

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

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

**Université Djilali Bounaama - Khemis Miliana**



**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département des sciences de la matière**

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention de diplôme

**Master**

En

« Chimie »

Option :

« Chimie pharmaceutique et substances naturelles »

Titre :

**La détermination des propriétés thermodynamiques  
d'huile essentielle de *Rosmarinus Officinalis L.***

Réalisé par : Berkane Amina

Encadré par : Dr Mme Boussaha

Année Universitaire 2014/2015

## **Dédicace**

*Que Dieu soit loué, celui qui nous a appris ce que nous ne savions pas.*

*Je dédie ce modeste travail, aux personnes les plus chères au monde mes parents qui m'ont permis de continuer mes études dans les Meilleures conditions et qui m'ont appris a ne jamais Baissé les aides.*

*J'ai l'honneur de dédier mon travail à ma famille, petit et grand :*

*A mes très chères frères: Yacine et Abdennour .*

*A ma très chère mère: Farida*

*A mon très cher papa Abdelmadjid*

*Ma cousine Fatima zohra*

*A Nassim, Mohammed ; M<sup>r</sup> Belkacem, Nabil et M<sup>r</sup> Yakoubi taib ;*

*A tous mes amies ( chahma amina, sghir ouali ratiba, Ahlem, Somia, Ouidad, Amel, Asma, Aicha, Noura, Nadja, ).*

*A tous mes collègues*

*A toute personne qui me connait.*

*.....Amina*

## Remerciements

*Je tiens à remercier vivement Mme Boussaha, pour avoir  
Accepter, de diriger et de suivre constamment la progression de  
ce travail, par ses suggestions et ses critiques constructives.*

*Mes plus tendres remerciements et reconnaissances s'adressent  
aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail  
et dont les critiques me serviront sûrement pour corriger  
certains erreurs.*

*J'exprime ma gratitude à l'ensemble de mes enseignants qui  
ont si soigneusement partagé leurs connaissances en sciences de  
la matière.*

*Enfin, que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la  
Réalisation de ce mémoire, puissent trouver ici, toute ma  
Reconnaissance.*

## الملخص :

**ملخص:** يخصص هذا العمل لتحديد نماذج من الخصائص الحرارية لإكليل الجبل والذي هو بمثابة مذاب لفصل الأكتان و الإثنانول. تم حساب معاملات النشاط في التخفيف اللانهائي بواسطة برنامج محاكاة تمت صياغته في لغة البرمجة VB لمادتين ، وتم حساب تفاعلات المذيب مع المذابات والمحتوى الحراري المولي الزائد. كما تمت مقارنة نتائج معاملات النشاط عند التراكيز الانهائية والمحتوى الحراري عند التبخر المتحصل عليها بواسطة برنامج المحاكاة مع القيم موجودة في مراجع علمية ذات نفس الاهتمام.

وتوضع هذه الحسابات للتحقق ما إذا كان دراسة المذيب يمكن أن يستخدم كمذيب انتقائي لفصل المركبات الأليفاتية العطرية.

**كلمات البحث:** المحاكاة، إكليل الجبل ، معامل النشاط في التخفيف اللانهائي ، حجم الاحتفاظ المحدد، المحتوى الحراري المولي الزائد، المحتوى الحراري عند الذوبان ، المحتوى الحراري للتبخر.

**Résumé :** Ce travail est consacré à la modélisation des propriétés thermodynamiques de *Rosmarinus Officinalis L.* qui sert comme soluté pour séparer les deux solvants octane et l'éthanol. Les coefficients d'activité à dilution infinie ont été calculés par un logiciel de simulation réalisé sous le langage de programmation VB, pour deux substances, les interactions solutés-solvants et d'enthalpie molaire d'excès sont également calculés. Les résultats des coefficients d'activité à dilution infinie et les volumes de rétentions spécifiques et les enthalpies de vaporisation sont comparés avec des valeurs de la littérature. Ces calculs sont réalisés afin de vérifier si le solvant étudié peut être utilisé comme solvant sélectif pour la séparation des aromatiques des composés aliphatiques.

**Mots clés :** Simulation, *Rosmarinus Officinalis L.*, Coefficient d'activité à dilution infinie, Volume de rétention spécifique, Enthalpie molaire d'excès, Enthalpie de dissolution, Enthalpie de vaporisation.

**Abstract:** This work is devoted to the modeling of thermodynamic properties of *Rosmarinus Officinalis L.* used as a soluté to separate octane and l'éthanol (solvents). The activity coefficients at infinite dilution were calculated by a computer simulation conducted in the language of VB programming, for two substances, the solute-solvent interactions and excess molar enthalpy are also calculated. The results of the activity coefficients at infinite dilution and specific retention volumes and enthalpies of vaporization are compared with literature values. These calculations are carried out to verify whether the studied solvent can be used as a selective solvent for the separation of aromatic aliphatic compounds.

**Keywords:** Simulation, *Rosmarinus Officinalis L*, activity coefficient at infinite dilution, specific retention volume, excess molar enthalpy, enthalpy of dissolution, enthalpy of vaporization.

## ***Liste des tableaux***

<b>Tableau 1.1</b> : classification botanique de l'espèce de <i>Rosmarinus officinalis</i> L .....	6
<b>Tableau 1.2</b> : Variétés de romarin avec les chémotypes.....	8
<b>Tableau 1.3</b> : Composition des éléments nutritifs de romarin séché.....	9
<b>Tableau 1.4</b> : Composition de l'huile essentielle de romarin.....	10
<b>Tableau 3.1</b> : Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour deux solvants dans l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	32
<b>Tableau 3.2</b> : Valeurs des volumes de rétentions spécifiques pour deux solvants dans l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L .....	34
<b>Tableau 3.3</b> : Valeurs de $\Delta H_2^{E,\infty}$ $\Delta H_2^{diss}$ $\Delta H_2^{vap}$ calculées pour deux solvants dans le <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	36

### **Liste des figures**

<b>Figure 1.1</b> : Le romarin ( <i>Rosmarinus Officinalis</i> ).....	5
<b>Figure 1.2</b> : Structure chimique des mono terpènes identifiés dans les huiles de romarin.....	11
<b>Figure 1.3</b> : structure des acides phénoliques dans le Romarin.....	12
<b>Figure 1.4</b> : structure de quelques di terpènes phénoliques du romarin.....	12
<b>Figure 3.1</b> : Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	28
<b>Figure 3.2</b> : Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour l'Octane dans l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis L.</i> .....	32
<b>Figure 3.3</b> : Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour l'éthanol dans l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis L.</i> .....	33
<b>Figure 3.4</b> : Valeurs des volumes de rétention spécifiques pour l'Octane dans l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis L.</i> en fonction de la température.....	35
<b>Figure 3.5</b> : Valeurs des volumes de rétention spécifiques pour l'éthanol dans l'huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis L.</i> en fonction de la température.....	35

## Liste des abréviations et symboles

**C /min** : Degré Celsius/minute

**°C** : degré Celsius

**CPG** : Chromatographie en phase gazeuse

**FTIR** : infrarouge par transmission de fourrier

**(HE)** : huile essentielle

**g/L** : gramme / l

**j** : le facteur correctif de JAMES et MARTIN

**Log<sub>10</sub> P<sub>2</sub><sup>sat</sup>** : La pression de vapeur saturante :

**M** : la masse molaire du soluté

**m** : la masse du solvant

**n** : nombre de mole

**nm**: Nanomètre

**ρ**: la densité du solvant à la température ambiante ( $T_{amb} = 25\text{ °C}$ )

**RHE** : rendement d'extraction d'huile essentielle.

***t<sub>m</sub>***, par le temps de rétention d'un soluté non retenu dans la colonne

***t'<sub>r</sub>***: temps net de rétention réduit

**μg** : Microgramme

**μl**: Microlitre

**T** : Température

**tr**: temps de rétention

**V** : volume du soluté

**V** : Volume

**VB** : visuelle basique

**VC**: vitamine C

## Liste des abréviations et symboles

---

**VIH** : Virus de l'Immunodéficience Humaine

**v/m** : Volume/masse

**V/V** : Volume/volume

**V°g** : Volume de rétention spécifique

**V<sup>l</sup>** : Volume Molaire du soluté

**$\gamma^\infty$**  coefficient d'activité à dilution infinie

**$\Delta H_i^{E, \infty}$**  : Enthalpie molaire d'excès à dilution infinie

**$H^E = 0$**  : l'enthalpie de mélange en excès est nulle

**$\Delta H_i^{\text{diss}}$**  : Enthalpie molaire de dissolution

**$\Delta H_i^{E, \infty}$**  : Enthalpie molaire d'excès à dilution infinie

**$\Delta H_i^{\text{vap}}$**  : Enthalpie molaire de vaporisation

**%** : Pourcentage.

### Table de matière

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Table de matière	
Introduction générale.....	1

### **Chapitre I: la matière végétale : *Rosmarinus officinalis* L.**

I.1. Introduction.....	3
I.2. Les plantes aromatiques.....	3
I.3. Les plantes médicinales.....	3
I.4. Classification des plantes médicinales et aromatiques.....	3
I.4.1. Systématique botanique de la plante.....	3
I.5. La famille des Lamiacées .....	4
I.6. Romarin ( <i>Rosmarinus officinalis</i> ).....	5
I.6.1.Historique.....	6
I.6.2.Étymologie .....	6
I.6.3.Noms vernaculaires .....	6
I.6.4.Classification .....	6
I.6.5.Description .....	7
I.6.6.Aire géographique .....	7
I.6.7.Variétés et espèces.....	7
I.6.8. Saveur, arôme et valeur nutritive .....	9
I.6.9.Composition chimique de romarin .....	10
I.6.9.1.Huiles essentielles .....	10
I.6.10. Chémotypes de Romarin .....	13
I.6.11. Usages .....	13
I.6.11.1 Phytothérapie.....	13
I.6.11.2. Parfumerie et cosmétique.....	14
I.6.11.3. Industrie agro-alimentaire.....	14
I.6.12.Précautions .....	15

## Chapitre 2 : Rappels Thermodynamiques

2.1. Variables thermodynamiques.....	16
2.1.1. Types de liaisons intermoléculaires .....	16
2.2. Notion sur la fugacité .....	17
2.2.1. Définition .....	17
2.2.2. Etat standard .....	17
2.2.3. Système symétrique de référence .....	17
2.2.4. Système dissymétrique de référence .....	17
2.3. Activité et coefficient d'activité .....	18
2.3.1. Variation de l'activité et du coefficient d'activité avec T, P et x .....	19
2.4. Solutions associées .....	19
2.4.1. Auto-association et association .....	19
2.4.2. Solutions contenant un soluté auto-associé et un solvant non-associable :.....	20
2.4.2.1. Potentiels chimiques macroscopiques et potentiels chimiques des complexes .....	20
2.4.2.2. Modèle de la solution associée idéale et relations fondamentales .....	21
2.5. Coefficients d'activité à dilution infinie.....	23
2.5.1. Equations de calcul.....	24
2.5.2. Calculs thermodynamiques .....	26
2.5.2.1. Enthalpies molaires de dissolution $\Delta H_i^{dis}$ et enthalpies molaires d'excès $\Delta H_i^{E,\infty}$ à Dilution infinie .....	26
2.5.2.2. Critères de choix de solvant .....	27

### Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Introduction.....	28
3.2 Analyse chromatographique.....	28
3.3 Mode opératoire.....	29
3.4. Coefficient d'activité à dilution infinie.....	29
3.4.1. Temps de rétention .....	30
3.4.2. Volume de rétention spécifique.....	30
3.4.3. Volume Molaire du soluté .....	30
3.5. La pression de vapeur saturante.....	31
3.6. Enthalpie molaire d'excès à dilution infinie $\Delta H_i^{E, \infty}$ .....	33
3.7. Enthalpie molaire de dissolution $\Delta H_i^{\text{diss}}$ :.....	34
3.8. Discussion des résultats.....	34
Conclusion générale.....	35
Annexe	
Références bibliographiques	

# Introduction générale

### Introduction générale :

Depuis la période préhistorique, les plantes ont été à la base de plusieurs thérapies. On les utilise aussi bien en médecine classique qu'en phytothérapie. [1,2]

La flore Algérienne avec ses 3000 espèces appartenant à plusieurs familles botaniques dont 15 % endémiques, reste très peu explorée sur le plan phytochimique comme sur le plan pharmacologique. La valorisation des plantes médicinales de la flore nationale sera d'un grand apport pour l'industrie pharmaceutique algérienne et aura un impact économique certain [3].

