

N°d'ordre : 16/2009-M/G.P

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie
HOUARI BOUMEDIENE
Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés



MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En GENIE DES PROCEDES

Spécialité : **Génie des Procédés Industriels**

Par M^{lle} Sadjia BERTOUCHE

Sujet

*Optimisation des procédés de
récupération d'extraits naturels
d'origine végétale*

Soutenu le 26/05/2009 devant le jury composé de :

M^{me} A. BENSMAILI, Professeur (USTHB)
M^{me} C. BOUTEKEDJIRET, Professeur (ENP)
M^{me} F. BENTAHAR, Professeur (USTHB)
M^{me} A. HELLAL, Professeur (ENP)

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur

Remerciements

Dieu merci de m'avoir guidé, afin de présenter ce modeste travail.

Je remercie tout d'abord ma promotrice **M^{lle} BOUTEKEDJIRET Chahrazed**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), pour m'avoir si bien suivie et encadrée tout au long de mon travail.

Mes sincères remerciements au **Pr. F. BENTAHAR** Professeur et Directrice du Laboratoire des Phénomènes de transfert à l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE, pour m'avoir permis de réaliser ce mémoire au sein de son laboratoire.

J'exprime ma gratitude à Madame la présidente du jury **M^{me} A. BENMAILI** Professeur à l'USTHB ainsi qu'aux membres du jury **M^{me} F. BENTAHAR** Professeur à l'USTHB et **M^{me} A. HELLAL** Professeur à l'ENP pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à **M^{me} N. BRAHIMI**, Chargé de Cours à l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE pour son aide, son orientation et ses conseils.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à **M^r M. VIROT**, Doctorant à l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse (France) ainsi qu'à **M^{me} S. S. BENHOUBOU** Docteur à l'Institut National Agronomique d'Alger pour leur grande aide.

Mes remerciements vont vers ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et à mes enseignants qui m'ont suivi tout au long de mon cursus universitaire.

 Dédicaces 

Je dédie ce modeste travail

A mes grands parents que Dieu me les garde,

*A mes chers parents qui n'ont jamais cessé de me soutenir
et de m'encourager,*

A Rabah pour son amour et sa présence,

A ma sœur adorée et son mari,

A mon frère et son épouse,

A mes adorable neveux : Mohamed, Nazim et Amine,

*A mon éternelle Binôme Dalia qui m'a donné l'opportunité
de réaliser un rêve*

Et

A toutes les personnes que j'aime.

 M^{lle} Bertouche Sadjia 

NOMENCLATURES ET ABREVIATIONS

Symbole	Désignation	Unité
A	Variable réduite de la masse	[-]
B	Variable réduite du temps	[-]
C	Variable réduite du débit de vapeur d'eau	[-]
H	Taux d'humidité de la matière végétale	[g eau/g M_H] ou %
I_P, I_R	Indices de rétention	[-]
k_E	Constante de vitesse d'extraction	[min⁻¹]
M	Masse	[g]
M_H	Masse humide de matière végétale	[g]
M_{HE}	Masse d'huile essentielle	[g]
M_S	Masse de matière végétale sèche	[g]
n	Nombre total d'essais	[-]
n_f	Nombre d'essais du plan factoriel 2^k	[-]
n_α	Nombre d'essais du plan en étoile 2^{*k}	[-]
n₀	Nombre d'essais au centre	[-]
Q	Débit	[g/min]
R_{HE}	Rendement en huile essentielle	[g HE /g M_S ou %]
R²	Coefficient de détermination	[%]
t	Temps	[min]
tr	Temps de rétention	[min]
V_e	Volume d'eau	[mL]
ρ_e	Masse volumique de l'eau à 20°C	0.998 [g.mL⁻¹]
σ²	Erreur expérimentale	[%]

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1 : Le thym : <i>Thymus pallescens</i>	2
Figure 2 : Schéma des poils sécréteurs des <i>Labiées</i>	11
Figure 3 : Surface de réponse à minimum (Paraboloïde)	11
Figure 4 : Surface de réponse à maximum (Paraboloïde)	11
Figure 5 : Surface de réponse présentant un minimum selon le facteur 1 et un maximum selon le facteur 2 (hyperboloïde ou « selle de cheval »)	20
Figure 6 : Représentation du plan composite central en trois dimensions	22
Figure 7 : Dispositif d'extraction d'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau	23
Figure 8 : Dispositif d'extraction d'huile essentielle par Hydrodistillation	24
Figure 9 : Dispositif d'extraction d'huile essentielle par hydrodiffusion	25
Figure 10 : Différentes étapes de récupération de l'huile essentielle	27
Figure 11 : Appareil de DEAN et STARCK	28
Figure 14 : Reproductibilité des résultats pour les essais d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau	31
Figure 15 : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps	32
Figure 16 : Evolution de $-\ln\left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}}\right]$ en fonction du temps	33
Figure 17 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différents débits	34
Figure 18 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes masses	35
Figure 19 : Diagramme de Pareto	38
Figure 20 : Effet simple des paramètres	38
Figure 21 : Effets d'interaction des paramètres	39
Figure 22 : Erreur relative sur le rendement pour les différents essais	41
Figure 23 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Débit	42
Figure 24 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Temps	42
Figure 25 : Surface de réponse correspondant au couple Temps-Débit	43
Figure 26: Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Thymus pallescens</i> obtenue par entraînement à la vapeur d'eau	44
Figure 27: Variation de la teneur de quelques composés de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau en fonction du temps	47
Figure 28 : Reproductibilité des résultats pour les essais d'extraction par hydrodistillation	48
Figure 29 : Evolution du rendement de l'huile essentielle en fonction du temps	49
Figure 30 : Evolution de $-\ln\left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}}\right]$ en fonction du temps	49
Figure 31 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différents débits	50
Figure 31 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes masses	51
Figure 32 : Diagramme de Pareto	54
Figure 33 : Effets simples des paramètres	54
Figure 34 : Effets d'interactions des paramètres	55
Figure 35 : Erreur relative sur le rendement pour les différents essais	57
Figure 36 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Débit	57
Figure 37 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Temps	58
Figure 38 : Surface de réponse correspondant au couple Temps-Débit	58

Figure 39: Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Thymus palleescens</i> obtenue par hydrodistillation	59
Figure 40: Variation de la teneur de quelques composés de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation en fonction du temps	61
Figure 41 : Reproductibilité des résultats pour les essais de l'hydrodiffusion	62
Figure 42 : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps	63
Figure 43 : Evolution de $-\ln\left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}}\right]$ en fonction du temps	63
Figure 44 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différents débits	64
Figure 45 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes masses	65
Figure 46 : Diagramme de Pareto	67
Figure 47 : Effets simples des paramètres	68
Figure 48 : Effets d'interactions des paramètres	68
Figure 49 : Erreur relative sur le rendement pour les différents essais	71
Figure 50 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Débit	71
Figure 51 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Temps	72
Figure 52 : Surface de réponse correspondant au couple Temps-Débit	72
Figure 53: Chromatogramme de l'huile essentielle de <i>Thymus palleescens</i> obtenue par hydrodiffusion	73
Figure 54: Variation de la teneur de quelques composés de l'huile essentielle extraite par hydrodiffusion en fonction du temps	75
Figure 55 : Evolution du rendement en fonction du temps pour les trois procédés	77

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I : Composition de l'huile essentielle de quelques espèces de thym	4
Tableau II : Tableaux des données	17
Tableau III : Matrice d'expériences	18
Tableau IV : Matrice des effets	18
Tableau V : Calcul des niveaux des paramètres	21
Tableau VI : Domaines de variation des paramètres opératoires	26
Tableau VII : Domaine de variations des paramètres opératoires pour l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodiffusion	26
Tableau VIII : Domaine de variations des paramètres opératoires pour l'hydrodistillation	26
Tableau IX : Influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle	33
Tableau X : Influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle	34
Tableau XI : Conditions opératoires et rendements en huile essentielle obtenus pour les essais du plan composite central	36
Tableau XII : Analyse de la variance	37
Tableau XIII : Coefficients du modèle	40
Tableau XIV : Valeurs expérimentales et calculées du rendement en huile essentielle	41
Tableau XV : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Thymus pallescens</i> obtenue par entraînement à la vapeur d'eau	45
Tableau XVI : Comparaison des teneurs relatives de quelques composés de l'huile essentielle de <i>Thymus pallescens</i>	46
Tableau XVII : Teneurs relatives des constituants majoritaires en fonction du temps	47
Tableau XVIII : Influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle	50
Tableau XIX : Influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle	51
Tableau XX : Conditions opératoires et résultats du plan composite central	52
Tableau XXI : Analyse de la variance	53
Tableau XXII : Coefficients du modèle	55
Tableau XXIII : Valeurs expérimentales et calculées du rendement en huile essentielle	56
Tableau XXIV : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Thymus pallescens</i> obtenue par Hydrodistillation	60
Tableau XXV : Teneurs relatives des constituants majoritaires en fonction du temps	61
Tableau XXVI : Influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle	64
Tableau XXVII : Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle	65
Tableau XXIX : Conditions opératoires et résultats du plan composite central	66
Tableau XXX : Analyse de la variance	67
Tableau XXXI : Coefficients du modèle	69
Tableau XXXII : Valeurs expérimentales et calculées du rendement en huile essentielle	70
Tableau XXXIII : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Thymus pallescens</i> obtenue par hydrodiffusion	74
Tableau XXXIV : Teneurs relatives des constituants majoritaires en fonction du temps	75
Tableau XXXV : Influence du procédé d'extraction sur le rendement en huile essentielle	76
Tableau XXXVI : Constantes de vitesses des trois procédés d'extractions	77
Tableau XXXVII : Analyse de la variance des trois procédés d'extractions	78

Tableau XXXVIII : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Thymus pallescens</i> obtenue par Entraînement à la vapeur d'eau, Hydrodistillation et Hydrodiffusion	79
Tableau XXXIX : Composition chimique par famille de l'huile essentielle de <i>Thymus pallescens</i> obtenue par Entraînement à la vapeur d'eau, Hydrodistillation et Hydrodiffusion	80

