

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présentée par :

HARROUZ Omar

Intitulé

***Etude Des Propriétés Physique De Végétation : Application A La Propagation
Des Feux De Foret***

Faculté ***Physique***
Département ***Physique énergétique***
Spécialité ***Physique***
Option ***Propriétés électronique des matériaux***

Soutenu le 29/09/2022 a 9:00

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>KAMECHE MOSTEFA</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>ZEKRI NOUREDINE</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadreur</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>OUELD KADDOUR FOUZIA</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ- Tlemcen AB B</i>
<i>Ghamnia Mostefa</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ- Oran 1 A. Benbella</i>
<i>YOUSFI MOHAMED</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ- LAGHOUAT</i>

Année Universitaire : 2021/2022

Etude Des Propriétés Physique De Végétation :
Application A La Propagation
Des Feux De Foret

Thèse de doctorat
En Sciences

Omar HARROUZ

U.S.T.O
Année universitaire
2021-2022

A l'âme du défunt, mon cher père

A l'âme de la défunt, ma chère grand-mère

*A la mémoire de mon collègue et cher ami défunt BECHKI
Khaled*

Je dédie ce travail

Remerciements

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du L. E. P .M "Laboratoire d'Etudes Physiques des Matériaux" de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf dirigé par le professeur **Nouredine Zekri***

*Je tiens à exprimer mon immense gratitude et ma grande et profonde reconnaissance à mon encadreur le Professeur **Zekri Nouredine** pour avoir accepté de diriger ce travail.*

Je tiens à remercier le Professeur Friedrich Kremer pour m'avoir permis d'effectuer une partie de ce travail au sein de son laboratoire à « University of Leipzig Faculty of Physics and Geosciences Linnéstraße 5 04103 Leipzig, Germany » .

*Je remercie Monsieur **Kameche Mostefa** d'avoir bien voulu présider le jury*

*J'exprime également ma gratitude aux professeurs **Ghanmia Mostefa** et **OuldKaddour Fouzia***

***Yousfi Mohamed** pour avoir consacré un peu de leurs précieux temps à ma thèse et accepté de participer à mon jury.*

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire L.E.P.M, pour leur soutien, leurs encouragements

Résumé

Les techniques de chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie couplé à la spectroscopie de masse (GC-MS) et la spectroscopie diélectrique sont utilisées pour caractériser les propriétés diélectriques des huiles essentielles extraites de deux principaux combustibles des forêts méditerranéennes, à savoir les feuilles d'eucalyptus et les aiguilles de *Pinus halepensis*. Ces huiles sont supposées être représentatives des composants organiques volatils (COV) des carburants qui présentent différents comportements au feu. Les fréquences de relaxation déterminées à partir du pic des spectres de permittivité imaginaire en utilisant la loi empirique de Havriliak-Negami ont révélé la dépendance d'Arrhenius vis-à-vis de la température. Deux énergies d'activation sont obtenues : la première est d'environ 4,13 kJ/mol pour les deux espèces, et la seconde énergie d'activation est d'environ 1,27 kJ/mol pour l'huile essentielle de *Pinus halepensis* et d'environ 2,15 kJ/mol pour l'huile essentielle d'eucalyptus. Des différences de composition qualitatives et quantitatives sont observées avec les mesures GC-MS pour les huiles essentielles de feuilles d'eucalyptus et d'aiguilles de *Pinus halepensis*.

Mots clés : huiles essentielles- COV- GC-MS- spectroscopie diélectrique

Abstract

The gas chromatography-mass spectrometry and dielectric spectroscopy techniques are used to characterize the thermodynamic properties of the essential oils extracted from two main Mediterranean wildland fuels, namely eucalyptus leaves and *Pinushalepensis* needles. These oils are assumed to be representative of the fuels organic volatile components that exhibit different fire behaviors. The relaxation frequencies determined from the peak of the imaginary permittivity spectra using the Havriliak–Negami empirical law revealed the Arrhenius dependence on temperature. Two activation energies are obtained: the first is around 4.13 kJ/mol for both species, and the second activation energy is around 1.27 kJ/mol for the *Pinushalepensis* essential oil and around 2.15 kJ/mol for the eucalyptus essential oil. Qualitative and quantitative composition differences are observed with GC–MS measurements for eucalyptus leaves and *Pinushalepensis* needles essential oils.

Key words: essential oils-VOC- GC–MS- dielectric spectroscopy

ملخص

تُستخدم تقنيات كروماتوغرافيا الغاز مقرونة بالتحليل الطيفي الشامل والطيف العازل لتوصيف خصائص الطيف العازل للزيوت الأساسية المستخرجة من نوعين رئيسيين من وقود الأراضي البرية في البحر الأبيض المتوسط، وهما أوراق الأوكالبتوس وإبر الصنوبر. يُفترض أن تكون هذه الزيوت ممثلة لمكونات الوقود العضوية المتطايرة التي تظهر سلوكيات الحرائق المختلفة. وقد كشفت ترددات الاسترخاء المحددة من ذروة أطيف السماحية التخيلية بدلالة درجة الحرارة باستخدام قانون هافريلياك-نيغامي التجريبي عن إمكانية اعتماد منحى أرينيوس لتمثيل طاقات التنشيط. تم الحصول على طاقتي تنشيط: الأولى حوالي 4.13 كيلوجول / مول لكل النوعين، وطاقة التنشيط الثانية حوالي 1.27 كيلوجول / مول للزيت العطري لإبر الصنوبر ومقدارها حوالي 2.15 كيلوجول / مول لزيوت الأوكالبتوس العطري. لوحظت اختلافات في التركيب النوعي والكمي مع قياسات GC-MS لأوراق الأوكالبتوس وإبر الصنوبر والزيوت الأساسية

الكلمات المفتاحية: الزيوت الأساسية - التحليل الطيفي - المركبات العضوية المتطايرة

Sommaire

Liste des tableaux et figures	
Liste des abréviations	
Introduction général	5
Références de l'Introduction général.....	6

Chapitre I : Généralité

I-1.Introduction.....	8
I-2.Feux et inflammabilité	8
I-2.1.Transfert de chaleur, inflammabilité et combustion.....	8
I-2.2.L'inflammabilité.....	10
I-2.2.1.La pyrolyse.....	10
I-2.2.2.Condition d'inflammation	11
I-2.2.2.1.Limite d'inflammabilité.....	11
I-2.2.2.2.La pression limite d'inflammabilité.....	12
I-2.2.2.3.La température d'auto inflammation.....	12
I-2.2.2.4.Point d'éclair d'un liquide inflammable.....	12
I-2.2.3 L'allumage.....	12
I-2.2.4 Embrasement généralisé éclair rencontrés en feu de forêt.....	13
I-2.2.4.1 La bulle thermique.....	13
I-2.2.4.2 Le confinement par une couche d'air froid.....	13
I-2.2.4.3 La propagation de versant à versant.....	14
I-2.2.4.3 Le fond de vallon.....	14
I-2.3.La combustion.....	15
I-2.3.1 La Puissance dégagée.....	15
I-2.3.2Réactions de combustion.....	15
I-2.3.3 L'énergie d'activation.....	16
I-3.La végétation	16
I-3.1 Composition chimique	16
I-3.2 Propriétés physiques	17
I-3.2.1 La teneur en eau TE.....	17
I-3.2.2 La capacité calorifique Cp.....	17

I-3.2.3 Le pouvoir calorifique supérieur ou inférieur.....	18
I-3.3 Les végétations étudiées.....	19
I-3.3.1 Le Pin d'Alep (Pinus Halepensis (PH)).....	20
I-3.3.2 l'Eucalyptus (EU).....	22
I-4. Les composés organiques volatiles COV.....	24
I-4.1. Définition des COV.....	24
I-4.2. Composés organiques volatils émis dans l'atmosphère.....	24
I-4.3. composition des COV.....	26
I-4.4 Propriétés des COV.....	29
I-4.4.1 Plages d'explosivité des COV.....	29
I-4.4.2 Propriétés de l'essence de térébenthine.....	30
I-5. Les huiles essentielles.....	31
I-5.1. Définition.....	31
I-5.2. Propriétés des huiles essentielles.....	31
I-5.3. Composition Chimique des Huiles Essentielles.....	32
I-6. Conclusion.....	35
Références bibliographiques du chapitre I.....	36

Chapitre II: Techniques Expérimentales

II-1- Introduction.....	41
II-2- Modes d'extractions des huiles essentielles.....	41
II-2-1 Les méthodes conventionnelles	41
II-2-1-1 Entraînement à la vapeur d'eau.....	41
II.2.1.2 L'hydrodistillation.....	42
II.2.1.3 Extraction à froid.....	42
II.2.1.4 L'extraction par solvants.....	42
II.2.2 Les méthodes nouvelles.....	43
II.2.2.1 Extraction par CO2 supercritique.....	43
II.2.2.2 Extraction par solvant assistée par micro-ondes.....	44
II.3- La Chromatographie en Phase Gazeuse.....	45
II.3.1- Principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse.....	45
II.3.1- Principe de la spectrométrie de masse.....	45
II.4 Spectroscopie diélectrique.....	48
II.4.1 Réponse diélectrique des matériaux.....	48
II.4.2 Mécanismes de la polarisation.....	48

II.4.3 Mécanismes de la relaxation.....	48
II.4.4 Modèles de la relaxation diélectrique.....	49
II.4.4.1 Modèle de relaxation de Debye.....	49
II.4.4.2 Modèle de Cole-Cole.....	50
II.4.4.3 Modèle de Davidson-Cole.....	51
II.4.4.4 Modèle de Havriliak- Negami.....	51
II.4.5 Analyse diélectrique	52
II.4.5.1 Principe de La Spectroscopie d'impédance	52
II.4.5.2 Principe de mesure.....	53
II.4.5.3 Dépendance en température	53
II.4.5.4 Diagramme d'activation.....	54
II.4.5.5 DSC (calorimétrie différentielle à balayage)	56
II.4.Conclusion.....	56
Références bibliographiques du chapitreII.....	57

:

Chapitre III:Résultats et Discussions

III.1 Introduction.....	60
III.2 Matériels et protocoles expérimentaux.....	60
III.2.1 Matérielsvégétale.....	60
III.2.2 Protocoles Expérimentaux.....	61
III.2.2.1 Extraction l'HE.....	61
III.2.2.2 Analyses des huiles essentielles par GC/MS.....	61
III.2.2.3 Mesure des spectres diélectriques de l'huile.....	62
III.3 RESULTS et discussions.....	64
III.3.1 Mesures diélectriques de l'huile extraite	64
III.3.2 GC-MS des différentes huiles extraites	68
III.4 Conclusions.....	71
Références bibliographiques du chapitreIII.....	72
Conclusions générales et perspectives.....	77
Production scientifique.....	78

Liste des figures

Figure I.1 : Les trois modes de transfert de la chaleur	9
Figure I.2 : Phase critique d'une bulle thermique.....	13
Figure I.3: Le confinement par une couche d'air froid	13
Figure I.4: Explosion de la masse gazeuse sur le versant opposé	14
Figure I.5: L'Embrasement généralisé éclair(EGE) au niveau du lit de la rivière.....	14
Figure I.6 : L'Accumulation de COVb dans un fond de vallon	15
Figure I.7: Schéma de principe du pouvoir calorifique : PCS et PCI.....	18
Figure I.8:Proportion en surface des principales essences forestières en Algérie.....	19
Figure I.9:superficiés couvertes par le feu selon les espèces.....	20
Figure I.10:l'arbre du pin d'Alep (PinusHalepensis (PH)).....	20
Figure I.11:Les feuilles(les aiguilles) du PinusHalepensis (PH).....	21
Figure I.12:Aires de répartition schématique du pin d'Alep au monde en 2016.....	21
Figure I.13:Répartition du pin d'Alep en Algérie	22
Figure I.14:Les feuilles d'Eucalyptus Globulus.....	22
Figure I.15:La quantité annuelle des COV émis	25
Figure I.16:La quantité totale des COV émis en 2014en Équateur	25
Figure I.17:Schéma explicatif du dispositif expérimental pour analyser les COV	26
Figure I.18:Emissions relatives de COV par des feuilles de <i>ROSMARINUS OFFICINALIS</i> pour différentes températures.....	26
Figure I.19:Emissions relatives de COV par des aiguilles de PINUS PINEA pour différentes températures.....	28
Figure I.20:Emissions relatives de COV par des feuilles de THYMUS VULGARIS pour différentes températures.....	29

Figure I.21: Structure chimique de l'isoprène.....	32
Figure I.22: Structure chimique de quelques monoterpènes.....	33
Figure I.23 : Structure chimique de quelques sesquiterpènes.....	33
Figure I.24 : Molécule de Menthol.....	34
Figure I.25 : Exemples d'alcool acyclique	34
Figure I.26: Structure générale des phénols.....	34
Figure I.27: Structure générale des aldéhydes.....	35
Figure II-1: Montage d'entraînement à la vapeur d'eau.....	41
Figure II-2 : Montage d'hydrodistillation.....	42
Figure II-3 : Les différents types d'extraction par solvants volatils.....	43
Figure II-4 : Extraction par CO2 supercritique.....	43
Figure II-5 : Extraction assistée par micro-ondes.....	44
Figure II-6:Représentation schématique d'un chromatographe GC/MS.....	45
Figure II-7:Représentation schématique de l'ionisation par impact électronique.....	46
Figure II-8. Synoptique de l'obtention et de l'analyse d'une huile essentielle.....	47
Fig. II.9 : mécanisme de polarisation.....	48
Fig. II.10 : Variation de la partie réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité en fonction de la fréquence.....	49
Fig.II.11 : Spectres diélectriques d'une relaxation de type Debye.....	49
Fig.II.12 : Spectres diélectriques d'une relaxation de type Cole-Cole.....	50
Fig.II.13 : Spectres diélectriques d'une relaxation de type Davidson-Cole.....	51
Fig. II.14 Schéma du principe de mesure de spectroscopie impédance.....	52.
Fig. II.15 La variation de la partie réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la primitivité du glycérol en fonction de la température.....	54
Fig. II.16 Le diagramme d'activation avec le comportement Arrhenius et VFT.....	55
Fig. III.1 Le GC-MS modèle BRUKER utilisé.....	61

Fig. III.2 Le logiciel Ms Data Reviewer.....	62
Fig. III.3 La préparation de la cellule d'échantillon.....	63
Fig.III.4 le module BDS 1200 de l'analyseur diélectrique (Alpha A10).....	63
Fig.III.5 Principe de mesure avec l'impédancemètre (Alpha A10).....	63
Figure III.6: ϵ' vs. f Pour différentes températures	64
Figure III.7: ϵ'' vs. f Pour différentes températures	65
Figure III.8 : ϵ'' vs. f Pour différentes températures, mesures présentées pour les températures sélectionnées.....	65
Figure III.9 : ϵ'' vs f pour EU et PH pour les températures	66
Figure III.10:Le diagramme d'activation pour PH et EU	67
FigureIII.11 chromatogramme de PH.....	68
FigureIII.12 chromatogramme d'EU	69

Liste des tableaux

Tab I.1 : Limites d inflammabilités de quelque gaz et vapeur organique ans l'aire.....	11
Tab I.2 : Pression Limites d inflammabilités de quelque gaz à température ambiante	12
Tab I.3 : les PCI des différents matériaux.....	19
Tab I-4 : Répartition d'Eucalyptus (EU) à travers le monde.....	23
Tab I-5 : Classification taxonomique du genre Eucalyptus (EU).....	24
Tab I-6 : COV émis par ROSMARINUS OFFICINALIS	27
Tab I-7 : COV émis par PINUS PINEA.....	28
Tab I-8 : COV émis par THYMUS VULGARIS.....	29
Tab I-9 : Propriétés de l'essence de térébenthine (C ₁₀ H ₁₆).....	30
Tab III.1 : Énergies d'activation des huiles PH et EU	67
TabIII.2 La liste des principaux composants des huiles essentielles de l'EU et du PH.....	69

Liste des abréviations

COV: Composés organiques volatils

EGE: Embrassement généralisé éclair

HE: Huile essentielle

PH : Pinus Halepensis

EU: Eucalyptus

TE: La teneur en eau

PCS : Pouvoir calorifique supérieur

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

VFT: Vogel-Fulcher-Tammann

DSC: Balayage calorimétrie différentielle

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La compréhension du comportement de propagation des feux de forêt fait l'objet d'études expérimentales et numériques de plus en plus nombreuses. La composition chimique de la plante et son taux d'humidité déterminent le délai avant l'inflammation et la propagation du feu [1]. Les composants organiques volatils (COV) émis pendant le processus de chauffage du combustible pourraient être piégés et conduire à une conflagration généralisée dans des configurations particulières. La plupart des espèces méditerranéennes produisent des substances volatiles hautement inflammables telles que les monoterpènes. L'inflammabilité des carburants a été trouvée corrélée à leur teneur en monoterpénoïdes [2-3]. Par conséquent, il est important d'identifier les principaux composants organiques impliqués dans les incendies de forêt alimentent l'inflammabilité. La technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est souvent la technique la plus utilisée [4]. L'une des méthodes expérimentales les plus récentes disponibles pour la caractérisation des matériaux est la spectroscopie diélectrique [5]. Cette technique est connue pour être simple, rapide et non destructive. Mais c'est très difficile d'utiliser cette technique pour étudier les COV dans leur phase gazeuse. Ainsi, il est plus facile d'utiliser les huiles essentielles dont les composants sont supposés être représentatifs des COV du carburant.

Les aiguilles de *Pinus Halepensis* (PH) sont les combustibles les plus disponibles en Algérie et font partie des principaux combustibles touchés par les incendies de forêt dans ce pays [6-9]. En effet, ils sont connus pour présenter un indice de susceptibilité au feu élevé contrairement aux feuilles d'*Eucalyptus* (EU) qui sont moins facilement inflammables mais ce carburant a contribué de manière significative aux incendies de forêt extrêmes qui se sont produits en 2017 au Portugal (où c'est le carburant principal) [10-13].

L'identification de la composition des huiles extraites de ces carburants par la technique GC-MS, et la caractérisation des propriétés diélectriques des huiles par spectroscopie diélectrique sont les objectifs de ce travail.

Ce manuscrit est organisé comme suit : le premier chapitre concerne une étude bibliologique générale sur les végétations (propriétés physiques et thermodynamiques).

Dans le second chapitre, je présente les méthodes et protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser l'extraction des huiles essentielles ainsi que leur analyse GC-MS et diélectrique.

Enfin dans le dernier chapitre je présente les résultats et les discussions.

INTRODUCTION GENERALE

Références de l'Introduction général

- [1] J.H. Balbi, F. Morandini, X. Silvani, J.B. Filippi, F. Rinieri, A physical model for wildland fires, *Combustion and Flame*, 156, pp. 2217-2230, (2009)
- [2] K. Chetehouna, T. Barboni, I. Zarguili, E. Leoni, A. Simeoni, A.C. Fernandez-Pello, Investigation on the emission of Volatile Organic Compounds from heated vegetation and their potential to cause an eruptive forest fire, *Combustion Science and Technology*, 181(10), pp. 1273-1288,(2009)
- [3] L. Courty, K. Chetehouna, J.P. Garo and D.X. Viegas, A volatile organic compounds flammability approach for accelerating forest fires, *Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires II*, Perona&Brescia (ed.), WIT Transactions on Ecology and the Environment, 137, 2010a
- [4] Alessio, G.A., Peñuelas, J., Llusà, J., Ogaya, R., Estiarte, M., and De Lillis, M. 2008. Influence of water and terpenes on flammability in some dominant Mediterranean species. *Int. J. Wildland Fire*, 17(2):274–286. doi:10.1071/WF07038
- [5] Massari G, Leopaldi A Leaf flammability in Mediterranean species. *Plant Biosystems* 132(1998)
- [6] L. Catoire, V. Naudet, Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure, *Process Safety Progress*,24, pp. 130-137,(2005)
- [7] Von Rudloff, E. Seasonal variation of the terpene of the leaves,buds and twigs of blue spruce (*Picea pungens*). *Can. J. Bot.*1975, 53, 2978-2982.
- [8] Greenberg, J.P., Friedli, H., Guenther, A.B., Hanson, D., Harley, P., and Karl, T..Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation. *Atmos.Chem. Phys.* 6, 81–91(2006)
- [9] Koedam. Some aspects of essential oils preparation in capillary gas chromatography inessential oils analysis. Ed. P. Sandra, C. Bicchi. Herdelberg. New York. (1987)
- [10]Romano SD, Sorichetti PA. Dielectric relaxation spectroscopy in biodiesel production and characterization. 1st ed. London:SpringerVerlag;(2011)
- [11]Llusà J, Peñuelas J . Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. *American Journal of Botany* 87, 133–140(2000)
- [12]White CS .Monoterpenes – their effects on ecosystem nutrient cycling.*Journal of Chemical Ecology* 20, 1381–1406. doi:10.1007/BF02059813(1994)
- [13]Owens MK, Lin CD, Taylor CA, Jr, Whisenant SG Seasonal patterns of plant flammability and monoterpenoid content in *Juniperus ashei*. *Journal of Chemical Ecology* 24(12), 2115–2129(1998)

Chapitre I

GENERALITES

I-1.Introduction

Malgré les efforts scientifiques et les avancées technologiques observées dans ce domaine, les feux de forêt continuent à jouer de mauvais tours aux opérationnels partout dans le monde (Portugal, Etats unis, Canada, Australie etc.). La plupart des espèces végétales impliquées dans les feux de forêt produisent et émettent des composés organiques volatils (COV) Ces gaz émis par les plantes pourraient s'accumuler près du sol en concentration suffisante pour former un mélange fortement inflammable (de l'ordre de 1 % volumique dans l'air).

Nous présentons dans ce chapitre des initiations sur le feu, l'inflammation, la combustion ainsi que la composition et les propriétés physiques des végétations, des huiles essentielles et des COV.

I-2.Feux et inflammabilité

Le terme « feux de forêts » désigne souvent le feu de végétation, de landes, de maquis ou de garrigues ayant menacé un massif forestier d'au moins un hectare d'un seul tenant. Cette définition n'inclut donc pas les feux dans des massifs de moins de 1ha (les feux de boisements linéaires, les feux d'herbes, les feux agricoles, les dépôts d'ordures, etc... [14]. Le feu est caractérisé par un processus physico-chimique induisant aussi bien les transferts de chaleur que des réactions de combustion.

I-2.1Transfert de chaleur, inflammabilité et combustion

Un feu se déclenche à cause d'une source de chaleur qui est transférée à un combustible. Il se propage tant qu'il y a du combustible et que la chaleur transférée est suffisante pour l'obtention d'un mélange gaz-air adéquat et sa température atteint la limite d'inflammabilité. Le feu se propage soit par un transfert de chaleur soit par transport de particules en feu (c.à.d. émission des brandons).

I-2.1.1Transfert de chaleur

L'allumage d'un combustible soumis à une source de chaleur peut être décomposé en trois phases : évaporation de l'eau contenue dans le combustible, émission des gaz inflammables par pyrolyse et l'inflammation [15].Il existe trois types de transfert de chaleur (Figure I.1): La conduction, la convection et le rayonnement [16].



