

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 en : Génie des Procédés
Option : Génie chimique

**Etude expérimentale de l'équilibre liquide – liquide
d'un système ternaire (eau + acide propanoïque +
huile d'Eucalyptus)**

Présentée par :

KHECHAI Mohamed

Devant le jury composé de :

Président : Dr. LAIADI Djemoui

Encadreur : Pr. HASSEINE Abdelmalek

Examineur : Dr. MERZOUGUI Abdelkrim

Promotion 2016

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

لا يسمح بنسخ أو طباعة المذكرة بأي شكل من الأشكال إلا بإذن صاحبها

Il ne peut être copié ou imprimé note dans toute forme sans la permission de son propriétaire

Khechai07@gmail.com

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Nous tenons à remercier en premier lieu dieu tout puissant qui nous a donné la force et le courage pour continuer et nous avoir aidé et éclairé le chemin pour la réalisation de ce modeste travail.

*Nous exprimons toute notre gratitude à notre encadreur **Pr. Hasseine Abd Elmalek** pour ses merveilleux conseils et aides pendant notre travail de fin d'étude.*

*Nos remerciements vont aussi aux membres du jury qui ont bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail : **Dr. Merzougui Abdelkrim, Dr. Laiadi Djemoui**. Nous remercions également les personnels du laboratoire de la chimie pour leur aide et leur disponibilité.*

Nous tenons à remercier tous ceux qui de près ou de loin nous ont aidés pour réaliser pas à pas ce modeste travail, spécialement ceux qui ont contribué d'une façon directe à la réalisation de ce travail.

L'ensemble des enseignements de département de chimie industrielle qui nous ont donné pendant notre cursus d'étude.

Et tous nos amis.

*Sans oublier à remercier : **Mebarka timedjehdine***

Hamadi

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 : Mes chers parents

A qui le mérite revient de m'avoir soutenu toute au long de mes études ;

A ma petite famille ; MA CHERE MARIE, et mon bel fils RIBEL

A mes frères ;

A mes sœurs ;

A toute ma famille , famille belkacemi et famille dridi ;

A mes chères amis : MOUMEN, HAMZA, AMIR , HAROUN, , KADERO,

HAKIM, , KARIM, LAIADI, ISLEM , Rahel HAFED , , ,

Et à la promotion chimie industrielle 2016.

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

Hamadi

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (III.1) : Données expérimentales de la courbe binodale du système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C en fraction massique	31
Tableau (III.2): Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C en fraction massique.	31
Tableau (III.3) : les coefficients de distributions (D_{eau} , D_{acide}) et le facteur de séparation (S) pour le système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C.	33
Tableau (III.4) : Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C.	35

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1): schéma d'un montage d'hydrodistillation.....	8
Figure (I.2) : Chambre de développement à cuve verticale et plaque de CCM.....	11
Figure (II.1) : Représentation de G^m pour un mélange idéal.....	21
Figure (II.2) : Représentation de G^m pour un mélange non idéal.....	22
Figure(II.3) : principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.....	23
Figure(II.4) : Types de systèmes ternaires.....	24
Figure(III.1) : appareil de l'hydrodistillation de type Clevenger.....	27
Figure (III.2) : La courbe d'étalonnage du système (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus).....	30
Figure (III.3) : Diagramme ternaire d'équilibre du système (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C.....	30
Figure (III.4) : Courbe de coefficient de distribution pour (eau (1) + acide propanoïque (2) + huile d'Eucalyptus(3)) à 18 °C.....	32
Figure (III.5): Courbe du facteur de séparation pour (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C.....	33
Figure (III.6) : Corrélation d'Othmer Tobias.....	34
Figure (III.7): Corrélation de Hand.....	34

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Généralité et définition sur les huiles essentielles.....	3
I.1.Introduction	3
I.2.Historique	3
I.3.Définition	3
I.4.Répartition et localisation des huiles essentielles	4
I.4.1. Répartition	4
I.4.2. localisation	4
I.5.Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles	4
I.5.1.Propriétés physique.....	4
I.5.2.Compositions chimiques	5
I.5.2.a. Les composés terpéniques.....	5
I.5.2.b- Les composés aromatiques	6
I.5.2.c- Les composés d'origines diverses	6
I.6.Activités biologiques	7
I.7. Méthodes d'extraction des huiles essentielles	7
I.7.1.La distillation	7
I.7.1.1.L'hydro distillation	7
I.7.1.2.La distillation par entraînement à la vapeur d'eau	8
I.7.1.3. Distillation à vapeur saturée	8
I.7.1.4. Hydrodiffusion	8
I.7.2. Extraction par CO ₂ super critique	9
I.7.3. Extraction assistée par micro-onde	9
I.7.4. Extraction par les solvants	9
I.7.5. Extraction par percolation (Soxhlet)	10
I.8. Les méthodes d'analyse des huiles essentielles	10
I.8.1. Chromatographie sur couche mince	10
I.8.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	11
I.8.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM).....	11
I.8.4. La Résonance Magnétique Nucléaire RMN	12
I.8.5. Spectroscopie Infrarouge IR	12
I.9.Rôles des huiles essentielles	12
I.9.1.Rôle biologique	13
I.9.2.Rôle physique	13
I.9.3.Rôle écologique	13
I.9.4.Rôle pharmacologique et thérapeutique	13
I.10. Les domaines d'application	14
I.10.1.En santé : pharmacie et aromathérapie	14
I.10.2. Dans l'industrie : Parfums et Cosmétiques	15
I.10.3. Agro-alimentaire	15
I.10.4.Agriculture	16
I.11. Conservation des huiles essentielles	16
Eucalyptus.....	17

CHAPITRE II : LES EQUILIBRE LIQUIDE – LIQUIDE	19
II.1. Equilibre de phases liquides	19
II.1.1. Condition d'équilibre liquide-liquide.....	19
II.1.2. La séparation des phases.....	20
II.2. Diagrammes ternaires.....	22
II.2.1. Lecture des diagrammes ternaires.....	22
II.2.2. Types de diagramme.....	24
II.3. Composition des phases à l'équilibre.....	24
II.3.1. Le coefficient de distribution.....	24
II.3.2. Sélectivité.....	25
II.3.3. Facteur de séparation.....	25
CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTAL	26
III.1 EXPERIMENTAL	26
III.1.1L'extraction les huiles essentielles	26
III.1.1.1.Principe de l'extraction	26
III.1.2 Produits chimiques utilises	27
III.1.3. Matériels.....	28
III.1.4. Techniques expérimentales.....	28
III.1.4.1. Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires	28
III.1.4.2. Construction des droites d'équilibres (Tie-line) pour les systèmes ternaires	29
II.2. RESULTATS ET DISCUSSION.	29
Le Système ternaire : Eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus.....	30
III.2.1.Courbe d'étalonnage :.....	30
III.2.2.Courbe de miscibilité (binodale) et droite d'équilibre:.....	30
III.2.3. Paramètres de suivi.....	32
III.2.4. fiabilité des données expérimentales.....	33
III.2.4.1. Corrélation d'Othmer-Tobias.....	33
III.2.4.2. Corrélation de Hand.....	34
CONCLUSION.....	36

Introduction

Introduction générale

Depuis des milliers d'années, l'humanité a utilisé diverses plantes trouvées dans son environnement, afin de traiter et soigner toutes sortes de maladies, ces plantes représentent un réservoir immense de composés potentiels attribués aux métabolites secondaires qui ont l'avantage d'être d'une grande diversité de structure chimique et ils possèdent un très large éventail d'activités biologiques. Cependant l'évaluation de ces activités demeure une tâche très intéressante qui peut faire l'intérêt de nombreuses études.

Le continent africain est doté d'une biodiversité parmi les plantes riches dans le monde avec un nombre très élevé des plantes utilisées comme herbes, comme aliments naturels et pour des buts thérapeutiques et l'industrie chimique.

Parmi les plantes, nous avons choisi l'Eucalyptus parce qu'il existe en quantité dans notre pays et résistantes au climat sec. Lorsque nous avons extraite l'huile d'eucalyptus, et nous l'utilisons dans notre recherche, car il est écologique, économique et facile d'extraction.

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 nombres d'application.

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (eau + acide carboxylique + solvant)

Notre travail est réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend les trois chapitres suivants :

Le premier chapitre, sera consacré sur l'étude de généralités sur les huiles essentielles et l'Eucalyptus.

Le deuxième chapitre, concerne l'équilibre liquide-liquide.