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : MATIERE VEGETALE : LE THYM	2
I- DESCRIPTION BOTANIQUE	2
II- VARIABILITE DU THYM	3
III- UTILISATION DU THYM	3
IV- TRAVAUX ANTERIEURS	4
IV-1- Composition chimique du thym	4
IV-2- Activité antimicrobienne et/ou antibactérienne	6
IV-3- Activité antifongique	7
IV-4- Activité antioxydante	7
CHAPITRE II : EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES	10
I- GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES	10
I-1- Définition	10
I-2- Localisation des huiles essentielles	10
I-3- Activités biologiques des huiles essentielles	12
I-4- Propriétés physiques	13
I-5- Composition chimique	13
II- PROCEDES D'EXTRACTIONS	13
II-1- L'entraînement à la vapeur d'eau	13
II-2- L'Hydrodistillation	14
II-3- L'Hydrodiffusion	14
II-4- Extraction au CO ₂ supercritique	14
II-5- Les techniques d'extraction par micro-ondes	14
III- MODELISATION ET OPTIMISATION DES PROCEDES D'EXTRACTION	15
III-1- Etude paramétrique	16
III-2- Les plans d'expériences	16
III-2-1- Définitions	16
III-2-2- La méthode des plans d'expérience	17
III-2-3 Notion de modèle et de régression linéaire multiple	17
III-3- Les plans composites	19
CHAPITRE III : INSTALLATIONS EXPERIMENTALES, METHODES DE CALCUL ET DE MESURE	23
I- MATERIEL BIOLOGIQUE	23
II- INSTALLATIONS EXPERIMENTALES	23
I-1- Entraînement à la vapeur d'eau	23
I-2- Hydrodistillation	24
I-3- Hydrodiffusion	24
II- OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES	25
II-1- Etude paramétrique	25

II-2- Etude par plan d'expériences	26
III- METHODES DE CALCUL ET DE MESURE	26
III-1- L'échantillonnage	26
III-2- Récupération de l'huile essentielle	27
III-3- Rendement en huile essentielle	27
III-4- Le taux d'humidité	28
IV- ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE	29
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	31
I- EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU	31
I-1- Etude paramétrique	31
I-1-1- Influence du temps d'extraction	32
I-1-2- Influence du débit de vapeur d'eau	33
I-1-3- Influence de la masse de matière végétale	34
I-2- Etude par plan d'expériences	35
a. Résultat de l'analyse par le logiciel STATGRAPHICS®	37
➤ Analyse de la variance	37
➤ Les effets simples	38
➤ Les effets d'interactions	39
b. Coefficient de détermination du modèle : R^2	39
c. Détermination des coefficients du modèle	40
d. Les surfaces de réponse	42
I-3- Analyse de l'huile essentielle	43
I-3-1- Analyse de l'huile globale	43
I-3-2- Evolution de la composition de l'huile au cours de l'extraction	46
II- EXTRACTION PAR HYDRODISTILLATION	48
II-1- Etude paramétrique	48
II-1-1- Influence du temps d'extraction	48
II-1-2- Influence du débit de vapeur d'eau	50
II-1-3- Influence de la masse de la matière végétale	51
II-2- Etude par plan d'expériences	52
a. Résultat de l'analyse par le logiciel STATGRAPHICS®	53
➤ Analyse de la variance	53
➤ Les effets simples	54
➤ Les effets d'interactions	54
b. Coefficient de détermination du modèle : R^2	55
c. Détermination des coefficients du modèle	55
d. Les surfaces de réponse	57
II-3- Analyse de l'huile essentielle	58
II-3-1- Analyse de l'huile globale	58
II-3-2- Evolution de la composition de l'huile au cours de l'extraction	61
III- EXTRACTION PAR HYDRODIFFUSION	62
III-1- Etude paramétrique	62
III-1-1- Influence du temps d'extraction	62
III-1-2- Influence du débit de vapeur d'eau	64
III-1-3- Influence de la masse de la matière végétale	65
III-2- Etude par plan d'expériences	66
a. Résultat de l'analyse par le logiciel STATGRAPHICS®	67
➤ Analyse de la variance	67

➤ Les effets simples	68
➤ Les effets d'interactions	68
b. Coefficient de détermination du modèle : R^2	69
c. Détermination des coefficients du modèle	69
d. Les surfaces de réponse	71
III-3- Analyse de l'huile essentielle	72
III-3-1- Analyse de l'huile globale	72
III-3-2- Evolution de la composition de l'huile au cours de l'extraction	75
IV- ETUDE COMPARATIVE DES TROIS PROCEDES D'EXTRACTION	76
IV-1- Etude qualitative	76
IV-1-1- Influence du procédé d'extraction sur le rendement en huile essentielle	76
IV-1-2- Influence du procédé d'extraction sur la cinétique d'extraction	76
IV-1-3- Influence des paramètres opératoires sur les procédés d'extractions	78
IV-2- Etude qualitative	78
CONCLUSION GENERALE	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	83

Introduction
générale

INTRODUCTION GENERALE

Les plantes ont toujours fait partie de la vie de l'homme, il s'en sert pour se nourrir, se soigner, se parfumer et pour de nombreuses autres utilisations. Ces dernières années, grâce au bouleversement des mentalités et le développement de l'esprit bio pour le respect de la Terre, l'être humain s'est intéressé aux bienfaits suscité par les plantes. C'est pour cette raison que les recherches sur les plantes ont considérablement évolué et que les procédés d'extraction se sont énormément développés.

L'Algérie possède un patrimoine végétal très riche mais très peu exploité. Parmi ces plantes aromatiques et médicinales, notre intérêt s'est porté sur le thym. Ce choix a été motivé par deux raisons essentielles :

- Cette plante s'est avérée d'un grand intérêt dans le domaine de la conservation pour ses propriétés antioxydantes et antibactériennes dans l'industrie agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique.
- Bien qu'ayant ces propriétés, les travaux relatifs à la plante d'Algérie sont rares. Aussi avons-nous entrepris ce travail dans le but de contribuer à une meilleure connaissance de l'huile essentielle de thym provenant de la région de Aïn Defla située à environ 160 km à l'Ouest d'Alger.

Différentes méthodes d'extractions d'huile essentielles sont utilisées. Le travail que nous allons entreprendre portera sur l'étude et l'optimisation de trois procédés : l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'hydrodiffusion.

Le traitement des résultats expérimentaux sera effectué par la méthode des plans d'expérience, qui s'appuie sur l'outil statistique et informatique. Cette méthode est utilisée dans plusieurs secteurs industriels, son principe est de réduire considérablement le nombre d'expériences, tout en conservant un niveau de confiance aux résultats et d'organiser la variation des facteurs à contrôler pour optimiser et évaluer leur influence [1].

L'objectif de notre travail est :

- L'étude des différents procédés d'extractions et leur optimisation,
- La caractérisation des extraits de thym grâce à la détermination de leur composition chimique.

Notre travail comprend deux parties. La première sera articulée autour de deux chapitres consacrés à la revue bibliographique relative à la matière végétale, son utilisation et les différents travaux dont elle a fait l'objet. Des généralités sur les huiles essentielles et les procédés d'extractions ainsi que la modélisation et l'optimisation de ces procédés ont fait l'objet du second chapitre.

La deuxième partie englobera deux chapitres, l'un sur les installations expérimentales et les méthodes de calculs et de mesures des différents paramètres et l'autre sur la présentation et la discussion des résultats expérimentaux.

Chapitre I

Matière végétale: Le thym

CHAPITRE I MATIERE VEGETALE : LE THYM

I- DESCRIPTION BOTANIQUE

Le thym en latin *Thymus* qui signifie «parfumer», à cause de l'odeur agréable que la plante dégage, est un arbrisseau de 15 à 40 cm de haut, aux tiges ligneuses très ramifiées. Ses feuilles sont étroites et lancéolées (en forme de fer de lance). De couleur vert-gris ou blanc argenté et couvertes de duvet sur leur face intérieure, elles sont disposées en paires opposées.

Les fleurs, présentes de juin à octobre, sont blanchâtres ou rougeâtres. Il en existe deux types : les plus grandes sont bisexuées, leurs étamines dépassent de la corolle et se terminent par deux lobes (ou lèvres) ; les plus petites sont des fleurs femelles. Le fruit est formé de quatre akènes (fruits secs ne s'ouvrant pas à maturité) de couleur marron [2].

Le thym est très répandu dans toute la région méditerranéenne, il préfère les terrains secs, rocaillieux, exposés au soleil, il peut pousser jusqu'à 1500 à 2000 mètres d'altitude. Sa multiplication s'effectue par semis au printemps, avec un repiquage deux mois après, ou par division des touffes [3].

Thymus pallescens (**figure1**), objet de notre étude, en arabe « Zaâteur », est aussi appelé « thym vrai » ou *thymus fontanaseii* et plus récemment nommé *Pallescens* Noë de *Thymus* ou *Monardii* Noë de *Thymus* [4]. Il présente un calice à cinq dents toutes longuement subulées, bien plus longues que le tube, à lèvre supérieure divisée dans son tiers supérieur. Les tiges sont dressées et robustes. Ses feuilles sont plus ou moins interrompues vers le bas. Les fleurs du *Thymus Pallescens* sont blanches ou pâles à peine plus longue que le calice. On trouve cette espèce de thym dans les garrigues et pelouses [5].



Figure 1 : Le thym : *Thymus pallescens* [6]

II- VARIABILITE DU THYM

Le thym appartient à la famille des "**Lamiacées**" (*Labiées*); ce genre comprend environ 400 espèces de sous arbrisseaux ou de plantes vivaces herbacées, mais les plus cultivées sont **le thym commun, le thym serpolet et la sarriette** [7].

- le thym commun ou "classique" : Ses tiges sont ligneuses, c'est à dire qu'elles ont la consistance et l'apparence du bois sec. Ses petites feuilles n'ont pas de pétiole (partie fine de la feuille qui relie la partie large de cette feuille à la tige), ses racines ne sont pas "adventives" (de nouvelles racines ne se forment pas à partir de branches qui pourraient traîner au sol). La hauteur de la pousse peut atteindre 40cm.

- le serpolet : Lui a des racines adventives. Il en existe plus de quinze variétés, dont une particulière nommée "thym citron" avec des petites tiges droites au bout desquelles les feuilles forment des boules rondes.

- la sarriette : Ses tiges ne sont pas "ligneuses" et donc plus souples que celles du thym classique, elles se dressent plus verticalement, les feuilles sont très fines et étroites.