Figure I.1 : Les trois modes de transfert de la chaleur.

a. Transfert par conduction

La conduction thermique se produit dans un matériau solide, liquide ou gazeux. La chaleur diffuse du corps chaud vers le corps froid. En pratique, la conduction est négligée au cours de propagation des incendies de végétation, puisqu'elle ne représente environ que 5% des transferts de chaleur, à l'exception des feux de sol ou de tourbières [15-16].

b. Transmission par rayonnement thermique

Le rayonnement est un mode de transfert de l'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques. Tout corps dont la température absolue est supérieure à la température ambiante émet un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est fonction de cette température. La quantité d'énergie transférée d'un corps à un autre par rayonnement augmente avec l'accroissement de la différence de température entre ces deux corps [15-16] il est défini par l'équation suivante :

$$Q = \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) \tag{I-1}$$

σ : Constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$) ;

ε : Émissivité, indice qui est compris entre 0 et 1 selon l'état de surface du matériau.

T: Température du corps (K), T_0 : Température initiale du corps (K).

c. Transfert par convection

La convection est un transfert de chaleur par mouvement macroscopique d'un fluide chaud (dans le cas des feux le vent est le responsable sur le transport) dont la masse

transporte la chaleur, qu'elle contient les produits gazeux issus de la combustion transportée par le vent vers les combustibles végétaux situés devant le front. Le mécanisme de transfert décrit par la loi de Newton [14-16]:

$$Q = hS(T_p - T_\infty) \quad (I-2)$$

Q : Flux de chaleur transmis par convection [W]

h : coefficient de transfert [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$]

T_p : température de la surface d'échange [K, °C]

T_∞ : température du fluide loin de la surface d'échange [K, °C]

S : aire de la surface d'échange solide/fluide [m^2]

I-2.1.2 Transport de masse des substances en combustion

Les matériaux en combustion (des écorces de tronc) peuvent se détacher du combustible et se déplacer sur de grandes distances (parfois des kilomètres) dans le panache du feu (brandons), aidés par le vent pour tomber dans une région combustible saine et créer un feu secondaire. Ces feux secondaires jouent souvent un mauvais tour aux opérationnels qui se trouvent piégés entre deux fronts de feu.

I-2.2 L'inflammabilité

L'inflammabilité est la propriété qu'a un végétal ou une partie de végétal à s'enflammer lorsqu'il est soumis à un échauffement. Cette grandeur est reliée à la notion d'éclosion du feu. L'analyse des variations de l'inflammabilité permet de hiérarchiser les espèces entre elles, selon ce critère et de suivre l'évolution de l'indice du risque d'éclosion d'incendies que présentent les principales espèces en tenant compte de leur place respective dans les différentes formations forestières.

I-2.2.1 La pyrolyse

La pyrolyse est un phénomène de décomposition chimique complexe provoquée par l'absorption d'énergie (par exemple l'énergie reçue par une flamme) [14-16]. Les molécules lourdes présentes dans le végétal (comme la cellulose) se transforment en des molécules plus légères (hydrocarbures). Lors d'un incendie, le front de feu se propage par combustion à l'air de composés gazeux issus de la dégradation thermique du combustible végétal. La propagation est le plus souvent déterminée par des facteurs naturels tels que le vent ou la topographie. Cependant, des facteurs propres au

combustible peuvent intervenir tels que la structure et la composition de la végétation. Malgré les différences constatées suivant les espèces et la partie de la plante, il est classiquement établi que l'on peut considérer, en moyenne, 40-60% de cellulose, 10-25% de lignine et 20-40% d'hémicellulose. Après la libération des COV et avec la montée de la température un mélange complexe qui inclut quatre gaz primaires (CO, H₂, CH₄ et CO₂) avec d'autres composés aromatiques sont produites.

I-2.2.2 Condition d'inflammation :

Lors de la dégradation du végétal, des gaz combustibles se diffusent à la surface du végétal créant ainsi un mélange inflammable (gaz/air). Celui-ci va s'enflammer si la concentration de ce mélange est suffisante.[19] ;[21].

I-2.2.2.1 Limite d'inflammabilité :

a. Limite inférieure d'inflammabilité (LIE) :

C'est la concentration minimale en gaz carburant susceptible d'être enflammée

b. limite inférieure d'inflammabilité (LIE)

C'est la concentration maximale en gaz carburant susceptible d'être enflammée.

Un mélange gazeux est inflammable si la concentration volumique en carburant est comprise entre la limite inférieure d'explosivité (LIE) et la limite supérieure d'explosivité (LES) (TabI.1) [20].

Substance	LIE (% vol)	LES (% vol)
Acétate d'éthyle	2	11.5
Acétone	2.6	13
Acide acétique	4	20
Benzène	1.3	7.9
Butane	1.8	4.8
Ethanol	3.3	19
Hydrogéné	4	75
Méthanol	6.7	36
Oxyde de carbone	12.5	74

Tab I.1 Limites d inflammabilités de quelque gaz et vapeur organique ans l'aire

I-2.2.2.3 La pression limite d'inflammabilité

C'est la pression au-dessous de laquelle un mélange gazeux inflammable ou un gaz instable ne permet plus la propagation d'une flamme (Tab I.2) . Elle dépend de la température, de la forme et du volume de l'enceinte, et de l'énergie de la source d'amorçage.

Gaze ou vapeur	Pression limite (mmHg)
Acétylène+oxygène	1
Méthane+aire	50
Azouture de chlore	2
Hydrazine	12
Oxyde d'éthylène	525
Acétylène	670

Tab I.2 pression Limites d inflammabilités de quelque gaz à température ambiante

I-2.2.2.4 La température d'auto inflammation :

C'est la température à laquelle ce mélange s'enflamme spontanément, de manière homogène, après un certain temps de séjour du gaz à la température considérée.

I-2.2.2.5 Point d'éclair d'un liquide inflammable :

L'inflammabilité d'un hydrocarbure ou d'un solvant liquide, sous la pression atmosphérique dans l'air, est caractérisée par son point d'éclair. Le point d'éclair (en anglais flash point) est la température minimale à laquelle les vapeurs du liquide pur sont inflammables dans l'air. Le point d'éclair est voisin de la température minimale à laquelle le liquide génère par tension de vapeur, au voisinage de sa surface, une phase gazeuse dont la concentration en carburant est supérieure à la LIE.

I-2.2.3 L'allumage :

Pour qu'un mélange soit inflammable il faut que la concentration de gaz inflammable soit comprise dans les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité, et qu'une source d'allumage suffisamment énergétique soit présente. La nature du régime d'allumage dépend directement des paramètres d'allumage, caractérisé par :

- le délai d'allumage (intervalle de temps compris entre le début d'émission de gaz et l'instant d'allumage).

- Son emplacement et son énergie. Selon leur énergie (les sources d'allumage peuvent être classées en deux groupes susceptibles d'induire des effets plus ou moins violents)

Le délai d'allumage est le paramètre clé dans la prévision des effets de l'explosion.

I-2.2.4 Embrasement généralisé éclair rencontrés en feu de forêt

Il existe plusieurs scénarios d'explosion qui ont été observés en feu de forêt. :

I-2.2.4.1 La bulle thermique

Le feu principal se propage à la montée. La pointe du feu est attirée par un passage naturel (col ou brèche d'une falaise en site calcaire). La chaleur dégagée et rayonnée provoque la pyrolyse du combustible. Une masse de gaz, aérosols et/ou particules à hautes températures se forme (Figure I.2). La masse gazeuse grossit par dilatation et s'allège (composante verticale F1). Elle prend une forme arrondie et peut entrer en rotation (composante de rotation F2). Elle subit une poussée du vent (composante horizontale F3).

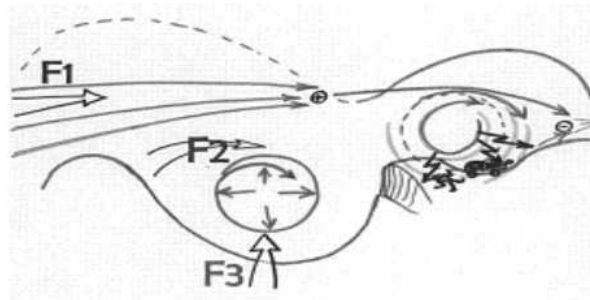


Figure I.2 : Phase critique d'une bulle thermique

I-2.2.4.2 Le confinement par une couche d'air froid :

Une couche d'air plus froid avec un vent fort (cas du Mistral) couvre les fumées (Figure I.3). Le rayonnement du feu crée une température élevée qui ne peut pas s'évacuer à cause du toit d'air froid. Ce qui permet de maintenir les produits de pyrolyse en situation de confinement.



Figure I.3 : Le confinement par une couche d'air froid

I-2.2.4.3. La propagation de versant à versant

Le feu initial descend lentement dans un vallon encaissé, avec une végétation de garrigue (calcaire) ou maquis (Figure I.4). La progression est lente, le versant opposé est soumis à une irradiation infrarouge croissante. Le couvert végétal commence à subir les effets Duchamp radiatif important (engendrant la production de COV et peut-être gaz de pyrolyse). Le volume considérable de combustible en phase gazeuse et/ou fumée entre en ignition. Le feu submerge ce versant d'un seul coup.



Figure I.4 : Explosion de la masse gazeuse sur le versant opposé

I-2.2.4.4. Le fond de vallon

a. Explosion au niveau du lit de la rivière

Le feu descend doucement une pente en n'étant pas poussé par le vent. Au fond du vallon, on trouve souvent un ruisseau sec dont le lit est encombré de broussailles (Figure I.5). Le feu descend et lorsqu'il arrive dans le creux de la masse de combustible, il se produit un très fort embrasement et même dans la pente montante.

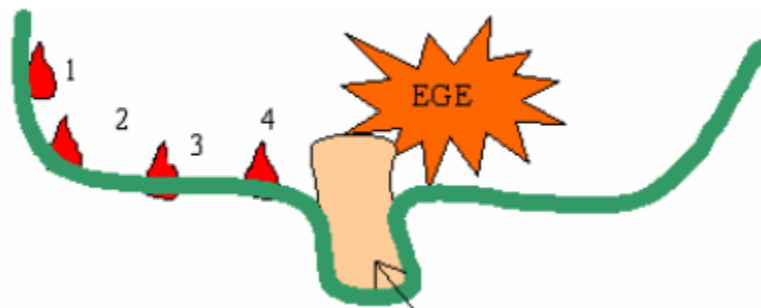


Figure I.5 : L'Embrasement généralisé éclair(EGE) au niveau du lit de la rivière

b. Accumulation de COVb

Les vapeurs de COVb émises par les végétaux s'écoulent vers le fond de vallon (Figure I.6). Au contact d'une flamme pilote (brandon), le mélange s'explose.



Figure I.6 :L' Accumulation de COVb dans un fond de vallon

I-2.3 La combustion

La combustion est le processus physico-chimique induisant aussi bien l'augmentation de la température que les réactions chimiques créant des COV qui s'évaporent en même temps que la dégradation thermique du matériau. Lorsque le mélange COV-air atteint une limite d'inflammabilité, l'inflammation a lieu.

I-2.3.1 La Puissance dégagée

La puissance libérée par la combustion, \dot{Q} , appelé HRR (Heat Release Rate) est donnée par l'expression : [19-21]

$$\dot{Q} = X_C \dot{m}_p S_f \Delta H_g \quad (I-3)$$

X_C : L'efficacité de la combustion (comprise entre 0 et 1)

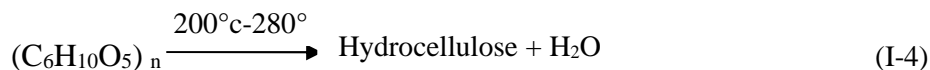
\dot{m}_p : est le taux de perte de masse du combustible

S_f : La surface du combustible

ΔH_g : La chaleur de combustion caractéristique du combustible

I-2.3.2 Réactions de combustion

L'hydrocellulose formée précédemment se décompose pour former des charbons, H₂O, CO et CO₂, du méthane et de l'éthane





La cellulose non déshydratée se décompose pour former le glucosane qui produit à son tour des hydrocarbures volatiles. Ces hydrocarbures sont ensuite évacués avec les autres gaz et forment 70 % de la valeur calorifique de la flamme. Cette réaction de pyrolyse est un mécanisme dit de «unzipping» de la molécule de cellulose [19-21].



Ces réactions mènent à la production de charbon et d'hydrocarbures [19].

La présence d'une flamme dépend du taux de génération en gaz de pyrolyse, notamment en Hydrocarbures. [20-21].

I-2.3.3 L'énergie d'activation :

C'est l'énergie minimale nécessaire pour qu'une réaction élémentaire particulière puisse se produire ; elle est égale à la différence entre le niveau d'énergie moyen des particules régissantes et celui qu'elles doivent atteindre pour que le choc soit efficace.

L'énergie d'activation apparaît dans la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp. e^{(-E_a / RT)} \quad (I-7)$$

- k : vitesse de réaction
- T : température (K)
- A : constante (même unité que k)
- R : constante des gaz parfaits
- E_a : énergie d'activation (kJ/mol)

I-3. La végétation

Le type de végétation joue un rôle primordial lors de la propagation d'un feu. En fonction de l'espèce, les propriétés chimiques et physiques ne sont pas les mêmes. Elles peuvent influencer la propagation.

I-3.1 Composition chimique

Les végétaux en général sont composés de différentes espèces chimiques [7, 9-14] :

La cellulose C₆H₁₂O₅, L'hémicellulose , La lignine , Des minéraux: phosphate, silice , Des extraits: terpène (C₁₀H₅)_n résines, huiles essentielles ...

La cellulose et l'hémicellulose forment entre 50 à 70 % du végétal sec et présentent une décomposition thermique similaire. On trouve ensuite la lignine qui compte entre

15 et 35 % du végétal. La résine est une substance non volatile avec une chaleur de combustion plus importante que la cellulose. Elle forme des gaz volatils assez tôt dans le processus de pyrolyse, qui sont brûlés dans la zone de flamme. La concentration en extraits varie de 0,2 à 15 %. De manière générale le bois contient moins de 2 % de minéraux alors que les végétaux plus fins (herbe, feuilles ou aiguilles de pin) en contiennent 5 à 10 %. Les minéraux (notamment la silice) ont un effet catalyseur lors de la pyrolyse de la cellulose : augmentation de la formation en charbon au détriment des hydrocarbures. Ce sont les hydrocarbures qui sont majoritairement responsables de la combustion dans la zone de flamme. Des minéraux comme le phosphate sont également présents dans certains végétaux. Ils peuvent avoir un effet inhibiteur sur la dynamique du feu.

I-3.2 Propriétés physiques

La végétation est caractérisée généralement par plusieurs propriétés physiques qui dépendent des espèces et des conditions météorologiques [9] :

I-3.2.1 La teneur en eau TE

La teneur en eau est un paramètre fondamental du séchage, Il s'agit du rapport entre la masse d'eau à évacuer lors de séchage et la masse de produit végétal qui est la somme de la masse d'eau et de la masse de matière sèche qu'il contient.

$$\text{Teneur en eau (TE)}(\%) = \frac{m_{frai} - m_{séché}}{m_{frai}} \dots \quad (\text{I-8})$$

L'eau dans la végétation présente différentes propriétés physicochimiques selon ses états de liaison avec les macromolécules de l'aliment et avec les molécules d'eau entre elles. On distingue deux types de l'eau [6].

- a. L'eau libre : l'eau qui retenue par effet capillaire dans les pores des aliments, il est mobile est conserve toutes les propriétés de l'eau pure.
- b. L'eau liée : l'eau qui retenue aux molécules de matière sèche par des forces relativement importantes (Van der Vals).

I-3.2.2 La capacité calorifique Cp

La capacité calorifique d'un système est la quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1°C. On distingue Cp, capacité calorifique à pression constante et Cv, à volume constant.

I-3.2.3 Le pouvoir calorifique supérieur ou inférieur

Lorsqu'il est question de chauffage, on rencontre régulièrement les termes pouvoir calorifique inférieur (PCI) et pouvoir calorifique supérieur (PCS). Ce sont tous les deux des indices relatifs à l'énergie d'un combustible [20].

Le PCI est une caractéristique de l'énergie libérée lors de la combustion d'une substance (Figure I.7). Contrairement au PCS, il n'inclut pas la condensation de la vapeur d'eau contenue dans les fumées, sa valeur étant toujours plus petite. Selon le combustible, l'indice indiqué se rapporte à une masse ou à un volume. Pour le fioul par exemple, l'indication est en kilowattheures par kilogramme. Lors de la combustion d'un kilogramme de fioul, une quantité de chaleur de 11,8 kilowattheures est libérée (PCI = env. 11,8 kWh/kg*K). Cette quantité d'énergie suffit en théorie à faire chauffer l'eau de 2 baignoires de 10 à 45°C. Le PCS signifie pouvoir calorifique supérieur et permet également de mesurer l'énergie d'un combustible. Outre la chaleur de combustion pure, il tient compte également de l'énergie calorifique qui est libérée lors de la condensation de l'eau en fumées, ce qui se produit lorsque les fumées sont refroidies à une température inférieure à 55 degrés Celsius.

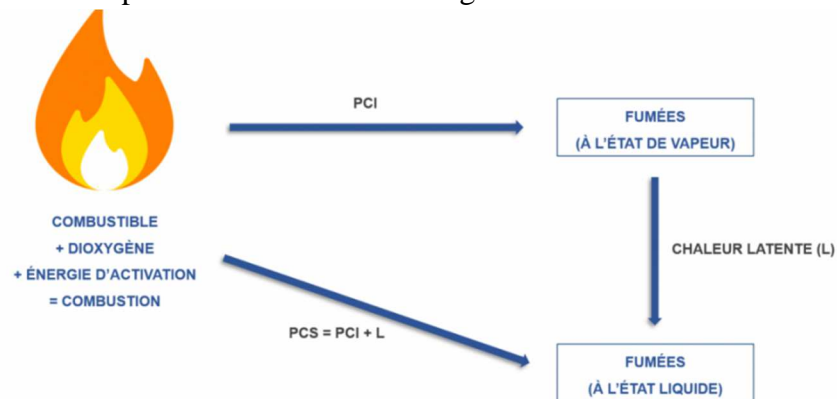


Figure I.7 : Schéma de principe du pouvoir calorifique : PCS et PCI

Si l'on souhaite comparer les performances de différents combustibles, il est donc essentiel de s'assurer que la grandeur de référence utilisée est bien la même pour tous (qu'il s'agisse du PCS ou du PCI). En effet, si la différence entre pouvoir calorifique supérieur et pouvoir calorifique inférieur est relativement faible pour le charbon par exemple (moins de 3 %), elle est loin d'être négligeable en ce qui concerne le gaz naturel ou encore le méthane (environ 10 %). Le tableau suivant (Tab I.3) présente les PCI des différents matériaux [20]:

Essences de bois	(PCI) (kWh/kg) Base : bois sec (humidité 0 %)
Pin sylvestre	5,30
Châtaignier	5,20
Épicéa	5,20
Orme	5,10
Sapin	5,10
Bouleau	5,00
Frêne	4,94
Chêne	4,93

Tab I.3 : les PCI des différents matériaux

I-3.3 Les végétations étudiées

Dans cette étude les aiguilles de pin d'Alep et les feuilles d'eucalyptus sont utilisées en raison de leur grande inflammabilité et leur disponibilité (Figure I.8) :

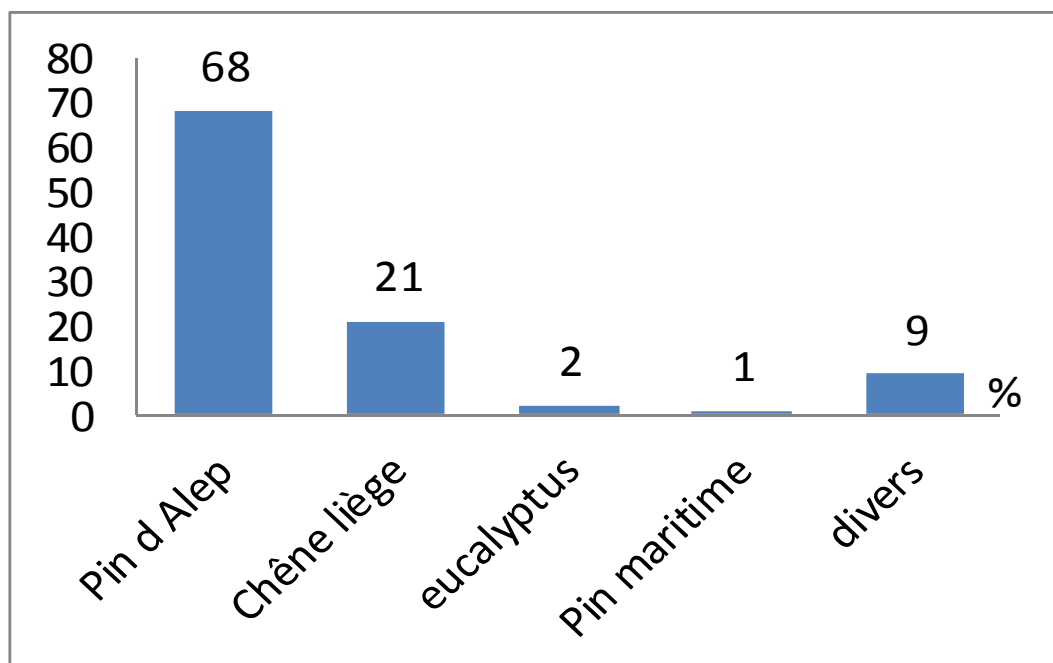


Figure I.8: Proportion en surface des principales essences forestières en Algérie

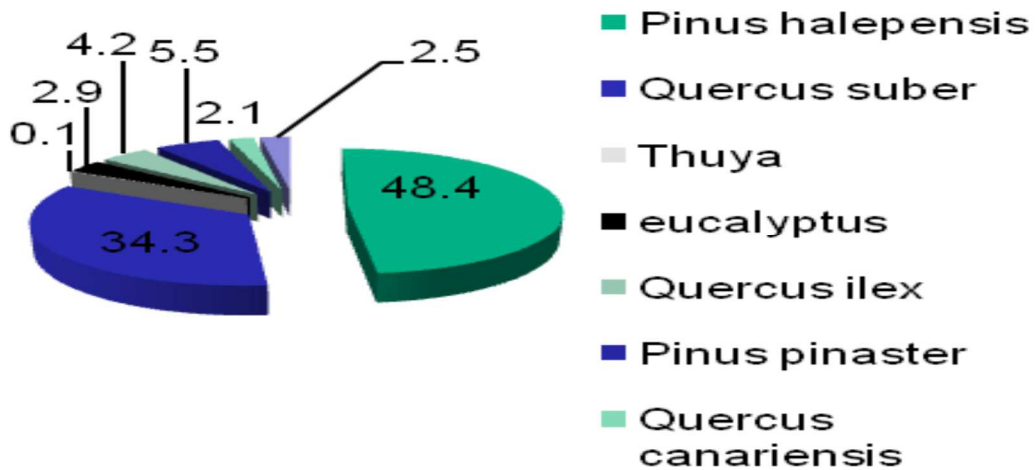


Figure I.9 : superficies couvertes par le feu selon les espèces

Le PinusHalepensis (PH) constitue la principale végétation disponible affectée par les incendies en Algérie (Figure I.9). Notez également que les plantations de l'Eucalyptus (EU) sont aussi sensibles au feu que le PH même si elles n'ont pas une grande surface brûlée par rapport aux autres espèces.