Le troisième chapitre, présente la technique expérimentale utilisée pour l'étude des systèmes ternaires et comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I

Généralités

et

Définitions sur les
huiles essentielles

Généralités et définition 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 minime, 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]

L'associations française de normalisation (afnor) définit une huile essentielle comme étant un produit obtenu à partir d'une matière végétale, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus. soit par distillation à sec, l'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques. [6]

I.4.Répartition et localisation des huiles essentielles

I.4.1.Répartition

Les huiles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : fleurs bien sûr (bergamotier, tubéreuse), mais aussi feuilles (Citronnelles, Eucalyptus, laurier noble) et bien que cela soit moins habituel, dans des écorces (cannelles), des bois (bois de rose, santal). Des racines (vétivers), des rhizomes (curcuma, gingembre), des fruits (toute-épice, anis, badiane), des graines (muscade). [7]

I.4.2.Localisation

Les huiles essentielles sont largement répandues dans les plantes avec des familles à hautes teneurs en matières odorantes comme les conifères, les myrtacées, les ombellifères, les labiacées, les rutacées, les géraniacées etc.

La synthèse et la cumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence des structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur ou à proximité de la surface de la plante, on distingue des cellules à l'huiles essentielles chez les lauracées, des poils sécréteurs chez les lamiacées, des poches sécrétrices chez les myrtacées et les canaux sécréteurs chez les opiacées ou des astéracées. [5]

Les huiles essentielles sont généralement localisées dans tous les organes végétaux, fleurs, feuilles, écorces, bois, racines, rhizomes, fruits et graines. Si tous les organes d'une même espèce peuvent renfermer une l'huiles essentielles, la composition chimique de cette dernière peut varier d'un organe à un autre et d'une saison à l'autre. [8]

I.5.Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles

I.5.1.Propriétés physique

selon les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physique :

- ✓ On trouve généralement les huiles essentielles incolores ou jaune pâle à l'état liquide à température ordinaire.
- ✓ Toutes les huiles essentielles sont volatiles, odorantes et inflammables.
- ✓ Leur densité est le plus souvent inférieure à 1. Seules trois huiles essentielles officinales ont une densité supérieure à celle de l'eau, ce sont les huiles essentielles de cannelle, de girofle et de saffran.
- ✓ Elles sont peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcools et dans la plupart des solvants organiques.
- ✓ Elles sont altérables et très sensibles à l'oxydation. [9]

- ✓ Leur point d'ébullition varie de 160" à 240".
- ✓ Elles ont un indice de réfraction élevé,
- ✓ Elles sont dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.
- ✓ Elles dissolvent les graisses, l'iode, le soufre le phosphore et réduisent certains
- ✓ sels.
- ✓ Ce sont des produits stimulants, employés à l'intérieur, comme à l'extérieur du corps, quelquefois purs, généralement en dissolution dans l'alcool ou un solvant adapté.
- ✓ Ce ont des parfums, et sont de conservation limitée. [10]

I.5.2. Compositions chimiques

La détermination de la composition chimique a intéressé de nombreux chercheurs et les méthodes d'analyses chimiques de plus en plus sophistiquées ont permis d'identifier un très grand nombre de constituants des huiles essentielles. [11]

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables, les constituants des huiles essentielles appartiennent, de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes: le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phényl propane, beaucoup moins fréquents, d'autre part. [7]

I.5.2.a. Les composés terpéniques

Sont issus d'une voie métabolique secondaire de l'acide mévalonique. Suivant le nombre entier d'unités pentacarbonés (C_5) n ramifiées, dérivées du 2-méthylbutadiène (isoprène).

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.

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).

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.

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.

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.

Dans une huile essentielle, nous retrouvons presque exclusivement des mono- et sesquiterpènes. [12]

I.5.2.b- Les composés aromatiques

Les dérivés du phényl propane (C_6-C_3) sont beaucoup moins fréquents que les précédents' ce sont très souvent des allyles- et des propényl phénols, parfois des aldéhydes. [13]

I.5.2.c- Les composés l'origines diverses

Compte tenu de leur mode d'extraction, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors l'hydrodistillation. Ces produits peuvent être azotés ou soufrés.

- * Alcools : menthol, géraniol , linalool,..
- * Aldéhydes : géraniol , citronellal,...
- * Cétones : camphre , pipéritone.
- * Phénols: thymol, carvacrol -Esters : acétate de géranyle,...
- * Acides : acide geranique,...
- * oxydes : 1,8-cinéole,...
- * Phénylpropanoïdes, eugénol.
- * Terpènes : limonène, para-cymène,...
- * Autres : éthers, composés soufrés, composés azotés, sesquiterpène,... [14]

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

I.6. Activités biologiques

Les huiles essentielles possèdent de nombreuses activités biologiques.[15] En phytothérapie, elles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne, par exemple contre les bactéries endocanaliaires [16], ou au niveau de la microflore vaginale [17] et d'origine fongique contre les dermatophytes. [18] Cependant, elles possèdent également, des propriétés cytotoxiques [19] 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. [20] Le thymol est très irritant, astringent et caustique. La dose de thymol applicable sur la peau et les muqueuses est de 0,5%. Ingéré à la dose de 2 g ou à plus fortes doses, il est responsable de gastralgies avec nausées. [21]

Les huiles essentielles les plus étudiées dans la littérature pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques appartiennent à la famille des labiateae: thym, origan, lavande, menthe, romarin, sauge... etc. L'essence de thym est souvent rapportée comme étant parmi les huiles essentielles les plus actives. [20]

L'activité des terpènes des huiles essentielles est en corrélation avec leur fonction chimique. Les travaux de Zakarya et col [22] 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.

I.7. Méthodes d'extraction des huiles essentielles

I.7.1. La distillation

La méthode est basée sur l'existence d'un azéotrope de température d'ébullition inférieure aux points d'ébullition des deux composés, l'huile essentielle et l'eau, pris séparément. Ainsi, les composés volatils et l'eau distillent simultanément à une température inférieure à 100°. En conséquence, les produits aromatiques sont entraînés par la vapeur d'eau sans subir d'altérations majeures. [20]

I.7.1.1. L'hydro distillation

Ce mode a été proposé par Garnier en 1891, cette méthode consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter (intact ou éventuellement broyé ((turbodistillation)) dans un alambic rempli d'eau distillée qui est ensuite portée à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité. [11]

L'extraction des huiles essentielles a été effectuée par hydrodistillation dans un appareil de type Clevenger. trois distillation ont été réalisées par ébullition pendant 1 h 30 de 200 g de matériel végétal frais avec 1 L d'eau dans un ballon de 2 L surmonté d'une colonne de 60 Cm de longueur reliée à un réfrigérant. Le rendement en huile essentielle a été déterminé par rapport à la matière sèche, évaluée à partir de 3 échantillons de 30 g séchés durant 48 heures à l'étuve à 60 °C. L'huile essentielle a été stockée à 4 °C .

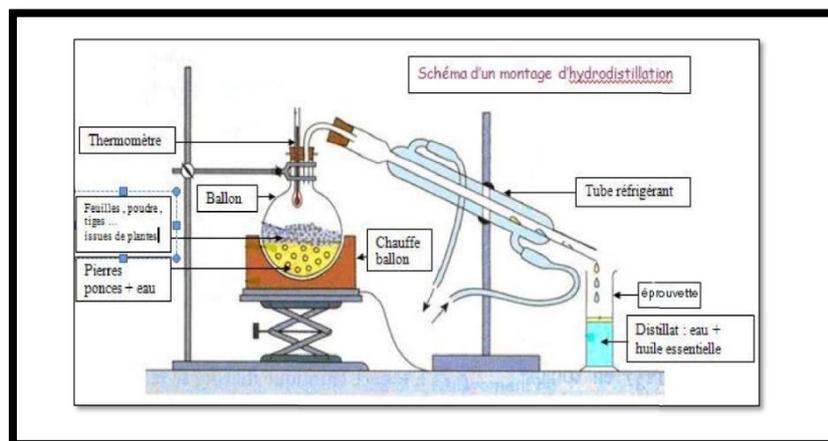


Figure (I.1): schéma d'un montage d'hydrodistillation

I.7.1.2. La distillation par entraînement à la vapeur d'eau

Dans ce type de distillation, le matériel végétal ne macère pas directement dans l'eau. Il est placé sur une grille perforée au travers de laquelle passe la vapeur d'eau.