Selon les endroits, les personnes, les livres, ces noms peuvent changer. Mais on se sert indifféremment de l'une ou l'autre des espèces pour les nombreuses utilisations du thym [8].

III- UTILISATIONS DU THYM

Le thym est une plante pourvue d'assez nombreuses propriétés et très utilisée dans le domaine médical [6] :

○ Usage Interne

- Antiseptique puissant (pulmonaire, intestinal, génito-urinaire)
- Apéritif
- Antispasmodique (Tranquillisant)
- Stimulant général
- Tonique des nerfs
- Diurétique
- Sudorifique
- Emménagogue
- Carminatif

○ Usage Externe

- Antiseptique et Bactéricide
- Parasiticide
- Révulsif
- Antivenimeux
- Antiputride
- Cicatrisant
- Antirhumatismal

Les feuilles de Thym sont riches en huile essentielle dont les propriétés sont mises à profit en phytothérapie.

IV- Travaux antérieurs

Le thym a fait l'objet de nombreuses études. Ses propriétés antimicrobiennes (antibactériennes, antifongiques) et antioxydantes ainsi que sa composition chimique ont intéressés beaucoup de chercheurs.

IV-1- Composition chimique du thym

La compositions de l'huile essentielle diffère selon le type de thym, du lieu géographique, de la géologie, de la saison de cueillette ainsi que des données climatiques. Le tableau I résume la composition de l'huile essentielle de quelques espèces de thym.

Tableau I : Composition de l'huile essentielle de quelques espèces de thym

Auteurs	Espèces	Pays	Composants majoritaires
Giordani et al. [9]	<i>Thymus numidicus</i>	Algérie	Thymol (66,31-57,20%) γ-Terpinène (6,12-9,19%) ρ-Cymène (6,20-7,55%) Carvacrol (4,31-2,20%) Linalool (8,62-9,26 %)
	<i>Thymus ciliatis</i>		Thymol (60,52%) γ-Terpinène (9,45%) ρ-Cymène (8,10%)
	<i>Thymus vulgaris</i>		ρ-Cymène (26,36%) Thymol (25,57%) Carvacrol (11,41%) Thymoquinone (10 ,50%)
Bouhdid et al. [10]	<i>Thymus satureioides</i>	Maroc	Bornéol (26,4%) Thymol (11,48%) Carvacrol (8,76%)
	<i>Thymus vulgaris</i>	France	Thymol (36,58%) γ-Terpinène (16,51%) ρ-Cymène (13,70%)
	<i>Corydothymus capitatus</i>	Espagne	Carvacrol (59,50%) Thymol (7,37%)
Tepe et al. [11]	<i>Thymus sipyleus</i>	Turquie	Thymol (20,5%) γ-Terpinène (4,4%) ρ-Cymène (4,1%) Carvacrol (58,1%)
Kabouche et al. [12]	<i>Thymus numiducus</i>	Algérie	Thymol (68,2%) Carvacrol (16,9%) Linalool (11,5%)
Tomaino et al. [13]	<i>Thymus vulgaris</i>	France	Thymol (45,3%) Linalool (61,7 %)

Kabouche et al. [14]	<i>Thymus pallescens</i>	Algérie	Thymol (67,8%) γ -Terpinène (15,9%) ρ -Cymène (13%) Carvacrol (1,7%)
Hadef et al. [15]	<i>Thymus numiducus</i>	Algérie	Thymol (60,8%) γ -Terpinène (7,6%) ρ -Cymène (10,3%) Carvacrol (5,1%) Linalool (8%)
	<i>Thymus vulgaris</i>	Algérie	Thymol (25,4%) Thymoquinone (10,42%) ρ -Cymène (26,2%) Carvacrol (11,3%)
Nickavar et al. [16]	<i>Thymus daenesis</i>	Iran	Thymol (74,4%) β -caryophyllène (3,8%) ρ -Cymène (6,5%) méthyl Carvacrol (3,6%)
	<i>Thymus kotschyanus</i>		Thymol (38,6%) γ -Terpinène (8,2%) ρ -Cymène (7,3%) Carvacrol (33,9%)
Miguel et al. [17]	<i>Thymus caespititius</i>	Portugal	Riche en α -terpinéol (32,1%)
	<i>Thymus camphoratus</i>		Riche en 1,8-cinéole (57,8%)
	<i>Thymus mastichina</i>		Linalool (16,6%) Acétate de linalyl (15,2) 1,8-cinéole (10,8%)
Faleiro et al. [18]	<i>Thymus lotocephatus</i>	Portugal	Riche en Linalool (11,4%)
	<i>Thymus camphoratus</i>		Riche en 1,8-cinéole (56,7%)
	<i>Thymus mastichina</i>		Linalool (44,4%) 1,8-cinéole (37,4 %)
Karaman et al. [19]	<i>Thymus revolutus</i>	Turquie	Carvacrol (43,13%) γ -Terpinène (20,86%) ρ -Cymène (13,94%)

Le tableau I démontre que les composants majoritaires des différentes espèces de thym sont : le Thymol, le Carvacrol, le γ -Terpinène, le ρ -Cymène, le Linalool, le 1,8- Cinéole, le Bornéol ainsi que la Thymoquinone.

Faleiro et al. [18] ont souligné que les huiles essentielles isolées de la partie aérienne du *Thymus mastichina* et du *Thymus camphoratus* recueillies à Algarve (Sud du Portugal) se sont caractérisées par leur richesse en 1,8-cinéole. Pour le *Thymus mastichina*, les pourcentages du 1,8- cinéole varient de 42,4% dans l'huile de la feuille à 46,9% dans l'huile de la fleur tandis que pour le *Thymus camphoratus*, les pourcentages varient de 62,7 à 56,7%, respectivement.

Les huiles essentielles de la partie aérienne de *Thymus mastichina* récoltés à Estrémadure (ouest du Portugal) ont été regroupées en deux grandes catégories: l'une riche en Linalool (61,4%) et la seconde riche en linalool (44,4%) et en 1,8-cinéole (37,4%).

L'origine géographique ou la différence de facteurs génétiques pourraient être responsables de cette variabilité.

IV-2- Activité antibactérienne

Helander et al. [20], ont trouvé que le carvacrol et le thymol sont capables de détériorer les bactéries *Gram-Négatifs* alors que **Ulter et Smid** [21] ont montré le pouvoir inhibiteur du carvacrol contre le *Bacillus cereus*, existant dans les bouillons et dans les soupes, pouvant provoquer des diarrhées.

D'après **Dorman et Deans** [22], le α -terpinène inhibe plusieurs bactéries telles que ; *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* et *Staphylococcus aureus*.

Rasooli et Akbar Mirmostafa [23] ont jugé que l'huile de *Thymus kotschyanus* est plus bactéricide que celle de *Thymus persicus* et ceci sur les bactéries suivantes : *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumonia* et *Pseudomonas aeruginosa*.

Faleiro et al. [18] ont étudié l'activité antimicrobiennes de différents composés purs et mélangés (Linalool, 1,8-cinéole ou linalool / 1,8-cinéole et linalool / 1,8-cinéole / linalyl) obtenus par hydrodistillation des parties aérienne du thym portugais (*Thymus mastichina*, *Thymus camphoratus* et *Thymus lotocephalus*). L'étude a porté sur plusieurs micro-organismes (*Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Proteus Mirabilis*, *Salmonella spp*).

En utilisant la méthode de diffusion du disque « the disc diffusion method », ils ont trouvé que l'activité antimicrobienne du linalool est plus forte comparativement au 1,8-cinéole. Les résultats ont mis en évidence que la bactérie *E. coli* n'est pas sensible au mélange linalool/1,8-cinéole mais elle est sensible au linalool, contrairement à *Candida albicans* dont la sensibilité s'accroît légèrement pour le mélange linalool/1,8-cinéole alors qu'elle diminue pour le 1,8-cinéole seul.

Kabouche et al. [24] ont montré que le *Thymus pallescens* présente une très bonne activité antibactérienne contre *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus aureus* et *Enterobacter aerogenes*. Ils ont aussi affirmé que les plus hauts pourcentages de thymol (67,8%) et Thymol + carvacrol (68,2 + 16,92%) représentant respectivement les principales composantes de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* et *Thymus numidicus* sont responsable de la très grande zone d'inhibition et par conséquent de leur forte activité antibactérienne.

Les résultats des tests antibactériens effectués par **Bouhdid et al.** [10] ont montré que les huiles de *Corydothymus capitatus* et de *thymus vulgaris thymoliferum* témoignent d'une activité antibactérienne intéressante surtout contre les bactéries *Gram positif*.

En effet, *L.monocytogene* bactérie hautement pathogène, présente une sensibilité élevée à ces deux huiles. Celle-ci peut être reliée à la présence du carvacrol et du thymol qui sont majoritaires dans ces deux huiles. Ces deux composés phénoliques sont en effet connus pour leurs propriétés antimicrobiennes [25, 26].

IV-3- Activité antifongique

Piccaglia et Marott [27], ont montré que le thymol à une concentration inférieure à 0,4µg/ml inhibe complètement la croissance de deux moisissures *l'Aspergillus flavus* et *l'Apergilus versicolor*.

L'étude de **Giordani et al.** [28] a montré l'effet antifongique des huiles essentielles de *Satureja montana*, *Lavandula angustifolia*, *Lavandula hybrida Reverchon*, *Syzygium aromaticum*, *Origanum vulgare*, *Rosmarinus officinalis*, et particulièrement celle de *Thymus vulgaris* sur *Candida albicans*. Les résultats ont montré également que l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* chimiotype à thymol potentialise l'action antifongique de l'amphotéricine B suggérant une possible utilisation de cette huile essentielle en plus des antifongiques dans le traitement des mycoses.

Rasooli et al. [29] ont étudié l'inhibition de la croissance de *l'Aspergillus parasiticus* exposé aux huiles essentielles extraites de deux variétés de thym : *Thymus eriocalyx* et *Thymus x-porloc*. Ils ont trouvé que *Thymus eriocalyx* contenant 64,3% de thymol présente une activité antifongique et un pouvoir inhibiteur plus important que *Thymus x-porloc* qui contient 30,7% de thymol.

