. P.; Muthukumarappan, K.; Bourke, P.; Cullen, P. J. *Journal of agricultural and food chemistry* 2009, 57, 5987–6000.
- [62]: WHO The world health report 2002 - Reducing Risks, Promoting Healthy Life. Geneva, 2002; p. 248.
- [63]: Ministère de l'agriculture et de la pêche écophyto2018 2008.
- [64]: Dayan, F. E.; Cantrell, C. L.; Duke, S. O. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2009.
- [65]: Isman, M. B. *Crop protection* 2000, 19, 603–608.
- [66]: Isman, M. B.; Miresmailli, S.; Machial, C. *Phytochemistry Reviews* 2010.
- [67]: <http://www.biossentiel.com>.
- [68]: Jean. Bruneton. *Pharmacognosie Phytochimie Plantes médicinales*, 2^e édition. Technique documentation, Paris 1993. p 406, 410.
- [69]: Sengers .J.V, Kayser .R.F, Peters .C.J, White .H.J, « Equations of state for fluids and fluid mixtures », Ed. Elsevier p.376-378.
- [70]: Moulin .J.P, Pareau .D, Rakib .M, Stambouli .M, « Techniques de l'ingénieur », Génie des Procédés, J1073.
- [71]: Merzougui .A, « Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline », mémoire de Magistère, Université Biskra, 2010.
- [72]: Richardson .J.F, Harker .J.H, Backhurst .J.R, « Chemical Engineering », Volume 2, fifth edition, Ed. Butterworth-Heinemann, 2002, p. 721-728.

Références Bibliographiques

[73]: S.Ismail Kirbaslar, Selin Sahin, Mehmet Bilgin,. Liquid + liquide equilibria of(water + propionic acid +alcoholà ternary systems,J.Chem. Thermodynamics 38 (2006) 1503-1509.

[74]: Chen DongChu, Ye HongQi, Wu Hao,. Liquid + liquid equilibria of three ternary systems :(Aliphatic + Aromatic +N-formylmorpholine) from T = (298.15 to 353.15) K, J.Chem.Thermodynamics 39 (2007),pp. 1182-1188.

[75]:G. Wytze Meindersma, Anita (J.G) Podt, Andre B.de Hann, Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures, Fuel Processing Technology 87 2005),pp.59-70.

[76] : Jimmy L.Humphery, George E. Keller, « Procédés de séparation techniques, Sélection et Dimensionnement », Ed. Dunod, 2001, p.105-108.

[77]:Jacques Schwartzentruher, Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, MAC. Couverture géographique, France, 26 juillet 2010.

[78] : Pierre Wuithier, Raffinage et Génie Chimique, Tome II. Edition TECHNIP, Paris, 1972.

[79] : J.P.Moulin, Génie des Procédés: Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.

Titre : étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (eau + acide propanoïque + solvant)

Résumé :

Cette étude vise à l'extraction d'huile essentielle de Romarin pour l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire, à partir de technique de la distillation par l'appareille Clevenger.

Les données d'équilibre liquide-liquide pour de système ternaire (eau + acide propanoïque + huile de romarin), est étudié à température constante $18 \pm 1^\circ\text{C}$ et pression ambiante. Coefficient de distribution ont été calculé pour évaluer la solubilité de solvant huile de romarin. Le diagramme de solubilité pour le système ternaire dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

La sélectivité est calculée pour évaluer l'efficacité de solvant. La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, système ternaire, acide carboxylique, huile essentielle

Title: Experimental study of equilibrium liquid-liquid to the ternary system (water + propanoic Acid + Romarin oil).

Abstract:

This study aims at the extraction of essential oil of eucalyptus for liquid-liquid equilibrium of a ternary system, from technical distillation by Clevenger Romarin.

Liquid-liquid equilibrium data for ternary system of (water + propanoic Acid + Romarin oil) is studied at constant temperature $18 \pm 1^\circ\text{C}$ and ambient pressure. Distribution coefficient was calculated to evaluate the solubility of Romarin oil. The diagram for ternary system in this work including the experimental was presented.

The selectivity was calculated to evaluate the efficacy of solvent. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer-Tobias and Hand correlations.

Key words: Liquid-liquid Equilibrium, ternary system, carboxylic acid, Essential oil

العنوان :الدراسة التطبيقية لتوازن محلول - محلول للأنظمة الثلاثية (ماء -حمض عضوي - مذيب)

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى استخلاص الزيت الأساسي من نوع إكليل الجبل بتقنية التقطير ، بواسطة جهاز كلفنجر ، و استعماله في النظام الثلاثي للتوازن محلول - محلول .

إن معطيات توازن محلول - محلول للنظام الثلاثي (ماء + حمض كربوكسيلي + زيت إكليل الجبل)،

؛ درست عند درجة حرارة ثابتة 18 ± 1 د م و تحت ضغط محلي . حساب معامل التوزيع (D) لمعرفة مدى ذوبانية زيت

إكليل الجبل. الرسومات البيانية للنظام الثلاثي في هذا العمل مثلت بمعرفة نتائج العمل التجريبي .

من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي الطبيعي قمنا بحساب الاختيارية .ولدراسة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طرق مثل

طريقة اوتمار - توبياس و طريقة هاند .

الكلمات الدالة :توازن محلول - محلول، النظام الثلاثي، الأحماض العضوية، الزيت الأساسي.