La vapeur endommage la structure des cellules végétales et libère ainsi les molécules volatiles qui sont ensuite entraînées vers le réfrigérant. Cette méthode apporte une amélioration de la qualité de l'huile essentielle en minimisant les altérations hydrolytiques: le matériel végétal ne baignant pas directement dans l'eau bouillante. [20]

I.7.1.3. 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.7.1.4. Hydrodiffusion

L'hydrodiffusion 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.7.2. 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.7.3. 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. [23]

I.7.4. Extraction par les solvants

L'extraction par les solvants consiste à la mise en contact de la matière végétale avec un solvant qui dissout et extrait les constituants solubles contenus dans la plante. Aussi le choix des solvants obéit à des paramètres techniques et économiques : sélectivité, stabilité, inertie chimique, température d'ébullition pas trop élevée pour permettre son élimination totale, pas trop faible pour éviter les pertes et donc une élévation des coûts, sécurité de manipulation (si possible non toxique et ininflammable). Les solvants les plus utilisés sont des carbures aliphatiques (éther de pétrole, hexane). [11], Aussi les halogènes (dérivés chlorés et fluorés & méthane et de l'éthane) tandis que les carbures aromatiques par exemple : benzène, un bon solvant mais sa toxicité limite de plus en plus son utilisation. [24]

Ce mode d'obtention présente l'avantage de contourner les dégradations probables induites par la présence d'eau et par les pH acides, en revanche il manifeste un majeur inconvénient le manque sélectivité des solvants, de nombreuses substances lipophiles peuvent de ce fait se trouver dans les concrètes (huiles fixes, phospholipides, caroténoïdes, cires,...).

Ce qui impose des purifications ultérieures, un autre inconvénient s'impose celui de la toxicité des solvants. [11]

I.7.5. Extraction par percolation (Soxhlet)

Elle consiste à faire passer lentement un solvant à travers une cartouche de papier épais et poreux ou une pochette de papier filtre, Elle présente l'avantage de ne pas utiliser beaucoup de solvants. [25]

I.8. 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. [26]

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. [27]. Plusieurs méthodes existent :

I.8.1. Chromatographie sur couche mince

La CCM (Figure I.2) 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. [28]. 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 [29]. 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.

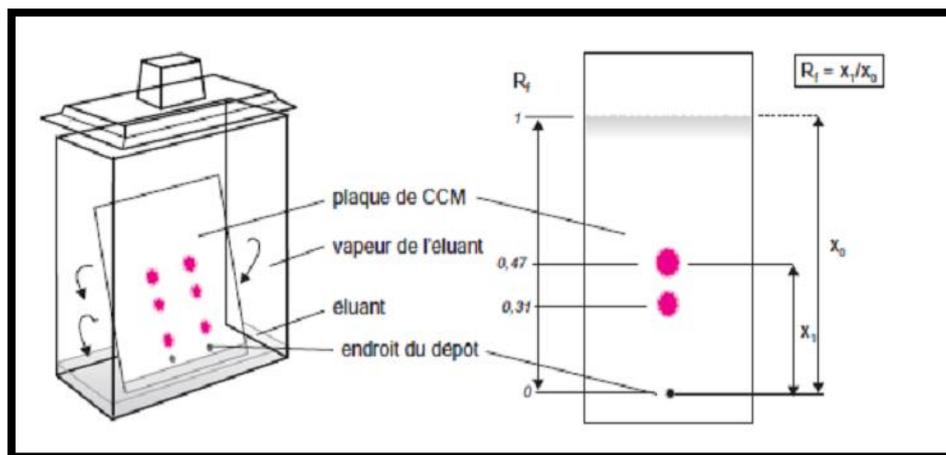


Figure (I.2) : Chambre de développement à cuve verticale et plaque de CCM [30].

I.8.2. 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. [31]

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. [11]

I.8.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM)

Le couplage CPG-SM en mode impact électronique (IE), dit CPG-SM(IE), est la technique utilisée en routine pour l'analyse dans le domaine des huiles essentielles. Le principe de la spectrométrie de masse consiste à bombarder à l'aide d'électrons, une molécule qui sera fragmentée ; les différents fragments obtenus, chargés positivement constituent le spectre de masse de la molécule. Cette technique permet d'identifier un composé en comparant son spectre à ceux contenus dans des bibliothèques de spectres informatisées ou sous format papier, ainsi que celles élaborées de manière interne en laboratoire. [32]

I.8.4. 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. [33]

I.8.5. 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. [34]

I.9. Rôles des huiles essentielles**I.9.1. 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. [35]

I.9.2.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. [36]

I.9.3.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. [5]

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. [37]

Ils interviennent également dans les interactions allélopathique, c'est-à-dire inhibiteur de la germination. [38]

Selon 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. [38]

I.9.4.Rôle pharmacologique et thérapeutique

L'emploi pharmacologique des huiles essentielles repose sur leurs propriétés physiologiques, leur parfum et leur gout, leur effet irritant sur la peau et les muqueuses, leur action bactéricide. [39]

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. [40]

En pharmacie notamment en aromathérapie il est nécessaire d'utiliser des huiles essentielles de qualité naturelles donc sans additifs. [41]

I.10. 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.10.1. 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 aromathérapeutiques. En pharmacie, les huiles essentielles sont majoritairement destinées à l'aromatisation des formes médicamenteuses et à la production d'antiseptiques. [11]

Le potentiel thérapeutique des huiles essentielles dépasse, cependant, ce cadre et fait l'objet de nombreuses recherches synthétisées par [42]. 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. [42]

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 [42]. 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.10.2. 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 [43]. 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 shampooings, 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 [11]. 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.10.3. 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 [44]. 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. [45], [46]

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 l'OMS. Ceci engage les industriels à trouver des additifs de substitution permettant d'assurer la sécurité alimentaire [47].

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.10.4.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 [48].

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 [49], [45]. Outre leurs activités biologiques, les huiles essentielles présentent d'autres caractéristiques qui en font des produits adaptés dans la lutte contre les nuisibles [50]. 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.11. 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 [51].

Eucalyptus

Les eucalyptus forment un groupe très riche d'arbres du genre *Eucalyptus*, de la famille des Myrtaceae et qui regroupait jusqu'en 1995 le genre *Corymbia*.

Nom scientifique : *Eucalyptus*

Rang : Genre

Classification supérieure : Eucalypteae

Classification

Règne	Plantae
Sous-règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Myrtales
Famille	Myrtaceae



Nom scientifique : *Eucalyptus globulus* , *Eucalyptus radiata*

Noms communs : gommier bleu, arbre à la fièvre, arbre au koala

Nom anglais : *eucalyptus*

Classification botanique : : famille des myrtacées (*Myrtaceae*)

Formes et préparations : infusions, teintures, fumigations, huiles essentielles, gélules, pastilles

Les **eucalyptus**: bien, et forment un groupe très riche d'arbres du genre **Eucalyptus**, de la famille des Myrtaceae et qui regroupait jusqu'en 1995 le genre *Corymbia*. Les eucalyptus sont originaires d'Australie, ils sont donc indigènes au continent Australien, où ils dominent d'ailleurs 95 % des forêts avec plus de six cents espèces. Les eucalyptus possèdent toute une gamme de mécanismes d'adaptation et ont une croissance rapide, ce qui leur permet d'être présents dans de nombreux environnements notamment dans le monde.

En phytothérapie, les parties utilisées de l'eucalyptus sont les feuilles des arbres arrivés à maturité. Fraîches ou séchées, elles servent pour les infusions et les teintures. Distillées, elles permettent la fabrication de l'huile essentielle.

Huile D'Eucalyptus

L'huile d'eucalyptus est aisément distillée à la vapeur à partir des feuilles et peut être utilisée pour le nettoyage et comme solvant industriel, comme antiseptique, pour désodoriser, et en très petites quantités dans les compléments alimentaires, en particulier des bonbons, des pastilles contre la toux, du dentifrice et décongestionnants. Il a des propriétés insectifuges, et est un ingrédient actif dans certains produits anti-moustiques commerciaux. *Eucalyptus globulus* est la principale source d'huile d'eucalyptus dans le monde entier.