L'indice de susceptibilité au feu du PinusHalepensis (PH) observé dans les friches méditerranéennes est important [21-23]. Les feuilles de l'Eucalyptus (EU) sont moins facilement inflammables, mais fournissent des feux intenses, et le temps de séjour des flammes est plus long en raison de leur composition élevée en COV. La combustion de l'Eucalyptus (EU) qui est le principal combustible au Portugal, a une grande influence sur les incendies extrêmes observés en 2017 dans ce pays [22]

I-3.3.1 Le Pin d'Alep(PinusHalepensis (PH)) :

Le Pin d'Alep est un arbre toujours vert, de hauteur totale allant de 25 à 27m, sa longévité entre 150 à 200 ans (Figure I.10). Au tronc tortueux, irrégulier et branchu [22].



Figure I.10 : l'arbre du pin d'Alep (PinusHalepensis (PH))

Les aiguilles : sont longues et fines, ont une forme irrégulière, leurs longueur et épaisseur changent d'une aiguille à l'autre, d'un arbre à autre et d'un sol à autre [36], sont de 6 à 10 cm de long avec une largeur environ 1 mm, sont molles, lisses et aigus, groupées par 2 en pinceaux à l'extrémité des rameaux [22].



Figure I.11 : Les feuilles(les aiguilles) du PinusHalepensis (PH)

Pinushalepensis Mill, communément appelé Pin d'Alep (**figure I.11**) est le plus largement répandu et le plus abondant parmi les pins méditerranéens. Il couvre près de 6,8 millions d'hectares de cette région. Le nom de P. halepensis est dérivé de la ville d'Alep (**Halebe**) située sur la côte syrienne [10]. Dans le monde L'aire de répartition géographique du pin d'Alep se limite au bassin méditerranéen et occupe plus de 3,5 millions d'hectares .L'espèce domine les écosystèmes forestiers dans les zones semi-arides du bassin méditerranéen. En plus de son aire de répartition naturelle, Il est surtout abondant au Maroc, Algérie, Tunisie, Espagne, France, Italie et Grèce. Plus rare en Asie (**figure I.12**)[10,22].



Figure I.12: Aires de répartition schématique du pin d'Alep au monde en 2016

Chapitre I GENERALITES

Le *Pinus halepensis* (PH) est fréquent surtout sur les massifs du tell littoral et l'Atlas saharien, Il s'étend à lui seul sur près de 850.000 ha, il occupe 37% de la surface effectivement boisée de l'Algérie (Figure I-13)[22].

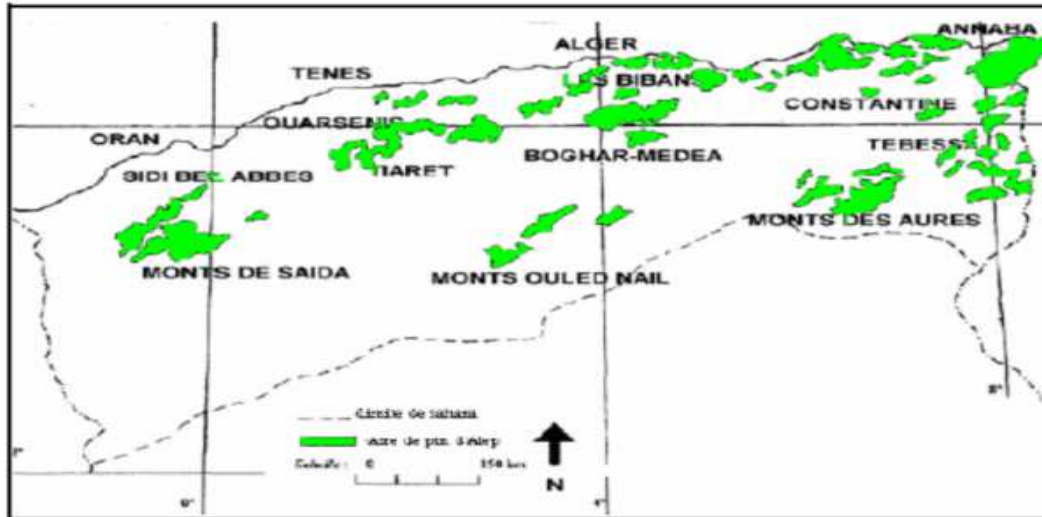


Figure I.13: Répartition du pin d'Alep en Algérie

Le *Pinus halepensis* (PH) présente de vastes peuplements en oranais (Sidi-Bel-Abbès, Saïda, Tlemcen, Tiaret) dans l'Algérois (Médéa, Boghar, Monts des Bibans) sur l'Atlas saharien (mont de Ouled Nail) et dans le sud Constantinois (Aurès, région de Tébessa) [22].

I-3.3.2 l'Eucalyptus (EU) :

L'Eucalyptus (EU) s'est très bien adapté à notre climat, notamment les variétés les plus courantes en Algérie (Figure I.14), comme *Eucalyptus gunnii*, *Eucalyptus niphophila* ou *Eucalyptus Globulus*. L'Eucalyptus (EU) est un arbre que l'on retrouve dans de nombreuses régions du globe, que ce soit en Europe naturellement, en Amérique Latine, en Afrique, à Madagascar ou encore au Moyen-Orient.



Figure I.14 Les feuilles d'Eucalyptus Globulus

Chapitre IGENERALITES

Le genre *Eucalyptus* (EU) est originaire de Tasmanie en Australie. Il fait partie de la famille des Myrtacées, La surface des plantations d'*Eucalyptus* (EU) a considérablement augmenté depuis 20 ans, en particulier en Asie et en Amérique du Sud. Les statistiques de l'IUFRO réalisées en 1997 estimaient à 14 millions d'hectares la surface mondiale plantée. Le tableau I-4 représente la répartition des plantations d'*Eucalyptus* (EU) à travers le monde.

Continents	Nombre de pays	Surface (10 ³ Ha)
Afrique	37	1513
Amérique centrale	7	54
Amérique du sud	13	6200
Asie	12	4737
Méditerranée	7	961
Pacifique	3	183

Tab I-4 : Répartition d'*Eucalyptus* (EU) à travers le monde

Le nombre d'espèces d'*Eucalyptus* (EU) introduites dans différents pays est supérieur à 150, moins d'une trentaine sont exploitées de façon significative en plantation et quatre espèces (*E. camaldulensis*, *E. globulus*, *E. tereticornis* et *E. grandis*) Son introduction en Algérie fut par les français en 1860. L'espèce pionnière semble être l'*E. camaldulensis*, mais d'autres espèces furent introduites dans des placettes d'essais notamment à Reghaia, Bouchaoui et El-Alia dans la région d'Alger. Cette zone d'introduction a été tellement favorable qu'on a assisté à des croisements naturels qui ont donnés des hybrides dont l'*eucalyptus* « Algériensis ». Pendant les années 60 à 70, les reboisements à base d'*eucalyptus* ont concernés notamment l'Est (El-Kala, Annaba, Skikda), le centre (Tizi-Ouzou, Baïnem) et l'Ouest (Mostaganem) et ceci afin de répondre aux besoins nationaux en produits ligneux et papetiers [25].

La classification scientifique réalisée par l'AGP (Angiosperms Phylogeny Groupe) sur le genre *eucalyptus* a permis de déterminer la systématique figurant sur le tableau (I-5) [25].

Règne	Plantae (végétal)
Embranchement	Phanerogames
Sous Embranchement	Angiospermes
Classe	Eudicots
Sous Classe	Rosids Eurosids II
Ordre	Myrtales
Famille	Myrtacée
Genre	Eucalyptus

Tab I-5 : Classification taxonomique du genre Eucalyptus (EU)

I-4. Les composés organiques volatiles COV

La plupart des végétaux méditerranéens produisent par métabolisme secondaire des COV biogéniques. Nous nous restreignons ici à l'émission des COV par les végétaux lors de leur dégradation thermique avant l'inflammation. [35-40].

I-4.1 Définition des COV:

D'une manière générale, les COV sont des substances organiques passant facilement à l'état gazeux et contenant au moins un atome de carbone. Les COV biogéniques sont définis comme des composés carbonés émis naturellement par la biosphère [38].

I-4.2 Composés organiques volatils émis dans l'atmosphère

Les COV sont produits à l'intérieur des cellules des végétaux. On distingue trois différentes voies possibles de transition des COV de la plante vers l'atmosphère [35] :

- La diffusion à travers la cuticule, la cuticule étant l'enveloppe qui recouvre la partie aérienne des végétaux.
- La libération à travers les stomates qui va dépendre de la conductance stomatique vers l'atmosphère.
- La libération lors d'une blessure.

Le principal processus qui gouverne les émissions de COV est la diffusion, selon un gradient de pression partielle des composés depuis l'intérieur des cellules où les concentrations sont relativement élevées vers l'air qui entoure la feuille où les concentrations sont faibles et où la pression partielle est basse. [36]

Chapitre I GENERALITES

La température est le principal facteur contrôlant les émissions de COV par les végétaux. Ceci s'explique par le fait que la température augmente la pression de vapeur des composés et favorise donc leur diffusion vers l'air à travers les membranes. Des études antérieures (Figure I.15) ont montré que Pendant la saison sèche estivale, la quantité totale des COV émis est plus élevée, elle est nettement diminuée de novembre à décembre [25]

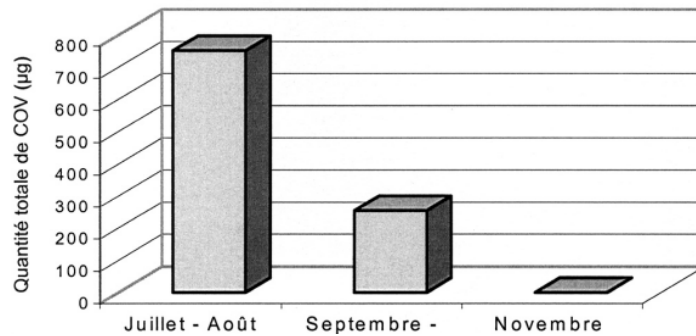


Figure I.15 La quantité annuelle des COV émis

Une autre étude effectuée en Équateur a montré que les émissions mensuelles de COV en 2014 d'*Eucalyptus globulus* L (Figure I.16). et de *Pinus radiata* atteignant un maximum en novembre et en février. Les émissions totales de COV en 2014 par *Eucalyptus Globulus* L. est nettement plus intéressante que le *Pinusradiata*[28].

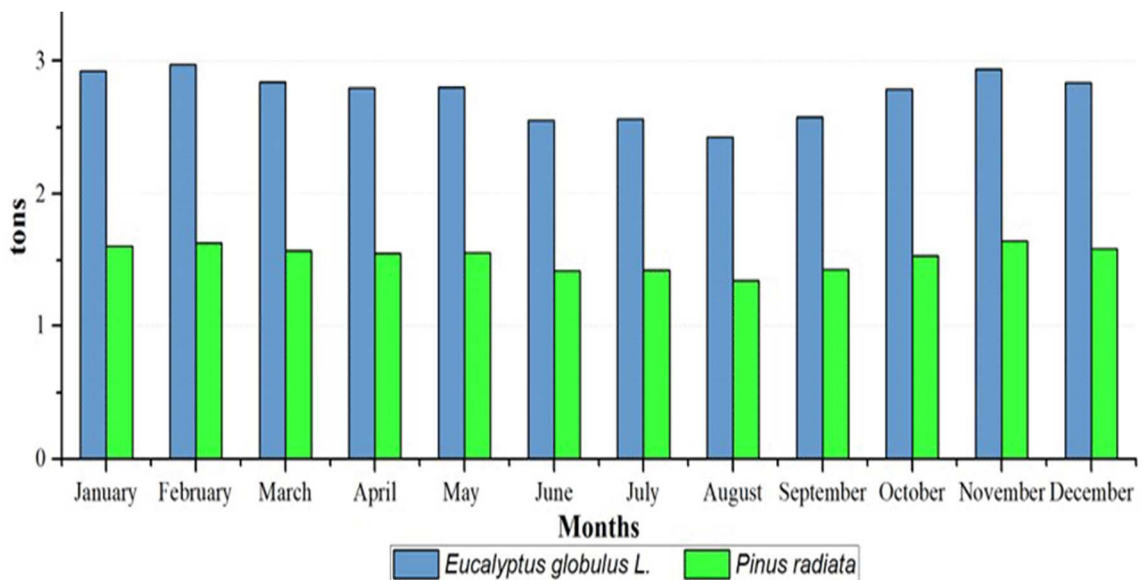


Figure I.16 La quantité totale des COV émis en 2014 en Équateur

I-4.3 composition des COV ;

Les résultats d'identification des COV dans l'étude précédente ont été validés par une autre étude plus récente faite sur les différents COV émis par des végétaux (Figure I.17). L'identification a été effectuée par un pyrolyseur flash relié à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse dans la gamme de températures entre 343 et 453 K. [2].

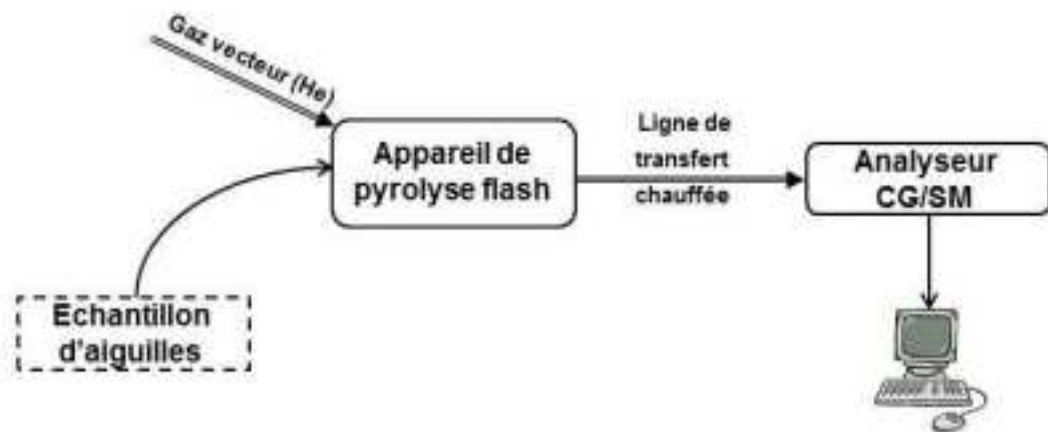


Figure I.17 Schéma explicatif du dispositif expérimental pour analyser les COV

Les résultats obtenus pour le *ROSMARINUS OFFICINALIS* sont présentés sur la figure I.18. [2] :

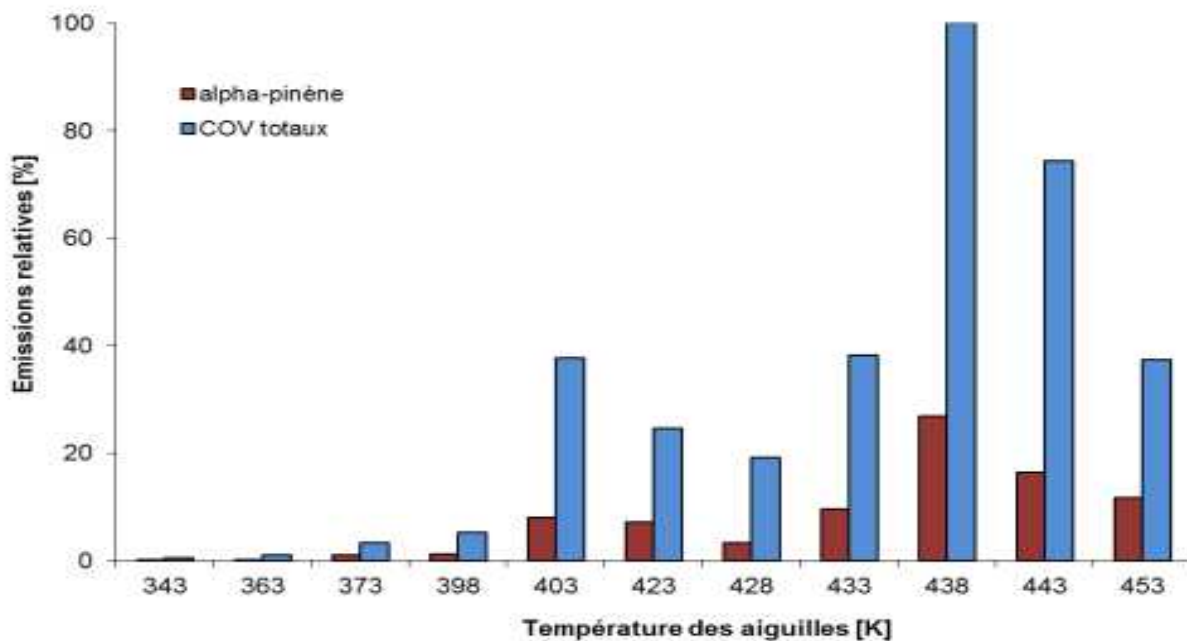


Figure I.18 Emissions relatives de COV par des feuilles de *ROSMARINUS OFFICINALIS* pour

Le tableau I-6 présente les COV émis par ROSMARINUS OFFICINALIS (Nom, formule brute et famille)

COV	Formule brute	Famille chimique
α -pinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
camphène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
myrcène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
limonène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
cinéol	$C_{10}H_{18}O$	Ether monoterpénique
γ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
terpinolène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
β -linalool	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
chrysanthénone	$C_{10}H_{14}O$	Cétone monoterpénique
camphre	$C_{10}H_{16}O$	Cétone monoterpénique
3-pinanone	$C_{10}H_{16}O$	Cétone monoterpénique
bornéol	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
terpinéol	$C_{10}H_{18}O$	Phénol monoterpénique
verbénone	$C_{10}H_{14}O$	Cétone monoterpénique
géraniol	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
terpinen-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	Phénol monoterpénique
β -caryophyllène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
α -selinène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène

Tab I-6 : COV émis par ROSMARINUS OFFICINALIS (Nom, formule brute et famille)

Les résultats obtenus pour le PINUS PINEA sont présentés sur la figure I.19.[2] :

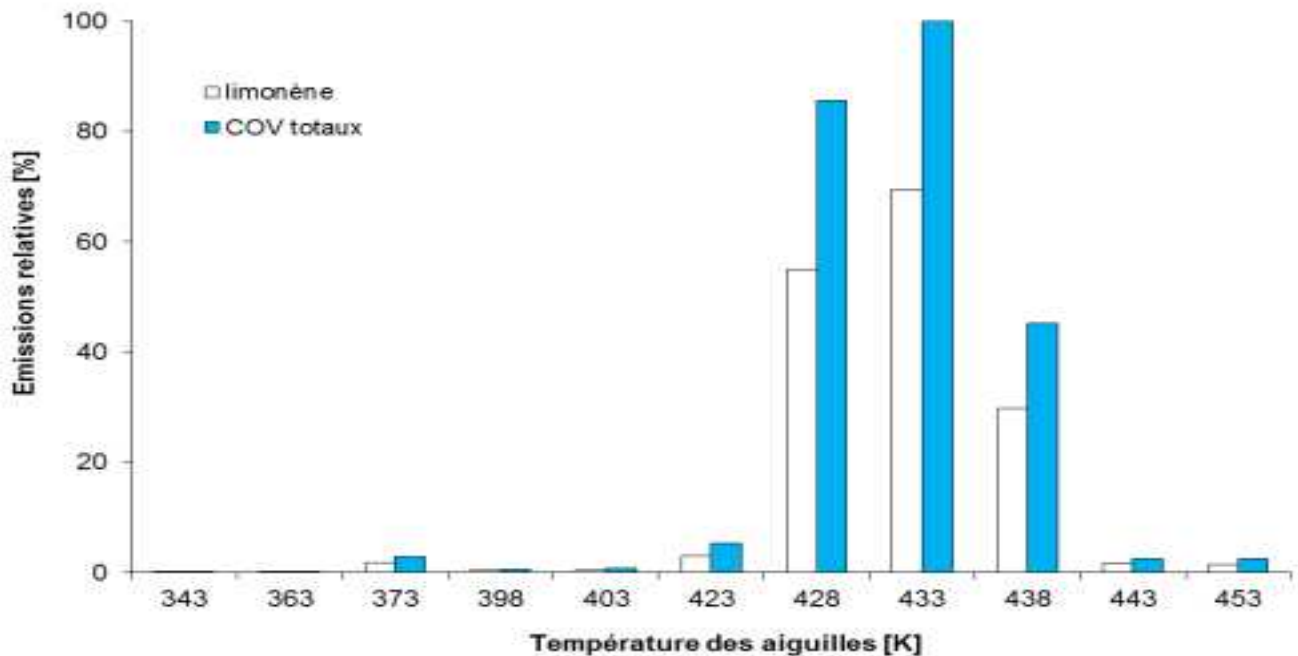


Figure I.19 Emissions relatives de COV par des aiguilles de PINUS PINEA pour différentes températures.

Le tableau I-7 présente les COV émis des aiguilles de PINUS PINEA (Nom, formule brute et famille)

COV	Formule brute	Famille chimique
α -pinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
β -pinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
myrcène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
α -phéllandène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
limonène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
terpinolène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
o-cresol,6-tert-butyl	$C_{11}H_{16}O$	Phénol
patchoulène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
β -caryophyllène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
α -selinène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
α -humulène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
longifolène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
germacrène D	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
guaïol	$C_{15}H_{26}O$	Alcool sesquiterpénique

TabI-7 : COV émis par PINUS PINEA
(Nom, formule brute et famille chimique)

Les résultats obtenus pour le, THYMUS VULGARIS, sont présentés sur la figure I.20.[2]

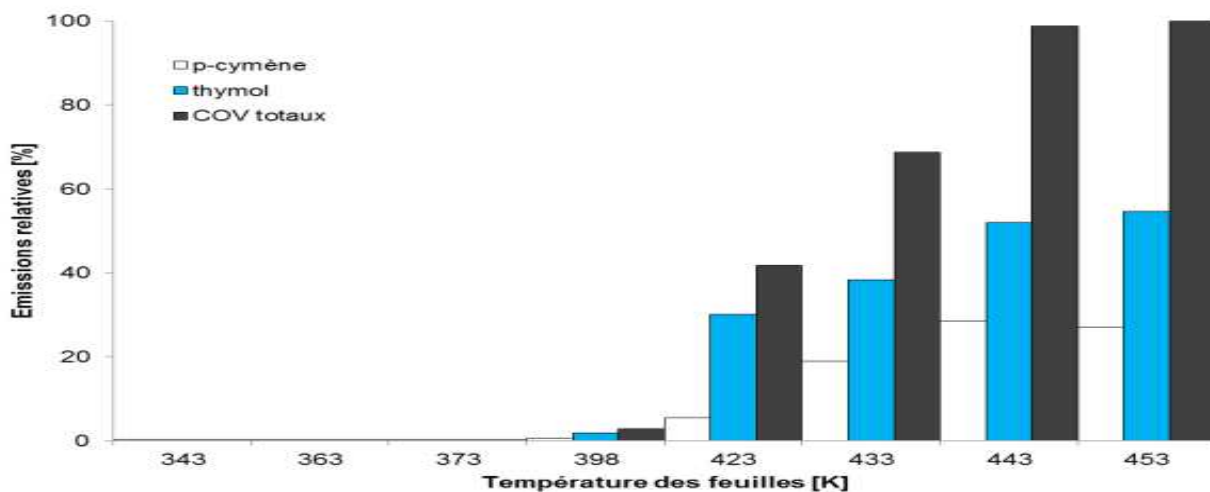


Figure I.20 Emissions relatives de COV par des feuilles de THYMUS VULGARIS pour différentes températures.