Les huiles essentielles extraites des plantes par distillation comptent parmi les plus importants principes actifs des plantes. L'aromathérapie, l'art de soigner par les huiles essentielles, est devenue une science méthodique depuis qu'elle repose sur une classification de ces huiles selon leur capacité à lutter contre les bactéries [2].

Aujourd'hui, les traitements à base de plantes reviennent au premier plan, car l'efficacité des médicaments tels que les antibiotiques décroît. Les bactéries et les virus se sont peu à peu adaptés aux médicaments et leur résistent de plus en plus [2].

Une grande partie des recherches actuelles porte sur l'étude de molécules antioxydantes et antimicrobiennes comme les vitamines, les caroténoïdes et les polyphénols.

Récemment, l'attention s'est portée sur les herbes et les épices comme source d'antioxydants [4].

Dans le cadre de la valorisation des espèces végétales algériennes, et compte tenu des vertus thérapeutiques que représentent les *Lamiacées* (*Labiées*), nous nous sommes intéressés à l'huile essentielle de « *Rosmarinus Officinalis* L.» provenant de la région de la wilaya d'Ain-Défla.

Le romarin (*Rosmarinus Officinalis* L.), herbe aromatique de la famille des *Labiées*, appréciée pour ses propriétés aromatiques, antioxydantes, antimicrobiennes, antispasmodiques, emménagogues et anti-tumorales, largement utilisée dans les produits pharmaceutiques et en médecine traditionnelle [4]. Il nous semble donc, intéressant d'inscrire notre travail dans ce contexte de recherche.

Notre choix est porté sur le romarin cultivé car c'est une plante cosmopolite aussi pour ses propriétés thérapeutiques et antioxydante [2].

## Introduction générale

---

L'objectif de Mon travail est de déterminer les propriétés thermodynamiques de cette huile, ce qui emmène à l'enrichissement des banques de données thermodynamiques qui sont pauvres  
Mon travail se subdivise en trois chapitres ; le premier est consacré à la présentation de la matière végétale : le romarin.

Le deuxième chapitre un rappel thermodynamique

Le troisième chapitre portera sur le résultat et la discussion.

Mon travail s'achève par une conclusion générale.

# Chapitre 1

**la matière végétale:**

*Rosmarinus officinalis*

## Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

### 1.1. Introduction :

Les plantes ont toujours fait partie de la vie quotidienne de l'homme, puisqu'il s'en sert pour se nourrir, se soigner et parfois dans ces rites religieux [5]. Les plantes sont capables de produire des substances naturelles très diversifiées. Elles accumulent des métabolites dits secondaires parmi lesquels, les huiles essentielles très utilisées par l'homme dans des domaines aussi différents que la pharmacologie ou l'agroalimentaire [6].

### 1.2. Les plantes aromatiques :

Les plantes aromatiques sont constituées par des organes apportant une odeur et une saveur destinées à améliorer un bien-être lors de la dégustation. Il peut s'agir soit d'une plante entière ou d'un organe particulier (feuilles, fleurs, fruits, bourgeons, grains, rhizomes ou bulbes [1].

### 1.3. Les plantes médicinales :

Les plantes médicinales sont toutes les plantes qui possèdent une activité pharmacologique pouvant conduire à des utilisations thérapeutiques, grâce à la présence d'un certain nombre de substances actives dont la plupart agissent sur l'organisme humain [7].

### 1.4. Classification des plantes médicinales et aromatiques :

La classification des plantes peut se faire en fonction de nombreux intérêts [8]:

- Classification botanique (systématique). (Tableau 1.1) [12]:
- Classification thérapeutique (action physiologique).
- Classification chimique (nature du principe actif).
- Classification commerciale (intérêt commercial).

#### 1.4.1. Systématique botanique de la plante:

La systématique botanique est pour un chercheur la carte d'identification de la plante et sans cette dernière, il est très difficile d'entamer un travail de recherche [9].

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

---

La connaissance de l'origine botanique de la plante destinée à l'obtention de son huile essentielle est nécessaire aussi pour les applications futures, en parfumerie, en cosmétique, en pharmacie et même en agroalimentaire. L'identité de la matière initiale (plante ou partie de plante) est indispensable pour la traçabilité et pour éviter les éventuelles fraudes. L'identification est effectuée par le fournisseur qui doit présenter un certificat d'analyse, l'acheteur, quant à lui, devrait aussi faire les tests de confirmation [10].

## 1.5. La famille des Lamiacées :

La famille des lamiacées comporte 2700 espèces réparties en 31 genres. D'après BOELENS(1995), on compte jusqu'à 200 genres et environ 3500 espèces. Les plantes de cette famille sont des herbacées (ou plus au moins ligneuses), à feuilles opposées sans stipule, à tige quadrangulaire et à fleurs irrégulières et gamopétales disposées en grappes (parfois d'apparence verticillée, en épis ou en capitule). La plante est couverte de poils glanduleux renfermant une huile essentielle [11].

Le calice persistant, à 5 divisions (rarement 3 à 12), est soit régulier, soit disposé en 2 lèvres.

La corolle est constituée de pétales soudés entre eux qui forment 2 lèvres :

- La lèvre supérieure est entière ou échancrée
- La lèvre inférieure comporte 3 lobes (rarement 5) [11].

Les étamines au nombre de 4 (rarement 2), dont les 2 plus grandes sont soudées à la corolle, possèdent des anthères à 2 loges (rarement 1). Celles-ci s'ouvrent dans la largeur (rarement par une fente en arc)[11].

L'ovaire a 2 carpelles divisés en 2 parties, d'où semble sortie le style. Celui-ci se termine par un stigmate divisé en 2 parties [11].

Le fruit est un tétrakène, se dissociant à maturité en 4 méricarpes indéhiscentes renfermant chacun 1 graine sans albumen (ou très peu)[11].

Ces caractères ainsi définis pour la famille des lamiacées, présentent des variations en fonction des différents genres. Ces genres sont classés en 9 groupes suivant des détails anatomiques communs .ainsi les genres *Rosmarinus* et *Salvia* forment un groupe et possèdent le caractère commun de n'avoir que « 2 étamines »[11].

## 1.6. Romarin (*Rosmarinus officinalis*)



Figure 1.1 : image photographique (*Rosmarinus Officinalis*) [12].

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

---

## 1.6.1. Historique :

le romarin, chargé de symboles chez les Anciens qui en faisait des couronnes, a servi à l'élaboration d'un remède longtemps réputé, « l'Eau de la reine de Hongrie » qui en fait est un alcoolat : à l'aide de ce remède, la souveraine, âgée de 72 ans, guérit des rhumatismes et de la podagre [13]. Les médecins arabes utilisaient beaucoup le romarin et ce sont eux qui réussirent les premiers à en extraire l'huile essentielle [14].

## 1.6.2.Étymologie :

Le nom latin *Rosmarinus* est habituellement interprété, comme dérivé "ros" de la rosée et "marinus" d'appartenir à la mer, bien qu'elle se développe habituellement loin de la mer [4].

## 1.6.3. Noms vernaculaires :

Iklil Al Jabal , Klil, Hatssa louban, Hassalban, Lazir ,AzÎir, Ouzbir ,Aklel, Touzala[15].

## 1.6.4.Classification :

Tableau 1.1 : classification botanique de l'espèce de *Rosmarinus officinalis* L.[12]

<b>Règne</b>	<i>Plante</i>
<b>Division</b>	<i>Magnoliophyta</i>
<b>Classe</b>	<i>Magnoliopsida</i>
<b>Ordre</b>	Lamiales
<b>Famille</b>	<i>lamiaceae</i>
<b>Genre</b>	<i>Rosmarinus</i>
<b>Espèce</b>	<i>Rosmarinus officinalis</i>

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

---

## 1.6.5. Description :

Le Romarin, plante commune à l'état sauvage, est l'une des plantes les plus populaires en Algérie, puisqu'on la trouve dans tous les jardins et les parcs en bordure odorante [16]. Le romarin est un arbrisseau de la famille des labiées [17] de 50 cm à 1 mètre et plus, toujours vert, très aromatique, très rameux, très feuillé [15]. Les feuilles sont coriaces, persistantes, sessiles, linéaires, entières, enroulées sur les bords, vertes et ponctuées dessus, blanches tomenteuses à la face inférieure [18]. Son écorce s'écaille sur les branches les plus âgées et son odeur est extrêmement odorante et tenace [15]. La floraison commence dès les mois de janvier/ février et se poursuit jusqu'en avril – mai [17]. Les fleurs sont réunies au sommet des rameaux, bleues pâles à blanchâtre, pratiquement sessiles, disposées en petites grappes axillaires et terminales, bractées tomenteuses lancéolées [18]. Le calice velu à dents bordées de blanc, elles portent deux étamines ayant une petite dent vers leur base comme pour la plupart des Lamiacées [17]. Le fruit, ovoïde, est entouré par un calice persistant, sec est constitué de quatre akènes (tétrakène). Il attire les insectes (entomophiles) pour assurer la pollinisation (entomogame)[19].

## 1.6.6. Aire géographique :

Le romarin spontané qui pousse sur les côtes méditerranéennes, et le sud-ouest de l'Asie, est souvent cultivé dans les jardins comme clôture. On le trouve essentiellement dans les garrigues maquis non loin de la mer [9].

En Algérie, le romarin est l'une des sept espèces végétales excédant 50.000 hectares sur le territoire national [9]. C'est une plante pérenne de type arbrisseau qui peut vivre plus de 20 ans [20]. Mais en culture, il faut compter une douzaine d'années de vie [9]. L'aire géographique du romarin est spécifiquement méditerranéenne, il est répandu dans les pays européens, en France, en Espagne, au Portugal. De l'autre côté de Gibraltar on le retrouve au Maroc, en Tunisie et en Libye; mais qu'il est abondant, il devient rare et ne se manifeste que dans quelques stations isolées en Egypte, en Palestine, au Liban, à Chypre, il réapparaît en Turquie, en Grèce et en Italie [21].

## 1.6.7. Variétés et espèces :

Il existe trois espèces de romarin de la famille des Lamiacées qui poussent naturellement dans la région méditerranéenne: *Rosmarinus officinalis* L., *R. tournefortii* (*ericalyx* Jordan & Four) et le *R. tomentosus* Hub-Mor & Maire [22] (tableau 1.2)

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

**Tableau 1.2** : Variétés de romarin avec les chémotypes[23]

Nom Latin	Nom français	chémotype
Rosmarin officinal	<i>Rosmarinus officinalis</i>	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv 'Alderney'	Rosmarin 'Alderney'	α-pinène
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv 'Corsican Blue'	Rosmarin 'Corsican Blue'	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv.'Pyramidal'	Rosmarin 'Pyramidal'	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv.'Sudbury Blue	Rosmarin 'Sudbury Blue'	
<i>Rosmarinus eriocalix</i> ssp.eriocalis	Rosmarin eriocalix	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv.'Primley Blue'	Rosmarin 'Primley Blue'	Camphre
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv.'Tden Blue Boy'	Rosmarin 'Tden Blue oy'	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv. 'Marjoca Pink'	Rosmarin 'Marjoca Pink'	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv.'Roseus'	Rosmarin 'Roseus'	Myrcène
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv 'Gorizia	Rosmarin 'Gorizica'	Cineol
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv.'Albiflorus'	Rosmarin 'Albiflorus'	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv.'Toscan Blue'	Rosmarin 'Toscan Blue'	
<i>Rosmarinus officinalis</i> cv. 'Upright'	Rosmarin 'Upright'	

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

---

## 1.6.8. Saveur, arôme et valeur nutritive :

Le romarin possède une odeur légèrement camphrée et une saveur piquante et parfumé assez prononcée [24].