Les usages

Produits chimiques comme eucalyptin, hyperoside, quercétine, quecitrin, tanins, et des acides associés peuvent être trouvés dans l'eucalyptus. Ceux-ci sont principalement obtenus à partir des feuilles et de l'écorce de l'arbre. L'huile d'eucalyptus est la principale source des divers avantages pour la santé de la plante. Il est une huile essentielle qui est extraite des feuilles et des extrémités des branches. L'huile est aussi une riche source de la substance antiseptique appelé cinéole. Ses avantages incluent sa capacité à fournir le soulagement des infections des sinus, la grippe, la bronchite et autres problèmes respiratoires. Ses propriétés anti-bactériennes et anti-microbiennes excellentes a fourni cette huile un endroit que les ingrédients préférés dans les savons, les pommades, les désodorisants et autres produits qui sont utiles pour le maintien de l'hygiène personnelle. Ses propriétés germicides rendent l'huile très utiles dans le traitement des infections cutanées. En raison de ses propriétés olfactives et thérapeutiques solides, l'huile occupe une place importante dans le créneau des huiles d'aromathérapie.

Outre l'huile, feuilles de la plante contiennent des tanins qui sont censées réduire l'inflammation, et les flavonoïdes qui ont des propriétés antioxydantes. De nombreux herboristes suggèrent d'ajouter des feuilles fraîches d'eucalyptus à thé. Se gargariser avec de l'eau chaude d'eucalyptus peut être utilisé comme un remède efficace pour traiter la bronchite, infection des sinus et des maux de gorge. L'arbre est également préférable d'être cultivées dans les zones marécageuses qui absorbent l'excès d'eau dans le sol, et ainsi prévenir la propagation de maladies telles que le paludisme. plantes d'eucalyptus constituent également la base de l'alimentation des koalas, le marsupial australien bien-aimé.

Chapitre II

Les équilibres liquide-liquide

Les équilibres liquide-liquide

II.1. Equilibre de phases liquides

La connaissance et la maîtrise du calcul des équilibres de phases sont primordiales pour les procédés industriels qui mettent en jeu un contact entre deux ou plusieurs phases. Avant l'atteinte de l'état d'équilibre, un transfert de matière a lieu entre les phases en contact, jusqu'à ce qu'il y ait égalité des potentiels chimiques des espèces présentes dans la solution. Donc l'état d'équilibre est caractérisé par une pression, température et composition uniformes dans chaque phase du système.

II.1.1. Condition d'équilibre liquide-liquide

Si on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse. Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes.

Cet état d'équilibre est traduit par la règle des phases introduite par GIBBS :

$$\phi + v = c + 2$$

Où

ϕ : est le nombre de phases mises en jeu,

v : est le nombre de degrés de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)

c : est le nombre de constituants.

Donc selon la règle des phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, diluant, solvant) présente trois degrés de liberté $v = 3$. [52] C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la composition des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par un seul variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants. [53]

II.1.2. La séparation des phases

L'énergie libre de Gibbs [54] due à la formation d'une mole de mélange à partir de N_c constituants purs à une température et pression donnée est exprimée comme suit:

$$G^m = \sum_i^N RT \cdot x_i \cdot \ln a_i \tag{II.1}$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N_c$$

Le coefficient d'activité " γ_i " d'un constituant "i" peut être défini comme étant la mesure de la déviation par rapport à l'idéalité exprimée par le rapport entre l'activité " a_i " et le nombre de mole x_i . Donc l'activité du constituant i est: $a_i = \gamma_i x_i$ avec γ_i le coefficient d'activité et x_i la fraction molaire du constituant i.

D'après l'équation (II.1), on peut donc écrire:

$$G^m = \sum_i^N RT \cdot x_i \cdot \ln x_i + \sum_i^N RT \cdot x_i \cdot \ln \gamma_i$$

Or l'énergie libre de mélange est la somme de deux contributions d'où :

$$G^m = G^{id} + G^E$$

Avec

$$G^{id} = \sum_i^N RT \cdot x_i \cdot \ln x_i$$

$$G^E = \sum_i^N RT \cdot x_i \cdot \ln \gamma_i$$

La représentation de l'énergie libre de mélange G^m en fonction de la composition pour un système qui a un comportement idéal revient à représenter la partie idéale de G^m qui est G^{id} , du fait que la partie d'excès représentant l'écart par rapport à l'idéalité G^E , est nul, comme montré sur la figure (II.1) :

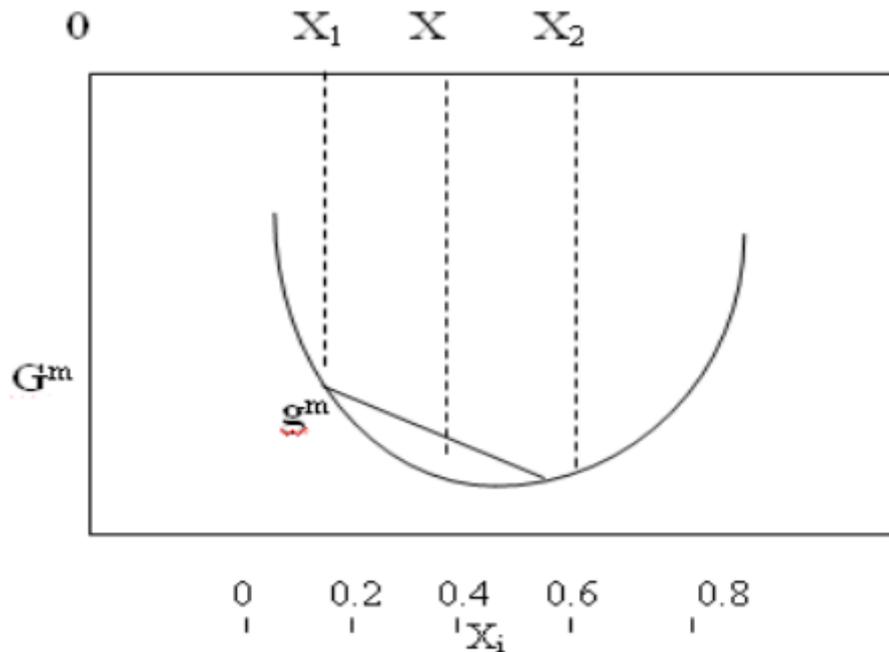


Figure (II.1) : Représentation de G^m pour un mélange idéal.

Pour un domaine de variation de x entre x_1 et x_2 , on remarque que la courbe située dans ce domaine représente une concavité le long de ce dernier et mathématiquement la dérivée seconde de l'énergie libre G^m de mélange par rapport à x , est toujours positive. C'est-à-dire $G^{m''} > G^m$ et que l'énergie minimale correspond à l'état de mélange à une seule phase, et donc la séparation de phase n'est pas possible;

Pour les systèmes possédant un comportement non idéal, l'influence de la non idéalité peut être constatée à travers le changement de forme de la courbe représentant G^m en fonction de la fraction. En effet dans un certain intervalle, la courbe change de concavité et devient convexe, indiquant que l'énergie libre du système à deux phases séparées est inférieure à celle si le système est homogène avec la même composition globale, comme représenté dans la figure (II.2) suivante:

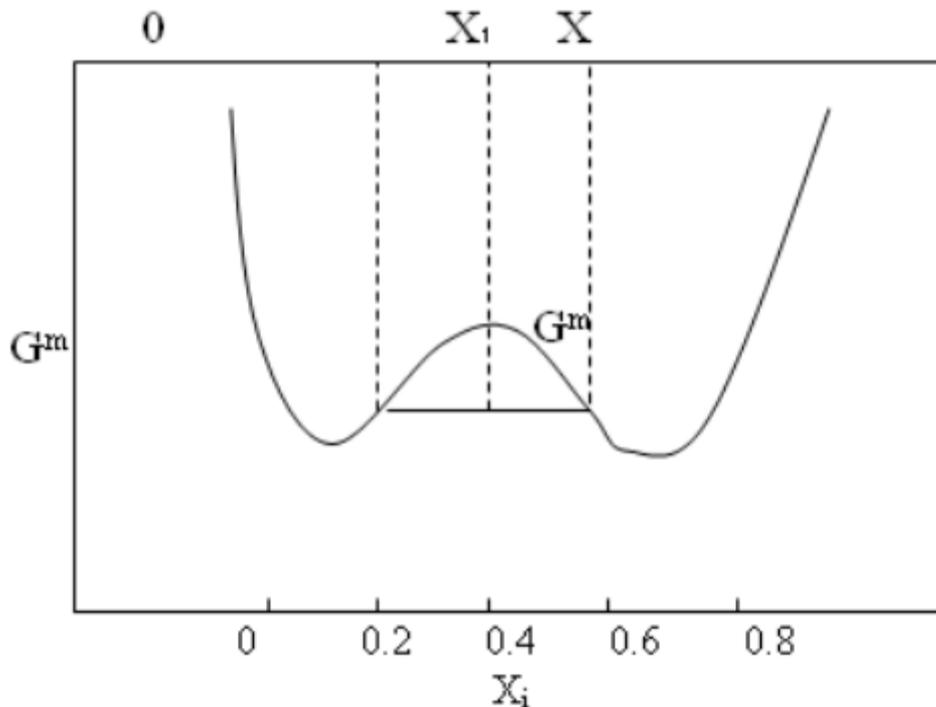


Figure (II.2) : Représentation de G^m pour un mélange non idéal.