Le tableau **I-8** présente les COV émis par des feuilles de THYMUS VULGARIS (Nom, formule brute et famille)

COV	Formule brute	Famille chimique
α -phellandrène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
α -pinène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
2-thujène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
myrcène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
terpinolène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
<i>p</i> -cymène	C ₁₀ H ₁₄	Monoterpène
cinéol	C ₁₀ H ₁₈ O	Ether Monoterpénique
γ -terpinène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
β -linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	Alcool monoterpénique
2-isopropyl-1-methoxy-4-methylbenzène	C ₁₁ H ₁₆ O	Ether Monoterpénique
thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	Phénol monoterpénique
carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	Phénol monoterpénique
β -caryophyllène	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène

Tab I-8:COV émis par THYMUS VULGARIS (Nom, formule brute et famille chimique)

Conclusion importante :

On note une grande similitude entre la composition des COV des végétations étudiés et la composition de leurs huiles essentielles. Les huiles essentielles sont supposées d'être représentatives des COV. Autrement dit les huiles essentielles peuvent être supposées la représentation liquide des COV (les COV sont les vapeurs des huiles essentielles)

I-4.4 Propriétés des COV

I-4.4.1 Plages d'explosivité des COV :

Les mono terpènes sont supposées les composées majoritaires des COV

La réaction de combustion des mono terpènes est :



L'évaluation de la LIE se fait grâce à la formule

$$LIE = 0.5s \pm 0.05s \quad (I-10)$$

Ou
$$s = \frac{\text{Nombre de moles de combustible} \times 100}{\text{Nombre total de moles participant à la réaction de combustion}}$$

Pour la réaction de combustion des mono terpènes :

$$s = \left(\frac{1}{71}\right) \times 100 = 1,41 \% \quad (I-12)$$

$$D'où : LIE = (0,5 \times 1,41) \pm (0,05 \times 1,41) \quad (I-13)$$

$$LIE = 0,71\% \pm 0,07\% \quad (I-14)$$

La LSE est connue pour les mono terpènes et vaut :

$$LSE = 6\% \quad (I-15)$$

I-4.4.2 Propriétés de l'essence de térébenthine

L'essence de térébenthine (C₁₀H₁₆) est prise généralement en référence des diverses huiles essentielles comme produit générique (Tab I-9)[41]. Selon la fiche toxicologique n°132 de l'INRS, les informations sont les suivantes :

- Masse molaire	M=136 g / mol
- Limite inférieure d'inflammabilité	LIE ≈ 1 %
- Limite supérieure d'inflammabilité	LSE ≈ 6 %
- Densité de vapeur (air=1)	d = 4.6 à 4.8
- Point d'éclair (en coupelle fermée)	Te = 32 à 46°C
- Température d'auto inflammation	Tai = 220 à 253°C
- Point de fusion	Tf = -50 à -60°C
- Point d'ébullition (intervalle de distillation)	Teb =150 à 180°C

Tab I-9 Propriétés de l'essence de térébenthine (C₁₀H₁₆) [41]

I-5 Les huiles essentielles :

I-5.1 Définition :

Les huiles essentielles ou essences végétales sont des mélanges naturels complexes à l'état liquide, de métabolites secondaires volatiles. Ces huiles sont isolées par hydrodistillation ou par expression mécanique. Dans le cas de l'extraction mécanique, une certaine ambiguïté existe sur la dénomination d'huile essentielle. Selon l'AFNOR, il faut utiliser le terme d'essence alors que la Pharmacopée française et européenne utilise le terme d'huile essentielle [42].

Les huiles sont obtenues à partir de feuilles, de graines, de bourgeons, de fleurs de brindilles, d'écorces, de bois, de racines, de tiges ou de fruits...etc [43].

I-5.2 Propriétés des huiles essentielles

I-5.2.1 Propriétés physiologique

Beaucoup de plantes produisent les HEE en tant que métabolites secondaires, mais leur rôle exact dans les processus de la vie de la plante est inconnu. Certainement, plusieurs effets apparents utiles ont été décrits comme la réduction de la compétition des autres espèces de la plante par inhibition chimique de la germination des graines, protection contre la flore microbienne infectieuse, protection contre les herbivores ect. Certains auteurs pensent que la plante utilise l'huile pour pousser ou attirer les insectes. Dans ce dernier cas, elles favorisent la pollinisation. D'autres auteurs considèrent l'huile comme source énergétique, facilitant certaines réactions chimiques et conservant l'humidité des plantes dans les climats désertiques [42].

I-5.2.2 Propriétés physiques :

Les HE sont habituellement liquides à température ambiante et volatiles, ce qui les différencie des huiles dites « fixes ». Leur densité est en grande majorité inférieure à celle de l'eau. Quelques HE font exception cette règle. C'est le cas du saffran, du girofle et de la cannelle. Les HE sont huileux, mais non grasses et s'évaporent facilement. Chaque HE est unique et se caractérise par une odeur, une couleur, une viscosité et des propriétés spécifiques. Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévient la lumière polarisée. [42-46]

I-5.2.3 Propriétés chimiques

Les HE sont neutres, mais acquièrent peu à peu une acidité. Elles s'oxydent à la lumière et se résinifient en absorbant de l'oxygène en même temps que leur odeur est modifiée. Leur point d'ébullition augmente et leur solubilité diminue. Les HE absorbent le chlore, le brome et l'iode avec dégagement de chaleur. Elles peuvent se combiner à l'eau pour former des hydrates [42].

I-5.3 Composition Chimique des Huiles Essentielles :

La composition chimique et le rendement en huiles essentielles varient suivant diverses conditions : l'environnement, le génotype, l'origine géographique, la période de récolte, le séchage, le lieu de séchage, la température et la durée de séchage, les parasites, les virus et les mauvaises herbes. Les conditions principales requises pour une production rentable en huile essentielles sont fortement reliées à la qualité du matériel végétal, la variété de la plante, le sol, l'équipement de distillation, le climat. Les HE sont produits dans le cytoplasme des cellules sécrétrices et s'accumulent en général dans des cellules glandulaires spécialisées, situées en surface de la cellule et recouvertes d'une cuticule [42-46].

Les HE sont constitués principalement de deux groupes de composés odorants distincts. Il s'agit des terpènes (mono et sesquiterpènes), prépondérants dans la plupart des essences, et des composés aromatiques dérivés du phénylpropane [45].

I-5.3.1 Les terpénoïdes :

Les terpènes sont une classe d'hydrocarbures, dont le nom se termine par « -ène ». Ils sont produits par de nombreuses plantes, en particulier les conifères et les agrumes. Les terpènes sont des dérivés de l'isoprène C_5H_8 , ces squelettes peuvent être arrangés de façon linéaire ou bien former des cycles (voir Figure I.21).

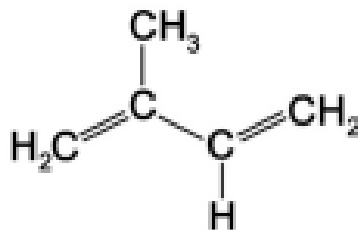


Figure I.21: Structure chimique de l'isoprène

Chapitre I GENERALITES

Les terpènes sont divisés en plusieurs classes en fonction des unités penta carbonées ramifiées (C₅). On distingue donc les monoterpènes, les sesquiterpènes, les diterpènes, les triterpènes et les poly-terpènes (comme le caoutchouc naturel). Seuls les terpènes les plus volatils, mono (C₁₀) et sesquiterpènes (C₁₅) sont retrouvés dans la composition chimique des HE. Les terpènes sont les molécules les plus répandues et connues dans les HE, les plus importants sont le limonène, le δ -3-carène, le carotène, le β -pinène et l' α -pinène [42-46].

a. Les monoterpènes :

Les monoterpènes sont les plus simples constituants des terpènes et sont majoritaires dans les huiles essentielles. Ils comportent deux unités isoprène (C₅H₈). Ils peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques (Figure I.22) [42-46].

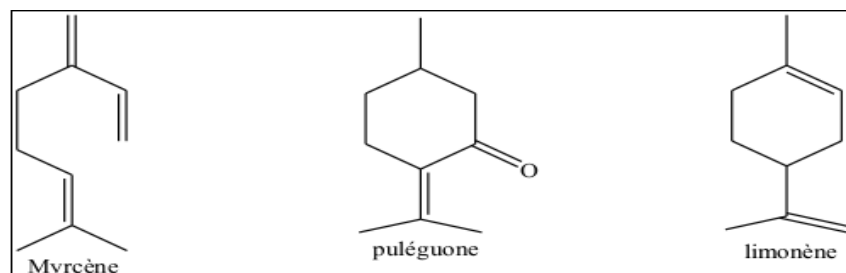


Figure I.22: Structure chimique de quelques monoterpènes

b. Les sesquiterpènes

Ce sont des dérivés d'hydrocarbures en C₁₅H₂₂ (assemblage de trois unités isoprènes). Il s'agit de la classe la plus diversifiée des terpènes qui se divisent en plusieurs catégories structurales, acycliques, monocycliques, bicycliques, tricycliques, polycycliques (Figure I.23). Ils se trouvent sous forme d'hydrocarbures ou sous forme d'hydrocarbures oxygénés comme les alcools, les cétones, les aldéhydes, les acides et les lactones [42-46].

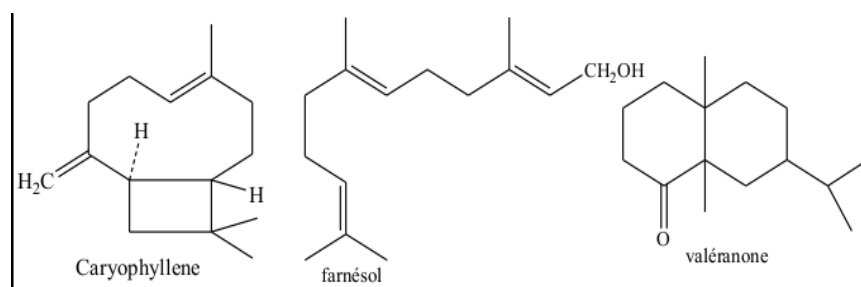


Figure I.23 : Structure chimique de quelques sesquiterpènes

I-5.3.2 Les alcools :

Les alcools présents dans les huiles essentielles sont issus de terpènes et d'hydroxyles (ex : le menthol $C_{10}H_{14}O$ (Figure I.24). Les principaux composants résultant de ces liaisons sont les monoterpénols, les sesquiterpénols et les diterpénols (Figure I.25) [42]

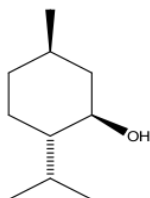


Figure I.24 : Molécule de Menthol

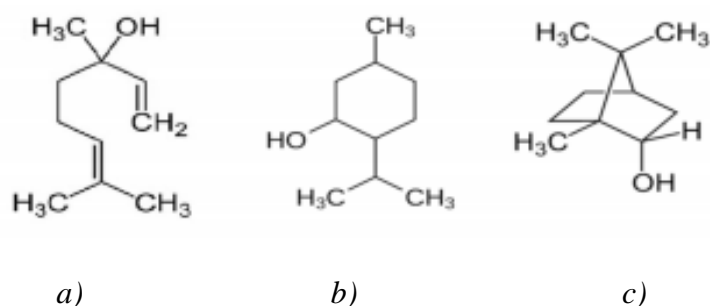


Figure I.25 : Exemples d'alcool acyclique :

a)- (linalol), b)- d'alcool monocyclique (menthol) et d'alcool bicyclique, c)- (bornéol)

I-5.3.3 Les phénols

Un phénol est une molécule aromatique, possédant un groupe hydroxyle (OH) fixé sur le carbone d'un cycle benzénique. Ils ont un suffixe en « -ol » (Figure I.26). Ce sont les constituants majoritaires des HE après les terpènes [45] .

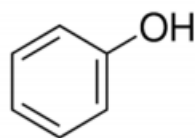


Figure I.26: Structure générale des phénols

I-5.3.4 Les aldéhydes :

Formés par l'oxydation des alcools, les aldéhydes dégagent en général un arôme puissant. Ils présentent aussi de nombreuses propriétés communes aux phénols et aux (Figure I.27)[42-46].

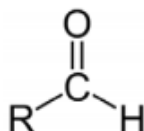


Figure I.27: Structure générale des aldéhydes

I-5.3.5 Les acides et Les esters :

Les acides organiques et les esters jouent un rôle important dans les essences végétales. Ce sont des dérivés oxygénés des terpènes, différents esters sont trouvés comme le citronellyl acétate, l'acétate de néryle ou encore les esters de géranyle (acétate, propionate...)[42-46].

I-5.3.6 Les cétones :

Les quantités de cétones dans les huiles essentielles sont négligeables, ils possèdent des propriétés d'analgésiques, de stimulants et d'expectorants [35-40].

I-6. Conclusion :

On a parlé dans ce chapitre sur les feux de forêt et les différents processus de transmission de chaleur, puis nous avons décrit les végétations étudiée (pin d'Alep) et eucalyptus leur répartition, propriété physique et composition chimique. Ainsi que les composées chimiques des COV et des huiles essentielles.

Les différentes techniques et méthodes expérimentales utilisées dans cette étude seront abordées dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] R.O.Weber, "Modeling fire spread through fuel beds", Prog. Energy Combust.Sci., vol. 17, pp. 67-82,(1991)
- [2] K. Chetehouna, T. Barboni, I. Zarguili, E. Leoni, A. Simeoni, A.C. Fernandez-Pello, Investigation on the emission of Volatile Organic Compounds from heated vegetation and their potential to cause an eruptive forest fire, Combustion Science and Technology, 181(10), pp. 1273- 1288, 2009
- [3] L. Courty, K. Chetehouna, J.P. Garo and D.X. Viegas, A volatile organic compounds flammability approach for accelerating forest fires, Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires II, Perona & Brebbia (ed.), WIT Transactions on Ecology and the Environment, 137, 2010a
- [4] Koedam. 1987. Some aspects of essential oils preparation in capillary gas chromatography in essential oils analysis. Ed. P. Sandra, C. Bicchi. Herdelberg. New York.
- [5] Romano SD, Sorichetti PA. Dielectric relaxation spectroscopy in biodiesel production and characterization. 1st ed. London:SpringerVerlag; 2011
- [6] Alessio, G.A., Peñuelas, J., Llusà, J., Ogaya, R., Estiarte, M., and De Lillis, M. 2008. Influence of water and terpenes on flammability in some dominant Mediterranean species. Int. J. Wildland Fire, 17(2):274–286. doi:10.1071/WF07038
- [7] Nahal I, 1962. Le pin d'Alep. Etude taxonomique, phytogéographique, écologique et sylvicole. Annales de l'école Nationale des Eaux et Forêts 19 (4) : 533-627.
- [8] ATHMANI et MASMOUDI, 2008: Atmani Net Masmoudi M, 2008 . Etude de l'impact de *Bacillus thuringiensis* Kurstaki dans la lutte de la chenille processionnaire du Pin d'Alep
- [9] Quezel P, 1986 a. Les pins du groupe —*Halepensis* Ecologie, Végétation, Ecolphysiologie. CIHEAM- Options Méditerranéennes. pp. 11-23.42
- [10] D.Alexandrian, E.Rigolot, Sensibilité du pin d'Alep à l'incendie, Forêt méditerranéenne, 3(1992)185-198
- [11] D. Alexandrian, 2008. Les statistiques "feux de forêt" de ces trente dernières années. Forêt Méditerranéenne 29 : 377-84. www.foret-mediterraneenne.org/fr/catalogue
- [12] Alvarez, M. Gracia, J. Vayreda, J. Retana, Patterns of fuel types and crown fire potential in *Pinus halepensis* forests in the western Mediterranean Basin, Forest Ecology and Management, 270, pp. 282-290, 2012
- [13] M.Häusler, J.P.Nunes, P.Souares, J.M.Sánchez, J.M.N.Silva, T.Warneke, J.J.Keizer, J.M.C. Pereira, Assessment of the indirect impact of wildfire (severity) on actual evapotranspiration in eucalyptus forest based on the surface energy balance estimated from remote-sensing techniques, International Journal of Remote Sensing, 39(2018) 6499-6524

Chapitre IGENERALITES

- [14]D. Drysdale, An introduction to fire dynamics. John Wiley & Sons, 1999.
- [15]V. Babrauskas, "Temperatures in flames and fires", Fire Science and Technology Inc,2006.
- [16]J. L. Dupuy et J. Maréchal, "Slope effect on laboratory fire spread : Contribution of radiation and convection to fuel bed preheating", International Journal of WildlandsFire,tome 20, numéro 2, pages 289–307, 2011
- [17]J. M. Lobert et J. Warnatz, "Emissions from the combustion process in vegetation», Fire in the Environment, tome 13, pages 15–37, 1993.
- [18]K. W. Ragland, D. J. Aertset A. J. Baker, "Properties of wood for combustion analysis", Bio resource technology, tome 37, numéro 2, pages 161–168, 1991.
- [19]P. J. DiNenno, Sfp handbook of fire protection engineering. SFPE, 2008.
- [20]L. Catoire, V. Naudet, Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure, Process Safety Progress,24, pp. 130-137, 2005
- [21]Massari G, Leopaldi A (1998) Leaf flammability in Mediterranean species.PlantBiosystems 132(1), 29–38
- [22]Nahal I, 1962.Le pin d'Alep. Etude taxonomique, phytogéographique, écologique et sylvicole. Annales de l'école Nationale des Eaux et Forêts 19 (4) : 533-627.
- [23]Quezel P, 1986 a. Les pins du groupe —Halepensis Ecologie,Végétation, Ecolphysiologie. CIHEAM- Options Méditerranéennes. pp. 11-23.42.
- [24]Boudy P, 1955. Economie forestière nord-africaine. Tome 4 : Description forestière de l'Algérieet de la Tunisie. Larose, Paris, 483 p
- [25]Catoire L., Naudet V., Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure, Process safety progress, 24, 130-137, 2005.
- [26]Owen S.M., Boissard C., Hewitt C.N., Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale, Atmospheric Environment, 35, 5393-5409, 2001.
- [27]Barboni T., Cannac M., Leoni E., Chiaramonti N., Emission of biogenic volatile organic compounds involved in eruptive fire: implications for the safety of firefighters, International Journal of Wildland Fire, 20(1), 152-161, 2011.
- [28]Mendoza B: Raw data for Biogenetic study of the emissions of species: Pinusradiata, Eucalyptus globulusLabill and Alnusacuminata in Riobamba canton,Ecuador. figshare. Dataset. 2019.<http://www.doi.org/10.6084/m9.figshare.8081216.v1>

Chapitre I GENERALITES

- [29] Christine ROBLES, Claude PICARD, Suzanne GARZINO, Frédérique GIROUD, Nathalie KORBOULEWSKY, Nicolas RAFFALI et Gilles BONIN : Inflammabilité et émission de composés organiques volatils par des formations végétales méditerranéennes : implications dans les incendies de forêt . forêt méditerranéennes t.XXIV, n° 4, décembre 2003
- [30] Loreto F., Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Fabozzi C. and Tricoli D., 1996. Evidence of the photosynthetic origin of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* L. leaves by ¹³C labeling. *Plant Physiology*, 110 : 1317-1322.
- [31] Owen S., Boissard C., Street R.A., Duckham S.C. Csiky O. and Hewitt C.N., 1997. Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment*, 31 : 11-17
- [32] Peñuelas J. and Llusà J., 1999. Seasonal emission of monoterpenes by the Mediterranean tree *Quercus ilex* in field conditions : Relations with photosynthetic rates, temperature and volatility. *Physiologia Plantarum*, 105 : 641-647
- [33] Staudt M., Bertin N., Hansen U., Seufert G., Ciccioli P., Foster P., Frenzel B. and Fugit J.L. 1997. Seasonal diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* under field conditions. *Atmospheric Environment*, 31 : 145-156
- [34] Benito: Monoterpenes/BVOC. figshare. Dataset. 2019. <http://www.doi.org/10.6084/m9.figshare.8323715.v1>
- [35] HELMIG D., KLINGER L.F. ; Ed : Chemosphere Biogenic volatile organic compound emission (BVOCs) ; Landscape flux potentials from three continental sites in the U.S. ; vol : 38 num : 9 pg : 2189-2204 (1999).
- [36] PARRA R., GASSO S., BALDASANO J.M. ; Ed Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain : *Science of the Total Environment* (2004).
- [37] COOKE K.M., HASSOUN S., SAUNVERS S.M.; Ed Identification and quantification of volatile organic compounds found in a eucalyptus forest during FIELDVOC'94 in Portugal ; *Chemosphere, Global Change Science* num : 3 pg : 249-257 (1999).
- [38] VAN RON A., PARSONS J.R. ; Ed Gas chromatographic determination of vapour pressure and related thermodynamic properties of monoterpenes and biogenically related compounds; *Journal of chromatography A* num : 955 pg : 105-115 (2002).
- [39] SCOTT K.I., BENJAMIN M.T. ; Ed ; Development of a biogenic volatile organic compounds emission inventory for the SCOS97-NARSTO domain : *Atmospheric environment* num : 2 (2003).
- [40] CALOGIROU A., LARSEN B.R. ; Ed : Gas-phase terpene oxidation products: *Atmospheric environment* num : 33 pg : 1423-1439 (1998).
- [41] Essence de térébenthine ; Fiche toxicologique n°132 ; Ed : INRS (2000)

Chapitre I GENERALITES

- [42] AFNOR (Association Française de Normalisation). Norme ISO 9909 : 1997 (fr) Huile essentielle de sauge officinale (*Salvia officinalis* L.). AFNOR (1997).
- [43] M. BOUYAHYAOUI Ahmed, thèse de doctorat : Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l'Atlas algérien, 2016-2017.
- [44] R. deschepper, variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie, 2017.
- [45] Nina Sadou, Ratiba Seridi, Abdelghani Djahoudi, Youcef Hadeif, Composition chimique et activité antibactérienne des Huiles Essentielles des aiguilles de *Pinus halepensis* Mill. du Nord est Algérien, Rev. Sci. Technol., Synthèse 30: 33-39 (2015).
- [46] De Sousa D.P. Medicinal Essential Oils: Chemical, Pharmacological and Therapeutic Aspects. Nova Science Publishers (2012). 1ère éd..

Chapitre II
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1-Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les principes des méthodes expérimentaux utilisées dans cette étude (extraction des huiles essentielles-spectroscopie de masse /chromatographie en phase gazeuse (GC/MS)-spectroscopie diélectrique). L'hydrodistillation est utilisée pour l'extraction des huiles essentielles. L'analyse des huiles extraites a été effectuée par GC/MS et par la spectroscopie diélectrique.

II-2- Modes d'extractions des huiles essentielles

Les huiles sont obtenues à partir de feuilles, de graines, de bourgeons, de fleurs de brindilles, d'écorces, de bois, de racines, de tiges ou de fruits...etc [1]. Les méthodes d'extraction des huiles essentielles obéissent à des normes comme celle de l'AFNOR NF T 75-006 qui précise que seul l'entraînement à la vapeur, les procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus et la distillation à sec peuvent produire une huile essentielle. Nous allons donc rappeler d'abord les différentes méthodes d'extraction les plus utilisées.