Hadef et al. [30] après l'étude sur la composition des huiles essentielles de *Thymus vulgaris* et de *Thymus numidicus*, ont déterminé que les deux huiles essentielles présentent une activité antifongique qui est plus élevée pour le *T. vulgaris* bien que la teneur en phénols : Thymol + Carvacrol (36,70%) soit inférieure à celle du *T. numidicus* (65,87%). Ils concluent que d'autres constituants de ces huiles pourraient intervenir dans le pouvoir antifongique.

L'étude de **Giordani et al.** [9] a montré que l'huile de *T. numidicus*, espèce de l'Est algérien, présente la plus forte activité antifongique. Son effet antifongique était de 31 fois plus important que celui de *T.vulgaris*. Il est évident qu'il existe une relation entre la forte activité antifongique et la teneur élevée de (thymol et carvacrol) ainsi que leurs précurseurs (p-cymène et γ-terpinène). La possibilité que d'autres composants mineurs tels que le linalool, ne peut être écartée pour expliquer cette activité supplémentaire. Un phénomène de synergie entre plusieurs composants de l'huile essentielle de *T. numidicus* pourrait aussi expliquer cette activité. Une telle efficacité peut être prometteuse pour une utilisation médicale de cette huile, seule ou en combinaison avec des médicaments antifongiques.

IV-4- Activité antioxydante

L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydo-réduction qui transfère des électrons d'une substance vers un agent oxydant. Cette réaction peut produire des radicaux libres qui entraînent des réactions en chaîne destructrices. Les antioxydants sont capables de stopper ces réactions en chaîne en s'oxydant avec les radicaux libres et annihilant ainsi leur action. Ces propriétés se retrouvent beaucoup dans les familles des thiols et des phénols.

Les antioxydants sont utilisés dans l'industrie agro-alimentaire pour éviter le rancissement des corps gras et dans l'industrie chimique pour éviter le durcissement du caoutchouc ou en métallurgie pour protéger les métaux de l'oxydation.

Simandi et al. [31] ont testé l'activité antioxydante des extraits de feuilles et inflorescences du thym (*Thymus vulgaris*) obtenus par extraction éthanolique et extraction supercritique et ils ont montré que l'extrait alcoolique est plus actif.

Dorman et al. [32] ont extrait par hydrodistillation les huiles essentielles de quatre plantes de la famille des *labiées* : origan, romarin, sauge et thym. Ils ont identifié par chromatographie liquide à haute performance la présence du principal constituant : l'acide rosmarinique qui contribue à l'activité antioxydante.

Leur étude sur trois radicaux libres a montré que le degré observé de l'activité antioxydante dépend de l'essai utilisé, et que le thym présente le pouvoir le plus faible comparativement aux autres. Ils ont conclu que les extraits contenant plus de composés phénoliques possèdent l'activité la plus élevée.

De leur côté, **Sokmen et al.** [33] ont étudié l'activité antioxydante in vitro de *Thymus spathulifolius* turque. Ils ont conclu que l'extrait méthanolique a un effet antioxydant sur les deux radicaux libres 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), et β -carotène/acide linoléique plus élevé que l'antioxydant synthétique BHT.

Miguel et al. [17] ont démontré que l'huile de *Thymus caespitius* a la plus importante activité antioxydante comparé au *Thymus camphoratus* et au *Thymus mastichina* et ce malgré l'absence de composés phénoliques, ce qui démontre que la présence de ce type de composé n'est pas obligatoire pour l'activité antioxydante.

Le but de l'étude présentée par **Tepe et al.** [11] était de comparer le potentiel antioxydant de deux espèces de *Thymus* sur la base des compositions chimiques des huiles obtenues par hydrodistillation. Dans le cas de *Thymus sipyleus*, 71 composés ont été identifiés ce qui représentent 92,5% de l'huile totale. Les principaux constituants de l'huile ont été décrits comme étant le bornéol (11,2%), le α -muurolol (9,2%), le β -caryophyllène (7,6%), le gèranial (7,3%) et le néral (5,4%).

D'autre part, 47 composés ont été identifiés représentant 98,7% de l'huile essentielle de *Thymus rosulans*. Cette huile se caractérise par une riche fraction monoterpénique (94,0%), composée essentiellement de carvacrol (58,1%), thymol (20,5%) et leurs précurseurs γ -terpinène (4,4%) et ρ -cymène (4,1%).

Les huiles ont également été soumises à un dépistage en vue de leur éventuelle activité antioxydante à l'aide du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) et β -carotène/acide linoléique. Dans le premier cas, l'inhibition de l'activité des radicaux libres de l'huile essentielle de *T.rosulans* était supérieure à celle de l'huile de *T.sipyleus*. Dans le cas de l'acide linoléique, l'oxydation était effectivement entravée à 92,0% par *T.rosulans*, tandis que l'huile du *T.sipyleus* n'a pas eu d'activité.

Quant à **Tomaino et al.** [13], ils ont étudié l'effet du chauffage sur le potentiel antioxydant des huiles essentielles de différentes espèces telles que : basilic, cumin, cannelle, noix de muscade, clou de girofle, origan et thym. L'essai sur le radical libre DPPH des huiles maintenues à température ambiante a montré un effet antioxydant dont l'ordre d'efficacité est comme tel :

Clou de girofle > cannelle > noix de muscade > basilic > cumin > origan > thym

Une augmentation de la température au delà de 180°C n'influe pas sur le potentiel antioxydant des huiles essentielles à l'exception de la noix de muscade.

De leur côté, **Bouhdid et al.** [10] ont évalué l'activité antioxydante in vitro par trois méthodes différents : la technique de décoloration du β -carotène, le test du DPPH et la mesure du pouvoir réducteur. Pour ce dernier test les résultats obtenus montrent que les huiles testées présentent des valeurs élevées, l'huile de *T.vulgaris* est la plus active suivie de l'huile de *Corydanthus capitatus* et de celle de *T.satureioides*. L'aptitude des huiles essentielles à inhiber la peroxydation des lipides, évaluée par la technique de décoloration du β -carotène, montre que l'oxydation de l'acide linoléique est efficacement inhibée par les trois huiles ; l'huile de *T.satureioides* présente la plus grande activité avec 74,5% d'inhibition.

A travers cette revue bibliographique ; nous remarquons que les propriétés du thym sont variées et très intéressantes et pourraient être mises à profit dans divers domaines tels que l'agroalimentaire, la cosmétique, la pharmacologie, etc.

Chapitre II

Extraction des huiles essentielles

CHAPITRE II EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES

I- GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES

I-1- Définition

Les huiles essentielles sont des substances huileuses, volatiles et odorantes, ce qui les différencie des huiles fixes. On peut les extraire de certaines plantes appelées pour cette raison aromatiques et couramment plantes à essence.

Le terme « huile », quant à lui, souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances, le terme « essentielle » comme caractéristique principale de la plante à travers ses exhalations [34].

Selon NAVES, «les huiles essentielles sont des mélanges de divers produits issus d'une espèce végétale, ces mélanges passant avec une certaine proportion d'eau lors d'une distillation effectuée dans un courant de vapeur d'eau » [35]. Cette définition est restrictive car elle ne tient pas compte des produits obtenus par expression à froid (à la température ordinaire) du péricarpe ou zeste de fruits de Citrus.

Quant à la norme AFNOR elle définit les huiles essentielles comme des produits obtenus soit à partir des matières premières naturelles par distillation à l'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques [36].

I-2-Localisation des huiles essentielles

Dans la plante, les huiles essentielles peuvent être stockées dans divers organes : fleurs (origan), feuilles (citronnelle, eucalyptus), écorces (cannelier), bois (bois de rose, santal), racines (vétiver), rhizomes (acore), fruits (badiane) ou graines (carvi). La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles, classées parmi les métabolites secondaires, se font généralement au niveau des structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur la surface de la plante [37].

L'huile est souvent localisée sur ou à proximité de la surface de la plante, par exemple, pour la famille des *Lamiacées* (figure 2), elle se situe dans les poils sécréteurs, chez les *Myrtacées* ou les *Rutacées* au niveau des poches sécrétrices ou encore des canaux sécréteurs pour les *Astéracées* ou les *Apiacées* [38].

a)-Cellules sécrétrices isolées

Au niveau de l'appareil végétal, les cellules sécrétrices d'huile essentielle peuvent se différencier dans tous les parenchymes. On en trouve plus rarement au niveau de l'épiderme. Elles sont généralement isolées et réparties irrégulièrement dans les tissus. Leur forme est habituellement arrondie. Leur paroi cellulosique est mince, mais elle est très souvent revêtue intérieurement de lamelles de subérine minces, qui ont pour effet d'isoler définitivement de la plante le contenu de la cellule sécrétrice. A l'état frais, la cellule est pratiquement pleine d'huile essentielle [39].

b)-Poils sécréteurs

Les poils sécréteurs sont des émergences de l'épiderme (sites exogènes) dont certaines cellules sécrètent des huiles essentielles ou des résines. La partie non sécrétrice du poil est le pédicelle et la partie sécrétrice la tête qui peut être uni, bi ou polycellulaire (2 à 12 cellules). Chez les *Labiées*, les cellules sécrétrices s'obtiennent par cloisonnement répété de la cellule-mère à l'aide de cloisons verticales se coupant à angle droit.

L'huile sécrétée par les cellules de tête, traverse la paroi cellulosique et se collecte dans une cavité que crée la cuticule en se soulevant [40]. Les poils ont une origine épidermique; cependant, on classe dans les poils sécréteurs ces émergences de cellules parenchymateuses qui prennent une forme capitée et se séparent finalement de la cellule-mère par paroi transversale, en bordure de lacunes aérifères (site endogènes) [39].