**Tableau 1.3** : Composition des éléments nutritifs de romarin séché [25]

Nutriments	unités	Valeurs par 100 g
eau	g	9.31
énergie	kcal	331
protéine	g	4.88
Total des lipides (matières grasses)	g	15.22
Glucides, par différence	g	64.06
Totale des Fibres alimentaires	g	42.6
Calcium, Ca	mg	1,280
Total d'acide ascorbique (vitamine C)	mg	61.2
vitamine B-6	mg	1.740
vitamine B-12	µg	0.00
Total des acides gras saturés	g	7.371
Totaldes acides gras, mono insaturés	g	3.014
Totaldes acides gras, polyinsaturés	g	2.339

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

## 1.6.9. Composition chimique du romarin :

### 1.6.9.1. Les huiles essentielles :

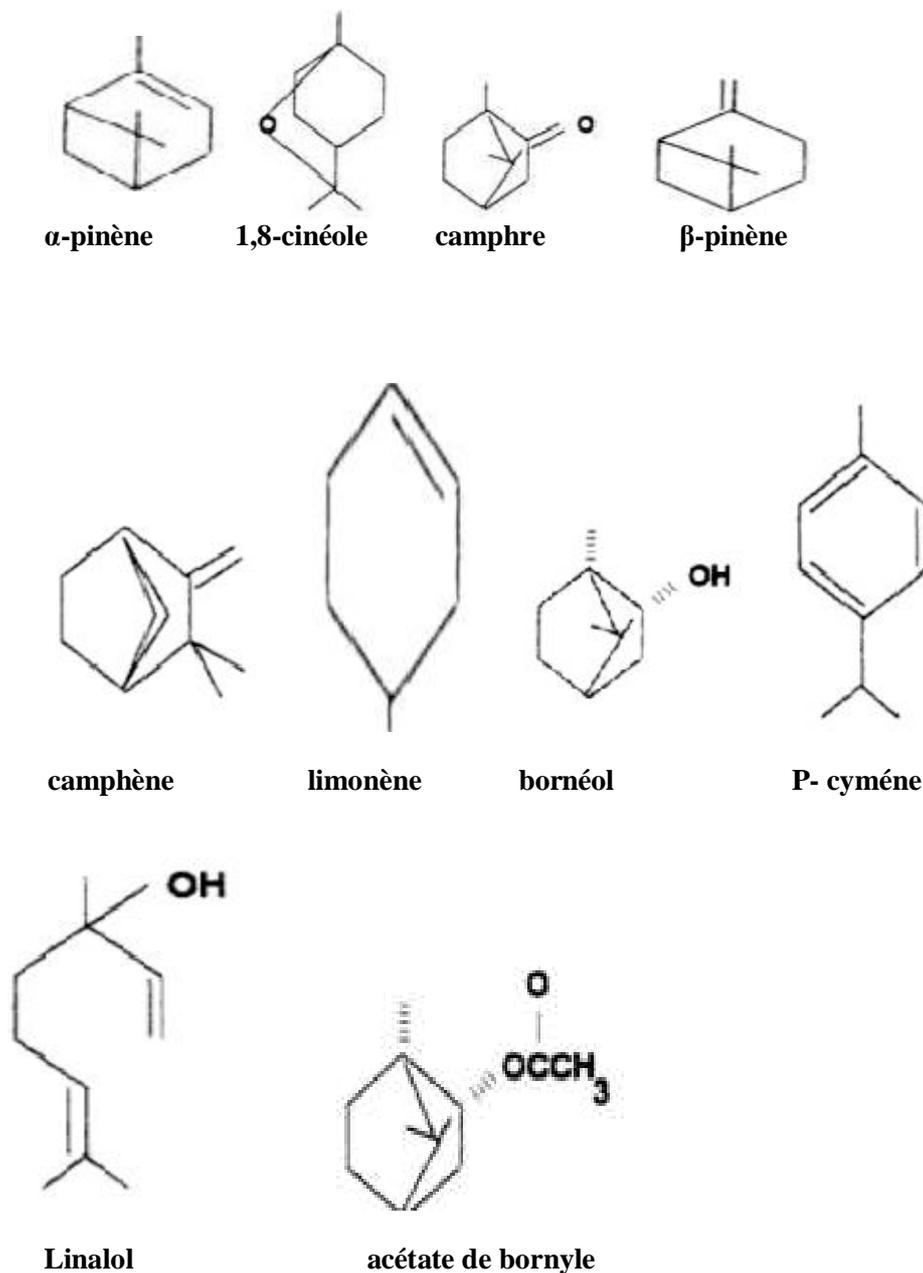
L'huile essentielle est constituée de plusieurs molécules chimiques de synthèse naturelle. Ces molécules sont différentes selon la nature de la plante et le sol dans lequel la plante va croître, le temps de récolte, la partie de la plante, la préparation de l'échantillon, ainsi que la méthode d'extraction. Les molécules sont formées à partir de divers atomes puisés par la plante via le sol et via sa synthèse organique. L'ensemble constitue des réactions chimiques donnant naissance aux molécules aromatiques, constituant l'huile essentielle [26]. La composition chimique des extraits dépend largement de l'influence des conditions du mode d'extraction sur l'essence contenue dans la plante. Les extraits ainsi que de nombreux dérivés porteurs de fonctions diverses sont constitués principalement de composés terpéniques. Les terpènes sont très répandus dans la nature et surtout dans les plantes comme constituants des huiles essentielles. Ils sont issus d'une voie métabolique secondaire de l'acide mévalonique (tableau 1.4.) [16]

**Tableau 1.4:** Composition de l'huile essentielle de romarin [16]

<b>Monoterpènes</b>	<b>Acycliques</b>	myrcène linalol
	<b>Monocycliques</b>	terpinéol-4 $\alpha$ -terpinéol cinéole limonène
	<b>Aromatiques</b>	P-cymène
	<b>Bicycliques</b>	$\alpha$ -pinène camphène verbénone camphre bornéole acétate de bornyle
<b>Sesquiterpènes</b>		caryophyllène humulène

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

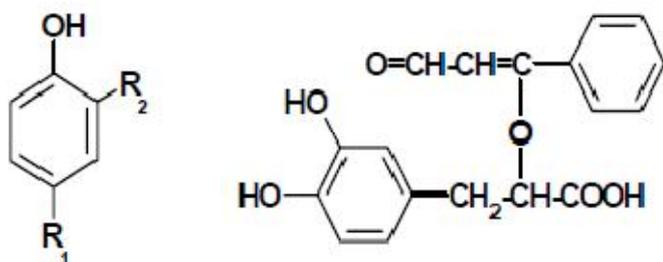
-Les structures chimiques des monoterpènes identifiés dans les huiles de romarin sont représentés par (la figure 1.2)



**Figure1.2** : Structure chimique des monoterpènes identifiés dans les huiles de romarin [27].

## 1.6.9.2. Composition phénolique

**Les acides phénoliques:** les acides phénoliques présents dans le romarin et à des teneurs importantes sont l'acide rosmarinique, l'acide caféique et l'acide vanélique [9].



**Acide vanélique :** R<sub>1</sub> (COOH), R<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)

**Acide Rosmarinique**

**Acide caféique :** R<sub>1</sub> (CH=CH-COOH), R<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)

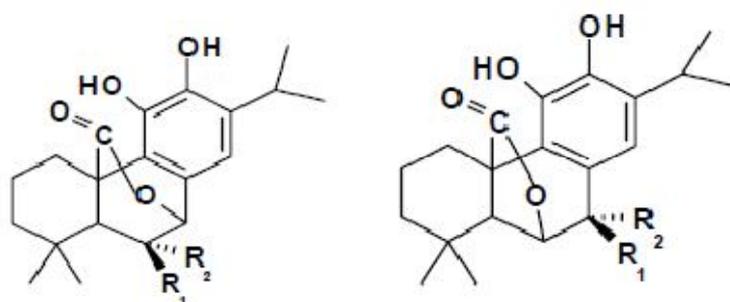
**Figure 1.3 :** structure des acides phénoliques dans le Romarin [9].

### - Flavonoïdes

Le nom flavonoïde proviendrait du terme flavedo, désignant la couche externe des écorces d'orange, cependant d'autres auteurs supposaient que le terme flavonoïde a été plutôt prêté du flavus (flavus=jaune) [17]. Plus de dix flavonoïdes sont isolés et identifiés dans le romarin, la plupart d'entre eux sont des dérivés de flavones dont : l'apéginine, le genkwanine, le 6-méthoxy genkwanine, etc...[9].

### -Diterpènes

Actuellement, plus de douze diterpènes, sont isolés et identifiés dans le romarin, ils sont responsables à l'activité antioxydante de la plante [9].



Carnosol: R<sub>1</sub> (H), R<sub>2</sub> (H)

Rosmanol: R<sub>1</sub> (H), R<sub>2</sub> (OH)

**Figure 1.4:** structure de quelques diterpènes phénoliques du romarin [9].

## 1.6.10. Chémotypes de romarin :

Un chémotype, ou encore race chimique, désigne une entité chimique distincte au sein d'une même espèce. Certaines espèces de plantes, de champignons ou de micro organismes, présentent des variations chimiques de leur métabolite secondaire en fonction des influences de leurs écosystèmes (altitude, humidité, ensoleillement, etc.)[28].Le chémotype d'une huile essentielle est une référence précise qui indique le composant biochimique majoritaire ou distinctif présent dans l'huile essentielle. Cette classification capitale permet de sélectionner les H.E. pour une utilisation plus précise, plus sûre et plus efficace [26].Le chémotype permet de différencier les propriétés thérapeutiques de plusieurs cultivars ou variétés au nom identique comme dans le cas du romarin et qui se caractérisent par les mêmes formes de feuilles, de tiges, de fleurs, de couleur, et d'odeur [26].

### a) Le romarin officinal à camphre :

Il est présent en Espagne et en Algérie, il est moins fortement antiseptique mais agissant d'avantage sur le système neuromusculaire. Le camphre se trouve relié au bornéol [16].

### b) Le romarin officinal à cinéole :

Il se trouve en Algérie, en Tunisie, au Maroc et en Italie. La biosynthèse dans ce type se dirige essentiellement vers la formation du 1,8- cinéole[30].Son action est prépondérante sur l'axe pulmonaire [29]

### c) Le romarin officinal à verbénone :

Il est présent en Espagne, au Portugal et dans le sud-ouest ibérique. Il est particulièrement efficace pour les problèmes digestifs, neurotoxiques et abortifs à fortes doses. Le verbénone est relié au  $\alpha$ -pinène[16].

## 1.6.11. Usages du romarin

### 1.6.11.1. Phytothérapie

- **Voie externe**

Pour les traitements externes (entorses, foulures, contusions, torticolis), on emploie les sommités infusées dans de l'alcool. L'extrait alcoolique lui-même agit sur les ulcères, les plaies, les dermatoses parasitaires. La décoction aqueuse s'utilise en gargarismes (angines) et en bains de bouche (aphtes) ou elle est ajoutée à des bains stimulants [26].

L'huile essentielle de romarin soulage les troubles rhumatismaux et de la circulation

# Chapitre 1: la matière végétale: *Rosmarinus officinalis*

---

Sanguine, soigne les blessures, soulage les maux de tête, améliore la mémoire et la concentration, fortifie les convalescents, combat les effets du stress et de la fatigue, traite l'inflammation des voies respiratoires et de la sphère ORL [26].

- **Voie interne**

Le romarin est un stimulant, antispasmodique et cholagogue. On l'indique pour ses qualités stimulantes dans les dyspepsies atoniques, les fermentations intestinales, les asthénies, le surmenage, les états adynamiques des fièvres typhoïdes ou muqueuses, de la grippe. En sa qualité d'antispasmodique, il est bénéfique dans le catarrhe chronique des bronches, l'asthme, les vomissements nerveux ; c'est un bon cholagogue utilisé dans les cholécystites chroniques, certaines ascites et cirrhoses, les ictères; c'est aussi un emménagogue (aménorrhée dysménorrhée) et un diurétique (hydropisies), un anti-VIH et anti-cancer[26].

## **1.6.11.2. Parfumerie et cosmétique :**

Le romarin entre dans la composition de parfums surtout masculins, hespéridés aromatiques(eaux de Cologne), boisés et fougères aromatiques, ainsi que dans la formulation des pommades dermiques [26]. Grâce à la capacité de stimulation des terminaisons nerveuses cutanées, le romarin est employé comme tonique dans des bains moussants, et comme liniment pour muscles fatigués à une dose de 1 à 2%. Il a des propriétés dermo-purifiantes qui lui permettent l'utilisation dans la préparation de déodorants. En lotion et shampooing, à une dose de 0.5 à 1%, l'extrait de romarin stimule le cuir chevelu [30].

## **1.6.11.3. Industrie agro-alimentaire :**

Les extraits végétaux de romarin présentent un pouvoir antioxydant important et peuvent être appliqués à la conservation des aliments et des huiles lipidiques, ces propriétés sont dues aux acides polyphénoliques(rosmarinique, caféique) [9].

### **□ Alimentation :**

L'épice et l'huile de romarin sont largement utilisées en alimentation. L'épice est utilisée dans les aliments cuits, viande, condiment assaisonnement, les aliments industriels, casse-croûtes, sauces et autres, avec le niveau maximum utilisé d'environ 0.41% (4.098 ppm) dans les aliments cuits. L'huile est utilisée dans les desserts glacés, confiseries, aliments cuits, gélatines et pouding, viande, condiments et assaisonnement, entre autres, avec le niveau maximum utilisé d'environ 0,003%(26.2 ppm), en alimentation diététique et tisanes [9].