II-2-1 Les méthodes conventionnelles

II-2-1-1 Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes utilisées pour l'obtention des HE. Cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille (Figure II-1). Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'HE qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + HE ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur avant d'être séparé [1].

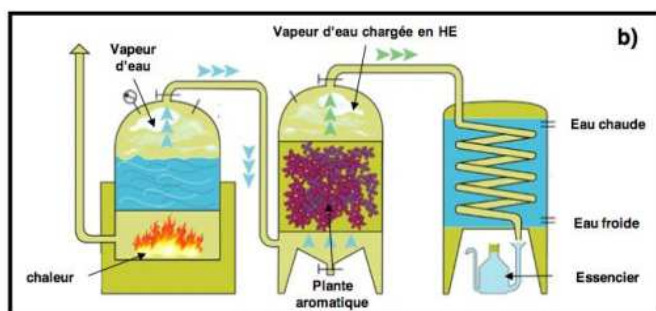


Figure II-1: Montage d'entraînement à la vapeur d'eau

II.2.1.2 L'hydrodistillation

Il s'agit de la méthode la plus simple et la plus anciennement. Le procédé consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter dans un alambic rempli d'eau placé sur une source de chaleur (Figure II-2). Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'HE se sépare par différence de densité lors de la décantation. La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. La durée de la distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait [2-4].

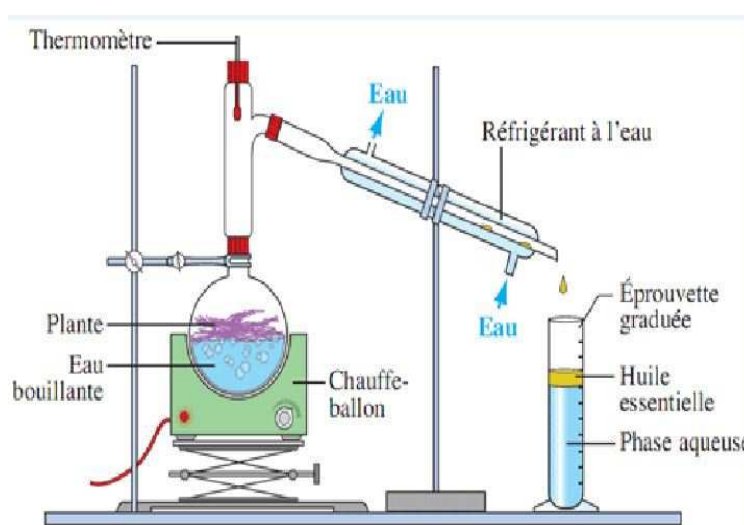


Figure II-2 : Montage d'hydrodistillation

II.2.1.3 Extraction à froid

Le principe de cette technique est basé sur la rupture ou la dilacération des parois des sacs oléifères contenus dans l'écorce des fruits et sur la pression du contenu de ces sacs sur les parois. Elle est appelée aussi expression mécanique. Cette opération mécanique vise à casser les molécules qui contiennent l'essence dans les zestes des agrumes frais, dans ce cas on utilise le terme essence [2-5].

II.2.1.4 L'extraction par solvants

La technique d'extraction par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatile et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales. Après

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

une dernière concentration ,on obtient une « absolue ». Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation par hydro-distillation ou l'entraînement à la vapeur d'eau [2-4]. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, le cyclohexane, l'éthanol, le méthanol, le dichlorométhane et l'acétone .L'extraction est réalisée avec un appareil de Soxhlet ou un appareil de Lickens-Nickerson (Figure II-3) [5]

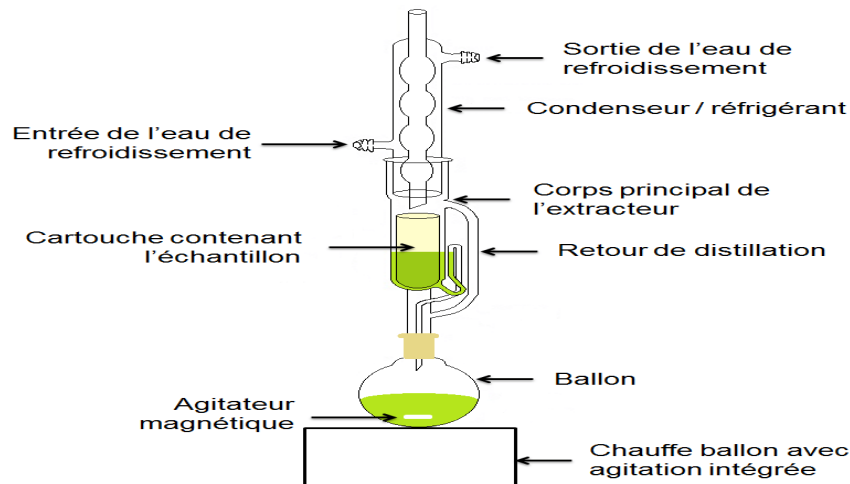


Figure II-3 : Extracteur de soxhlet

II.2.2 Les méthodes nouvelles

II.2.2.1 Extraction par CO₂ supercritique

Afin que le CO₂ se trouve à l'état supercritique, la température doit être comprise entre 31 °C et 55°C et la pression entre 0,5 et 7,4 MPa. Le CO₂ refroidi est légèrement comprimé, puis il est fortement comprimé et chauffé (Figure II-4). Le CO₂, alors (à l'état supercritique) traverse la matière première et se charge en soluté. L'ensemble est acheminé vers un ou plusieurs séparateurs, où le CO₂ est progressivement décomprimé, perdant ainsi son pouvoir solvant. Le soluté est « libéré » et le CO₂ peut alors être recyclé [5].

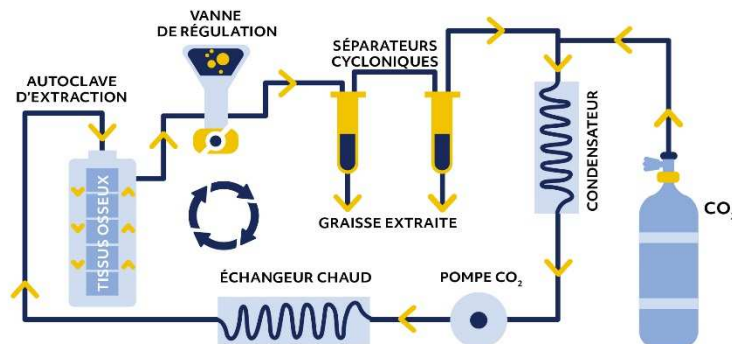


Figure II-4 : Extraction par CO₂ supercritique

II.2.2.2 Extraction par solvant assistée par micro-ondes

a) Extraction avec solvant

C'est une technique d'extraction par solvant assistée par micro-ondes. Ce procédé consistait à irradier par micro-ondes de la matière végétale, en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant non absorbant les micro-ondes (hexane), pour l'extraction de composés apolaires (Figure II-5). L'ensemble sera chauffé sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement.

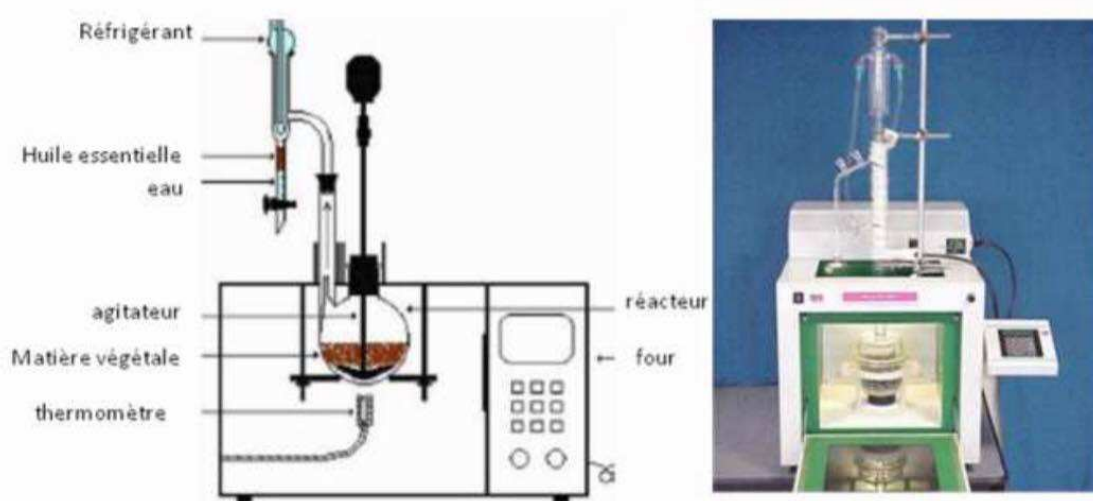


Figure II-5 : Extraction assistée par micro-ondes.

b) Extraction sans solvant

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajout d'eau ou de solvant organique. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, par la suite facilement séparable par simple décantation [6].

II.3-La Chromatographie en Phase Gazeuse :

II.3.1-Principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet de séparer des mélanges décomposés volatiles ou susceptibles d'être vaporisés par suite d'équilibres entre une phase gazeuse mobile et une phase stationnaire [7]. Un chromatographe en phase gazeuse est constituée de trois principales parties (Figure II-6):

- L'injecteur** : l'échantillon est introduit avec une micro seringue, à travers un septum en élastomère, dans la chambre de vaporisation. L'injecteur a une double fonction : il porte l'échantillon à l'état de vapeur, puis il l'amène dans le flux gazeux en tête de colonne.
- La colonne** : elle est placée dans une enceinte à température régulée. Elle se présente sous la forme d'un tube de silice, enroulée sur lui-même et de longueur allant de 1 à plus de 60 m. Entraînés par un gaz vecteur inerte, les analytes étudiés sont séparés en fonction de leur capacité d'interaction avec la phase stationnaire.
- Le détecteur** : il s'agit du module qui va permettre de détecter voire d'identifier les composés en sortie de colonne.

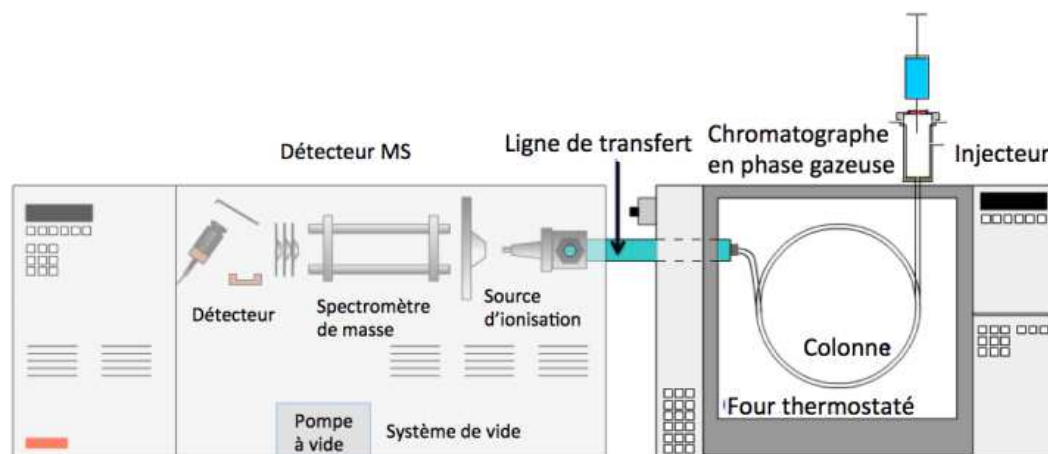


Figure II-6 : Représentation schématique d'un chromatographe GC/MS

II.3.1-Principe de la spectrométrie de masse :

L'analyse d'un échantillon avec un analyseur à trappe à ions peut être découpée selon plusieurs étapes [8] :

a) Introduction de l'échantillon :

En sortie de colonne, les composés sont introduits depuis la ligne de transfert vers l'analyseur à trappe à ions à travers le couplage direct avec la colonne capillaire

b) Ionisation de l'échantillon :

Le composé est ionisé par impact électronique (EI) dans le spectromètre de masse par déstabilisation de sa structure moléculaire, causant l'éjection d'un électron de la molécule. Le mode d'ionisation est l'impact électronique (EI) (Figure II-7).

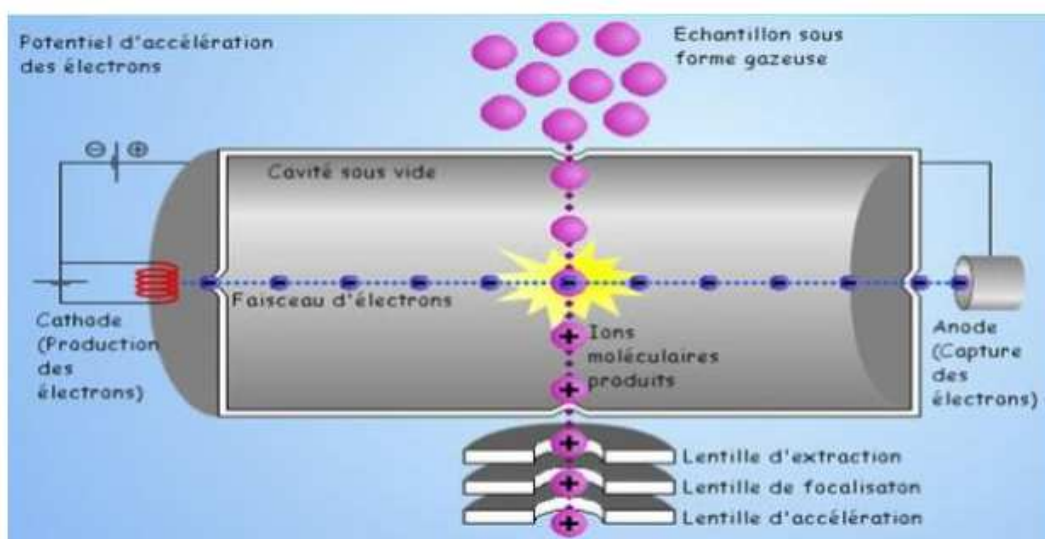


Figure II-7: Représentation schématique de l'ionisation par impact électronique

c) Fragmentation de l'échantillon :

En fonction de la structure initiale du composé et de l'excès déstabilisant l'énergie interne présente dans cette structure, le composé ionisé (ion moléculaire) se disloque (fragmentation). Ce procédé forme des fragments d'ions et des fragments neutres.

d) Stockage des ions :

Les ions (moléculaires et les fragments d'ions) produits sont stockés et stabilisés dans la cavité de la trappe à ions, où ils voyagent selon différentes orbites. Le gaz vecteur d'hélium est aussi présent dans cette cavité. Il permet de concentrer les ions dans des orbites plus compactes ce qui produit des pics de masse plus fins lors de leurs analyses. L'hélium est utilisé car il ne s'ionise pas aussi rapidement que les molécules d'analytes. Comme les ions d'hélium sont les espèces les plus prédominantes dans la trappe, ils ne sont pas stockés et sont éjectés lors de leur formation[8].

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

e) Analyse des ions :

Les ions sont analysés par application d'une tension de radio fréquence 1,1 MHz sur l'électrode annulaire encerclant la cavité de la trappe. Au fur et à mesure que la tension augmente sur l'anneau de l'électrode, les ions sont éjectés consécutivement de la trappe en fonction de leur ratio masse-charge (m/z) croissant [9].

f) Détecteur :

Le détecteur recueille alors ces ions séparés par l'analyseur en fonction de leur rapport m/z . Puis, un micro-ordinateur va assurer le traitement des données et fournir un spectre de masse. L'EI est un procédé reproductible qui permet des comparaisons spectrales à l'aide de bibliothèques de spectres (NIST)[10-12].

La synoptique de l'obtention et de l'analyse d'une huile essentielle est présentée ci-dessous en Figure II-8.

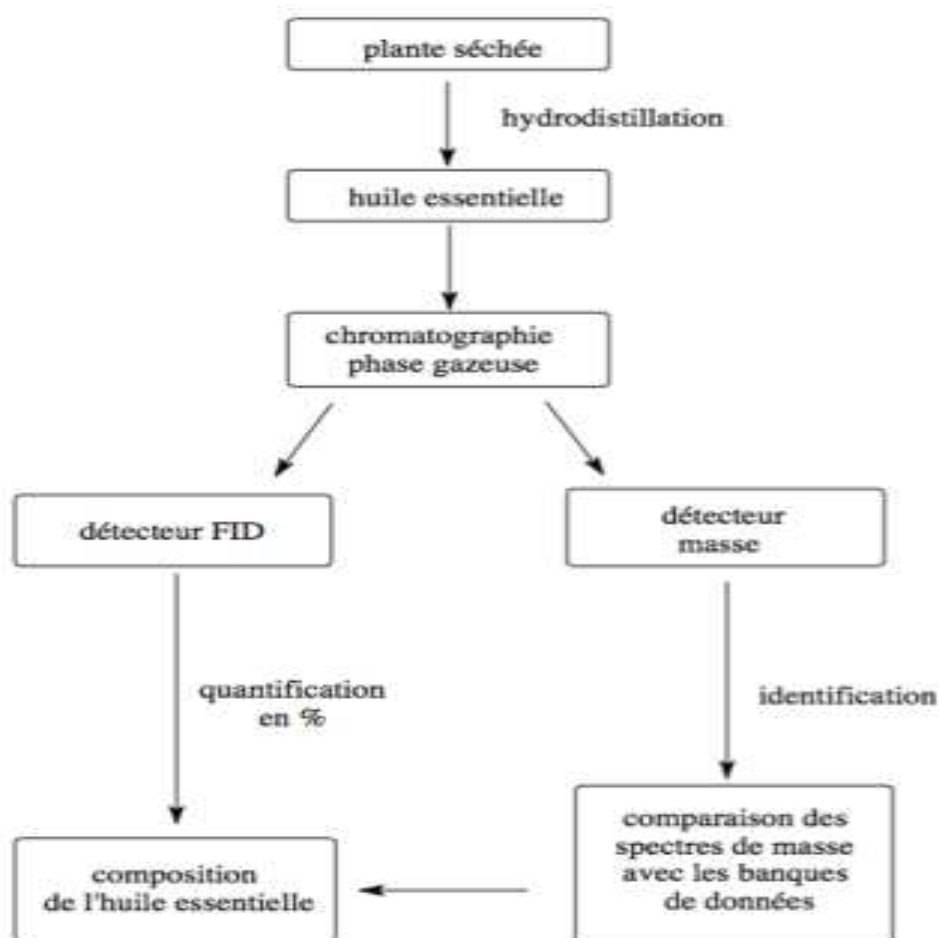


Figure II-8. Synoptique de l'obtention et de l'analyse d'une huile essentielle

II.4 spectroscopie diélectrique

II.4.1 Réponse diélectrique des matériaux

En réponse à une excitation électromagnétique, deux types de phénomènes physiques peuvent avoir lieu dans le matériau [13].

- Des phénomènes de transport : concernant le déplacement de charges libres sous l'action d'un champ électrique.
- Des phénomènes de polarisation : concernent les charges liées qui présentent un moment dipolaire permanent ou induit.

II.4.2 Mécanismes de la polarisation

La figure II.9 présente le mécanisme de la polarisation :

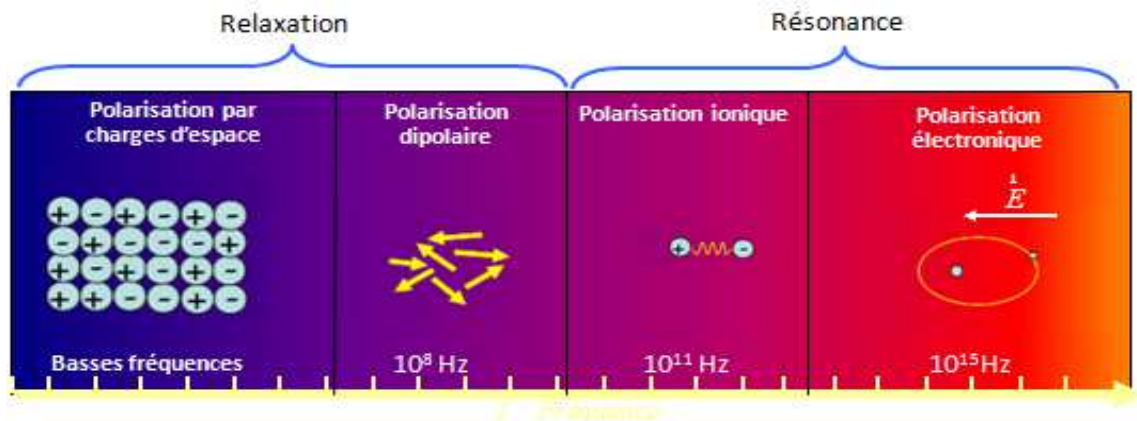


Fig. II.9 : mécanisme de polarisation

La polarisation totale P d'un matériau peut survenir à plusieurs échelles, elle résulte de la polarisation électronique, ionique, dipolaire ou interfaciale (polarisation par charges d'espace)[13-15].

II.4.3 Mécanismes de la relaxation

Dans un matériau soumis à un champ électrique, la relaxation indique le retour à une position d'équilibre du système de charges après l'excitation électrique,

Une relaxation peut être détectée en observant le comportement de la partie réelle ϵ' et de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence (Fig. II.10), elle se manifeste par une augmentation de la partie imaginaire, traduisant des pertes plus importantes ainsi qu'une réduction de la partie réelle [13-15].

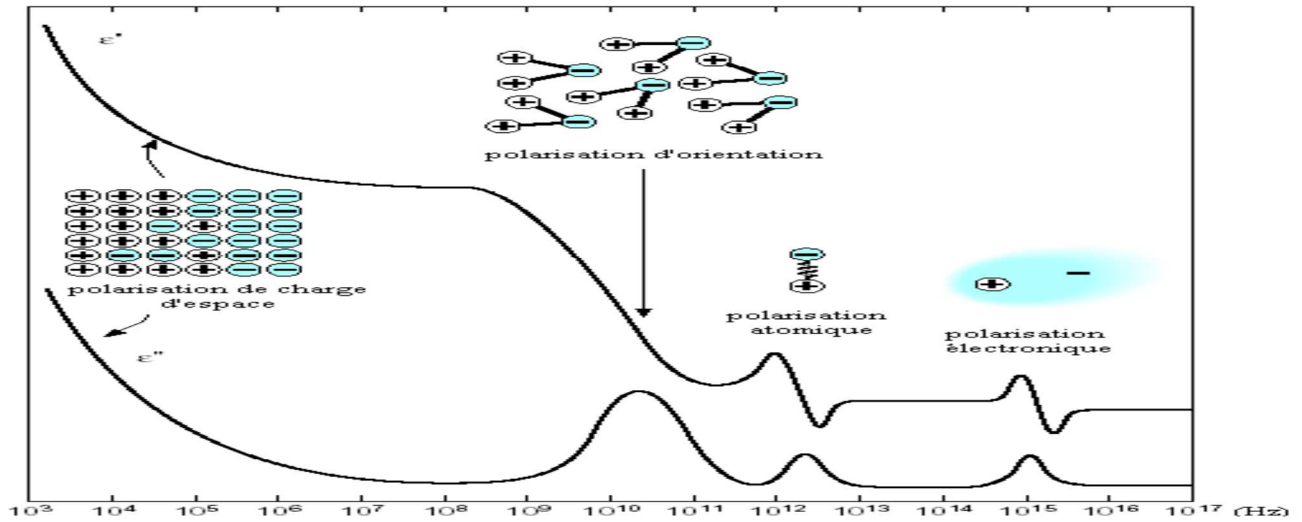


Fig. II.10 : Variation de la partie réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité en fonction de la fréquence.