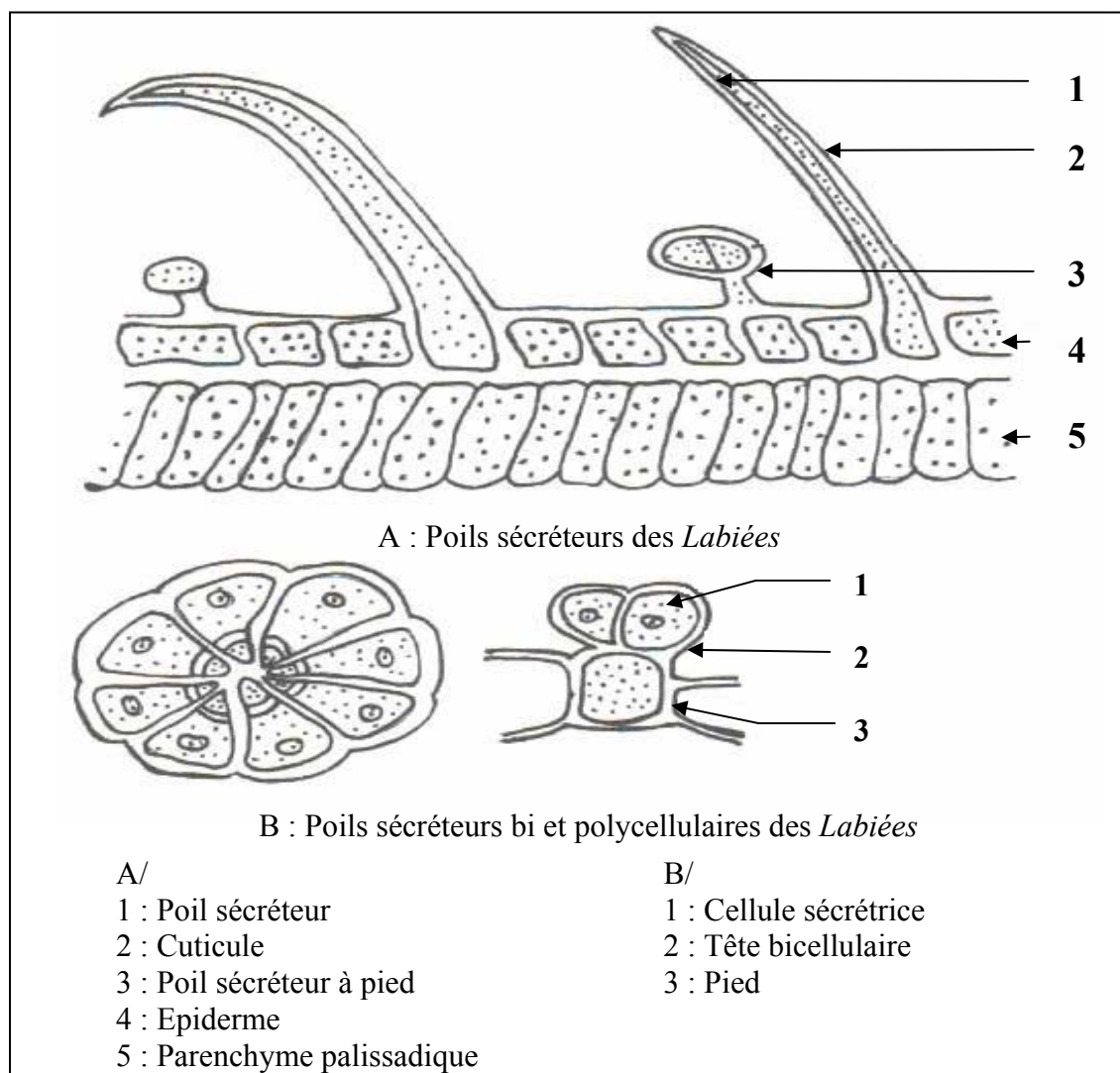


Figure 2 : Schéma des poils sécréteurs des *Labiées* [40]

I-3- Activités biologiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles possèdent de nombreuses activités biologiques. En phytothérapie, elles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne, par exemple contre les bactéries endocanalaire [41] ou au niveau de la microflore vaginale [42] et d'origine fongique contre les dermatophytes [43].

Cependant, elles possèdent également des propriétés cytotoxiques [44] qui les rapprochent donc des antiseptiques et désinfectants en tant qu'agents antimicrobiens à large spectre.

Dans des préparations pharmaceutiques, les terpènes phénoliques, comme le thymol et le carvacrol, sont souvent utilisés comme antiseptiques antibactériens et antifongiques. Le thymol est très irritant, astringent et caustique. La dose de thymol applicable sur la peau et les muqueuses est de 0,5%. Ingré à la dose de 2 g ou à plus fortes doses, il est responsable de gastralgies avec nausées [45].

Dans les domaines phytosanitaire et agro-alimentaire, les huiles essentielles ou leurs composés actifs pourraient également être employés comme agents de protection contre les champignons phytopathogènes [45] et les microorganismes envahissant les denrées alimentaires [46].

Les huiles essentielles les plus étudiées dans la littérature pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques appartiennent à la famille des *Lamiacées* : thym, origan, lavande, menthe, romarin, sauge, etc. L'essence de thym est souvent rapportée comme étant parmi les huiles les plus actives [47,48]. Son composé majoritaire, le carvacrol, possède également une forte activité antimicrobienne [49].

I-4-Propriétés physiques

Les huiles essentielles sont le plus souvent liquides à température ambiante, d'une odeur forte et très caractéristique, elles sont volatiles et perdent rapidement leurs propriétés. Elles commencent à vieillir au bout de six mois et n'ont pratiquement plus de propriétés thérapeutiques après deux ans [50].

Très rarement colorées à jaune pale à quelque exception telle l'huile essentielle de camomille de couleur bleue claire et celle de bouleau de couleur noire. Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau ; les huiles essentielles de sassafras, de girofle ou de cannelle constituent une exception. Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévient la lumière polarisée. Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles, entraînable à la vapeur d'eau, très peu solubles dans l'eau [38]. D'une odeur caractéristique qui explique leur utilisation dans les parfums, leur point d'ébullition se situ entre 60 et 240°C [51].

I-5-Composition chimique

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables de constituants qui appartiennent de façon quasi-exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phényle propane (beaucoup moins fréquent) d'autre part [52].

A- Terpénoïdes

Dans le cas des huiles essentielles, seuls seront rencontrés les terpènes les plus volatils, c'est à dire, ceux dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée : monoterpènes et sesquiterpènes.

a) Les **monoterpènes** sont une famille de molécules faisant partie des terpènes. Ce sont des dérivés de l'isoprène C_5H_8 et ont pour formule de base $(C_5H_8)_2$. Ils ont comme origine les essences végétales aromatiques, des huiles essentielles. Par exemple: camphre, menthol, limonène, géraniol, citral, pinène. Les monoterpènes sont formées de deux isoprènes et ont une formule moléculaire $C_{10}H_{16}$; ils peuvent être linéaire (acyclique) ou contenir des cycles.

b) Les **Sesquiterpènes** sont des composés d'essences végétales aromatiques ou d'huiles essentielles, par exemple le farnesol. Une molécule de sesquiterpène est formée de 3 isoprènes et a comme formule moléculaire $C_{15}H_{24}$. Comme les monoterpènes, une molécule de sesquiterpène peut être acyclique ou contenir des cycles, de très nombreuses combinaisons sont possibles.

B- Composés aromatiques

Les dérivés du phénylpropane (C_6-C_3) sont beaucoup moins fréquents que les précédents. Généralement, il s'agit d'allyle et de propénylphénols, parfois des aldéhydes, caractéristiques de certaines huiles essentielles, telle celle du girofle (eugénol).

C- Composés d'origines diverses

Compte tenu de leur mode d'extraction, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydrodistillation : carbure, acide (C_3 à C_{10}), alcools, aldéhydes (octanal, décanal ...), esters, lactones, produits azotés ou soufrés [38].

II- PROCÉDES D'EXTRACTIONS

L'origine de l'extraction de principes actifs végétaux se perd dans la nuit des temps. L'homme a en effet découvert très tôt les bienfaits des végétaux et les premières techniques pour en retirer ce que l'on appelle aujourd'hui un "extrait". Ces premiers extraits étaient obtenus par extraction aqueuse essentiellement ou fermentation alcoolique et selon des procédés tels que l'infusion, la macération, la décoction ou l'hydrodistillation. Le procédé d'obtention d'une essence végétale intervient de façon déterminante dans la nature du produit d'extraction [53].

Plusieurs procédés d'extraction des huiles essentielles sont connus et utilisés à ce jour:

II-1- L'entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est une technique très ancienne, et qui reste inchangée pour sa simplicité et pour son coût minimum.

Ce mode d'extraction est basé sur le fait que la plus part des composés odorants volatils contenus dans la matière végétale, sont entraînés par la vapeur d'eau. Ces vapeurs saturées en composés organiques volatils, sont condensées et l'huile essentielle est récupérée par décantation [54].

II-2-L'Hydrodistillation

La plante est mise en contact avec l'eau dans un ballon. Elle peut selon sa densité soit être immergée dans l'eau, soit flotter. Le tout est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et l'huile essentielle se sépare de l'eau par décantation. L'Hydrodistillation présente deux inconvénients majeurs :

- l'altération de certaines substances à température élevée et en présence d'eau ;
- l'obtention d'une huile exempte ou appauvrie en certains constituants solubles dans l'eau.

II-3-L'Hydrodiffusion

Contrairement à l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion consiste à faire passer un courant de vapeurs d'eau à très faible pression de haut en bas à travers la masse végétale. La composition des produits obtenus est sensiblement différente au plan qualitatif de celle des produits obtenus par les méthodes précédentes [55].

II-4-Extraction au CO₂ supercritique

L'originalité de cette technique repose sur le solvant utilisé. Il s'agit du CO₂ supercritique. A l'état supercritique, le CO₂ n'est ni liquide, ni gazeux et cela lui confère un bon pouvoir d'extraction modulable à volonté en jouant sur la température de mise en œuvre. Les fluides supercritiques comme le CO₂ sont de bons solvants à l'état supercritique et de mauvais solvant à l'état gazeux. Les avantages de ce procédé sont les suivants [56]:

- le CO₂ est inerte chimiquement, naturel, non toxique et bon marché ; on utilise de faibles températures pour la mise en œuvre
- la séparation entre le solvant et l'extrait est facile (simple détente qui ramène le CO₂ à l'état gazeux), quasi-totale et peu coûteuse
- les frais de fonctionnement, à l'échelle pilote, sont réduits (le CO₂ est continuellement recyclé)

II-5-Les techniques d'extraction par micro-ondes

Des techniques plus récentes et plus perfectionnées sont utilisées et notamment l'alliance de micro-ondes aux différents procédés déjà mentionnés. La durée de l'extraction peut être ramenée de 30 heures à quelques minutes, suivant les paramètres intervenant au cours du procédé.