Le romarin est utilisé en infusions, sous forme de poudres, extraits sec ou autres préparations galéniques pour usage interne et externe, principalement contre les douleurs d'estomac [9].

### **1.6.12.Précautions :**

L'huile de romarin augmente la pression sanguine. Eviter de l'utiliser si vous avez une pression artérielle élevée. Il peut être irritant pour la peau sensible. L'huile de romarin peut déclencher des crises d'épilepsie chez les personnes sensibles [31].

# Chapitre 2

**Rappels**

**Thermodynamiques**

# Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

---

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

En génie chimique, les opérations se focalisent en général sur les mélanges ; il est donc indispensable de pouvoir déterminer correctement les propriétés thermodynamiques de ces mélanges et d'être en mesure de calculer les équilibres entre phases [32]. Ainsi, lorsqu'on mélange deux corps purs, deux situations peuvent se présenter : si les molécules des deux corps interagissent faiblement, les grandeurs caractéristiques du mélange seront dans ce cas pratiquement égales à la somme des grandeurs caractéristiques des corps purs considérés. S'il existe une forte interaction entre molécules, alors les grandeurs caractéristiques du mélange seront différentes. Dans le premier cas, l'enthalpie du mélange est nulle ; nous avons à faire à un mélange idéal quelque soit l'état physique du mélange. Dans le second cas, on dira qu'il s'agit d'un mélange réel caractérisé par des grandeurs d'excès et des coefficients d'activité. Dans le cas des constituants fortement polaires (alcools, amines), nous pourrions alors considérer le cas d'une solution associée. Les mélanges liquides à haut poids moléculaire présentent généralement d'importantes déviations à l'idéalité ; celles-ci ne font que manifester à l'échelle macroscopique la redistribution des énergies.

### 2.1. Variables thermodynamiques:

On distingue des variables selon qu'elles soient microscopiques ou macroscopiques ; l'approche microscopique de la thermodynamique utilise en particulier la répartition des vitesses des molécules ou les distances entre elles. L'approche macroscopique qui seule nous intéressera dans ce travail, permet la description globale d'un système. Parmi ces variables macroscopiques on distingue : les variables intensives qui ne dépendent pas de la masse du système (pression, volume massique, température). La norme représente ces variables intensives par des caractères minuscules, exception faite de la température quand elle est exprimée en Kelvins. [33] La plupart des raisonnements thermodynamiques se basent sur les variables intensives. Les variables extensives sont additives et proportionnelles à la masse (poids, volume) ; elles sont notées en lettres majuscules.

### 2.2 Notion sur la fugacité :

#### 2.2.1. Définition :

Lewis, en 1923, a proposé de présenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire : la fugacité, dont les variations isothermes sont définies par la relation :

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

---

$$d\mu_i = RT \ln f_i \quad (2.6)$$

Si les propriétés sont rapportées à un état standard (corps pur, gaz parfait, pression 0.1MPa), alors :

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (2.7)$$

### 2.2.2. Etat standard :

L'état standard est conventionnel, son choix est arbitraire et peut dépendre du problème à étudier ; il est défini par quatre propriétés : l'état physique, la composition (pur, dilution infinie, présence d'autres constituants définis), la température et enfin la pression.

### 2.2.3. Système symétrique de référence :

Le système est dit symétrique si les conditions standard sont définies de la même manière pour tous les constituants en solution. Toutes les fugacités  $f_i^0$  sont prises comme étant celles du liquide pur  $i$  à la température  $T$  et à la pression  $P$  de la solution [34] :

$$f_i(T, P, x_i) = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.8)$$

Si l'état réel se rapproche de l'état standard, alors

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = f_i^0 \quad (2.9)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{x_i f_i^0} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (2.10)$$

### 2.2.4. Système dissymétrique de référence :

Si pour tous les constituants de la phase liquide, on ne choisira pas le corps pur à  $T$  et  $P$  comme étant standard, alors le système de référence est dit dissymétrique. Dans le cas d'un système binaire, soit un composé 1 comme solvant existant à l'état liquide ou solide pur à  $T$  et  $P$  et soit un composé 2 comme soluté, dissous en faibles quantités dans le solvant (et pour lequel l'état solide ou liquide pur n'existe pas à  $T$  et à  $P$ ). Dans la zone voisine de la fraction  $x_1$  proche de l'unité (ou  $x_2$  proche de zéro), nous aurons :

Pour le solvant :  $f_1 = x_1 f_1^0$  loi de Raoult.

Pour le soluté :  $f_2 = H_2 x_2$  loi de Henry.

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

$$H_{\frac{1}{2}} \text{ Représente la constante de Henry : } H_{\frac{1}{2}} = f_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} \quad (2.11)$$

### 2.3. Activité et coefficient d'activité :

Considérons une solution de k constituants à T et P, caractérisée par les fractions molaires  $x_1, x_2, \dots, x_k$ . Le potentiel de chaque élément de la solution est alors calculé par l'équation (2.12) :

$$i = 1, k \quad (I.12)$$

Dans la relation 2.12,  $\mu_i^*(T,1)$  représente le potentiel chimique pour lequel l'état de référence ou l'état standard est choisi comme étant le gaz parfait à T et P atmosphérique. La fugacité, dans les conditions standard (CS), est donnée par :

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T,1) + RT \ln f_i^0 \quad (2.13)$$

En opérant une soustraction entre les relations (I.12) et (I.13), on obtient :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(CS) + RT \ln \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^0(CS)} \quad (2.14)$$

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(CS) + RT \ln a_i \quad (2.15)$$

La relation I.15 définit l'activité  $a_i$ :

$$a_i = \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^0(CS)} \quad (2.16)$$

La valeur numérique de l'activité dépend de l'état du constituant i, à savoir, température, pression et composition du mélange considéré, mais également du choix de l'état standard. L'activité est donc une grandeur caractérisant l'état d'un composé dans une solution par rapport à des conditions standard choisies [33]. Si CS  $\equiv$  (gaz parfait, P=1atm, corps pur), alors

$a_i = f_i$  car  $f_i^0(CS) = 1 \text{atm}$ . D'une façon générale, la relation I.15 pourra s'écrire :

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2.17)$$

$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$  est le coefficient d'activité du constituant i dans la solution. Ce coefficient tient compte

de l'écart par rapport à l'état de référence CS.

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

### 2.3.1. Variation de l'activité et du coefficient d'activité avec T, P et x :

Les activités dépendent de la température, de la pression et de la composition : il est ainsi aisé d'établir les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T, n_{i+j}} = \frac{\bar{v}_i - v_{m,i}}{RT} \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P, n_{i+j}} = \frac{\bar{h}_i - h_{m,i}}{RT^2} \quad (2.19)$$

Pour la variation de l'activité avec la composition, nous nous limitons dans le cas général à appliquer aux activités, la relation de Gibbs-Duhem :  $\sum_i x_i (d \ln a_i)_{T,P} = 0$  (2.20)

Les dépendances des coefficients d'activité par rapport à la pression et à la température sont donnée par les relations : [34]

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T, n_{i+j}} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P, n_{i+j}} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (2.22)$$

C'est aux coefficients d'activité que la relation de Gibbs-Duhem est le plus couramment appliquée.

A température et pression constantes, nous avons :  $\sum_i x_i d(\ln \gamma_i) = 0$  (2 ; 23)

### 2.4. Solutions associées :

#### 2.4.1. Auto-association et association :

Les interactions moléculaires peuvent conduire à la formation de composés d'association. Ainsi en est-il des systèmes comportant des composés susceptibles de former des liaisons hydrogène ; ces associations peuvent conduire à une polymérisation, comme c'est le cas des alcools  $(R-OH)_n$  et  $n=1, \infty$ .

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

En plus de ces auto-associations, peuvent se former des complexes linéaires ou cycliques par trans-association, entre deux alcools différents et conduisant à un mélange de *copolymères*.

Cela est le cas également entre deux composés qui, sans subir une auto-association, l'un se comporterait comme donneur des électrons et l'autre comme accepteur [34]. Soit une solution formée de  $n_B$  moles d'un constituant B non associable et jouant le rôle de solvant et de  $n_A$  moles d'un constituant A susceptible de s'auto-associer et jouant le rôle de soluté. Cette solution contiendrait alors  $n_B$  moles du solvant et  $\sum_i n_i$  espèces formées de molécules du soluté ( $n_1$  monomère,  $n_2$  dimère, ...etc.). [35]

### 2.4.2. Solutions contenant un soluté auto-associé et un solvant non associable :

En considérant le bilan de matière, on obtient :  $n_A = \sum_i i n_{A_i}$   $i=1, \infty$ .

$$n_B = n_{B_1}$$

#### 2.4.2.1. Potentiels chimiques macroscopiques et potentiels chimiques des complexes :

Soient  $\mu_A$  et  $\mu_B$  les potentiels chimiques macroscopiques et  $\mu_{A_i}$  le potentiel chimique des complexes. Entre les espèces chimiques, il existe des équilibres ( $iA_1 \leftrightarrow A_i$ ). La condition d'équilibre appliquée au deux constituants A et B est exprimée par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1} \text{ (Soluté A)} \quad (2.24a)$$

$$\mu_B = \mu_{B_1} \text{ (Solvant non associable B)} \quad (2.24b)$$

La solution peut être définie dans ce cas de deux manières :

1. En fonction des constituants formels dont le nombre de mole est  $n_A$  et  $n_B$ . L'enthalpie libre s'exprime alors en fonction de  $n_A$  et  $n_B$  par :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B} dn_A + \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{n_A} dn_B \quad (2.25a)$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (2.25b)$$

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

---

2. En tenant compte de l'auto-association du soluté, c'est-à-dire de toutes les espèces chimiques réellement existantes ( $n_{A_1}, \dots, n_{A_i}, n_{B_1}$ ) :

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dn_{A_i} + \mu_{B_1} dn_{B_1} \quad (2.26a)$$

La combinaison des équations (I.24a), (I.26a) nous donne ;

$$dG = \mu_{A_1} \sum_i dn_{A_i} + \mu_{B_1} dn_{B_1} \quad (2.26b)$$

En tenant compte des expressions (I.24a), (I.24b) et (I.26b), on trouve :

$$dG = \mu_{A_1} dn_{A_1} + \mu_{B_1} dn_{B_1} \quad (2.26c)$$

Par identification des équations (I.25b) et (I.26c), on obtient :

$$\mu_A = \mu_{A_1} \quad (2.27a)$$

$$\mu_B = \mu_{B_1} \quad (2.27b)$$

Le potentiel des molécules formelles est égal à celui des molécules monomères réellement existantes dans la solution considérée.

### 2.4.2.2. Modèle de la solution associée idéale et relations fondamentales :

La solution associée idéale est une solution où toutes les espèces chimiques réellement existantes forment une solution idéale. Les potentiels chimiques du solvant et des molécules monomères du soluté sont exprimés par les relations (2.27a) et (2.27b) :

$$\mu_{A_1} = \mu_{A_1}^*(T, P) + RT \ln x_{A_1} \quad (2.28a)$$

$$\mu_{B_1} = \mu_{B_1}^*(T, P) + RT \ln x_{B_1} \quad (2.28b)$$

$x_{A_1}$  et  $x_{B_1}$  représentent les fractions molaires réelles des molécules  $A_1$  et  $B_1$  dans la solution :

$$x_{A_1} = \frac{n_{A_1}}{\sum_i n_{A_i} + n_{B_1}} \quad (2.29a)$$

$$x_{B_1} = \frac{n_{B_1}}{\sum_i n_{A_i} + n_{B_1}} \quad (2.29b)$$

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

Les relations (I.27a) et (I.27b) peuvent être formulées autrement :

$$\mu_i^* + RT \ln(x_A \gamma_A) = \mu_{A_1}^* + RT \ln x_{A_1} \quad (2.30a)$$

$$\mu_i^* + RT \ln(x_B \gamma_B) = \mu_{B_1}^* + RT \ln x_{B_1} \quad (2.30b)$$

On obtient ainsi les équations suivantes :

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A} \exp \frac{(\mu_{A_1}^* - \mu_A^*)}{RT} \quad (2.31a)$$

$$\gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} \exp \frac{(\mu_{B_1}^* - \mu_B^*)}{RT} \quad (2.31b)$$

Dans le système symétrique de référence, on a:

$$X_A \rightarrow 1 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_A \rightarrow 1 \\ x_{A_1} \rightarrow x_{A_1}^* \end{cases}$$

$x_{A_1}^*$  : fraction molaire des molécules monomères  $A_1$  dans une phase liquide A pure.