II.4.4 Modèles de la relaxation diélectrique

II.4.4.1 Modèle de relaxation de Debye

La relaxation dipolaire au sens de Debye est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique [16], L'expressions de la permittivité diélectrique complexe est donnée par l'équation suivante :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad II.19$$

ω est la pulsation, τ est le temps de relaxation dipolaire, ϵ_∞ est la permittivité dynamique à très haute fréquence, ϵ_s est la permittivité statique à basse fréquence

La représentation du spectre diélectrique de Debye est donnée par la figure (Fig. II 11) .

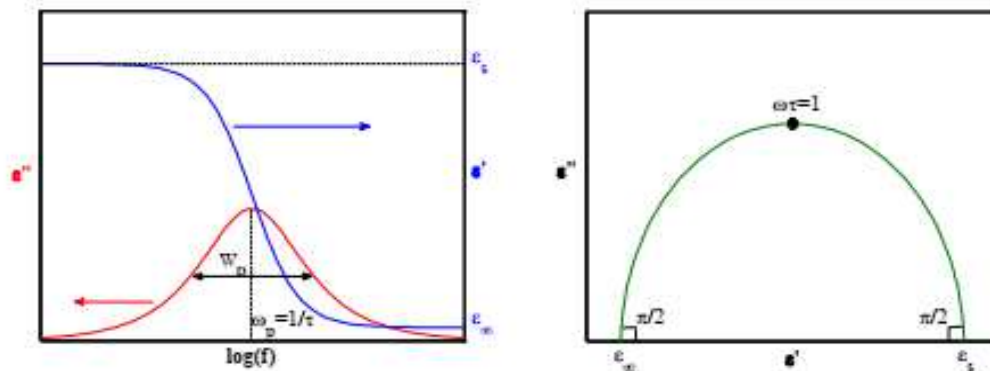


Fig. II .11: Spectre diélectrique de relaxation de type Debye.

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Des études sur les phénomènes de relaxation diélectrique dans différents types de matériaux solides ont montré que souvent la réponse en régime dynamique d'un grand nombre de matériaux s'éloigne considérablement des prédictions du modèle de Debye. A cause de l'inhomogénéité et des environnements différents que peuvent avoir les diverses molécules dans ces milieux ; les dipôles ne sont pas équivalents et la constante de temps τ n'est pas unique et doit être définie à l'aide d'une certaine distribution.

II.4.4.2 Modèle de Cole-Cole :

L'expression de la permittivité proposée par K.S. Cole et R.H. Cole (1941) [17] est :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad \text{Avec } 0 < \alpha < 1 \quad \text{II.20}$$

ω est la pulsation, τ est le temps de relaxation dipolaire, ε_∞ est la permittivité dynamique à très haute fréquence, ε_s est la permittivité statique à basse fréquence

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. La représentation d'une telle relaxation dans le diagramme de Cole-Cole elle est sous forme d'un arc de cercle centré en dessous de l'axe des $\varepsilon'(\omega)$ et le décalage du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution α (Fig. II.12)[17].

La représentation du spectre diélectrique de Debye est donnée par la figure suivante :

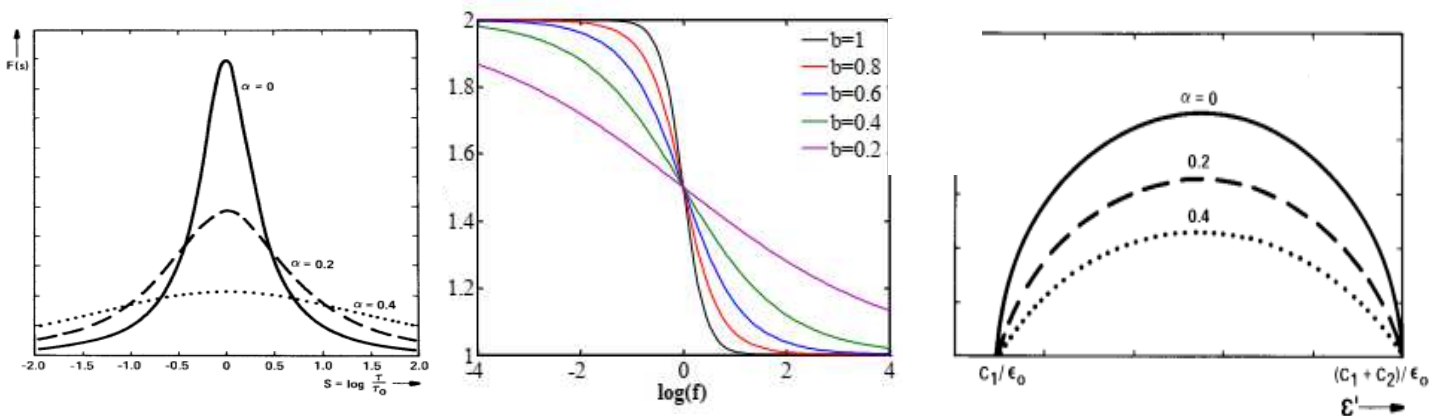


Fig.II.12 : Spectres diélectriques d'une relaxation de type Cole-Cole.

II.4.4.3 Modèle de Davidson-Cole :

Davidson et Cole ont proposé pour la permittivité l'expression suivante [18] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad \text{Avec } 0 < \beta \leq 1 \quad \text{II.24}$$

ω est la pulsation, τ est le temps de relaxation dipolaire, ϵ_∞ est la permittivité dynamique à très haute fréquence, ϵ_s est la permittivité statique à basse fréquence

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Il est assez souvent utilisé dans des diélectriques liquides. La représentation du modèle Davidson-Cole dans le diagramme de Cole-Cole elle a une forme d'une demi-poire (Fig. II.13)

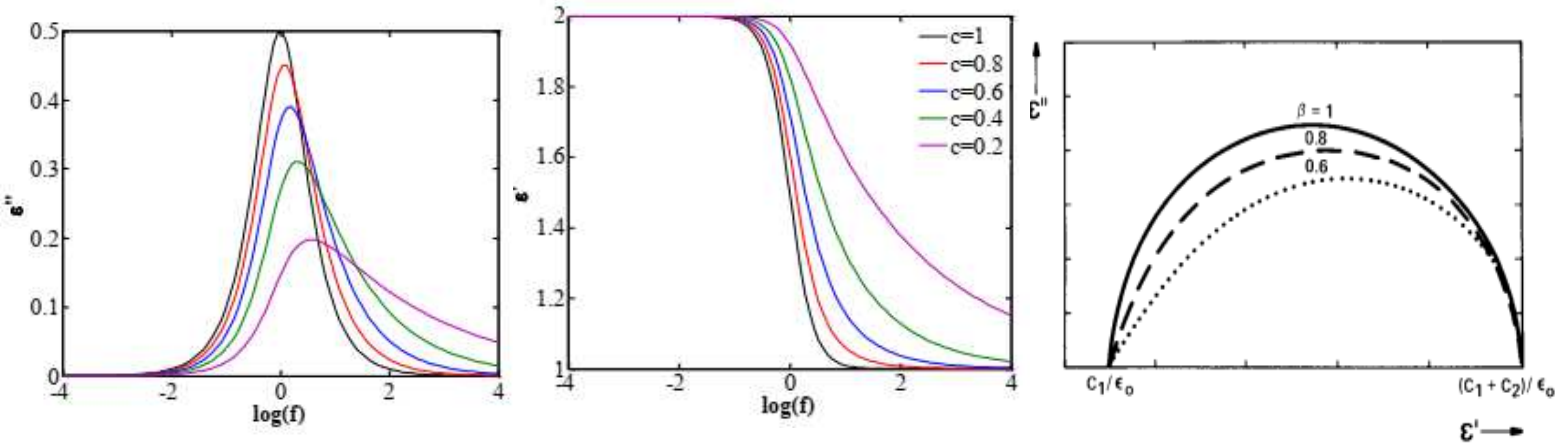


Fig.II.13 : Spectres diélectriques d'une relaxation de type Davidson-Cole.

II.4.4.4 Modèle de Havriliak- Negami

Une expression plus générale a été proposée par S. Havriliak et S. Negami [19] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad \text{II.26}$$

ω est la pulsation, τ est le temps de relaxation dipolaire, ϵ_∞ est la permittivité dynamique à très haute fréquence, ϵ_s est la permittivité statique à basse fréquence

Avec $0 < \alpha \leq 1$ et $0 < \beta \leq 1$ qui sont respectivement les paramètres quantifiant la déviation symétrique et asymétrique de la relaxation par rapport à une relaxation de type Debye [19]. La perte maximale pour le modèle Havriliak et Negami (HN) est ajustée à une fréquence f_{max} (taux de relaxation) qui est liée à τ_{HN} par [21] :

$$f_{max} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_{HN}} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2+2\beta}\right)^{1/\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha\beta}{2+2\beta}\right)^{-1/\alpha} \quad II.27$$

f_{max} Est la fréquence qui correspond à la perte maximale

τ_{HN} Est le taux de relaxation fité par le modèle HN

ω est la pulsation, τ est le temps de relaxation dipolaire,

$0 < \alpha \leq 1$ et $0 < \beta \leq 1$ qui sont respectivement les paramètres quantifiant la déviation symétrique et asymétrique de la relaxation par rapport à une relaxation de type Debye

II.4.5 Analyse diélectrique

II.4.5.1 Principe de la Spectroscopie d'impédance

La Spectroscopie d'impédance est une méthode relativement nouvelle, puissante et non destructive, on l'utilise souvent pour caractériser la plupart des propriétés électrique des matériaux solide ou liquide (ionique, semi-conducteur, électronique), et même les isolants dans ce cas on parle de la Spectroscopie diélectrique [21]. Le principe d'une mesure de matériau électrique est présenté ci-dessous (Fig. II.14):

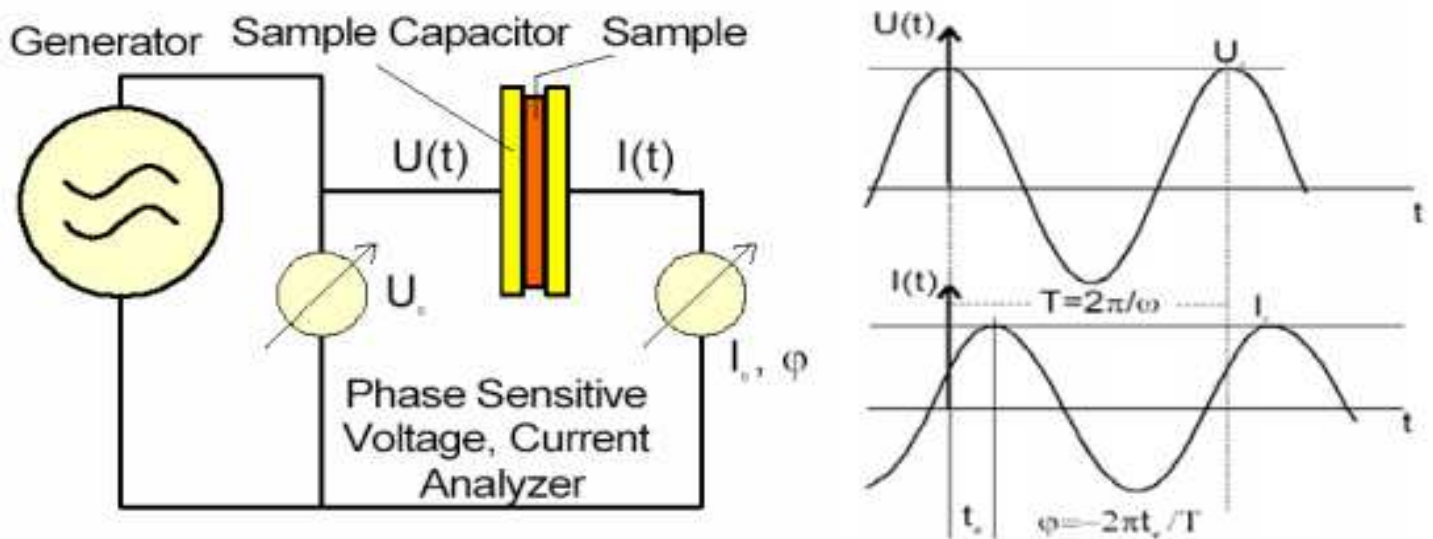


Fig. II.14 Schéma de principe de mesure de spectroscopie impédance

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.4.5.2 Principe de mesure :

L'échantillon est généralement fixé dans une cellule de l'échantillon entre deux électrodes de l'impédancemètre formant ainsi un échantillon de condensateur. Une tension U_0 de fréquence fixe $\omega/2\pi$ (et de valeur efficace 1 en général) est appliquée au condensateur de l'échantillon. On applique une tension U_0 et on mesure un courant sur la même fréquence dans l'échantillon. Un déphasage entre le courant et la tension décrit par l'angle de phase.

L'impédancemètre mesure principalement le courant, tous les autres paramètres seront calculer automatiquement en utilisant es expirerions suivantes [20-21] :

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) = U_0 e^{i\omega t}$$

II.28

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + i\varphi) = I_0 e^{i\omega t} \quad \text{II.29}$$

Alors, l'impédance complexe s'exprime par :

$$Z^*(\omega) = Z' + jZ'' = \frac{U_0(\omega)}{I_0(\omega)} = \frac{U_0}{I_0} e^{i\omega t} \quad \text{II.30}$$

La fonction diélectrique s'exprime par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{-j}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad \text{II.31}$$

La conductivité s'exprime par :

$$\sigma^* = \sigma' - j\sigma'' = j2\pi f \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \quad \text{II.32}$$

Les Pertes diélectriques sont donnés par :

$$\text{Tan } \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad \text{II.33}$$

II.4.5.3 Dépendance en température :

Les caractéristiques les plus importantes observées lors du refroidissement d'un liquide est l'augmentation rapide du temps de relaxation caractéristique le comportement de la fonction de relaxation tend vers le model havriliak et negami.

Pour les liquides en général le phénomène de relaxation ne peut se distingué que pour les hautes fréquences à température ambiante, plus on baisse la température la fréquence de relaxation se décale vers les basse fréquences la figure (Fig. II.15)

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

présentes des résultats de mesures de la partie réelle ϵ' (f,T) et imaginaire ϵ'' (f,T) de la permittivité du glycérol effectué a plusieurs températures

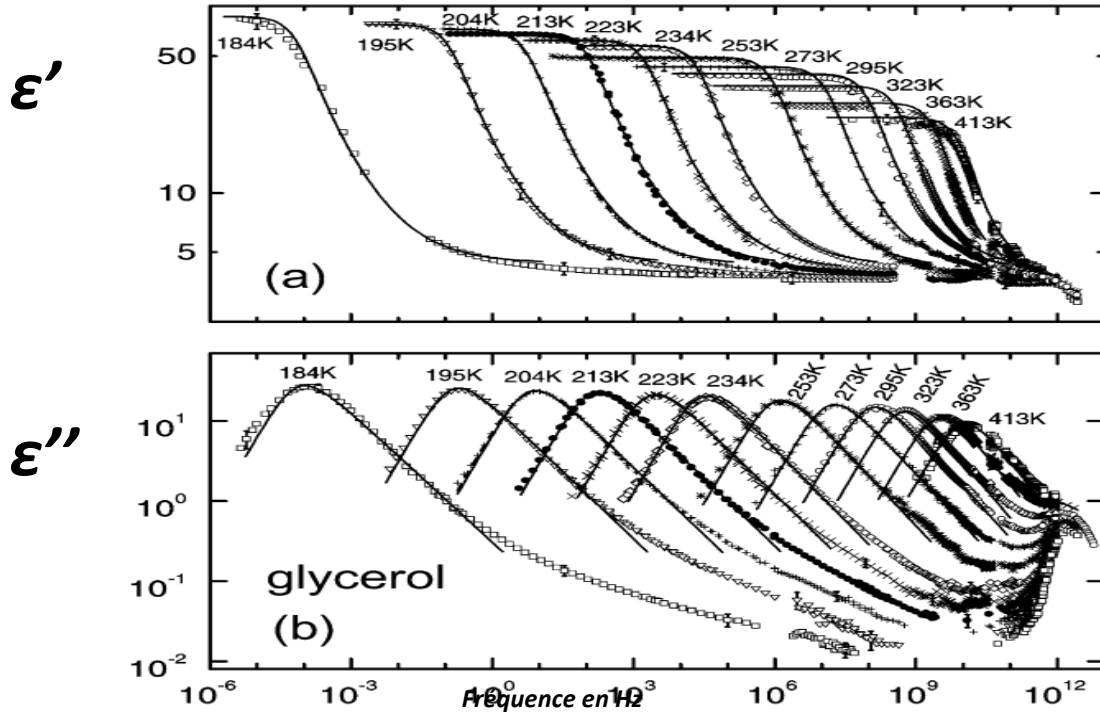


Fig. II.15 La variation de la partie réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité du glycérol en fonction de la température

II.4.5.4 Diagramme d'activation :

La dépendance de la relaxations diélectriques a la température dans les liquides en generalestdécrites par le diagramme d'activation ($-\log \tau_{max}$ vs $1000/T$) (Fig. II.16).

Le comportement du taux de relaxation τ_{max} avec la temperatureprésente une variation linéaire ou non linéaire :

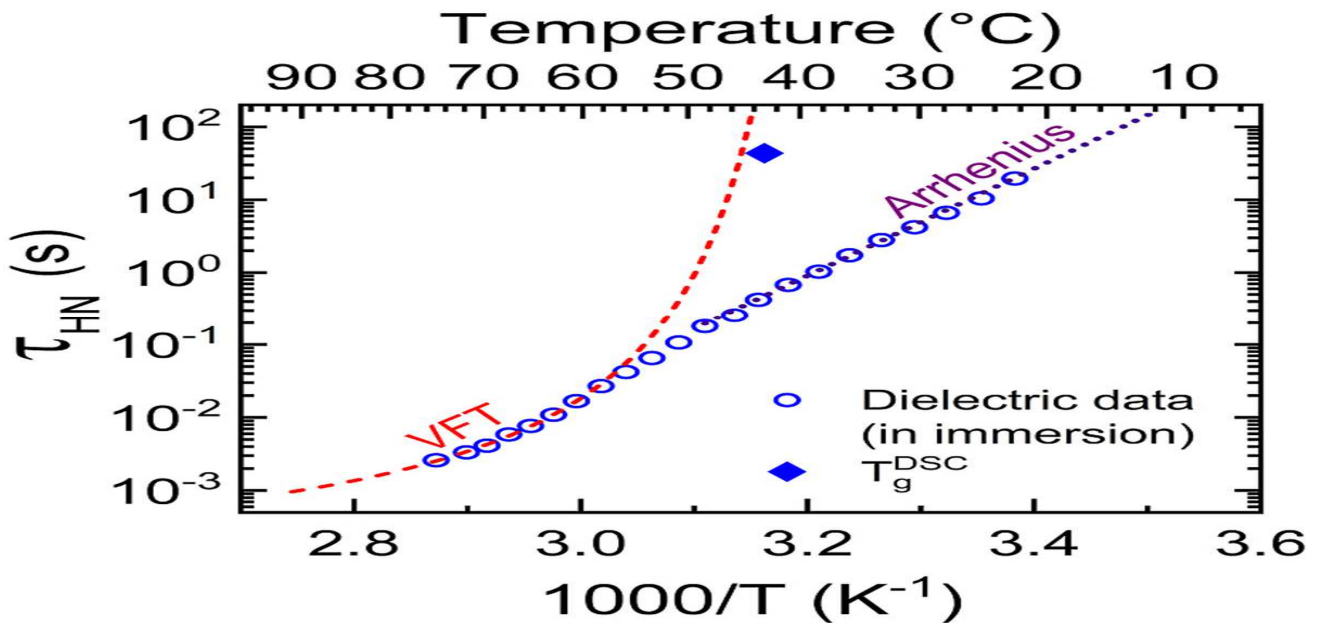


Fig. II.16 le diagramme d'activation avec le comportement Arrhenius et VFT

a. Modèle empirique d'Arrhenius

L'expression d'Arrhenius décrit une dépendance linéaire dans le diagramme d'activation :

$$\tau_{max}(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad II.34$$

E_a est l'énergie d'activation, R la constante de gaz et τ_0 un facteur pré-exponentiel

b. Modèle empirique de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

L'expression de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) décrit une dépendance non linéaire dans le diagramme d'activation :

$$\tau_{max}(T) = \tau_0 e^{\frac{DT_0}{T-T_0}} \quad II.35$$

D : le paramètre de fragilité; τ_0 un facteur pré-exponentiel; T_0 : température de Vogel.

II.4.5.5 DSC (balayage calorimétrie différentielle)

La calorimétrie différentielle, DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet de déterminer la quantité de chaleur dégagée pendant les transitions de phase, , la DSC peut être utilisée pour caractériser l'état des polymères

1. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé le principe des méthodes expérimentaux utilisées dans cette étude (extraction des huiles essentielles - spectroscopie de masse /chromatographie en phase gazeuse (GC/MS) - spectroscopie diélectrique), ainsi que le principe général de mesure de l'impédance diélectrique et les différents formules utilisées dans les calculs des paramètres diélectriques.

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] D.L. Pávda. G.M. Lampman. G.S. Kriz, Introduction to organic laboratory techniques, W.B. Saunders Co. Philadelphia, USA. 1976, 567
- [2] Clevenger, J.F. 1928. Determination of volatile oil. J. Ann. Pharm. Assoc. 17(4) (1928)346-351
- [3] Apparatus for volatile oil determination, Description of New Type J.F.Clevenger, American Perfumer & Essential Oil Review, 1928, 467-503
- [4] Gorunovic, M.; Mimica-Dukic, N.; Kite, G.; Stosic, D. Sur l'huile essentielle de Pinus peuceGrisb. Pinacees de Montenegro. Pharmazie 1992, 47, H8.
- [5] Hannus, K.; Pensar, G. Silvichemicals in Technical Foliage, 1. Water steam distilled oil from pine material. Pap. Puu 1973, 55, 509-519.
- [6] BOCCHIO, E. Hydrodistillation des huiles essentielles. Parfums, Cosmétiques, Aromes, v. 63-61, Juin/Juil, 1985
- [7] Koedam. 1987. Some aspects of essential oils preparation in capillary gas chromatography in essential oils analysis. Ed. P. Sandra, C. Bicchi. Heidelberg. New York.
- [8] Arpino, P., Prévôt, A., Serpinet, J., Tranchant, J., Vergnol, A. et Witier, P. (1995) "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse." Ed. Masson, Paris
- [9] TRANCHANT J. (1982), Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson et Cie, Paris, 504 p
- [10]Castello, G. (1999) "Retention index systems: alternatives to n-alkanes as calibration standards." Journal of Chromatography A, 842: 51-64
- [11]V. BELLOSTA Identification des Composés Organiques par Spectrométrie de Masse, Cours ESPCI Octobre 2005
- [12]Henning, P.; Steinborn, A.; Engewald, W. Investigation of the composition of Pinus peuce needle oil by GC/MS and GCGC/MS. Chromatographia 1994, 3, 689-694
- [13]A new graphical representation for dielectric data-Zhen and S.Sridhar-J.Chem.phys 1993
- [14]HOANG Mai Quyen thèse DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Implémentation de la polarisation dans un modèle de transport de charges appliqué au PEN sous contrainte électrique Le 10 décembre 2014

Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- [15] Ross, J., and Macdonald, J. R. 2005. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application 2nd edition. Interscience: Wiley
- [16] Debye P (1929) Polar molecules. Chemical catalog, reprinted by Dover
- [17]. K.S. Cole and R.H. Cole, Journal of Chemical Physics, 9, pp. 341–351, 1941
- [18] Davidson and R.H. Cole, Journal of Chemical Physics, 19, pp. 1484–1490, 1951
- [19] Havriliak and S. Negami, Journal of Polymer Science, 14, pp. 99–117, 1966.
- [20] Schönhals A, Kremer F, Schlosser E (1991) Phys Rev Lett 67:999
- [21] Kramer, F. 2002. Broadband Dielectric Spectroscopy, edited by Schönhals, A. Heidelberg: Springer Verlag.