La courbe montre une partie convexe dans le domaine x_1 et x_2 , où la valeur de la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange $G^{m''}$ au point x , est inférieure à celle de G^m , donc la séparation de phase est possible dans ce domaine parce que l'état de mélange à deux phases est nettement plus stable que celui à une seule phase. En dehors du domaine x_1 et x_2 , la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange est toujours positive, donc le système dans ce domaine est à une seule phase.[55]

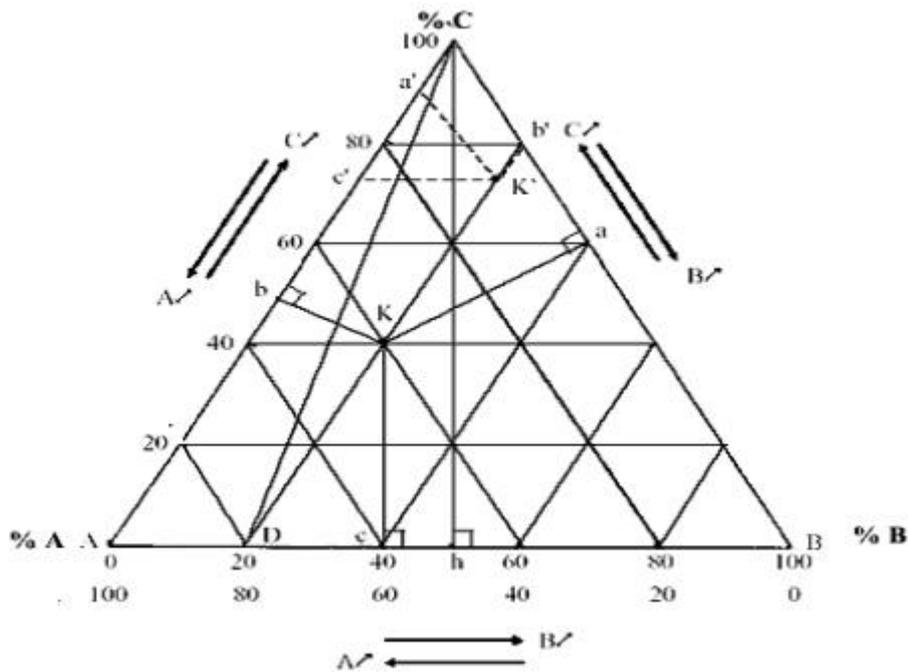
II.2. Diagrammes ternaires

Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions.

II.2.1. Lecture des diagrammes ternaires

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux. Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque coté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0% et 100%) A-B, BC, 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 suivante rappelle les règles de lecture du diagramme :



Figure(II.3) : principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d’effectuer la lecture des concentrations de différentes manières :

1-Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux cotés $K_a+K_b+K_c$ 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. $\%A=K_a=40\%A$ $\%B=K_b=20\%B$ $\%C=K_c=40\%C$ Soit $Ch=100\%=K_a+K_b+K_c=1$ Chaque longueur de segment perpendiculaire à coté un représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce coté.

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

$CA=Ca'+ac'+c'A$, soit $CA=CB=AB=100\%=Ca'+Cb'+Cc'$ et la fraction de chaque

constituant sont :

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

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

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

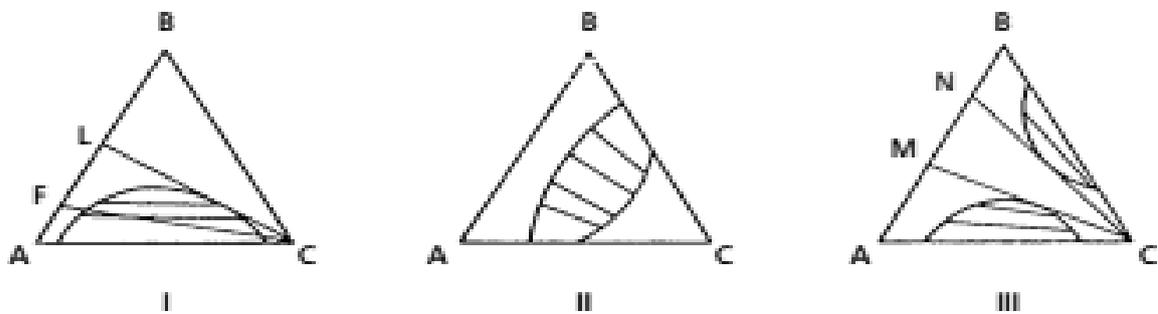
3-Le point D représente un binaire contenant 80% de A et 20% de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera, le point

représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion AB restera inchangée et égale à 4. [52]

II.2.2. Types de diagramme

À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux. On a les types de mélange suivants (figure(II.4)) :

- les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions;
- l'un des mélanges binaires présente une lacune (solubilité partielle) de miscibilité (diagramme de type I);
- deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type II);
- les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type III).



Figure(II.4) : Types de systèmes ternaires. [56]

II.3. Composition des phases à l'équilibre

II.3.2. 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. Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$D = y_B / x_B \quad (II.2)$$

Où

y_B : la fraction de soluté dans l'extrait.

x_B : la fraction de soluté dans le raffinat. La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant 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 courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.

II.3.3. Sélectivité

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations y_B et x_B par les concentrations des phases sans solvant Y_B et X_B , ces concentrations sont exprimées comme suit :

$$Y_B = \frac{y_B}{y_A + y_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{x_B}{x_A + x_B}$$

Ou plus simplement la sélectivité est le rapport des coefficients de distribution du soluté et de diluant.

$$S = \frac{Y_B / X_B}{Y_A / X_A} \quad (\text{II.3})$$

- Le solvant est sélectif pour le constituant B (l'extrait s'enrichit en soluté) si :

$$\frac{Y_B}{X_B} > \frac{Y_A}{X_A} \quad \text{donc } S > 1. \quad (\text{II.4})$$

-Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si :

$$\frac{Y_B}{X_B} < \frac{Y_A}{X_A} \quad \text{donc } S < 1. \quad (\text{II.5})$$

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant. [57]

II.3.4. Facteur de séparation

Dans le cas où l'on cherche à séparer deux solutés 1 et 2, on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β :

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad (\text{II.6})$$

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.

Chapitre III

Etude Expérimentale

Dans cette partie de ce travail, réalisé dans notre université, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (eau + acide propénoïque + huile d'Eucalyptus) à une température constante $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$ et à 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 (huile d'Eucalyptus) pour la séparation d'acide propénoïque à partir des solutions aqueuses.

III.1. EXPERIMENTAL :