De la même manière, nous écrivons :

$$X_B \rightarrow 1 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_B \rightarrow 1 \\ x_{B_1} \rightarrow x_{B_1}^* \end{cases}$$

$x_{B_1}^* = 1$  car B est non associable.

Ainsi, les expressions (I.31a) et (I.31b) deviennent :

$$\gamma_A = \frac{1}{x_{A_1}^*} \frac{x_{A_1}}{x_A} \quad (2.32a)$$

$$\gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} \quad (2.32b)$$

Les caractéristiques de l'auto-association du soluté A peuvent être définies à travers la fraction des molécules existantes sous forme de monomères selon l'équation :

$$\beta_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{A_i}} < 1 \quad (2.33)$$

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

---

Ainsi, le degré moyen d'auto-association du soluté A qui s'exprime par la relation :

$$\xi_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{A_i}} > 1 \quad (2.34)$$

En remplaçant  $x_{A_1}$  et  $x_A$  par l'expression (I.32a) et en tenant compte des relations (I.33) et (I.34), on obtient :

$$\gamma_A = \frac{1}{x_{A_1}^*} \beta_A \frac{1}{\frac{x_A}{\xi_A} + x_B} \quad (2.35a)$$

Pour  $\gamma_B$  nous retrouvons la relation :

$$\gamma_B = \frac{1}{\frac{x_A}{\xi_A} + x_B} \quad (2.35b)$$

Les caractéristiques de l'auto-association du soluté  $(x_{A_1}^*, \gamma_B, \xi_A)$  ne peuvent être déterminées, car nous disposons dans ce cas de deux équations (I.35a) et (I.35b) pour trois inconnues. La levée d'une telle difficulté se fera en considérant le système asymétrique de référence dans lequel solvant et soluté ont des états de référence différents.

### 2.5. Coefficients d'activité à dilution infinie

La sélection des solvants les plus convenables dans les procédés de séparation, d'extraction ou de distillation joue un rôle important en industrie. La détermination des coefficients d'activité à dilution infinie fournit un moyen utile dans le choix des solvants. Dans ce paragraphe nous présentons les équations permettant le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie à partir des résultats obtenus par la technique chromatographique et leur corrélation par le modèle d'Abraham [35]

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

### 2.5.1. Equations de calcul

À partir des volumes de rétentions spécifiques  $V_g^0$ , on peut calculer les coefficients d'activité à la dilution infinie.

$$\gamma_i^\infty = \frac{273.15R}{V_g^0 \cdot f_i^0 \cdot M_s} \quad (2.47)$$

Où : R est la constante des gaz parfaits

$V_g^0$  : volume spécifique de rétention du soluté,

$f_i^0$  : Fugacité du soluté pur à la pression de référence et à la température de la colonne.

$M_s$  : Masse molaire du solvant (phase stationnaire).

Dans l'équation (1.47), seule  $f_i^0$  est inconnue. Celle ci peut être déterminée en considérant l'équilibre liquide- vapeur au sein de la colonne chromatographique.

$f_i^0$  peut être calculée à partir de la relation générale pour un fluide non idéal :

$$d \ln f_i = \frac{v_i}{RT} dP \quad (2.48)$$

$v_i$  est le volume molaire du soluté, T la température et P la pression. L'équation (1.48) est valable à une température constante (dans notre cas c'est la température de la colonne).

Pour un liquide, l'intégration (équation (1.48)) entre la pression de saturation et une pression de référence  $P_R$  conduit à l'expression suivante : [36 ]

$$\frac{f_i}{f_i^{sat}} = \exp \int_{P_i^{sat}}^{P_R} \frac{v_i^l}{RT} dP \quad (2.49)$$

$$\text{Où } f_i^{sat} = \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat}$$

Avec  $\phi_i^{sat}$  coefficient de fugacité à saturation du composé i et  $P_i^{sat}$  pression de vapeur saturante du composé i.

En considérant le volume molaire du liquide indépendant de la pression et à une température inférieure à la température critique, on obtient l'équation :

$$f_i^0 = \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} \cdot \exp \left( \frac{v_i^l \cdot (P_R - P_i^{sat})}{RT} \right) \quad (2.50)$$

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

Le terme exponentiel représente le facteur de Poynting.

$\phi_i^{sat}$  peut être obtenu en appliquant l'équation de Viriel :

$$\phi_i^{sat} = \exp \int_0^{P_i^{sat}} (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (2.51)$$

D'où

$$\ln \phi_i^s = \frac{B_{ii} \cdot P_i^{sat}}{R.T} \quad (2.52)$$

Où  $B_{ii}$  est le second coefficient de Viriel du corps pur.

Ainsi, pour une pression de référence  $P_R = 0$ , l'équation (I.50) devient :

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \exp \left( \frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^l)}{R.T} \right) \quad (2.53)$$

Finalement, en remplaçant dans les équations (I.47), le coefficient d'activité à dilution infinie  $\gamma_2^\infty$  du soluté (2) dans le solvant (1) sera donné par l'équation [41, 42] :

$$\gamma_2^\infty = \frac{273.15R}{P_2^{sat} V_g^0 M_1} \exp \left( - \frac{P_2^{sat} (B_{22} - v_2^l)}{RT} \right) \quad (2.54)$$

La pression de vapeur saturante  $P_2^{sat}$  du soluté (2) à la température T est donnée par l'équation d'Antoine [43].

Le second coefficient de Viriel est calculé par la relation empirique de Tsonopoulos [44]:

$$B_{ii} = V_c \cdot \left[ 0,461 - 1,158 \cdot \left( \frac{T_c}{T} \right) - 0,503 \cdot \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 \right] \quad (2.55)$$

$V_c$  (cm<sup>3</sup>), et  $T_c$  (K) sont respectivement le volume et la température critique du soluté.

Le volume de rétention spécifique  $V_g^0$  est donné par l'équation suivante citée dans la littérature [45-47] :

$$V_g^0 = \left( \frac{F}{W} \right) j \left( \frac{P_0 - P_w^s}{760} \right) \left( \frac{273,15}{T_{am}} \right) (t_r - t_m) \quad (2.56)$$

$F$  (cm<sup>3</sup>/s) : débit de gaz vecteur.

$W$  (g) : la masse du solvant (phase stationnaire).

$j$  : paramètre de James Martin tel que :

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

$$j = \frac{3 \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1} \quad (2.57)$$

$P_i$  (mmHg) : pression à l'entrée de la colonne.

$P_0$  (mmHg) : pression à la sortie de la colonne.

$P_w^S$  (mmHg) : pression de la vapeur saturante de l'eau à la température  $T_a$ .

$T_{am}$  (K) : température ambiante.

$t_r$  (s) : temps de rétention total du soluté.

$t_m$  (s) : temps mort (temps de rétention de l'air).

La détermination des paramètres expérimentaux qui interviennent dans la formulation des équations et l'utilisation d'un équipement capable d'assurer une bonne précision permettront donc d'estimer de manière fiable les grandeurs ciblées ( $\gamma^\infty$ ) dans cette étude.

### 2.5.2 Calculs thermodynamiques :

#### 2.5.2.1. Enthalpies molaires de dissolution $\Delta H_i^{dis}$ et enthalpies molaires d'excès $\Delta H_i^{E,\infty}$ à dilution infinie :

En se basant sur l'équation de Gibbs-Helmholz, l'enthalpie molaire d'excès à dilution infinie  $\Delta H_2^{E,\infty}$  peut être obtenue à partir des coefficients d'activité à dilution infinie,  $\gamma_2^\infty$  d'un soluté (2) dans un solvant (1) [48, 49]:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2^\infty}{\partial (1/T)} \right)_{p,x} = \frac{\Delta H_2^{E,\infty}}{R} \quad (2.58)$$

A partir des données obtenues pour les  $V_g^0$ , on peut déterminer l'enthalpie molaire de dissolution  $\Delta H_2^{dis}$ , avec la relation suivante :

$$\left( \frac{\partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \right)_{p,x} = - \frac{\Delta H_2^{dis}}{R} \quad (2.59)$$

L'enthalpie molaire de vaporisation est déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta H_2^{vap} = \Delta H_2^{E,\infty} - \Delta H_2^{dis} \quad (2.60)$$

## Chapitre 2: Rappels Thermodynamiques

---

Les grandeurs molaires d'excès peuvent alors être déterminées par :

$$\Delta G_2^{E,\infty} = RT \ln \gamma_2^\infty = \Delta H_2^{E,\infty} - T \cdot \Delta S_2^{E,\infty}$$

Les enthalpies molaires d'excès à dilution infinie permettent aussi la détermination des capacités calorifiques molaires d'excès à dilution infinie  $C_p^E$  :

$$C_p^E = \left( \frac{\partial \Delta H_2^{E,\infty}}{\partial T} \right)_p \quad (2.61)$$

Dans certains cas, le tracé de  $\ln \gamma_2^\infty = f\left(\frac{1}{T}\right)$  n'est pas linéaire [20], indiquant que  $\Delta H_2^{E,\infty}$  n'est pas constante dans l'intervalle de température étudié. Le coefficient d'activité à dilution infinie s'exprimera donc par l'équation :

$$\ln \gamma_2^\infty = \left( -\frac{C_p^E}{R} \right) \ln T + \frac{A}{RT} + B \quad (2.62)$$

### 2.5.2.2. Critères de choix de solvant :

Généralement, la sélectivité est la première propriété dans le choix des solvants, car c'est la propriété du solvant à extraire à partir d'une solution préférentiellement un constituant plutôt qu'un autre. La sélectivité peut donc être exprimé par la relation suivante [50-53]

$$\beta_{ij}^\infty = \frac{\gamma_{i,s}^\infty}{\gamma_{j,s}^\infty} \quad (2.63)$$

Où :  $\gamma_{i,s}^\infty$  coefficients d'activité à la dilution infinie du composé i dans le solvant étudié (s)

Parmi les autres critères qui différencient le choix du solvant, on peut citer :

- La récupérabilité.
- La réactivité et stabilité chimiques.
- La toxicité.

# Chapitre 3

## Résultats Et discussions

### Résultats Et discussions

#### 3.1. Introduction :

L'objectif de cette partie réside en la mesure du coefficient d'activité à dilution infinie  $\gamma_i^\infty$  dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis L.*

Ce chapitre d'ordre expérimental, présente la technique utilisée et les résultats obtenus dans ce travail.

#### 3.2. Analyse chromatographique :

Cette partie a été réalisée au niveau de laboratoire d'analyse physico-chimique de l'université Saad Dahlab Blida.

Les analyses chromatographiques de nos huiles essentielles ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse à régulation électronique de pression de type Shimadzu GC17A, équipé d'une colonne capillaire en silice fondue de type SE-30 de 25 m de longueur, 0,25 mm de diamètre et 0,38  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film, d'un détecteur à ionisation de flamme réglé à 240°C et alimenté par un mélange de gaz H<sub>2</sub>/air et d'un injecteur split splitless réglé à 222°C.

Le gaz vecteur est l'azote à 5 ml/min. Le mode d'injection est split (rapport de fuite de 1/50, débit de fuite 66 ml/min). La température de la colonne est programmée de 52°C (3mn) à 222°C à raison de 2°C/min, puis est maintenue à 222°C pendant 10 min.



**Figure 3.1 :** Chromatographie en phase gazeuse (CPG).

### 3.3. Mode opératoire :

On dilue l'échantillon dans deux solvants octane puis éthanol.

On prend de chaque fiole 0.5µl de l'huile essentielle du *Rosmarinus Officinalis* dans 25 ml de chaque solvant et on injecte sur un chromatographe en phase gazeuse.

### 3.4. Coefficient d'activité à dilution infinie :

Le coefficient d'activité à dilution infinie caractérise les interactions entre les différentes molécules en solution. Il fournit une information supplémentaire indépendante de la volatilité des solutés. L'étude de la variation du coefficient d'activité à dilution infinie permet de choisir, pour un soluté donné, le meilleur solvant (agent absorbant). [1]

Dans la pratique, on détermine les coefficients d'activité dans des solutions très diluées et on cherche à extrapoler les valeurs obtenues à concentration nulle. Dans ce cas, les techniques expérimentales habituelles doivent être utilisées avec une grande précaution à cause de la faible concentration des produits. Les méthodes expérimentales suggérées pour la mesure des coefficients d'activité à dilution infinie peuvent être classées en deux catégories:

- Des méthodes basées sur la mesure des équilibres liquide-vapeur.
- Des méthodes chromatographiques utilisant soit la chromatographie liquide-gaz, soit la chromatographie liquide-liquide, soit l'analyse directe de la composition d'un gaz inerte après barbotage dans la solution considérée.