Luccesi et al. [57] ont démontré que les huiles essentielles extraites par extraction au micro-ondes sans solvant (SFME) pendant 30 min ont été quantitativement (taux de rendement) et qualitativement (profil aromatique) similaires à celles obtenues par hydrodistillation pendant 4,5 h.

Chemat et al. [58], ont prouvé que l'extraction par l'alliance de l'hydrodistillation au micro-ondes (MASD) de l'huile essentielle de lavande est meilleure en termes d'économie d'énergie, de rapidité (10 min au lieu de 90 min), de rendement, de propreté et de qualité des produits que l'extraction par hydrodistillation simple.

Golmakani et al. [59] ont étudié l'extraction d'huile essentielle de *Thymus vulgaris* L. par deux méthodes : l'hydrodistillation (HD) et l'hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD). La comparaison des résultats a prouvé que l'extraction par MAHD est meilleure en termes d'économie d'énergie et de gain de temps (75 min, comparativement à 4 h en HD). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse des huiles essentielles extraites a indiqué que l'utilisation des micro-ondes n'a pas influencé la composition des huiles essentielles. L'extraction par MAHD s'est avérée être une meilleure technique.

Avant d'aborder une méthode, il est intéressant de procéder à l'étude des paramètres régissant les mécanismes d'extraction des huiles essentielles [53]. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'entraînement à la vapeur d'eau, à l'hydrodistillation et à l'hydrodiffusion.

III- MODELISATION ET OPTIMISATION DES PROCÉDES D'EXTRACTION

La mise en modèle des processus ou modélisation est une opération fondamentale aussi bien en génie des procédés qu'en d'autres filières. Elle répond à plusieurs objectifs dont l'importance relative dépend du phénomène étudié.

Un modèle est la représentation plus ou moins approchée d'un processus. Il est dit mathématique lorsque le processus est soumis à l'ensemble d'équations mathématiques. Une fois établi, le modèle peut rendre compte du comportement du système. Il permet de faire des prévisions, de formuler les recommandations et il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation [60].

Un système chimique ou physique peut être considéré comme étant une relation entre des variables d'entrée et des variables de sortie. Etudier un tel système consiste à estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou à une variation des grandeurs d'entrée [61].

Les variables d'entrée sont de deux types

- les paramètres opératoire : ils sont liés aux procédés d'extraction. Parmi ces paramètres nous pouvons citer : le temps d'extraction, le débit de vapeur d'eau, la masse de matière végétale, la hauteur et la porosité du lit.
- Les paramètres intrinsèques : ils sont liés à la matière végétale. Par exemple, la nature du végétal (racine, tige, feuille, fleur, fruit), l'âge de la plante, la période de cueillette, le lieu de végétation, le stockage du végétal, la granulométrie et le taux d'humidité.

Les variables de sortie sont aussi de deux natures

- les paramètres quantitatifs : représentés par le rendement en huile essentielle.
- Les paramètres qualitatifs : représentés par les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle (densité, indice de réfraction,...) et la composition chimique.

III-1-Etude paramétrique

L'étude paramétrique est primordiale, c'est le premier palier à franchir pour avoir les meilleurs résultats. Son principe est de faire varier un des paramètres en gardant les autres constants et à estimer l'influence de la variation de ce dernier. Cette méthode est facile mais a pour inconvénient le nombre élevé d'essais et ne donne pas d'information sur les interactions entre les paramètres.

III-2- Les plans d'expériences

La plupart des ingénieurs et techniciens améliorent leurs produits ou leurs processus de production à partir d'essais. Malheureusement, les stratégies couramment utilisées pour mener ces expériences sont souvent informelles et peu performantes. Elles conduisent à de nombreux essais difficiles à exploiter. La méthode des plans d'expériences permet d'adopter une démarche formelle pour réaliser des essais qui évitent les coûteux inconvénients d'une stratégie de tâtonnement.

La méthode des plans d'expériences n'est pas une technique nouvelle, elle date en fait du début du siècle avec les travaux de Fisher en 1925 [62]. Les premiers utilisateurs de ces méthodes furent les agronomes qui ont vite compris l'intérêt des plans d'expériences et notamment la réduction du nombre d'essais lorsqu'on étudie de nombreux paramètres. Les plans d'expériences ont pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne [63].

III-2-1-Définitions

Un plan expérimental est un ensemble d'expériences organisées d'après une méthodologie bien déterminée, pour étudier l'effet d'un ou plusieurs facteurs sur une ou plusieurs réponses données [64].

Facteur : un facteur représente la variable étudiée c'est-à-dire toute condition expérimentale que l'on peut varier d'un essai à un autre. Ce facteur peut être de type continu ou discret.

Réponse : la réponse est le résultat d'un essai.

Facteur significatif : un facteur significatif est un facteur qui, lorsqu'il est modifié, modifie la réponse. Evidemment un facteur non significatif sera un facteur qui n'a aucun effet sur la réponse ou dont l'effet est trop faible pour pouvoir être apprécié.

Niveaux d'un facteur : les niveaux d'un facteur indiquent les valeurs que prend ce facteur au cours des essais [62].

Interaction : l'interaction traduit la notion de non additivité des facteurs, il y a interaction entre facteurs lorsqu'ils ne sont pas indépendants c'est-à-dire quand l'effet de l'un est fonction de la combinaison des niveaux des autres [64].

III-2-2- La méthode des plans d'expériences

La différence capitale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée. Aussi choquant que cela puisse paraître au premier abord, le fait de faire varier tous les facteurs à la fois n'est pas un inconvénient mais au contraire offre de nombreux avantages parmi lesquels [65] :

- diminution considérable du nombre d'essais ;
- possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;
- détection des éventuelles interactions entre facteurs ;
- modélisation très aisée des résultats ;
- interprétation rapide et sans équivoque ;
- détermination des résultats avec une bonne précision ;
- amélioration de la qualité et réduction des coûts.

Ainsi, par exemple, si nous avons 4 variables et si l'on décide de donner 5 valeurs expérimentales à chacune d'elles, nous sommes conduit à effectuer $5^4 = 625$ expériences. Ce nombre élevé dépasse les limites de faisabilité tant en temps qu'en coût. Il faut donc réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés. L'utilisation d'un plan d'expérience donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation. Le traitement des résultats se fait à l'aide de la régression linéaire multiple [63].

III-2-3 Notion de modèle et de régression linéaire multiple

La régression linéaire multiple est une méthode d'analyse de données quantitatives. Elle a pour but de mettre en évidence la liaison pouvant exister entre la réponse Y et les facteurs influents X_1, X_2, \dots, X_n .

$$Y = \alpha_0 + \sum \alpha_i X_i + \sum \alpha_{ij} X_i X_j + \sum \alpha_{ije} X_i X_j X_e + \dots + \alpha_{ij\dots n} X_i X_j \dots X_n + e. \quad (\text{II.1})$$

dans lequel $\alpha_0, \alpha_i, \dots, \alpha_{ij\dots n}$ sont des nombres réels appelés coefficients du modèle et e une variable aléatoire prenant le nom de facteur d'erreur [66].

Le tableau des données dans lequel on a n variables et l'on a réalisé n_i expériences est du type suivant :

Tableau II : Tableaux des données

X_{11}	X_{12}	...	X_{1n}	Réponse : Y_1
X_{21}	X_{22}	...	X_{2n}	Y_2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
X_{n1}	X_{n2}	...	X_{nn}	Y_n

X_{ni} : La valeur que prend le facteur n pour l'expérience i .

Ce tableau permet de définir un modèle linéaire de régression multiple.

A- Matrice d'expériences

La matrice d'expériences est le tableau qui indique le nombre et l'ordre des expériences à réaliser, ainsi que la façon de faire varier les facteurs. Ce tableau est donc composé de (+1) « niveau haut » et de (-1) « niveau bas ». Pour k facteurs, la matrice d'expériences comporte k colonnes et 2^k lignes.

- Toutes les colonnes commencent par (-1).
 - On alterne les (-1) et les (+1) toutes les 2^{j-1} lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne [63].
- Soit, par exemple, la matrice d'expériences suivantes à 2 facteurs avec interaction :

Tableau III : Matrice d'expériences

Exp	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Réponse : Y
1	-1	-1	+1	Y ₁
2	+1	-1	-1	Y ₂
3	-1	+1	-1	Y ₃
4	+1	+1	+1	Y ₄

La colonne X₁X₂ est le produit ligne à ligne des colonnes X₁ et X₂.

B- Matrice des effets

La matrice des effets, servant au calcul des coefficients du modèle, s'obtient en ajoutant à gauche de la matrice d'expérience une colonne ne contenant que des (+1).

Tableau IV : Matrice des effets

Exp	Moy	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Réponse : Y
1	+1	-1	-1	+1	Y ₁
2	+1	+1	-1	-1	Y ₂
3	+1	-1	+1	-1	Y ₃
4	+1	+1	+1	+1	Y ₄

C- Effet global et effet moyen d'un facteur

L'effet global d'un facteur représente l'influence du facteur sur la réponse quand il passe du niveau (-1) au niveau (+1).

L'effet moyen d'un facteur représente l'influence du facteur sur la réponse quand il passe du niveau moyen (niveau 0) au niveau (+1) ou du niveau (-1) au niveau (0)[67].

- **La moyenne**

La moyenne de toutes les réponses représente la valeur de la réponse quand tous les facteurs sont au niveau (0).

$$a_0 = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4}{4} \quad (\text{II.2})$$

- **Effet moyen du facteur 1**

$$a_1 = \frac{Y_2 + Y_4 - Y_1 - Y_3}{4} \quad (\text{II.3})$$

- **Effet moyen du facteur 2**

$$a_2 = \frac{Y_3 + Y_4 - Y_1 - Y_2}{4} \quad (\text{II.4})$$

D- Interaction

En présence d'interaction entre deux facteurs, la différence des réponses d'un facteur qui passe du niveau (-1) au niveau (+1) est la même quel que soit le niveau de l'autre facteur [67].

Au niveau haut de X_2 , l'effet moyen de X_1 est : $(Y_4 - Y_3) / 2$

Au niveau bas de X_2 , l'effet moyen de X_1 est : $(Y_2 - Y_1) / 2$

$$a_{12} = \frac{Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4}{4} \quad (\text{II.5})$$

Le modèle s'écrit alors :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 \quad (\text{II.6})$$

III-3- Les plans composites

Il existe plusieurs types de plans du second degré, mais ils permettent tous de trouver les mêmes surfaces de réponse [68].