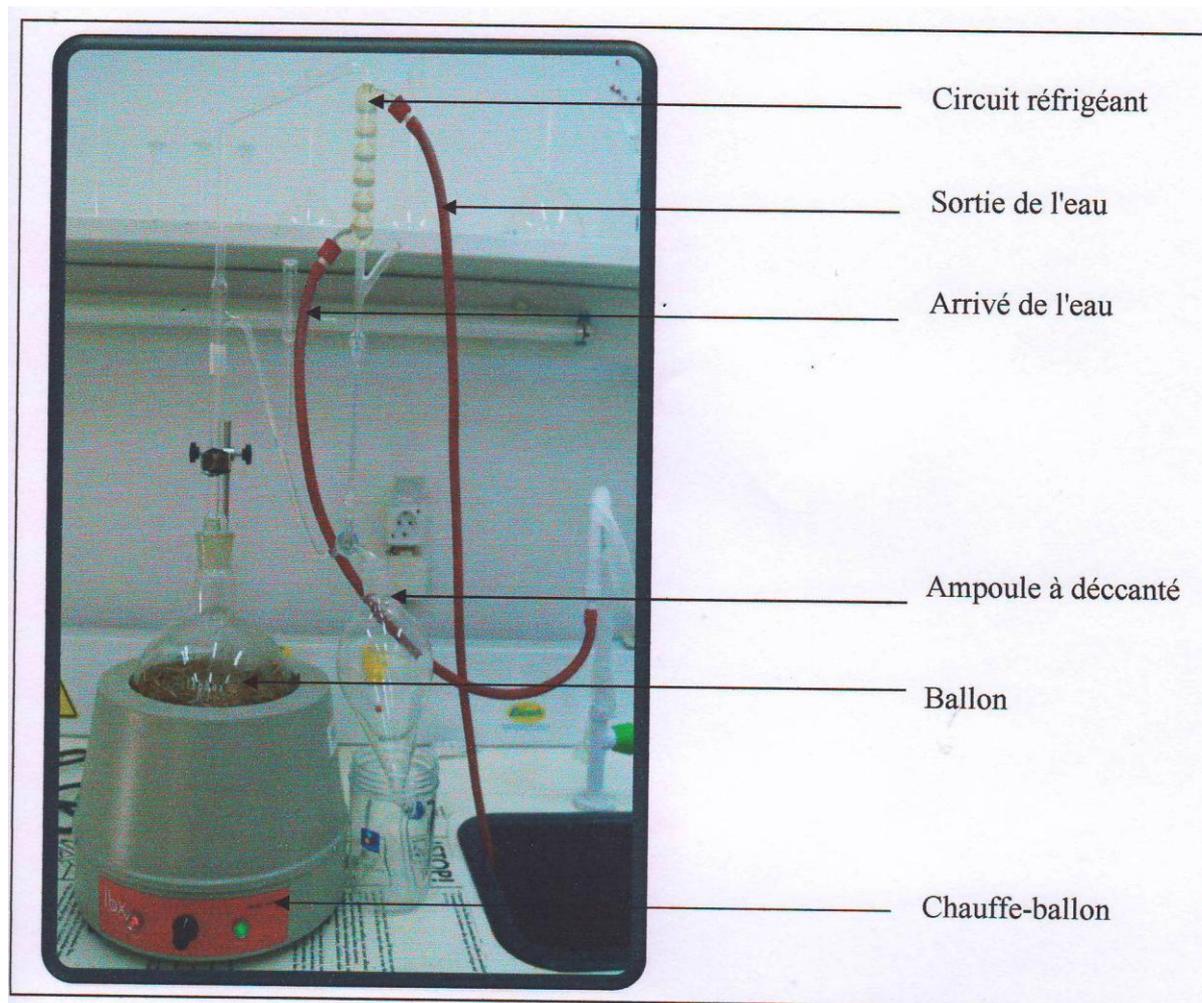
III.1.1.Extraction d'huile essentielle de l'Eucalyptus :

III.1.1.1.Principe de l'extraction :

La distillation de l'huile essentielle a été effectuée par la technique d'hydrodistillation sur un appareil de type Clevenger. Dans un ballon de 2 L, on introduit 1000 ml d'eau distillée et 200 g de matière végétale (les feuilles fraîches ont été coupées en morceaux de moins de 2 X 2 Cm). L'ensemble est porté à ébullition dans un chauffe-ballon pendant 4 heures à une température de 100°C .

- En chauffant, l'eau s'évapore entraînant avec elle les molécules aromatiques. En passant dans un réfrigérant, l'eau se condense et tombe dans un erlenmeyer où il est possible de distinguer 2 phases bien distinctes : l'huile essentielle et, en dessous, l'eau aromatique (ou hydrolat) chargée de substances volatiles contenues dans la plante, ayant une densité plus élevée.

- on récupère les 2 phases huile essentielle / eau aromatique dans une ampoule à décanter. Après avoir laissé reposer le contenu quelques secondes, il est possible d'éliminer totalement l'eau aromatique. Il ne reste alors que l'huile essentielle dans l'ampoule à décanter. La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et le végétal à traiter. La durée de distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait.



Figure(III.1) : appareil de l'hydrodistillation de type Clevenger

III.1.2 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/cm ³	Indice de réfraction à 20°C	Indice de réfraction à 18°C expérimental
Eau distiller	/	Laboratoire	100	1	1.334	1.334
Acide propanoïque	99,5	BIOCHEM	141,2	0,990	1,397	1,3820
Huile Eucalyptus	95	/	176 à 177	0.921	1,4580	1,4580

III.1.3. Matériels



Réfractomètre



Balance électrique



Agitateur

-Burette (de 50ml)

-Ampoule à décanté (100ml)

-Béchers, pipette, Acétone, support, barre magnétique

III.1.4. 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 courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des Tie-line.

III.1.4.1. Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour le système ternaires

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

-Partie droite de la courbe

On prépare par pesée une série des mélanges binaires (diluant + soluté) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. On titre par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange a commencé de perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque la présence des deux phases), et 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 mêmes étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté + solvant), et on ajoute le troisième élément (diluante) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

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

$$x_i = \frac{m_i}{m_T} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

x_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.1.4.2. 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 (diluante + soluté + solvant) en prenant 10 g de solvant, 10 g d'eau et 2, 4, 6, 8, 10g de soluté.

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.2. RESULTATS ET DISCUSSION:

Dans cette partie, on résume les résultats obtenus pour le système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus), à température constante $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique.

Le Système ternaire : Eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus

III.2.1. Courbe d'étalonnage :

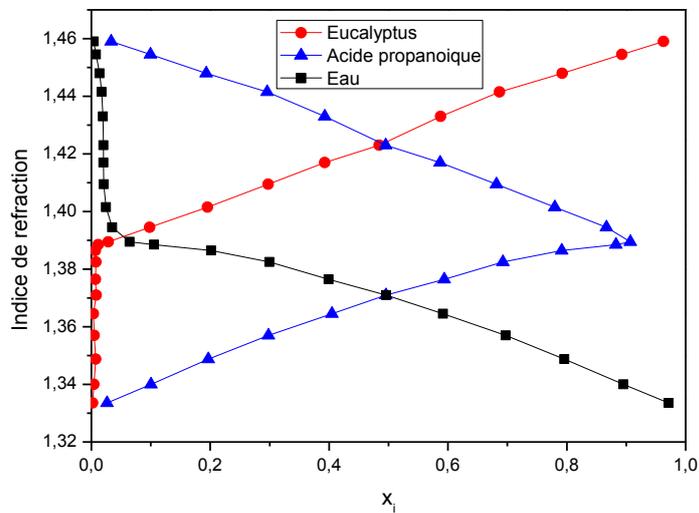


Figure (III.2) : La courbe d'étalonnage du système (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus).

III.2.2. Courbe de miscibilité (binodale) et droite d'équilibre:

Les données expérimentales de la courbe binodale et des droites d'équilibre (tie line) pour le système étudié sont résumées dans les tableaux III.1 et III.2 et représentées par la figure suivante :

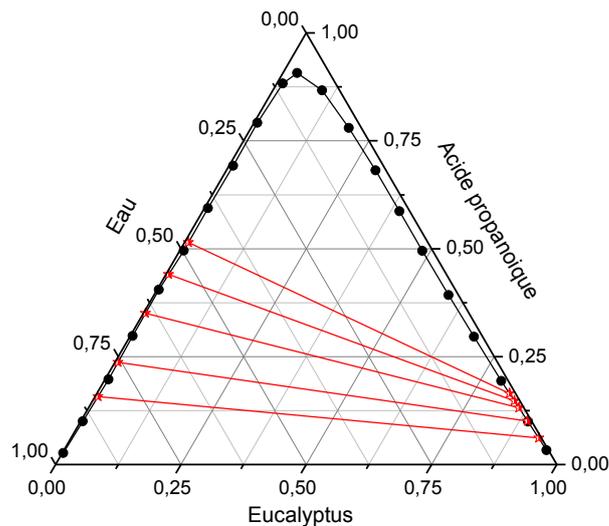


Figure (III.3) : Diagramme ternaire d'équilibre du système (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C

Tableau (III.1) : Données expérimentales de la courbe binodale du système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C en fraction massique.

x_1	x_2	x_3
0.0038	0.0334	0.9628
0.0077	0.0995	0.8928
0.014	0.1935	0.7925
0.0172	0.2960	0.6868
0.0196	0.3926	0.5878
0.0204	0.4953	0.4843
0.0204	0.5870	0.3926
0.0208	0.6817	0.2975
0.0247	0.7799	0.1954
0.0349	0.8667	0.0984
0.0643	0.9070	0.0287
0.1054	0.8829	0.0117
0.2014	0.7917	0.0069
0.2996	0.6925	0.0079
0.3992	0.5938	0.0070
0.4961	0.4957	0.0082
0.5916	0.4049	0.0035
0.6974	0.2979	0.0047
0.7958	0.197	0.0072
0.8954	0.1003	0.0043
0.9714	0.0265	0.0021

Tableau (III.2): Données d'équilibres expérimentaux (conodales) du système (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C en fraction massique.