Les techniques chromatographiques peuvent fournir directement les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie. Le principe de la méthode directe consiste à mesurer le temps de rétention du soluté dans une colonne contenant le solvant comme phase stationnaire.

Cette technique est largement utilisée et peut servir à la mesure d'autres propriétés thermodynamiques telles que les constantes de Henry et les seconds coefficients du Viriel. [2]

### 3.4.1. Temps de rétention :

Le temps de rétention,  $t_r$ , temps qui sépare l'instant de l'injection et celui de l'apparition du sommet du pic chromatographique est la base des calculs. Chaque sonde a son propre temps de rétention qui dépend de ses interactions avec la phase stationnaire. On définit le temps mort,  $t_m$ , par le temps de rétention d'un soluté non retenu dans la colonne. On appelle temps net de rétention réduit,  $t'_r$ , qui traduit uniquement son temps de séjour sur la surface du support chromatographique.

$$t'_r = t_r - t_m \quad (3.1)$$

### 3.4.2. Volume de rétention spécifique:

Le volume de rétention spécifique  $V^{\circ}_g$ , qui sert à déterminer les grandeurs thermodynamiques, est lié au temps de rétention par la relation suivante : [45-47]

$$V^{\circ}_g = \left(\frac{F}{W}\right) j \left(\frac{P_0 - P_w^s}{760}\right) \left(\frac{273,15}{T_{am}}\right) (t_r - t_m) \quad (3.2)$$

D'où  $j$  est le facteur correctif de JAMES et MARTIN, qui tient compte du facteur de compressibilité du gaz dans la colonne sous l'action de la perte de charge à l'intérieur de la colonne selon l'expression suivante :

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1} \quad (3.3)$$

Avec  $P_i$  et  $P_0$  sont respectivement les pressions de l'entrée et de la sortie de la colonne.

### 3.4.3. Volume Molaire du soluté :

Le volume molaire de chaque soluté varie selon la température, dans ce travail le  $V^l$  s'est calculé comme suit :

$$V^l = V / n \quad (3.4)$$

$$\text{Et : } \quad n = m / M \quad (3.5)$$

## Résultats Et discussions

---

$$\text{Tel que : } m = \rho * V \quad (3.6)$$

Avec  $V$  : volume du soluté

$n$  : nombre de mole

$M$  : la masse molaire du soluté

$m$  : la masse du solvant

$\rho$  : la densité du solvant à la température ambiante ( $T_{\text{amb}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Donc on aura le volume molaire de chaque soluté à la température ambiante. Les valeurs sont citées dans le tableau (II annexe).

### 3.4. 4. La pression de vapeur saturante :

Les pressions de vapeur des composés purs sont d'une importance considérable, elles sont calculées à partir de l'équation semi empirique d'Antoine : [4]

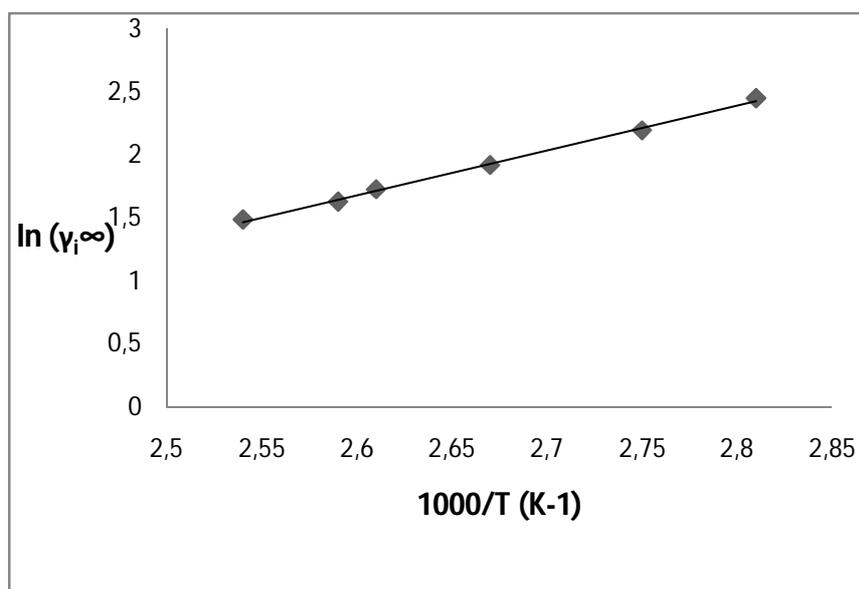
$$\text{Log}_{10} P_2^{\text{sat}} = A - B / (T + C - 273.15) \quad (3.7)$$

Alors que  $P$  est en bars, la température  $T$  est en  $^\circ\text{K}$ , et les constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont données dans le tableau I annexe.

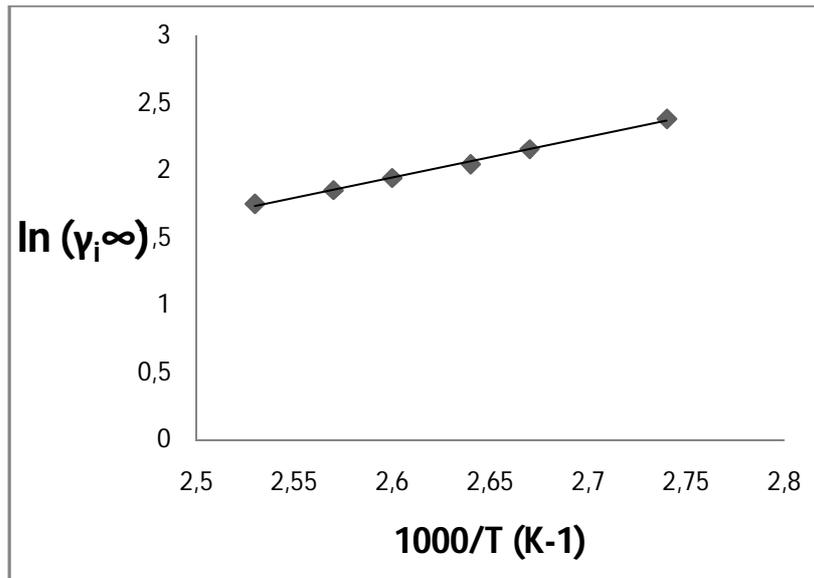
## Résultats Et discussions

**Tableau 3.1 :** Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour deux solvants dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis L.*

SOLUTES	solvant	$\gamma_i^\infty$					
		52 °C	57 °C	62 °C	67 °C	72 °C	77 °C
huile essentiel de <i>Rosmarinus officinalis L.</i>	T(°C)	52 °C	57 °C	62 °C	67 °C	72 °C	77 °C
	Octane	11,703	8,9769	6,8031	5,6102	5,0869	4,4148
	éthanol	10,8297	8,6489	7,7259	6,9763	6,3625	5,7544



**Figure 3.2 :** Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour l'Octane dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis L.*



**Figure 3.3.** Valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie pour l'éthanol dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis L*

### 3.5. Enthalpie molaire d'excès à dilution infinie $\Delta H_i^{E,\infty}$ :

Pour une solution idéale, l'enthalpie de mélange est égale à la moyenne pondérée des enthalpies et l'enthalpie de mélange en excès est nulle :  $H^E = 0$  (pas de chaleur de mélange). Dans un mélange de chaînes de polymère, les interactions physico-chimiques se produisent à la fois entre macromolécules mais également entre les segments d'une même chaîne. Elles sont contrôlées par les forces de van der Waals (ou par les forces de Coulomb pour les électrolytes) et associées à deux contributions : soit la densité volumique d'énergie de cohésion (théorie régulière des solutions), soit l'énergie de contact (théorie du champ moyen de Flory-Huggins).

## Résultats Et discussions

D'après l'équation de GIBBS-HELMHOLZ, l'enthalpie molaire d'excès à dilution infinie  $\Delta H_i^{E,\infty}$  peut être obtenue à partir des coefficient d'activité à dilution infinie

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2^\infty}{\partial (1/T)} \right)_{p,x} = \frac{\Delta H_2^{E,\infty}}{R}$$

### 3.6. Enthalpie molaire de dissolution $\Delta H_i^{\text{diss}}$ :

A partir des données obtenues pour les  $V_g^0$ , on peut déterminer l'enthalpie molaire de dissolution  $\Delta H_2^{\text{diss}}$  selon l'expression suivante :

$$\left( \frac{\partial \ln V_g^0}{\partial (1/T)} \right)_{p,x} = -\frac{\Delta H_2^{\text{dis}}}{R} \quad (3.9)$$

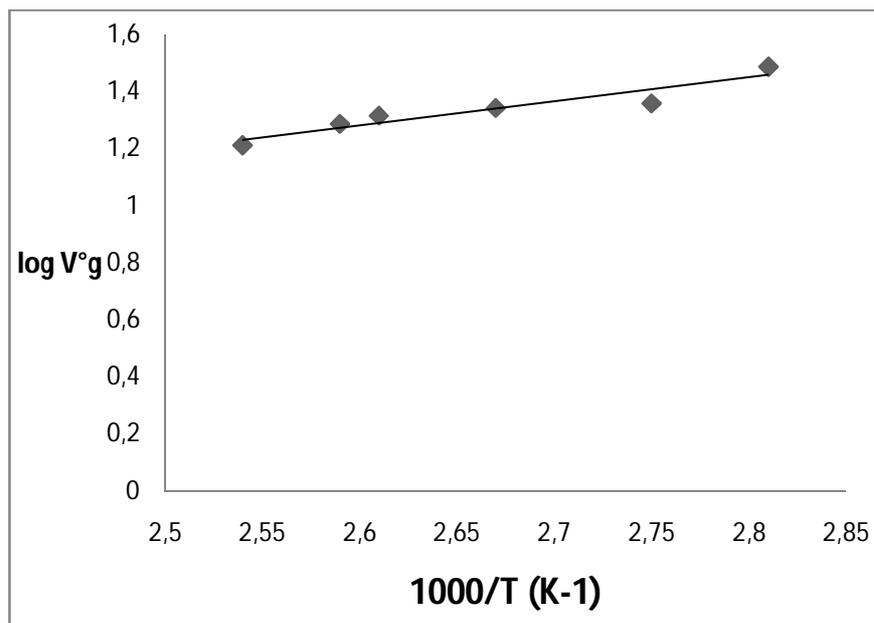
### 3.7. Enthalpie molaire de vaporisation $\Delta H_i^{\text{vap}}$ :

Les enthalpies de vaporisations sont déterminées par l'équation suivante : [48-49]

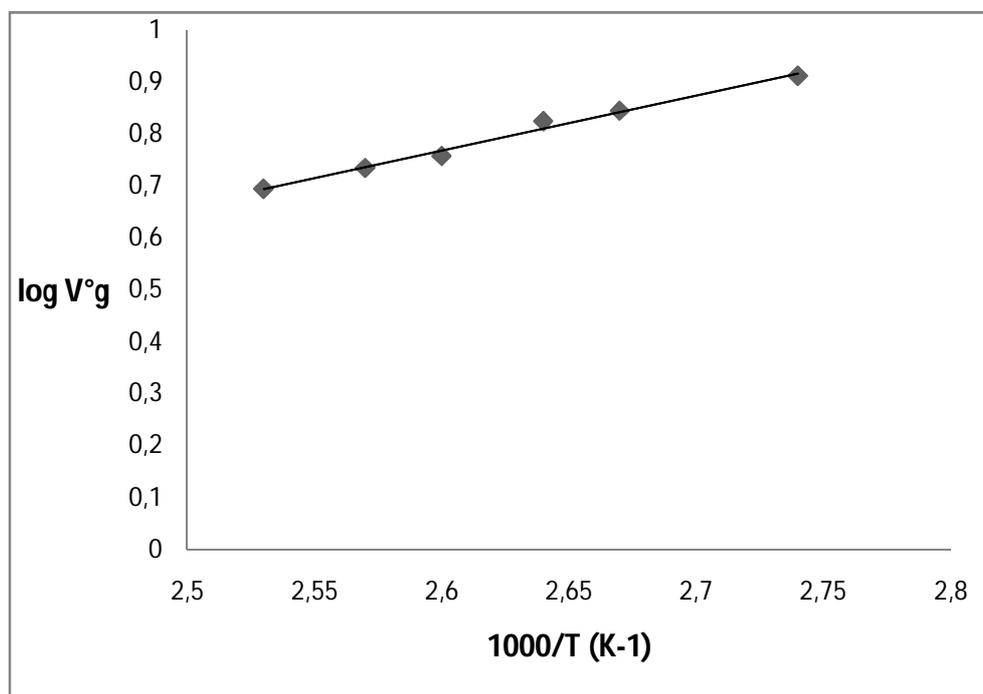
$$\Delta H_i^{\text{vap}} = \Delta H_i^{E,\infty} - \Delta H_i^{\text{di}} \quad (3.10)$$