Chapitre III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Les composants organiques volatils (COV) émis par les végétaux, en particulier les monoterpénoids, peuvent augmenter leur combustibilité et inflammabilité [9-11]. Il est donc important de déterminer et de caractériser ces principaux composants organiques impliqués dans le comportement des feux de forêt. Cependant, il est très difficile d'étudier les composants COV dans leur phase gazeuse. Il est plus facile d'utiliser les huiles essentielles, qui contiennent les principaux composants organiques de la végétation [2-3]. La technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est souvent utilisée pour identifier les composants chimiques des matériaux [12-13]. La spectroscopie diélectrique est une des méthodes expérimentales les plus récentes disponibles pour la caractérisation des matériaux. Il s'agit d'une technique de mesure simple, rapide et non destructive [14]. Les (HE) extraites par hydrodistillation des aiguilles de *Pinus Halepensis* (PH), ainsi que les feuilles d'*Eucalyptus* (EU) sont analysés. L'identification de la composition des huiles extraites a été effectuée par la technique GC-MS, et la caractérisation des propriétés thermodynamiques des huiles était faite par spectroscopie diélectrique. Les protocoles expérimentaux, les résultats et les discussions seront présentés dans ce chapitre.

III.2 Materials et protocoles expérimentaux :

Les études expérimentales ont été réalisées en trois étapes :

- **L'extraction de l'HE**
- **La GC-MS**
- **Mesure des spectres diélectriques de l'huile**

III.2.1 Matériel végétal

La récolte des aiguilles de pin d'Alep (*Pinus Halepensis* (PH)), ainsi que les feuilles d'*Eucalyptus* (EU) a été faite au niveau du forêt de l'usto à Oran en Algérie durant les mois avril mars mai 2017.

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.2.2 Protocoles Expérimentaux

III.2.2.1 Extraction l'HE

L'extraction a été effectuée au niveau du labo LEPM à l'USTO Oran en Algérie par hydrodistillation en utilisant un système modifié de type CLEVINGER ;le procédé consiste à immerger la matière première végétale (300g) dans un bain d'eau (3litrs). L'ensemble est ensuite porté à ébullition à pression atmosphérique pendant 4h.

la séparation a été effectuée par ampoule à décanté.

III.2.2.2 Analyses des huiles essentielles par GC/MS

L'analyse chromatographique des huiles essentielles récupérées a été réalisée au niveau du département CRAPSI TLEMCEN avec la collaboration du CSLOC (Université de TLEMCEN) à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) modèle BRUKER (Fig. III.1)[30-37].



Fig. III.1 le GC-MS modèle BRUKER utilisé

Le GC-MS a été réalisé sous les conditions expérimentales suivantes :

Longueur de colonne :30,00 mm ; diamètre de la colonne :0,250 mm ; gaz : He ; débit : vitesse linéaire de 37 cm/s ; injection 1 μ L ; type d'injection fractionné ; température d'injection 250 K ; split fellow 60 ml/min. Le gaz vecteur est l'hélium avec une pression en tête de colonne de 7 psi.

L'identification des constituants de l'huile essentielle a été effectuée par le logiciel Ms Data Reviewer Fig. III.2

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

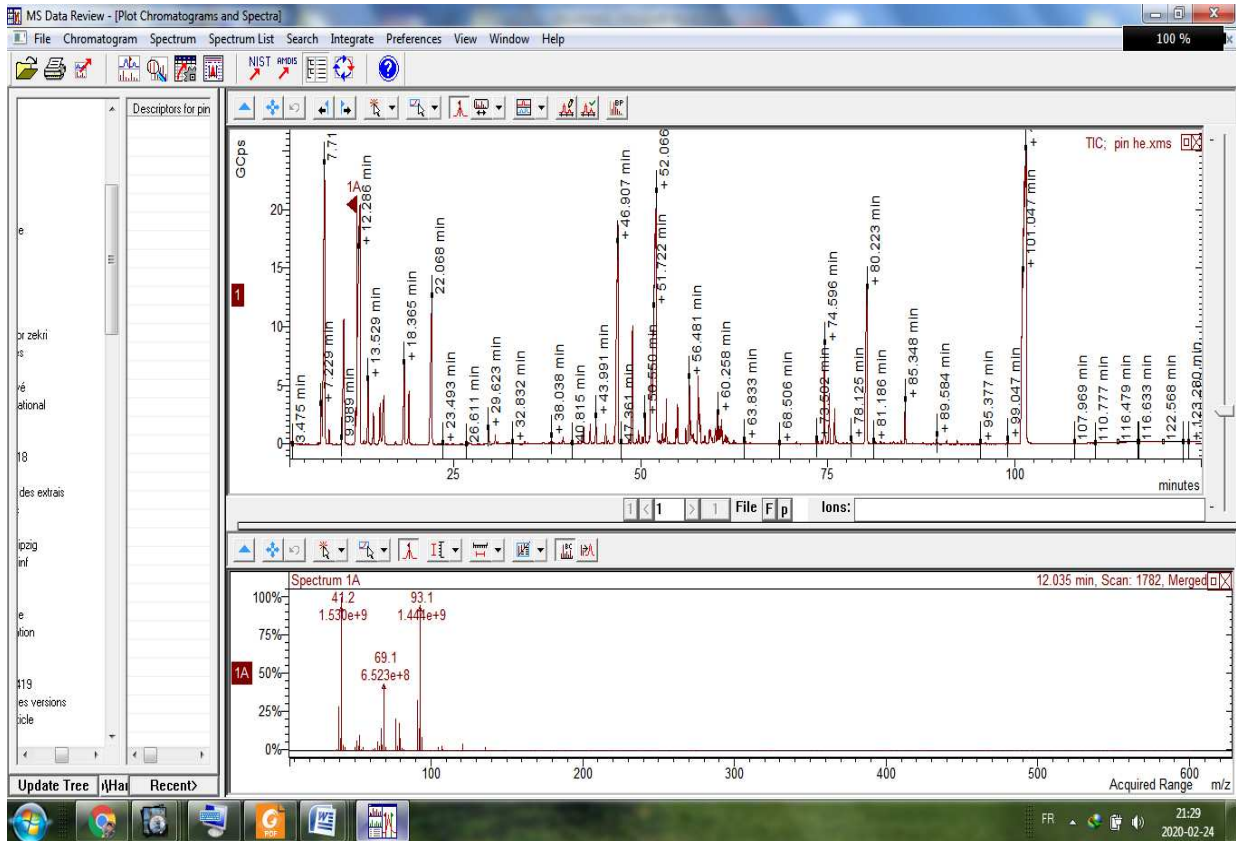


Fig. III.2 le logiciel Ms Data Review

La comparaison du spectre de masse de chaque pic séparé par CG avec ceux reportés comme références dans des bibliothèques spécialisées de spectrométrie de masse.(Adams, 2007) et/ou inventoriés dans les banques de bibliothèques spectrales (Wiley 7, Nist 2002)

La fiabilité de la reconnaissance est principalement, donnée par un taux de vraisemblance (supérieur à 90 %) du spectre de masse du soluté inconnu par rapport à celui de la banque de données.

III.2.2.3 • Mesure des spectres diélectriques de l'huile

La spectroscopie diélectrique a été réalisées principalement au niveau de L' LEPM (USTO Algérie) et à l'IEP (Université de Leipzig Allemagne), en utilisant l'analyseur diélectrique **Alpha A10** à haute résolution de Novocontrol.

La cellule d'échantillon est formée par des espaceurs de silice de 0,1 mm fixés à l'électrode inférieure sur laquelle une goutte de 1 ml d'huile essentielle est placée (Fig. III.3).

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

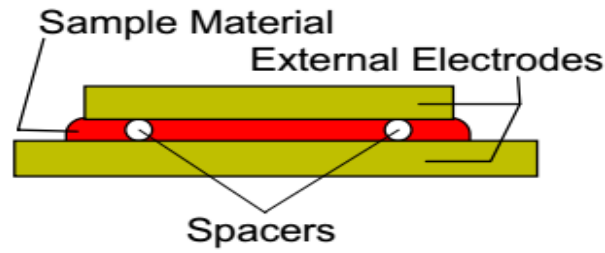


Fig. III.3 la préparation de la cellule d'échantillon

L'électrode supérieure est alors mise en place, et l'ensemble fixé sur le module BDS 1200 de l'analyseur diélectrique (Fig.III.4).

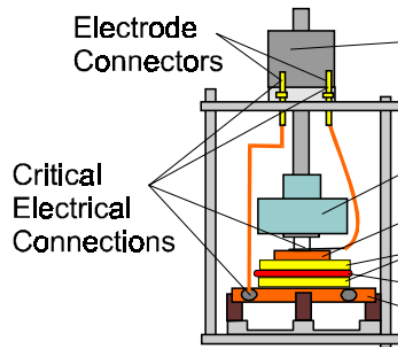


Fig.III.4 le module BDS 1200 de l'analyseur diélectrique (**Alpha A10**).

Une tension U_0 avec une fréquence $\omega/2\pi$ est appliquée au condensateur d'échantillonnage. Ce qui provoque un courant I_0 à la même fréquence dans l'échantillon. En outre, il y aura généralement d'un déphasage entre le courant et la tension décrit par l'angle φ de phase (Fig.III.5).

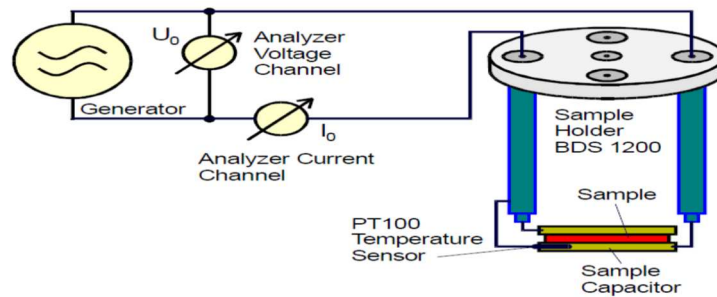


Fig.III.5 Principe de mesure avec l'impédance-mètre alpha A10

Les paramètres de mesure varient dans la plage de température **100-300K** et la plage de fréquence **10^{-2} - 10^6 Hz**.

III.3 RESULTS et discussions

Dans cette section, l'huile extraite des deux espèces est analysée en utilisant les techniques mentionnées ci-dessus.

III.3.1 Mesures diélectriques de l'huile extraite :

Les résultats expérimentaux pour la partie réelle de la permittivité ϵ' des deux espèces en fonction de la fréquence sont présentés dans la Figure III.6 pour différentes températures

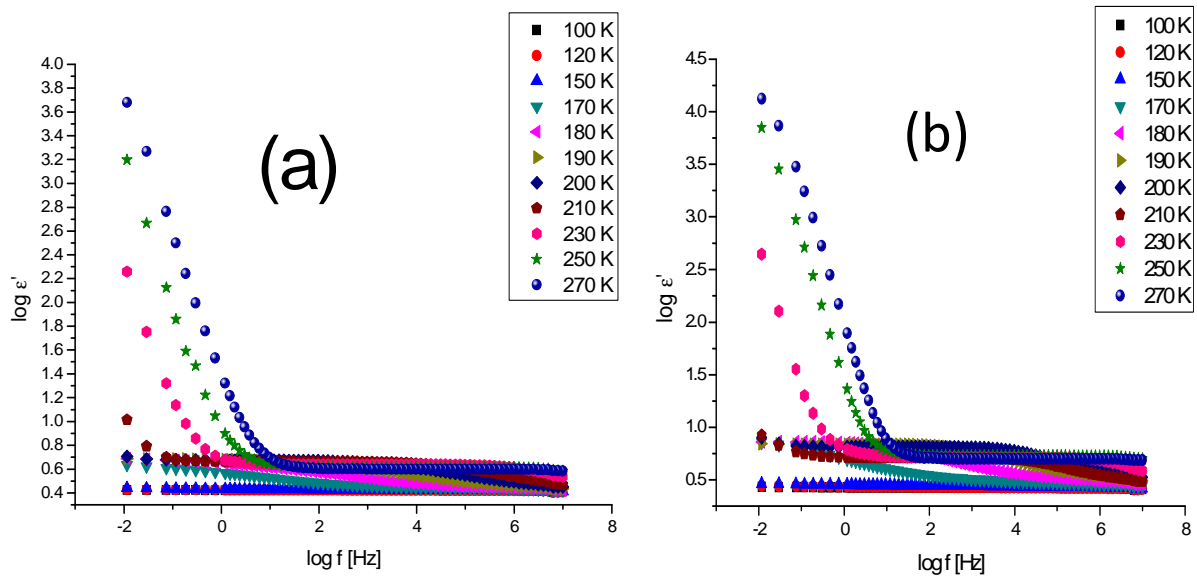


Figure III.6 : ϵ' vs. f Pour différentes températures a) PH, b) EU

La dépendance en fréquence de ϵ' suit le comportement attendu pour le processus de relaxation ; Pour les deux espèces ; En basses fréquences, ϵ' diminue en augmentant la température. La rigidité diélectrique de la permittivité EU est légèrement inférieure à celle de PH. Dans la Figure III.10 (a,b); ϵ'' est représenté en fonction de la fréquence pour les deux espèces à des températures différentes. Au-delà de l'effet d'électrodes montré aux basses fréquences, le processus de relaxation correspond à un maximum de ϵ'' . Ce maximum est décalé vers des fréquences plus élevées à mesur quand la température augmente. Pour les deux espèces, ce maximum n'est pas observé au-dessus de 270K.

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

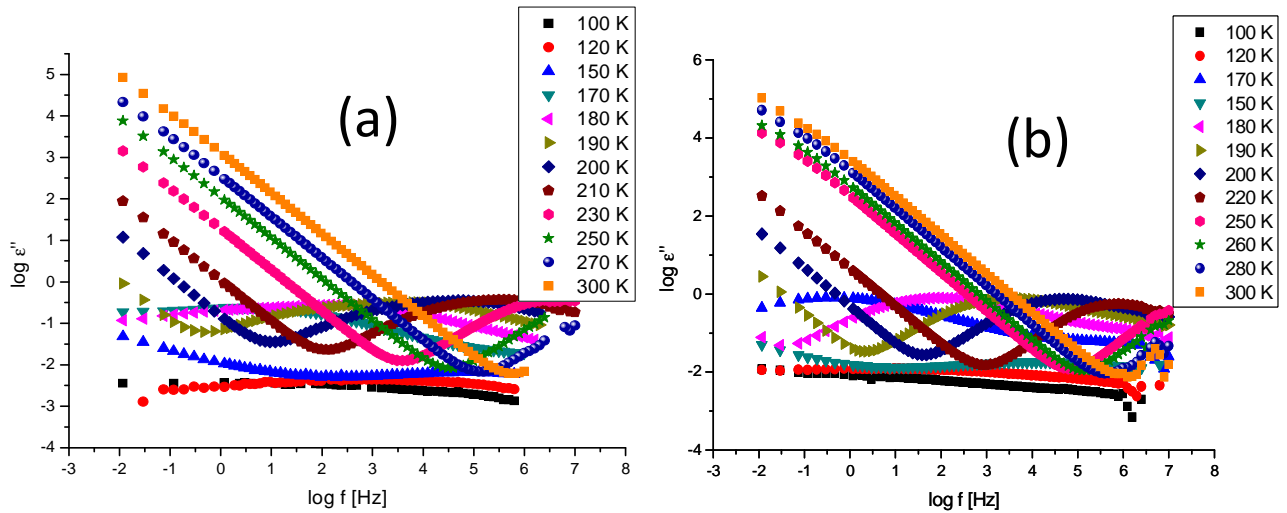


Figure III.7 : ε'' vs. f Pour différentes températures a) PH, b) EU

Dans la figure III.8 (a,b), ε'' est représenté uniquement pour les températures qui montrent clairement un processus de relaxation (maximum). Dans les deux figures, les spectres montrent un comportement asymétrique avec deux pentes différentes de chaque côté du maximum. La relaxation processus est alors caractérisé par une distribution de fréquence de relaxation telle que décrite par le modèle de Havriliak-Negami.

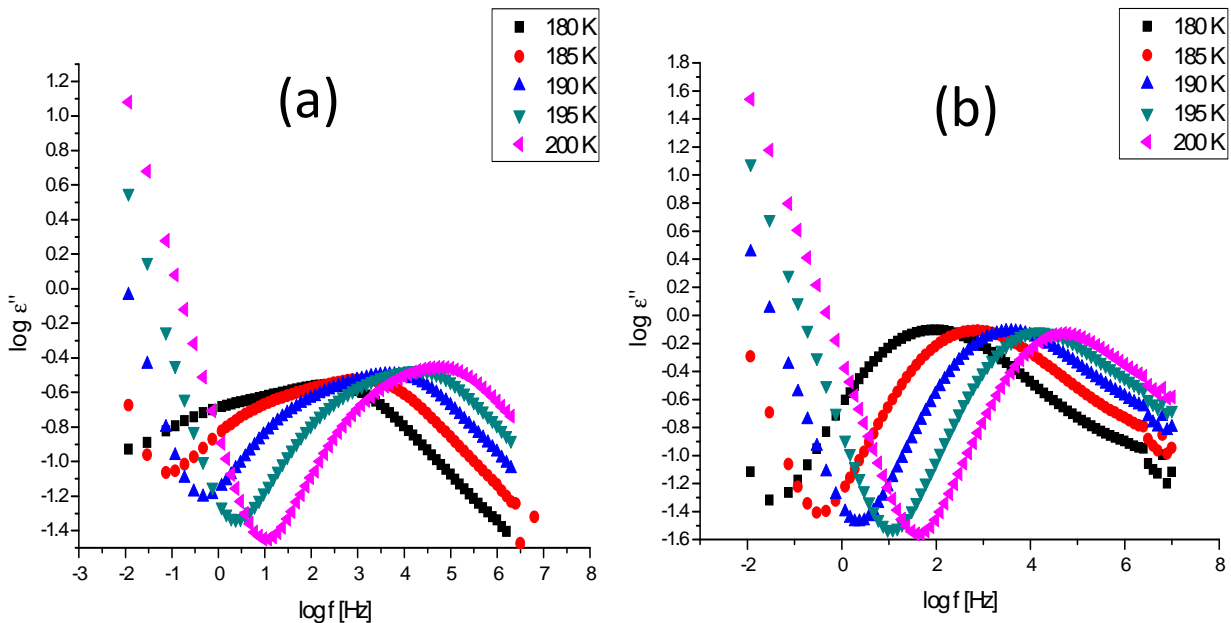


Figure III.8: ε'' vs. f Pour différentes températures. a) PH, b) EU
mesures présentées pour les températures sélectionné

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

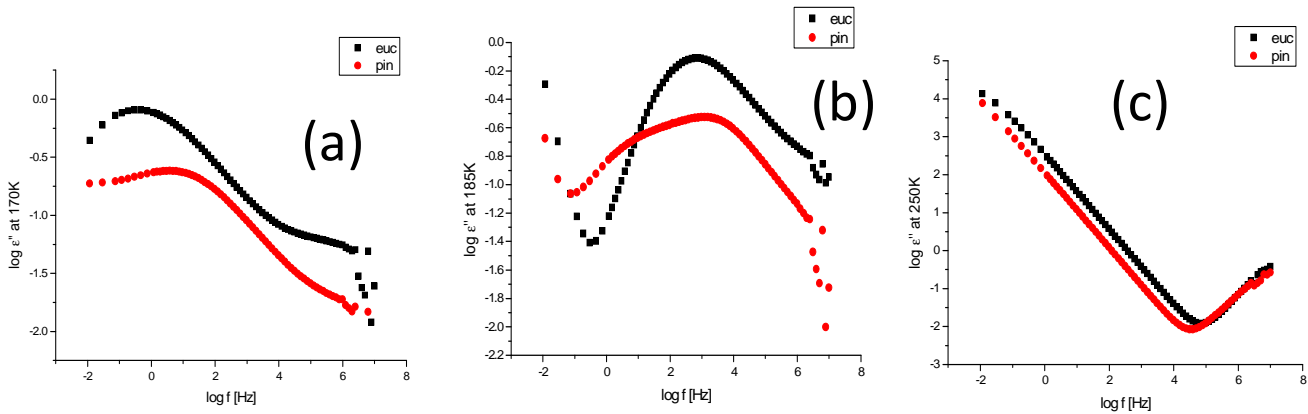


Figure III.9 : ε'' vs f pour EU et PH pour les températures : a) 170K, b) 185K and c) 250K

Si nous comparons les spectres de pertes diélectriques des deux espèces pour des températures sélectionnées (voir figure III.8), ils sont dominés par une énorme augmentation vers les basses fréquences. Ce comportement peut être attribué aux contributions de conductivité ; une conductivité indépendante de la fréquence, $\sigma(\omega) = \sigma_{dc}$, est supposée constante.

Le comportement en loi de puissance $\varepsilon'' \sim \sigma_{dc}/\omega$ est attendu. Les spectres des figure III.9 révèlent des pics de relaxation bien développés, la partie imaginaire ε'' est tracée uniquement pour les températures où le processus de relaxation est clairement observé. Dans les deux figures, un comportement asymétrique apparaît avec deux pentes différentes de chaque côté du spectre. Par conséquent, le processus de relaxation est caractérisé par une distribution de relaxation fréquence comme prévu, et les paramètres peuvent être ajustés à l'aide du modèle Havriliak-Negami. À 185K, il semble que le spectre de l'huile PH présente trois processus de relaxation et seulement deux processus pour l'huile de l'EU.