Phase Aqueuse (Raffinat)			Phase Organique (Extrait)		
x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
0.8369	0.1573	0.0058	0.0054	0.0615	0.9331
0.7571	0.2366	0.0063	0.0082	0.1006	0.8912
0.6456	0.3503	0.0041	0.0099	0.1314	0.8587
0.5539	0.4407	0.0054	0.0110	0.1476	0.8414
0.4776	0.5144	0.0080	0.0121	0.1645	0.8234

III.2.3. Paramètres de suivi :

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et la force de solvant (huile d'eucalyptus) dans l'extraction liquide-liquide d'acide carboxylique (acide propanoïque) à partir de l'eau. On doit être calculés le coefficient de distribution (D_i) pour l'acide et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (S).

Le coefficient de distribution est calculé par la formule suivante :

$$D = \frac{y_B}{x_B} \quad (\text{III.2})$$

Avec (i) : soit l'acide propanoïque ou l'eau.

Le facteur de séparation est exprimé comme suit :

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (\text{III.3})$$

Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations pour ce système est résumé dans le tableau (III.3), et sont représentés graphiquement sur les figures III.4 et III.5

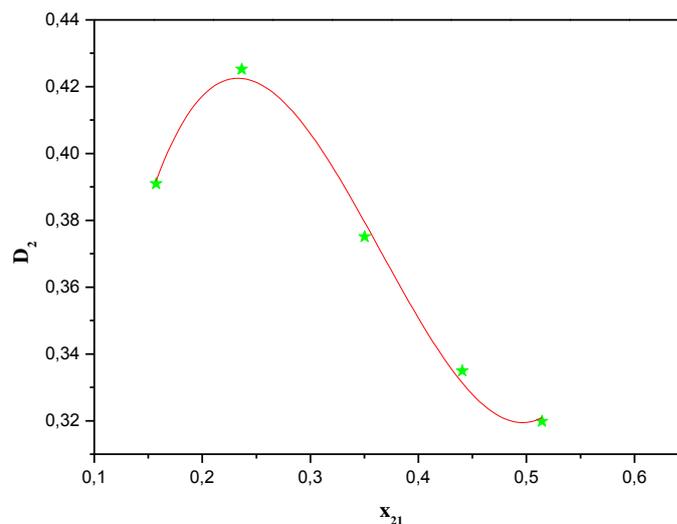


Figure (III.4) : Courbe de coefficient de distribution pour (eau (1) + acide propanoïque (2) + huile d'Eucalyptus(3)) à 18 °C.

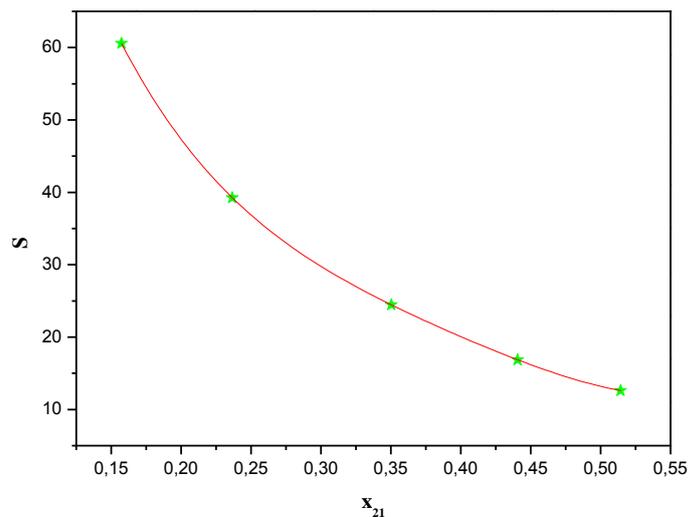


Figure (III.5): Courbe du facteur de séparation pour (eau (1) + acide propanoïque (2) + huile d'Eucalyptus (3)) à 18 °C.

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

D_{eau}	D_{acide}	S
0.00645	0.39097	60.5935
0.01083	0.42519	39.2575
0.01533	0.37511	24.4615
0.01986	0.33492	16.8648
0.02534	0.31979	12.6225

III.2.4. 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.

III.2.4.1. Corrélation d'Othmer-Tobias :

La corrélation d'Othmer-Tobias est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \left[\frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[\frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \quad (\text{III.4})$$

III.2.4.2. Corrélation de Hand :

La corrélation de Hand est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \left[\frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[\frac{x_{23}}{x_{33}} \right] \tag{III.5}$$

Les figures III. 6 et III.7 représentent les courbes de corrélation d'Othmer-Tobias et Hand respectivement :

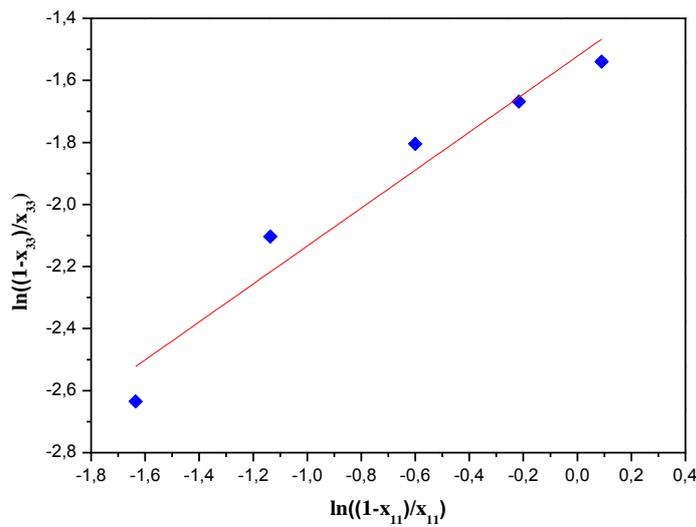


Figure (III.6) : Corrélation d'Othmer Tobias.

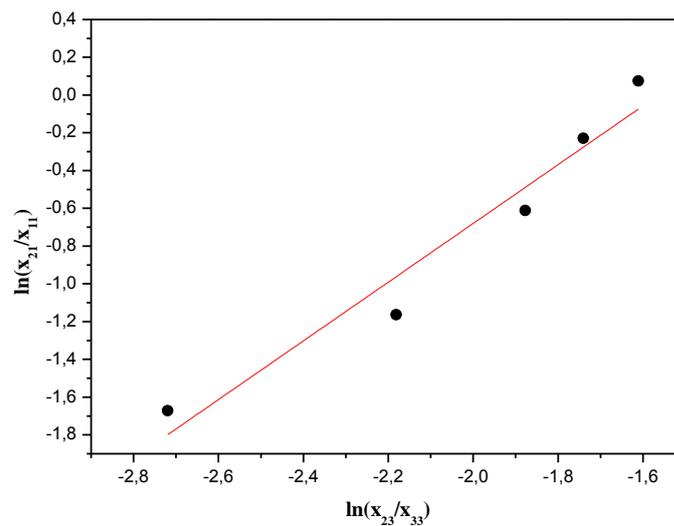


Figure (III.7): Corrélation de Hand.

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 moindres carrés (tableau III.4). Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Tableau (III.4) : Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus) à 18 °C.

Corrélations	
Othmer-Tobias	Hand
$a_1 = -1.5222$	$a_2 = 2.4306$
$b_1 = 0.6117$	$b_2 = 1.5553$
$R^2 = 0.9328$	$R^2 = 0.9355$

Conclusion

Conclusion générale

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

Le coefficient de distribution et le facteur de séparation sont des paramètres les plus importants pour déterminer l'efficacité de solvant.

L'étude de systèmes ternaire montre que :

Le solvant Eucalyptus donne un meilleur coefficient de distribution pour la séparation de l'acide propénoïque dans l'eau ; c'est à dire le solvant l'huile d'Eucalyptus est plus efficace.

le solvant Eucalyptus est capable d'extraire l'acide propénoïque.