**Tableau 3.2 :** Valeurs des volumes de rétentions spécifiques pour deux solvants dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis L*

SOLUTES	solvant	Log $V_g^0$						
		T(°K)	325,15°K	330,15°K	335,15°K	340,15°K	345,15°K	350,15°K
huile essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i>	Octane		<b>1,487</b>	<b>1,358</b>	<b>1,342</b>	<b>1,315</b>	<b>1,211</b>	<b>1,286</b>
	éthanol		<b>0,912</b>	<b>0,845</b>	<b>0,825</b>	<b>0,758</b>	<b>0,735</b>	<b>0,695</b>



**Figure 3.4 .** Valeurs des volumes de rétention spécifiques pour l'Octane dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis L.* en fonction de la température



**Figure 3.5 .** Valeurs des volumes de rétention spécifiques pour l'éthanol dans le huile essentielle de *Rosmarinuus officinalis L* en fonction de la température

## Résultats Et discussions

**Tableau 3.3 .** Valeurs de  $\Delta H_2^{E,\infty}$   $\Delta H_2^{diss}$   $\Delta H_2^{vap}$  calculées pour deux solvants dans le *Rosmarinus officinalis L.*

Solvants	<i>Rosmarinus officinalis L.</i>			<i>literature</i>
	$\Delta H^{E,\infty} /$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^{dis} /$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^{vap} /$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{vap} /$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Octane	29,71	-8,49	38,20	41,49 <sup>c</sup>
Ethanol	13,253	-24,596	37,849	42,32 <sup>b</sup>

### 3.8. Discussion des résultats :

Les faibles valeurs de  $(\gamma_{i\infty})$  reflètent la compétition entre l'association attractive des composés différents et la dissociation de chacun des composés différents et la dissociation de chacun des composés polaire ou polarisable pure. L'effet de dissociation est dominant et les coefficients d'activité sont relativement faibles [57] cette dissociation des effets reflète également dans les grandes valeurs des enthalpies molaires d'excès à dilution infinie.

Les enthalpies de vaporisation disponibles dans la littérature [58-59] sont globalement proches des valeurs expérimentales. Tableau (3.5).

# Conclusion générale

### CONCLUSION GENERALE

La détermination des propriétés thermodynamiques des mélanges présente un intérêt pratique résultant surtout de l'importance des grandeurs thermodynamiques dans l'élaboration des procédés chimiques. L'objectif de cette étude était de déterminer des propriétés thermodynamiques des composés organiques puis de les interpréter à l'aide de plusieurs modèles thermodynamiques.

Pour interpréter une grandeur thermodynamique, obtenue expérimentalement, on est souvent obligée de se contenter de corrélations, d'équations ou d'autres modèles faisant intervenir les propriétés, la structure de corps purs et construits à partir d'un certain nombre de paramètres.

Les coefficients d'activité à dilution infinie de l'octane et de l'éthanol dans l'huile essentielle *Rosmarinus officinallis L.*, ont été déterminés à des températures variant entre 325,15 et 350,15K par CPG. La technique du CPG a été choisie en raison de la possibilité d'une détermination rapide et fiable des valeurs de  $\gamma_i^\infty$ .

Les données thermodynamiques relatives à ces mélanges ne sont pas facilement disponibles. En utilisant ces données, le comportement de ces systèmes peut être évalué dans des conditions différentes et dans différents domaines.

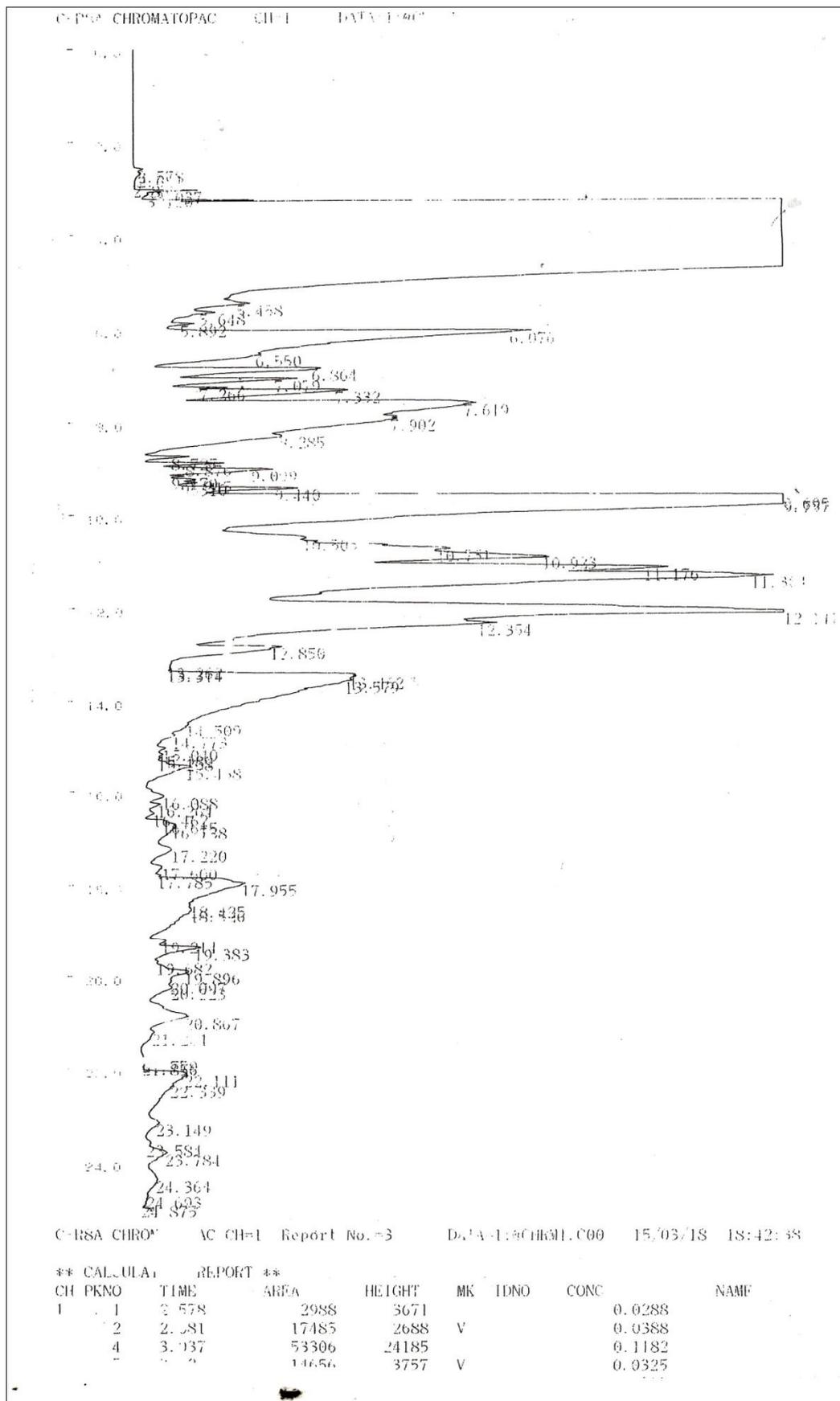
Grâce au programme VB utilisé, nous avons pu élaborer les différents résultats des coefficients d'activité, les volumes de rétention spécifique et par la suite les valeurs des enthalpies de dissolution, d'excès et de vaporisation qui sont relativement proche de la littérature.

Toutefois, il serait intéressant de continuer cette étude et d'approfondir les caractéristiques fonctionnelles de nos mélanges par des méthodes spectroscopiques telles FTIR, RMN, thermomicroscopie et le suivi des modes d'évolutions microstructurales.

**Annexe**

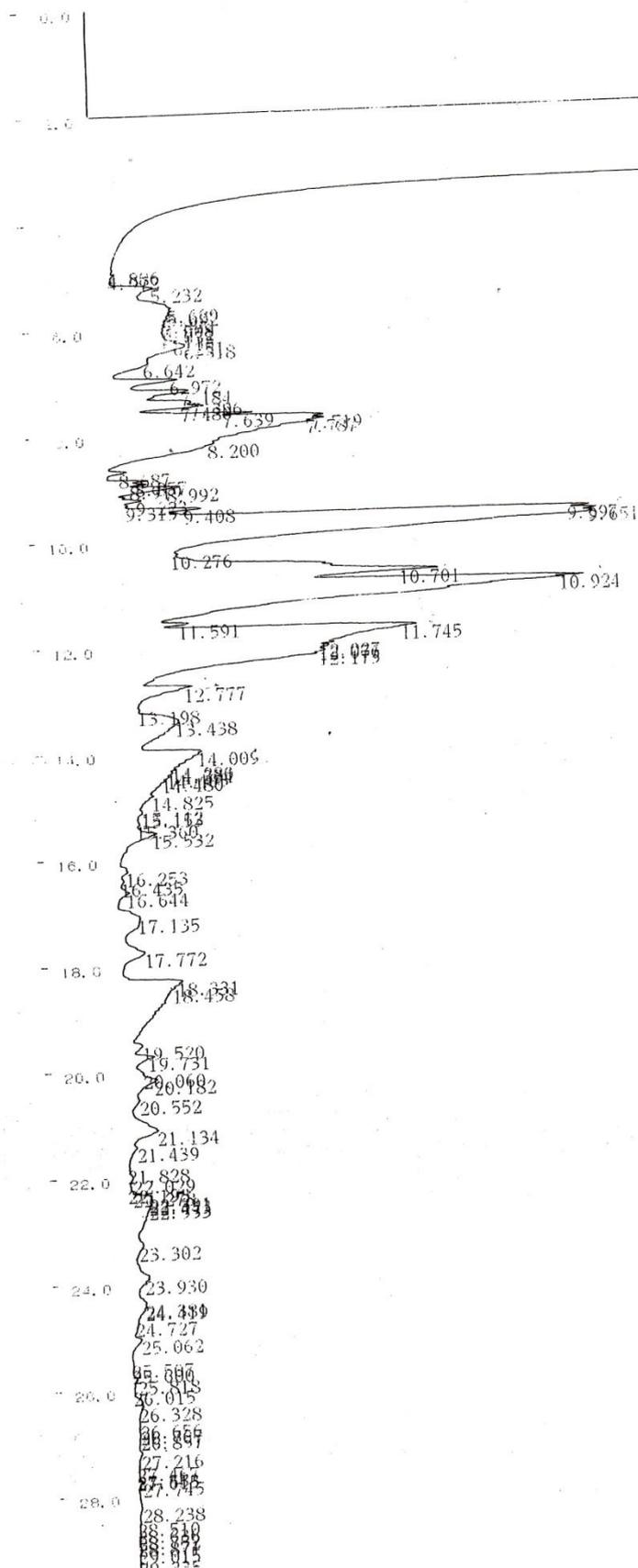
# ANNEXE 01

FIGURE : chromatogramme de l'HE de Rosmarinus Officinalis L pour l'octane



# ANNEXE 02

FIGURE : chromatogramme de l'HE de *Rosmarinus Officinalis* L pour l'éthanol



### Annexe 3

#### Quelques informations sur l'extraction de l'huile essentielle de romarin

##### Classification :

**Tableau1:** classification botanique de l'espèce de *Rosmarinus officinalis* L.

<i>Règne</i>	Plantae
<i>Division</i>	Magnoliophyta
<i>Classe</i>	Magnoliopsida
<i>Ordre</i>	Lamiales
<i>Famille</i>	Lamiaceae
<i>Genre</i>	<i>Rosmarinus</i>
<i>Espèce</i>	<i>Rosmarinus officinalis</i>

- La période de récolte s'étale du mois de Mars jusqu'au mois de Mai 2014, l'extraction de l'huile essentielle est faite à partir des parties aériennes : feuilles et rameaux, à l'état sec à l'air libre et à l'ombre à température ambiante.

##### Le taux d'humidité

Le taux d'humidité a été déterminé par étuvage de la matière végétale à 105°C pendant 24h. L'expression de l'humidité est donnée par la relation suivante :

$$H (\%) = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100$$

$m_0$  : Poids de l'échantillon « avant étuvage ».

$m_1$  : Poids de l'échantillon « après étuvage ».