Pour 2 facteurs, on peut représenter la surface de réponse dans un espace à 3 dimensions, 2 pour les facteurs et 1 pour la réponse. On peut facilement représenter l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des facteurs comme le montrent les figures 3 à 5. Pour deux réponses, les surfaces de réponse sont des coniques qui peuvent prendre des allures différentes : paraboloides ou hyperboloïdes. Les paraboloides sont des surfaces représentant soit un minimum (figure 3) soit un maximum (figure 4).

Les hyperboloïdes, plus simplement appelés « selles de cheval », présentent un minimum dans une direction et un maximum dans une autre direction (figure 5).

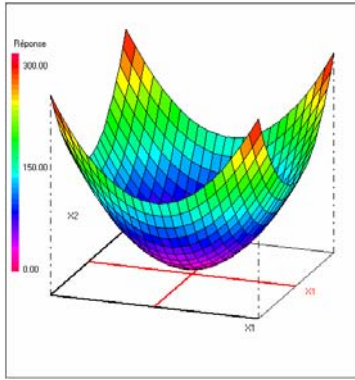


Figure 3 : Surface de réponse à minimum (Paraboloïde)

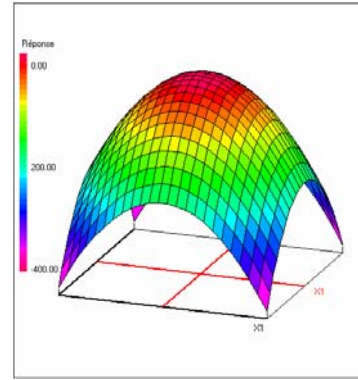


Figure 4 : Surface de réponse à maximum (Paraboloïde)

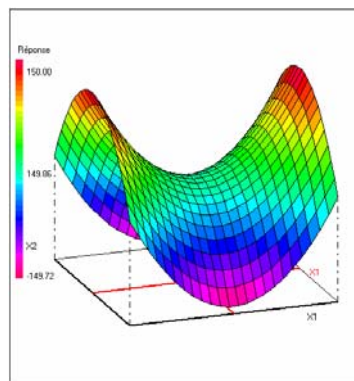


Figure 5 : Surface de réponse présentant un minimum selon le facteur 1 et un maximum selon le facteur 2 (hyperboloïde ou « selle de cheval »)

Lorsqu'il y a 3 facteurs, il faudrait pouvoir utiliser un espace à 4 dimensions pour illustrer la « surface de réponse », 3 pour les facteurs et 1 pour la réponse. Les dessins simples deviennent impossibles et il est nécessaire de faire des coupes et de savoir lire le modèle mathématique. Ce qu'on appelle la « surface de réponse » n'est plus une surface mais un volume à 3 dimensions.

Les plans composites sont parmi les plans du second degré les plus employés. Ces plans présente trois parties :

- Le plan factoriel : C'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude : carré, cube ou hypercube.
- Le plan en étoile : Les points du plan en étoile sont sur les axes qui représentent les facteurs et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude. Cette distance particulière est appelée *alpha* (α). Elle joue un rôle important pour la qualité du modèle et ne doit pas être choisie au hasard.
- Les points au centre du domaine d'étude : On ajoute toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile. Ces points servent à obtenir une estimation de l'erreur expérimentale.

Le nombre total n d'essais à réaliser est la somme

$$\text{- des essais du plan factoriel, soit } n_f = 2^k \quad (\text{II.7})$$

$$\text{- des essais du plan en étoile, soit } n_\alpha = 2 \cdot k \quad (\text{II.8})$$

- des essais au centre, soit n_0 ;

Avec k : le nombre de paramètres.

Les points axiaux qui constituent le plan en étoile, sont situés sur les axes de chaque variable à une distance α du centre et représentent deux essais par paramètre.

La valeur de α est fixée par la méthode statistique, selon le nombre de paramètres expérimentaux. Elle peut être calculée par la relation suivante :

$$\alpha = \sqrt[4]{n_f} \quad (\text{II.9})$$

Le nombre de niveaux pour chaque paramètre est donc cinq ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$).

Le domaine de variation des facteurs est ramené à l'intervalle $[-\alpha, +\alpha]$, les cinq niveaux de chaque paramètre sont respectivement calculés par les relations du tableau V.

Tableau V : Calcul des niveaux des paramètres

Niveaux	Valeurs réelles
$-\alpha$	M_{in}
-1	$\left(\frac{M_{in} + M_{ax}}{2}\right) - \frac{1}{\alpha} \left[M_{ax} - \left(\frac{M_{in} + M_{ax}}{2}\right) \right]$
0	$\left(\frac{M_{in} + M_{ax}}{2}\right) - \frac{1}{\alpha} \left[M_{ax} - \left(\frac{M_{in} + M_{ax}}{2}\right) \right]$
$+1$	$\left(\frac{M_{in} + M_{ax}}{2}\right) - \frac{1}{\alpha} \left[M_{ax} - \left(\frac{M_{in} + M_{ax}}{2}\right) \right]$
$+\alpha$	M_{ax}

Le nombre total n d'essais d'un plan composite central est donné par la relation :

$$n = n_f + n_\alpha + n_0 \quad (\text{II.10})$$

Si les points en étoile sont sur les faces du cube ($\alpha = 1$), on parle de plan central composite à faces centrées ou CCFC. Si les points en étoile sont à l'extérieur du domaine cubique, on parle de plan central composite extérieur ou CCE.

Le plan composite central est représenté par la figure 6.

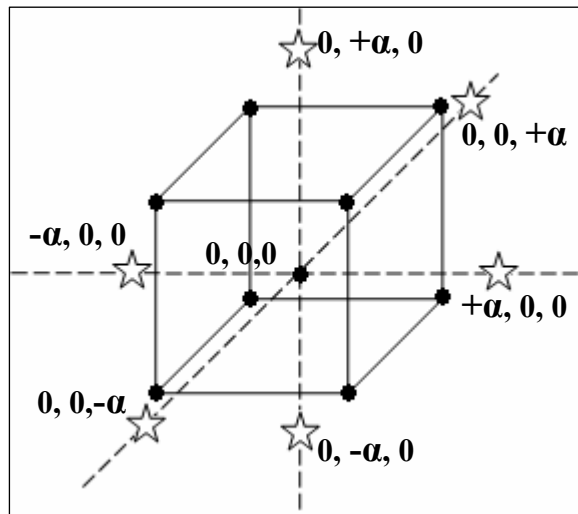


Figure 6 : Représentation du plan composite central en trois dimensions

Le modèle mathématique utilisé pour les plans composites est un modèle du second degré dans lequel on conserve le coefficient constant, les termes du premier degré, les termes quadratiques et les termes du second degré. Il n'y a pas d'interaction d'ordre 3 ou plus élevé.

Pour deux facteurs

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e \quad (\text{II.11})$$

Pour trois facteurs :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + e \quad (\text{II.12})$$

Plusieurs travaux utilisant la méthode des plans d'expériences dans le domaine de l'extraction des matières végétales ont été entrepris par **Rezzoug et al.** [69], **García-Ayuso et al.** [70] et par **Viroto et al.** [71].

Chapitre III

*Installations expérimentales,
méthodes de calcul et de mesure*

CHAPITRE III INSTALLATIONS EXPERIMENTALES, METHODES DE CALCUL ET DE MESURE

I- MATERIEL BIOLOGIQUE

La matière végétale utilisée a été obtenue sur le marché local ; et provient de la région de Aïn Defla située à environ 160 km à l'Ouest d'Alger. Elle a été identifiée à l'Institut National Agronomique d'Alger comme étant du *Thymus pallescens*. La matière végétale a été séchée à l'air libre et à l'abri du soleil, son taux d'humidité est de $(5,9880 \pm 0.4993) \%$.

II- INSTALLATIONS EXPERIMENTALES

L'étude expérimentale portera sur trois procédés d'extractions donc trois dispositifs à savoir celui de l'entraînement à la vapeur d'eau, de l'hydrodistillation et celui de l'hydrodiffusion.