Étudions maintenant les énergies d'activation des transitions de phase pour ces espèces en analysant leur fréquence de relaxation ajustée HN dépendante de la température. Deux lois différentes sont connues pour la dépendance à la température du temps de relaxation : les lois d'Arrhenius pour l'énergie d'activation unique et les lois de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) décrivant l'énergie d'activation multiple [30] :

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le diagramme d'activation ($-\log \tau_{\max}$ vs $1000/T$) pour PH et EU est présenté dans la figure III.10. Une tendance linéaire correspond évidemment à un comportement d'Arrhenius pour les deux premiers processus de EU et le premier processus de PH :

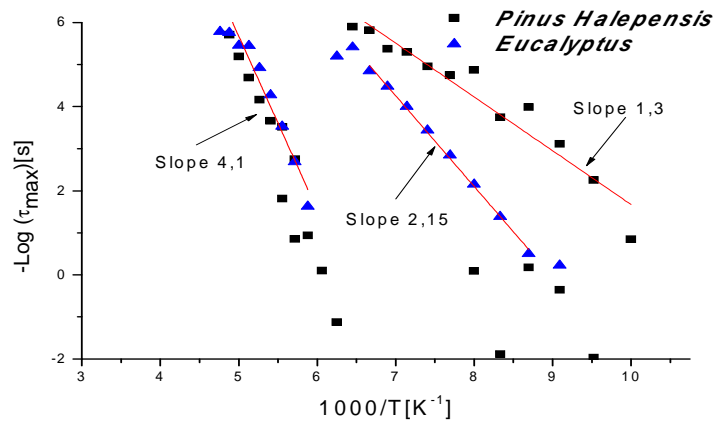


Figure III.10: le diagramme d'activation pour PH et EU obtenu du Havriliak-Negami fits

Les deux processus de relaxation de EU et le premier processus de PH semblent clairement bien décrits par Arrhenius [28]. Le deuxième processus de PH est ignoré dans cette analyse car il ne peut pas être bien ajusté dans la Fig III.10. Enfin, en raison du manque de données, le troisième processus de PH peut suivre soit le modèle VFT, soit la loi d'Arrhenius. Si le comportement d'Arrhenius est ajusté pour tous les processus, les énergies d'activation sont indiquées dans le tableau 1.

HE	E_{a_1} (kJ/mol)	E_{a_2} (kJ/mol)
EU	4.13	2.15
PH	4.13	1.27

TabIII.1 : Énergies d'activation des huiles PH et EU Estimées à partir du modèle Arrhenius.

D'après les résultats présentés dans le tableau III.1, la même première énergie d'activation observée pour les huiles essentielles PH et EU est une signature des composants communs de ces huiles. La deuxième énergie d'activation de l'huile essentielle de PH semble plus petite que celle de l'EU, ce qui indique que certains composants non communs peuvent avoir une énergie de transition de phase plus faible

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

pour le PH que l'EU. Des mesures DSC (Differential scanning calorimetry) peuvent identifier les températures de transition de phase liées à ces énergies d'activation. Notez de la même manière que l'énergie d'allumage critique des aiguilles PH a été trouvée beaucoup plus petite que celle des feuilles EU, bien que la transition de phase d'allumage se produise à des températures plus élevées que celle de la deuxième énergie d'activation mesurée apparaissant dans le tableau III.1 [38]. Les composants responsables de la deuxième énergie d'activation pourraient être les principaux composants contribuant au processus d'allumage.

III.3.2GC-MS des différentes huiles extraites :

La contribution discutée ci-dessus des composants des huiles à diverses transitions de phase nous a conduit à étudier la composition des deux huiles essentielles. La technique GC-MS est la méthode la plus indiquée à cette fin, les chromatogrammes des deux huiles essentielles EU et PH sont présentés sur la figure III.11,12 les composés majoritaires sont listés dans le tableau III.2.

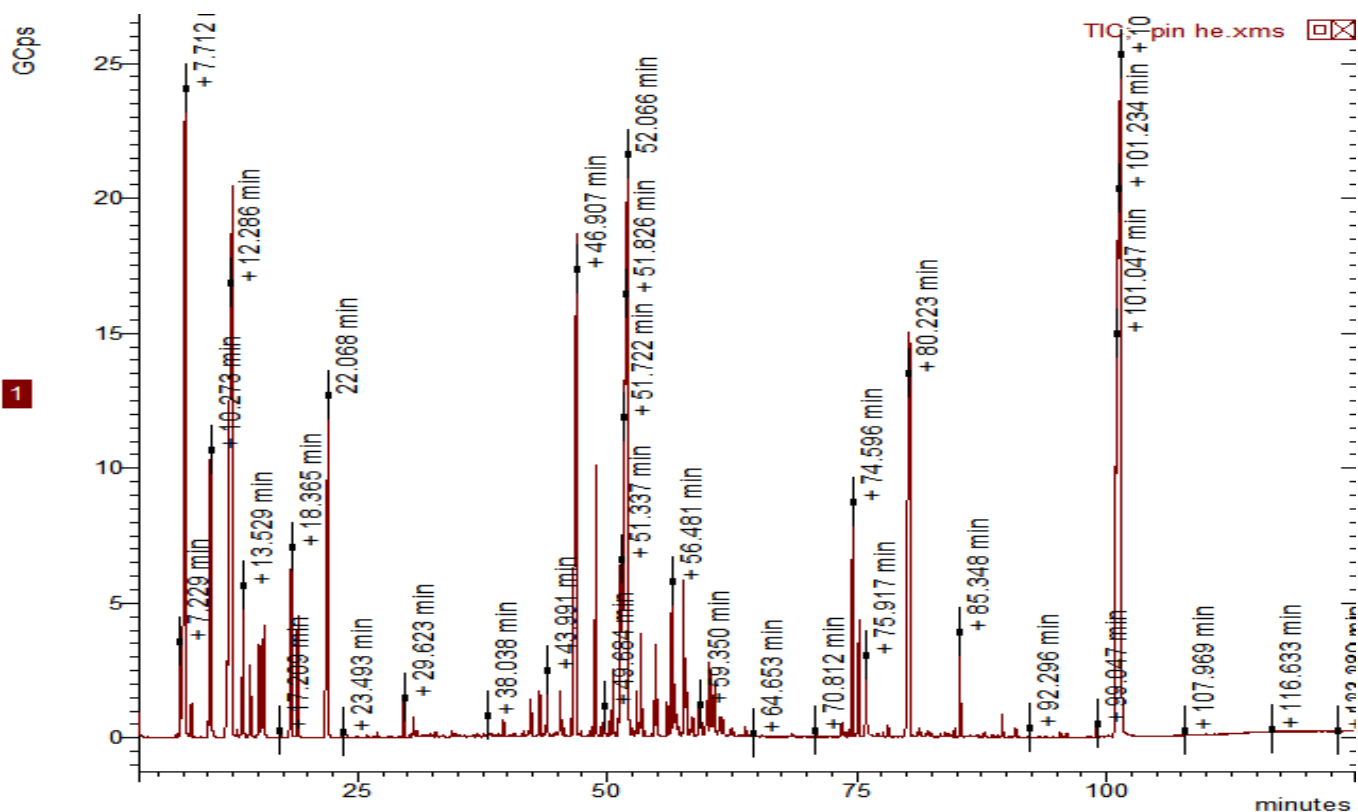


Figure III.11 chromatogramme de PH

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

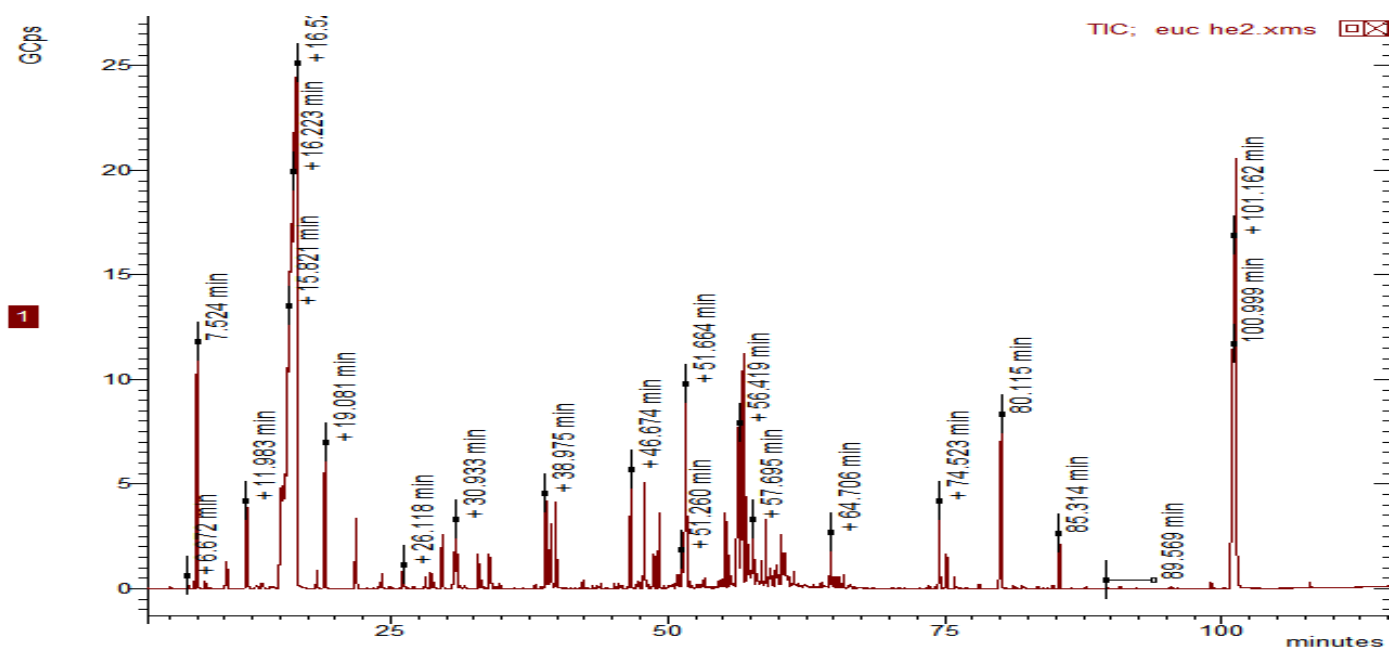


Figure III.12 chromatogramme d'EU

Le tableau III.2 présente les composants majoritaires des deux huiles essentielles EU et PH [38-41] (formule moléculaire (MF), famille chimique (FC), temps de rétention (RT) et le pourcentage de composition de chaque composant).

composant	MF	F C	RT(EU)	RT(PH)	%	
					EU	PH
α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpene	7.511	7.71	2.34	1.69
β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpene	11.98	12.28	1.36	10.44
p-cymene	C ₁₀ H ₁₄	monoterpene	15.67	-	15.75	-
1,8-cineole	C ₁₀ H ₁₆	monoterpene	16.56	-	25.21	-
γ-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpene	19.08	-	2.12	-
β-cis-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpene	-	18.36	-	1.15
α-Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	monoterpene	-	22.07	-	4.52
caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	sesquiterpène	-	46.78	-	7.58
humulene	C ₁₅ H ₂₄	sesquiterpène	-	48.88	-	2.13
phenethylisovalerate	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	-	-	51.62	-	12.51
caryophylleneoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	-	-	56.48	-	1.39
cembrene	C ₂₀ H ₃₂	-	-	74.59	-	1.76
thunbergol	C ₂₀ H ₃₄ O	-	80.11	80.15	2.86	5.67
bis(2-ethylhexyl)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	-	101.16	100.92	15.285	18.98

Tab.III.2 La liste des principaux composants des huiles essentielles de l'EU et du PH

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Après la comparaison des résultats, certaines différences qualitatives et quantitatives dans les compositions des huiles sont observées. Dans les huiles essentielles des aiguilles de PH, le constituant principal était le phtalate de bis(2-éthylhexyle) (18,98 %), suivi du phénéthylisovalérate (12,51 %) et du β -pinène (10,44 %). Le 1,8-cinéole apparaît comme le composé principal (25,21%) de l'huile essentielle de l'EU suivi du p-cymène (15,75%) et du phtalate de bis(2-éthylhexyle) (15,28%).

L'huile essentielle PH semble être plus hétérogène par rapport à l'huile essentielle EU. En fait, le β -pinène est connu pour sa grande inflammabilité [2-3], et fait partie des composés majeurs de l'huile essentielle PH par rapport à l'huile essentielle EU, où sa composition est dix fois plus petite (tableau III.2). Cette différence de composition du β -pinène peut expliquer l'inflammabilité relativement élevée des COV émis par les aiguilles PH par rapport aux feuilles de l'EU.

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.4 Conclusions

Les résultats et les discussions de l'étude expérimentale réalisée sur les huiles essentielles extraites par hydro-distillation des feuilles EU et des aiguilles PH ont été présentés dans ce chapitre. L'analyse par spectroscopie diélectrique et par GC-MS. Ont été effectués sur les deux huiles essentielles à des températures .

la dépendance en fréquence de ϵ'' à basse fréquence a montré deux processus de relaxation pour chaque huile essentielle. Les fréquences de relaxation ajustées HN ont révélé un comportement d'Arrhenius avec deux énergies d'activation pour chaque huile. La première énergie d'activation est d'environ 4,13 kJ/mol à l'identique pour les deux huiles essentielles. La seconde énergie d'activation de l'huile essentielle PH est d'environ 1,27 kJ/, celle de l'huile essentielle EU est d'environ 2,15 kJ mol. La technique DSC devrait expliquer la nature des transitions de phase liées aux énergies d'activation de ces huiles essentielles.

L'analyse GC-MC des huiles essentielles PH et EU a révélé que le 1,8-cinéole est le composant majoritaire de l'huile essentielle EU, alors que le L'huile essentielle PH semble plus hétérogène avec trois composants majoritaires.

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] J.H. Balbi, F. Morandini, X. Silvani, J.B. Filippi, F. Rinieri, A physical model for wildland fires, *Combustion and Flame*, 156, pp. 2217-2230, (2009)
- [2] K. Chetehouna, T. Barboni, I. Zarguili, E. Leoni, A. Simeoni, A.C. Fernandez-Pello, Investigation on the emission of Volatile Organic Compounds from heated vegetation and their potential to cause an eruptive forest fire, *Combustion Science and Technology*, 181(10), pp. 1273-1288,(2009)
- [3] L. Courty, K. Chetehouna, J.P. Garo and D.X. Viegas, A volatile organic compounds flammability approach for accelerating forest fires, *Modelling, Monitoring and Management of Forest Fires II*, Perona&Brebbia (ed.), WIT Transactions on Ecology and the Environment, 137, 2010a
- [4] Alessio, G.A., Peñuelas, J., Llusia, J., Ogaya, R., Estiarte, M., and De Lillis, M. 2008. Influence of water and terpenes on flammability in some dominant Mediterranean species. *Int. J. Wildland Fire*, 17(2):274–286. doi:10.1071/WF07038
- [5] Massari G, Leopaldi A Leaf flammability in Mediterranean species.*PlantBiosystems* 132(1998)
- [6] L. Catoire, V. Naudet, Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure, *Process Safety Progress*,24, pp. 130-137,(2005)
- [7] Von Rudloff, E. Seasonal variation of the terpene of the leaves,buds and twigs of blue spruce (*Piceapungens*). *Can. J. Bot.*1975, 53, 2978-2982.
- [8] Greenberg, J.P., Friedli, H., Guenther, A.B., Hanson, D., Harley, P., and Karl, T..Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation. *Atmos.Chem. Phys.* 6, 81–91(2006)
- [9] Koedam. Some aspects of essential oils preparation in capillary gas chromatography inessential oils analysis. Ed. P. Sandra, C. Bicchi. Herdelberg. New York. (1987)
- [10]Romano SD, Sorichetti PA. Dielectric relaxation spectroscopy in biodiesel production and characterization. 1st ed. London:SpringerVerlag;(2011)
- [11]Llusia J, PeñuelasJ . Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. *American Journal of Botany* 87, 133–140(2000)
- [12]White CS .Monoterpenes – their effects on ecosystem nutrient cycling.*Journal of Chemical Ecology* 20, 1381–1406. doi:10.1007/BF02059813(1994)
- [13]Owens MK, Lin CD, Taylor CA, Jr, Whisenant SG Seasonalpatterns of plant flammability and monoterpenoid content in *Juniperusashei*. *Journal of Chemical Ecology* 24(12), 2115–2129(1998)
- [14]TRANCHANT J. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson et Cie, Paris, 504 p (1982),
- [15]D.Alexandrian,E.Rigolot,Sensibilité du pin d'Alep à l'incendie, *Forêt méditerranéenne*,3(1992).

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

- [16] Alexandrian D. Les statistiques “feux de forêt” de ces trente dernières années. Forêt Méditerranéenne 29 : 377-84. www.foret-mediterranee.org/fr/catalogue (2008)
- [17] Alvarez, M. Gracia, J. Vayreda, J. Retana, Patterns of fuel types and crown fire potential in *Pinus halepensis* forests in the western Mediterranean Basin, *Forest Ecology and Management*, 270, (2012)
- [18] M. Häusler, J.P. Nunes, P. Soares, J.M. Sánchez, J.M.N. Silva, T. Warneke, J.J. Keizer, J.M.C. Pereira, Assessment of the indirect impact of wildfire (severity) on actual evapotranspiration in eucalyptus forest based on the surface energy balance estimated from remote-sensing techniques, *International Journal of Remote Sensing*, 39(2018) 6499-6524
- [19] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, *Introduction to organic laboratory techniques*, W.B. Saunders Co. Philadelphia, USA. 1976, 567
- [20] Apparatus for volatile oil determination, Description of New Type J.F. Clevenger, *American Perfumer & Essential Oil Review*, 1928, 467-503
- [21] Gorunovic, M.; Mimica-Dukic, N.; Kite, G.; Stosic, D. Sur l'huile essentielle de *Pinus peuce Grisb.* Pinacees de Montenegro. *Pharmazie* 1992, 47, H8.
- [22] Hannus, K.; Pensar, G. Silvichemicals in Technical Foliage, 1. Water steam distilled oil from pine material. *Pap. Puu* 1973, 55, 509-519.
- [23] BOCCHIO, E. Hydrodistillation des huiles essentielles. *Parfums, Cosmétiques, Aromes*, 1985.
- [24] Clevenger, J.F. Determination of volatile oil. *J. Ann. Pharm. Assoc.* 17(4) (1928) 346-351
- [25] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, POT/GAL 15V 10A Electrochemical Impedance Potentiostat Galvanostat Test Interface for Alpha-A Analyzer, User's manual.
- [26] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Novotherm-HT High Temperature Control Systems 650, 800, 1000, 1200 and 1400, User's manual
- [27] Havriliak, S., *Negami Polymer* 8:161 (1967)
- [28] Ross, J., and Macdonald, J. R.. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application* 2nd edition. Interscience: Wiley (2005)
- [29] Schönhals A, Kremer F, Schlosser E. *Phys Rev Lett* 67:999(1991)
- [30] Kremer, F. 2002. *Broadband Dielectric Spectroscopy*, edited by Schönhals, A. Heidelberg: Springer.
- [31] Henning, P.; Steinborn, A.; Engewald, W. Investigation of the composition of *Pinus peuce* needle oil by GC/MS and GC/GC/MS. *Chromatographia* 1994, 3, 689-694
- [32] Arpino, P., Prévôt, A., Serpinet, J., Tranchant, J., Vergnol, A. et Witier, P. "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse." Ed. Masson, Paris (1995)
- [33] Castello, G. "Retention index systems: alternatives to n-alkanes as calibration standards." *Journal of Chromatography A*, 842: 51-64 (1999)
- [34] Handley AJ, Adlard ER *Gas chromatographic techniques and Applications*. Sheffield Academic, London. 12. Thermo Fisher Scientific (2011)
- [35] Eiceman GA (2000) *Gas Chromatography*. In Meyers RA (ed) *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*. Chichester: Wiley.

Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSIONS

- [36]Kitson FG, Larsen BS, McEwen CN Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide. Academic Press, Boston. (1996)
- [37]Niessen WMA (2001) Current practice of gas chromatography–mass Spectrometry. Marcel Dekker, New York, NY
- [38]FZ Sabi, Ignition/non-ignition phase transition: A new critical heat flux estimation method Fire Safety Journal, (2020)

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générales et perspectives

Les huiles essentielles extraites par hydro-distillation des feuilles EU et des aiguilles PH ont été analysées par spectroscopie diélectrique et analyses GC-MS. Malgré l'effet des électrodes, la dépendance en fréquence de ϵ'' à basse fréquence pour les deux huiles essentielles à des températures différentes (au-dessus de 270 K) montre deux processus de relaxation pour chaque huile essentielle. Les fréquences de relaxation ajustées HN ont révélé un comportement d'Arrhenius avec deux énergies d'activation pour chaque huile. La première énergie d'activation est d'environ 4,13 kJ/mol à l'identique pour les deux huiles essentielles. La seconde énergie d'activation de l'huile essentielle PH est d'environ 1,27 kJ/mol bien inférieure à celle de l'huile essentielle EU qui est d'environ 2,15 kJ mol. La technique DSC devrait expliquer la nature des transitions de phase liées aux énergies d'activation de ces huiles essentielles.

L'analyse GC-MC des huiles essentielles PH et EU a révélé que le 1,8-cinéole est le composant majoritaire de l'huile essentielle EU, alors que le L'huile essentielle PH semble plus hétérogène avec trois composants majoritaires.

Le β -pinène figure parmi ces composants majoritaires de l'huile essentielle PH, et est un composant minoritaire dans l'huile essentielle EU. Ce composant est connu pour avoir des propriétés d'inflammabilité élevées. Cela pourrait expliquer la différence d'inflammabilité entre les aiguilles PH et les feuilles EU.

Production Scientifique

Production Scientifique

I-Publications :

- 1- O. Harrouz, F. Frenzel, O. Mosbah, S M. Terrah, **F. Z. Sabi**, A. Sahila, N. Zekri, F. Kremer, **“Investigation on the physical properties of *Eucalyptus* and *Pinushalepensis* essential oils using Dielectric Spectroscopy and GC-MS Spectrometry”**, *Journal of Applied Spectroscopy*, 88 n°3 (2021) 505.
- 2- **F.Z. Sabi**, S.M. Terrah, O. Mosbah, A. Dilem, N. Hamamousse, A. Sahila, O. Harrouz, H. Boutchiche, F. Chaib, N. Zekri, A. Kaiss, J.-P. Clerc, F. Giroud, D.X. Viegas. **“Ignition/non-ignition phase transition: A new critical heat flux estimation method”**, *Fire Safety Journal* 119 (2021) 103257
- 3- S.M. Terrah, **F.Z. Sabi**, O. Mosbah, A. Dilem, N. Hamamousse, A. Sahila, O. Harrouz, H. Boutchiche, F. Chaib, N. Zekri, A. Kaiss, J.-P. Clerc, F. Giroud, D.X. Viegas, **“Nonexistence of critical fuel moisture content for flammability”**, *Fire Safety Journal* 111 (2020) 102928.

II-Presentations:

- 1- **F.Z Sabi**, S.M Terrah SM, O.Mosbah, A.Dilem, N.Hamamousse, A.Sahila, O.Harrouz, N.Zekri; A.Kaiss, J-P. Clerc, O.Rahli, F. Giroud, C.Picard, (2018), **“Ignition/non ignition phase transition”**, In Advances in Forest Fire Research 2018, ed D.X Viegas(ADAI/CEIF Coimbra), pp 506-513.
- 2- S.M Terrah SM, **F.Z Sabi**, O.Mosbah, A.Dilem, N.Hamamousse, A.Sahila, O.Harrouz, N.Zekri; A.Kaiss, J-P. Clerc, O.Rahli, F. Giroud, C.Picard, (2018), **“Is there a critical fuel moisture content for flammability?”**, In Advances in Forest Fire Research 2018, ed D.X Viegas(ADAI/CEIF Coimbra), pp 522-528
- 3- O.Mosbah, S.M Terrah, **F.Z Sabi**, A.Dilem, N.Hamamousse, A.Sahila, O.Harrouz, N.Zekri, A.Kaiss, J-P. Clerc, O.Rahli, F. Giroud, C.Picard **“Effet de la charge sur l’inflammabilité des végétaux (matériaux poreux). Application: Pin d’Alep”**. International Conference on Renewable Energy and Energy Conversion. 11-13 Nov 2019, USTO, Algeria