H (%) : Taux d'humidité exprimé en pourcentage.

$$\text{Khemis-Miliana : } m_0 = 2,34\text{g, } m_1 = 1,078\text{g} \implies H (\%) = 53,93 \%$$

L'extraction des huiles essentielles par l'hydrodistillation a été effectuée dans un appareil de type Clevenger au niveau des laboratoires de génie des procédés à l'Université de Khemis Miliana.

## ANNEXE 03

**Tableau 2** : Conditions opératoires de l'extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation.

Mois de récolte	Partie récoltée	Etat de MV	M <sub>MV</sub> (g)	V <sub>eau distillée</sub> (ml)
Mars	Les feuilles	sec	60	600
Avril	Les rameaux			
Mai				

- Calcul du rendement :

Le rendement des HE est défini comme étant le rapport entre la masse d'essence obtenue et la masse de la matière végétale sèche utilisée

$$R_{HE} (\%) = (M_{HE} / M_S) \times 100$$

**R** : Rendement en HE (% m/m)

**M<sub>HE</sub>** : masse d'HE récupérée exprimé en g ;

**M<sub>S</sub>** : la quantité de la matière végétale sèche utilisée pour l'extraction exprimée en g.

**Tableau 3** : Evolution du rendement de l'extraction de l'huile essentielle de romarin de khemis Miliana

feuilles	Mars	T (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
		R%	0	0	0.08	0.2	0.23	0.27	0.28	0.28	0.28
rameaux	Avril	R%	0	0	0.07	0.2	0.27	0.3	0.38	0.4	0.4
	Mai	R%	0	0	0.28	0.43	0.45	0.47	0.47	0.47	0.47

## ANNEXE 04

---

### Annexe 4

1000/T (K <sup>-1</sup> )	ln $\gamma_i^\infty$
2,53	1,7499
2,57	1,8504
2,6	1,9425
2,64	2,0445
2,67	2,1574
2,74	2,3822

Les valeurs de  $\gamma_i^\infty$  et de T pour l'octane

1000/T (K <sup>-1</sup> )	log V <sup>°g</sup>
2,53	0,695
2,57	0,735
2,6	0,758
2,64	0,825
2,67	0,845
2,74	0,912

Les valeurs de log V<sup>°g</sup> et de T pour l'éthanol

1000/T (K <sup>-1</sup> )	ln $\gamma_i^\infty$
2,53	1,7499
2,57	1,8504
2,60	1,9425
2,64	2,0445
2,67	2,1574
2,74	2,3822

Les valeurs de  $\gamma_i^\infty$  et de T pour l'éthanol

1000/T (K <sup>-1</sup> )	log V <sup>°g</sup>
2,54	1,211
2,59	1,286
2,61	1,315
2,67	1,342
2,75	1,358
2,81	1,487

Les valeurs de log V<sup>°g</sup> et de T pour l'octane

# References bibliographies

## Les références bibliographiques

- [1] Mostafa, S. F; « Extraction et caractérisation de l'huile essentielle et de quelques métabolites secondaires actifs d'une plante à caractères thérapeutiques, *Thymus vulgaris* L., et étude de quelques activités pharmacologiques » ; thèse de magistère ; Blida ; 2011.
- [2] Collectif ; « Encyclopédie des plantes médicinales : identification, préparation, soins »; Edition Larousse ; 2001.
- [3] Touafek.O ; « Etude phytochimique de plantes médicinales du Nord et du Sud Algérien »; thèse de doctorat ; université de Mentouri ; Constantine ; 2010.
- [4] Athamena.S ; « Etude quantitative des flavonoïdes des graines de *Cuminum cyminum* et les feuilles de *Rosmarinus officinalis* et l'évaluation de l'activité biologique »; mémoire de magistère ; université d'El hadj Lakhdar de Batna ; 2009.
- [5] Mebarki.N ; « Extraction des huiles essentielles de *Thymus fontanesii* et application à la formulation d'une forme médicamenteuse – antimicrobienne »; thèse da magistère ; Boumerdes ; 2010.
- [6] Haddouchi.F et Benmansour.A ; « Huiles essentielles, applications et activités biologiques, application à deux plantes aromatiques », Laboratoire des Produits Naturels ; thèse de magister, Tlemcen ; 2008.
- [7] Babulka.P ; « Plantes médicinales du traitement des pathologies rhumatismales ; La médecine traditionnelle à la Phytothérapie ; Phytothérapie ». 5 ; 2007 ; pp 137-145.
- [8] Kateb. J ; « Le travail sur la culture des plantes médicinales » ; Edition Masson ; Paris ; 1989 ; pp14.
- [9] Zoubeidi.C ; « Etude des antioxydants dans le *Rosmarinus officinalis* .Labiata »; thèse de magistère ; université de Ouargla ; 2004.
- [10] Kaloustian.J et Hadji-Minaglou.F ; « La connaissance des huiles essentielles : qualilogie et aromathérapie: Entre science et tradition pour une application médicale raisonnée » ; Edition Springer Science & Business ; 2013 ; pp11.
- [11] Hoefler.C ; « Contribution à l'étude pharmacologique des extraits de *Rosmarinus officinalis* L., et notamment des jeunes pousses : activités cholérétiques, anti-hépatotoxiques, anti-inflammatoires et diurétiques » ; thèse de doctorat ; université de METZ ; 1994.
- [12] Frouhat.Z et Lahcini.B ; « Lutte biologique par l'huile essentielle de *Rosmarinus*

## Les références bibliographiques

---

officinalis ; mémoire de master académique » ; université de Kasdi Merbah de Ourgla ; 2013.

[13] Botineau.M ; « Botanique systématique et appliquée des plantes à fleurs » ; Edition Lavoisier ; 2010 ; pp1025-1026,1028.

[14] Fuinel.G ; « Plantes de vie. Du corps et de l'esprit ; Edition Fernand Lanore » ; 2003(2002) ; pp32-34.

[15] Makhloufi .A ; « Etude des activités antimicrobienne et antioxydants de deux plantes médicinales poussant a l'état spontané dans la région de Bechar (*matricaria pubescens* (desf.) Et *Rosmarinus officinalis* l) et leur impact sur la conservation des dattes et du beurre cru » ; thèse de doctorat ; université d'Aboubaker belkaid.

[16] Zermane.A ; « Etude de l'extraction supercritique Application aux systèmes agroalimentaires » ; thèse de doctorat, université de Mentouri ; Constantine ; 2010.

[17] Zeghad.N ; « Etude du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (*Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis*) et évaluation de leur activité antibactérienne » ; thèse de magistère, université de Mentouri ; Constantine ; 2009.

[18] Rameau. J.C et Dumé.G ; « Flore forestière française: Région méditerranéenne » ; Edition Forêt privée française ; 2008; pp 897.

[19] Eloutassi.N ; « Elaboration de procédés Biotechnologiques pour la valorisation Du romarin (*rosmarinus officinalis*) marocain » ; thèse de doctorat, université de Sidi Mohamed Ben Abdellah ; Fès ; 2004.

[20] Mathonnet.P.Y ; « Romarin bio Produire du romarin en AB » ; référent technique régional en PPAM bio Chambre d'Agriculture de la Drôme ; 2012.

[21] Helal.Y ; « Etude et biomasse du Romarin (*Rosmarinus officinalis* l.) dans le massif des Beni-Imloul-Aures-Algerie » ; université de la foresterie ; Sofia ; 2010.

[22] Neffar. F et Benabderahmane.Z ; « Quantification des Huiles Essentielles dans deux Espèces de Romarin (*Rosmarinus officinalis* et *Rosmarinus tournefortii*) au niveau de Djebel Metllili (Batna) » ; Revue Agriculture ; université d'El hadj Lakhdar de Batna ; 2013.

[23] Catalogue Semences & Plants CNPMAI 2013

[24] QA International Collectif; « La mini-encyclopédie des aliments » ; Québec Amérique ; 2008 ; 616 p.

[25] USDA National Nutrient Database for Standard Reference; Release 24; 2011.

## Les références bibliographiques

---

- [26] Bousbia.N ; « Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires » ; thèse de doctorat ; université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique ; 2011.
- [27] Bajaj.Y.P.S; « Medicinal and Aromatic Plants X; Edition Springer»; 1997; pp352.
- [28] Nait Achour.K ; « Etude de la composition chimique des essences de quatre espèces d'Eucalyptus poussant dans la région de Tizi ousou » ; mémoire de magistère, université de Mouloud Mammeri ; Tizi ousou ; 2012.
- [29] Roux.D ; « Conseil en aromathérapie » ; Edition Wolters Kluwer ; France; 2008 ; pp154.
- [30] Martini.M.C ; « Introduction à la dermopharmacie et à la cosmétologie » ; Edition Lavoisier ; 2011 ; pp 358.
- [31] Wilson.R; « Aromatherapy: Essential Oils for Vibrant Health and Beauty»; Edition Penguin; 2002; pp 116.
- [32] C.Coquelet, Etude des fluides frigorigènes : mesure et modélisation, thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris, 2003.
- [33] D.Descamps, Aide mémoire de thermodynamique, ENSAM, 2006.
- [34] S.Colle, Etude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acide sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène, thèse de Doctorat, Faculté polytechnique de Mons, Belgique, 2006.
- [35] J. Vidal, Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Ed. Technip, Paris 1997.
- [36] A. Foudil, Y. Barka, Etude expérimentale et modélisation de mélanges binaires formés d'un alcool en solution dans le biphenyl ou le n-eicosane. Mémoire d'ingénieur d'état, EMP, 2009.
- [37] K.Khimeche, Equilibre de phase de mélanges organiques. Détermination expérimentale et modélisation, thèse de Doctorat, USTHB, 2006.

## Les références bibliographiques

---

- [38] G. Chandra Sekhar, P. Venktesu, T. Hofman, M.V. Prabhakara Rao, *Fluid Phase Equilibria*, 201 , 219, 2002.
- [39] F.Allal, A. Dahmani, *Fluid Phase Equilib.*, 190, 33 – 45, 2001.
- [40] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Frenndeslund, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2274-2286,1987.
- [41] H. V. Kehiahian, *Pure Appl Chem.*, 57, 15, 1985.
- [42] C. Knoop, D. Tiegs, J. Gmehling. *J. Chem. Eng. Data*, 34 ,240-247, 1989.
- [43] P.Polonia, these PHD, Departement of chemical, Enviironmental and Raw Materials Engineering (DICAMP), University de Trieste (Italy), 2003.
- [44] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Co., New York, Fourth Edition 1987.
- [45] C. Tsounopoulos, *AIChE J*, 20, 263, 1974.
- [46] P. Alessi, A Cortesi, M. Napoli, L. Conte. *Journal of Fluorine Chemistry*, 72, 43-47, 1995.
- [47] Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. *Fluid Phase Equilib*, 131,145–179, 1997.
- [48] Laub, R. J.; Pecsoc, R. L. *Physicochemical Application of gas Chromatography*,wiley: New York, 1978.
- [49] Kozłowska M. K.; Letcher T. M.; Domanska, U. The determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. for hydrocarbons in furfural at T=278.15 K and T=298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, 36, 561–565, 2004.
- [50] T.M. Letcher, P.G Whitehead, *J. Chem. Thermodynamics* 32, 1121, 2000.
- [51] Kikic, I.; Alessi, P. The application of gas-liquid chromatography to the determination of the temperature dependence of the excess partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution *J. Chromatogr. A.*, 100, 1, 202-205, 1974.

## Les références bibliographiques

---

- [52] C. J. Schult, B. J. Neely, R. L. Robinson. Fluid Phase Equilibria, 179, 117, 2000.
- [53] Kozłowska M. K.; Letcher T. M.; Domanska, U. J. Chem. Thermodyn., 36, 570, 2004.
- [54] T.M. Letcher, P.K. Naiker, J. Chem. Thermodynamics, 32, 1627, 2000.
- [55] Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M.; Shuely, W.J. Hydrogen bonding: XVI. A new solute solvation parameter,  $\pi_2^H$ , from gas chromatographic data. J. of Chromatogr., 587, 213-228, **1991**.
- [56] E. Morales, J. L. Acosta, Chromatographia, 40, 724, 1995.
- [57] kozłowskada M.k ; letcher T.M; domanska the determination of activity coefficient infinitif dillution using s.l.c for hydrocarbure in . chem .thermodyn .36;561-565,2004
- [58] Reid .R.Ci prausnitz;J.M ; Poling; BE. The properties of gases and liquids : for the edition (1987); McGraw – hill book . co , new york
- [59] PERRY; H.R. GREEN . D . PERRY CHEMICAL engineers hand book ; sixth edition ; McGRAW – hill international Edition ; chemical engineering series ; 1984