Finalement, les données d'équilibre de tie-line pour le système ternaire satisfaisant 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

REFERENCES 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. 2^{ème} ed .Paris, France : Lavoisier. 278-279-503.
- [6] ANONYM 2000- Huiles essentielles . Ed..PARA Graphique , tome 2- volume2 Monographie relative aux huiles essentielles 663p.
- [7] BRUNETON J.2009. Pharmacognosie: phytochimie, plantes médicinales. 4^{ème} édition, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, p. 285,570-571.580,593
- [8] Vielle A. 2000-copyright ALBERT VIELLE S.A.2000 Origan-Corydothymus capitatus L. Espangne.
- [9] Jacques G. Paltz s.a.- Le fascinant pouvoir des huiles essentielles. Fascicule du laboratoire "Jacque Paltz". 1997.
- [10] BRUNETON J.1999- Phrmacognosie :Phytochimie , plantes médicinales , 3^{ème}Edition. Ed . Tec et doc ., p : .184-535.
- [11] BEKHECHI C., ABDELOUAHID D.2010. Les huiles essentielles. Ed, Office des Publications Universitaires. Alger, p. 74.17 ,20,31.
- [12] Scheffer, J.J.C. (1993). THE ISOLATION OF ESSENTIAL OILS - FACTORS INFLUENCING THE OIL COMPOSITION. Acta Horticultural. 344, 2-8
DOI: 10.17660/ActaHortic.1993.344.1
- [13] DRIDI.F 2005.extraction et analyse de l'huile essentielle de cumin formulation de pommade décongestionnante. Thèse de Magister. Université M'hamed Bouguerra Boumerdes, 148p.

- [14] CHOUITAH O .2011. Composition chimique et activité antibactérienne des huiles essentielles des feuilles de *Glycyrrhiza glabra*. Thèse de doctorat, université d'Oran, 130p.
- [15] 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
- [16] J. Pellecuer, J.L.Roussel C. Andary. Recherche du pouvoir antifongique de quelques huiles essentielles, 1980. Rivista Italiana Essenzo (EPPOS). 23, 45-50.
- [17] C. Viollon. J.P. Chaumont. Antifungal properties of essential oils and their main components upon *Cryptococcus neoformans*, 1994. Mycopathologia. 128(3), 151-153.
- [18] 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.
- [19] A. Sivropoulou, E; Papanikolaou, C. Nikolaou, S. Kokkini, T. Lanaras and M. Arsenakis. Antimicrobial and cytotoxic activities of *Origanum essential oils*. J. Agric. 1996. Food Chem. 44, 1202-1205.
- [20] A. Agnihotri, S. Khatoon. M. Shanta. Pharmacognostic evaluation of an antioxidant plant-*acorus Calamus* Linn 2003. Nat. Prod. Sci. 9(4), 264-269.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Paris M, et al Abrégé de matière médicale, pharmacogénosie .1981, Tom I. Masson. Paris, 339.
- [25] Khelifa , A. ; Douma, H. Projet de Fin d'Etude.2002. université Djelfa..

[26] France-Ida J. (1998) – Comment s’assurer de la pureté d’une huile essentielle, Info – essences. 7: 1-2.

[27] Schwedt G. (1993) - Méthodes d’analyse. Ed. Flammarion.

[28] Pradeau D. et Dauphin C. (2007) - Chromatographie planaire: applications. Dossier P1476, Base documentaire: Techniques d’analyse, vol. Papier n° TA2.

[29] Caude M. et Jardy A. (1996) - Méthodes chromatographiques. Dossier P1445. Base documentaire : Techniques d’analyse. Vol ; papier TA2.

[30] Rouessac F. et Rouessac A. (2004) - Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, méthodes séparatives. 6^{ème} Ed. Dunod, Paris, p.102.

[31] Audigie C.L., Dupon G. et Zonsgain F. (1995) – Principes des méthodes d’analyse biochimique. T1, 2^{ème} ED. Doin, Paris, p. 44.

[32] Mc Lafferty FW, Stauffer DB. (1994). Wiley Registry of Mass Spectral Data, 6th ed., Mass spectrometry library search system BenchTop/PBM, version 3.10d. Palisade Co.: Newfield.Adams RP. (2001). Identification of Essential Oils Components by Gas Chromatography /Quadrupole Mass Spectroscopy.Allured: Carol Stream, IL..

[33] Platzer N. (2002) - Application de la RMN à la détermination des structures. Base Documentaire, Techniques d’analyse, Dossier : P1092, vol. TA1.

[35] http://fr.wikipedia.org/wiki/spectroscopie_infrarouge.

[35] 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.

[36] Anonyme, 1981 : Abrégé de matière médicale (Pharmacognosie), Tomel, Masson, Paris, New York, p 191.

[37] Amiot J, 2005 : Thymus vulgaris, un cas de polymorphisme chimique pour comprendre l’écologie évolutive des composés secondaires, mem. DOC, école nationale supérieur d’agronomie de Montpellier, p 50 -70.

[38] Walter. C. 1999 : aromathérapie, page 8-23.

[39] Volak. J. Stodola. J : Les plantes médicinales. Guide, 1983.

[40] Anonyme, 2001 : Encyclopédie de rafale d’huiles essentielles, Californie 94975, p 5.

[41] 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.

[42] Edris, A. E. Phytotherapy Research 2007, 21, 308-323.

- [43] Aburjai, T.; Natsheh, F. M. *Phytotherapy Research* 2003, 17, 987-1000.
- [44] Burt, S. *International Journal of Food Microbiology* 2004, 94, 223-253.
- [45] 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.
- [46] WHO The world health report 2002 - Reducing Risks, Promoting Healthy Life. Geneva, 2002; p. 248.
- [47] Ministère de l'agriculture et de la pêche écophyto2018 2008.
- [48] Dayan, F. E.; Cantrell, C. L.; Duke, S. O. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2009.
- [49] Isman, M. B. *Crop protection* 2000, 19, 603–608.
- [50] Isman, M. B.; Miresmailli, S.; Machial, C. *Phytochemistry Reviews* 2010.
- [51] <http://www.biossentiel.com>.
- [52] Bouraqadi .I.A, « Extraction Par Solvant : Étude et Modélisation du Système Tributylphosphate - Acides Monocarboxyliques », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [53] Merzougui .A, « Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline », mémoire de Magistère, Université Biskra, 2010.
- [54] Prausnitz, J.M.; *Molecular thermodynamics of fluid phase Equilibria*, Prentice-Hall, 1986.
- [55] Bourayou.N, Etude expérimentale de l'effet du sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles, thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [56] Emilian. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, 2009. p 202
- [57] Isamu Nagata, Karzuihiro Tamura, and Hideo Kataoka. Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for the Acetonitrile + 1 Propanol + Cyclohexane + Heptane System at 298, 15 K *Journal Chemical Engineering Data*, 41, 1346-1349, 1996.

Titre : étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus)

Résumé :

Cette étude vise à l'extraction acide propanoïque à partir de l'eau par l'huile essentielle d'Eucalyptus 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 le système ternaire (eau + acide propanoïque + huile d'Eucalyptus), est étudié à température constante $18 \pm 1^\circ\text{C}$ et pression ambiante. Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations ont été calculés pour évaluer l'efficacité de solvant (huile d'Eucalyptus) pour extraire l'acide propanoïque à partir de l'eau. Les données de solubilité ont été obtenues en utilisant la méthode du point de trouble.

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 propanoïque, huile essentielle

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

Abstract:

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

Liquid-liquid equilibrium data of ternary system (water + propanoic Acid + Eucalyptus oil) is studied at constant temperature $18 \pm 1^\circ\text{C}$ and ambient pressure. The distribution coefficients and separation factors have been measured in order to evaluate the ability of the solvents to extract propanoic acid from water. Solubility data were obtained using the cloud-point titration method.

The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by the Othmer-Tobias and Hand correlations.

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

العنوان: الدراسة التطبيقية لتوازن محلول - محلول للنظام الثلاثي (ماء - حمض اليروبا نويك - زيت الكاليتوس)

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى استخلاص حمض البروبانويك من الماء بواسطة الزيت الأساسي من نوع الكاليتوس المستخلص بتقنية التقطير، بواسطة جهاز كلفنجر، و استعماله في النظام الثلاثي للتوازن محلول - محلول.

إن معطيات توازن محلول - محلول للنظام الثلاثي (ماء + حمض اليروبا نويك + زيت الكاليتوس)، درست عند درجة حرارة ثابتة $18 \pm 1^\circ\text{C}$ و تحت ضغط محلي. من أجل معرفة مدى ذوبانية زيت الكاليتوس قمنا بحساب معامل التوزيع

الاختيارية. الرسومات البيانية للنظام الثلاثي في هذا العمل تم تمثيلها حسب نتائج العمل التجريبي.

ولدراسة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طريقة اوتمار - توبياس و طريقة هاند

الكلمات الدالة: توازن محلول - محلول، النظام الثلاثي، حمض اليروبا نويك، الزيت الأساسي.