II-1-Entraînement à la vapeur d'eau

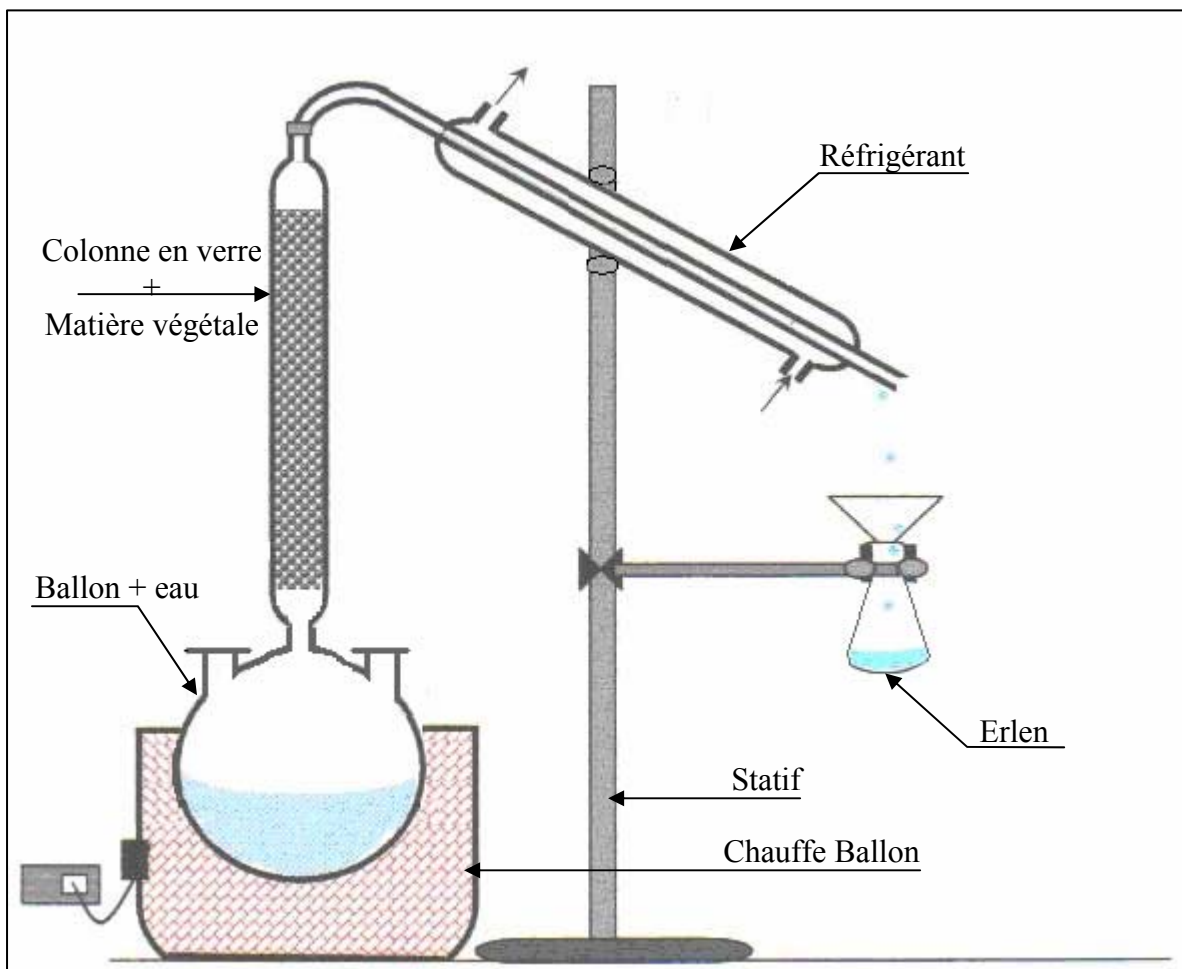


Figure 7 : Dispositif d'extraction d'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau

Le dispositif expérimental utilisé pour l'entraînement à la vapeur d'eau est représenté sur la figure 7. Il comprend un ballon, un chauffe ballon de deux litres et une colonne (3cm de diamètre et 50cm de hauteur). Celle-ci est remplie de matière végétale et reliée à un réfrigérant servant à condenser le mélange vapeur d'eau-huile essentielle. Des erlens sont utilisés pour la récupération du distillat.

II-2-Hydrodistillation

A l'échelle du laboratoire, le dispositif expérimental utilisé pour l'hydrodistillation est représenté sur la figure 8 et comprend : un chauffe ballon et un ballon de deux litres contenant l'eau et la matière végétale. Le ballon est relié à un réfrigérant pour la condensation du mélange vapeur d'eau-huile essentielle. Des erlens sont utilisés pour la récupération du mélange eau-huile essentielle.

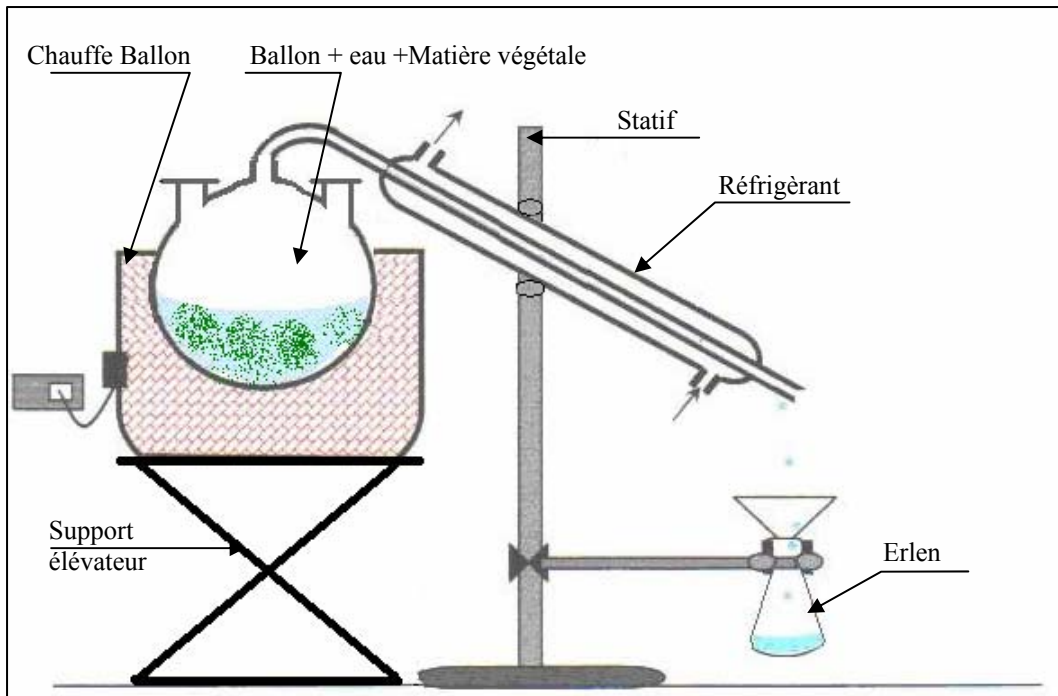


Figure 8 : Dispositif d'extraction d'huile essentielle par Hydrodistillation

II-3-Hydrodiffusion

Le dispositif expérimental utilisé pour l'hydrodiffusion est le même que celui de l'entraînement à la vapeur d'eau sauf que la matière végétale est traversée par la vapeur d'eau de haut en bas à faible pression. L'installation est représentée sur la figure 9.

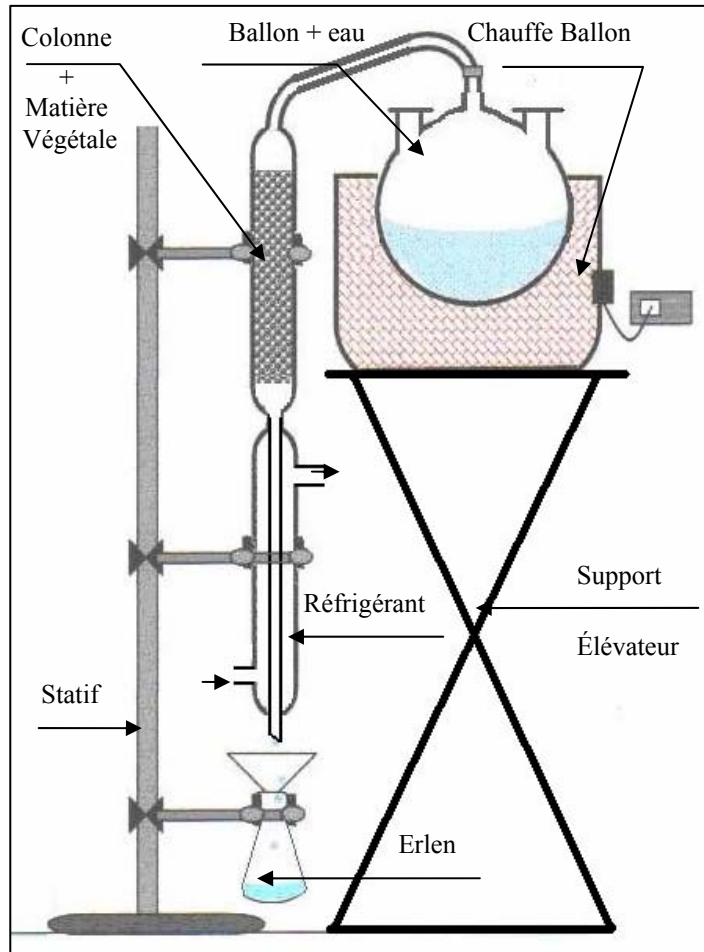


Figure 9: Dispositif d'extraction d'huile essentielle par hydrodiffusion

III- OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES

Afin d'aboutir au meilleur rendement en huile essentielle, il est impératif de déterminer les meilleures conditions opératoires, pour cela deux méthodes ont été utilisées pour chaque procédé :

- L'étude paramétrique
- L'étude par plan d'expériences

Les paramètres opératoires choisis sont : le temps d'extraction, le débit de vapeur d'eau et la masse de matière végétale.

III-1- Etude paramétrique

Les domaines de variation des paramètres opératoires pour les trois procédés étudiés sont illustrés dans le tableau VI

Tableau VI : Domaines de variation des paramètres opératoires

Procédé	Masse M (g)	Débit Q (g/min)
Entraînement à la vapeur d'eau	25 – 30 - 35	5,8 - 7,3 - 8,8
Hydrodistillation	20 – 25 – 30 – 35 - 40	5,8 - 7,3 - 8,8
Hydrodiffusion	25 – 30 - 35	5,8 - 7,3 - 8,8

III-2- Etude par plan d'expériences

Le plan d'expériences choisi est le plan composite à faces centrées, avec $\alpha = \pm 1$. Les domaines de variations des paramètres opératoires pour les trois plans d'expériences sont donnés dans les tableaux VII et VIII.

Tableau VII : Domaine de variations des paramètres opératoires pour l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodiffusion

Paramètre\ Niveau	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Masse : M (g)	25	25	30	35	35
Temps : t (min)	2,5	2,5	5	7,5	7,5
Débit : Q (g/min)	5,8	5,8	7,8	8,8	8,8

Tableau VIII : Domaine de variations des paramètres opératoires pour l'hydrodistillation

Paramètre\ Niveau	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Masse : M (g)	20	20	30	40	40
Temps : t (min)	5	5	25	45	45
Débit : Q (g/min)	5,8	5,8	7,8	8,8	8,8

VI- METHODES DE CALCUL ET DE MESURE**VI-1- L'échantillonnage**

Cette méthode est très ancienne et facile à réaliser. Il suffit d'étaler le lot de plante sur une surface plane en forme de carré qui sera par la suite divisé par des diagonales en quatre lots triangulaires. Les triangles opposés seront retenus pour former le nouvel échantillon. Ce dernier sera étalé et partagé comme précédemment et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de plusieurs échantillons homogènes. C'est la méthode du quartage.

VI-2- Le taux d'humidité

Le taux d'humidité a été déterminé par la méthode de distillation au xylène en utilisant l'appareil de Dean et Stark (figure 11). 20g de matière végétale et 200ml de xylène (toluène ou benzène) sont introduits dans un ballon de 500ml surmonté d'un réfrigérant muni d'un tube gradué. L'ensemble est porté à ébullition. Le flux est maintenu égal à 2 à 4 gouttes par seconde jusqu'au moment où le niveau d'eau dans le tube reste constant (à peu près 6 heures, cela dépend de l'humidité de la plante) et le solvant surnage dessus.

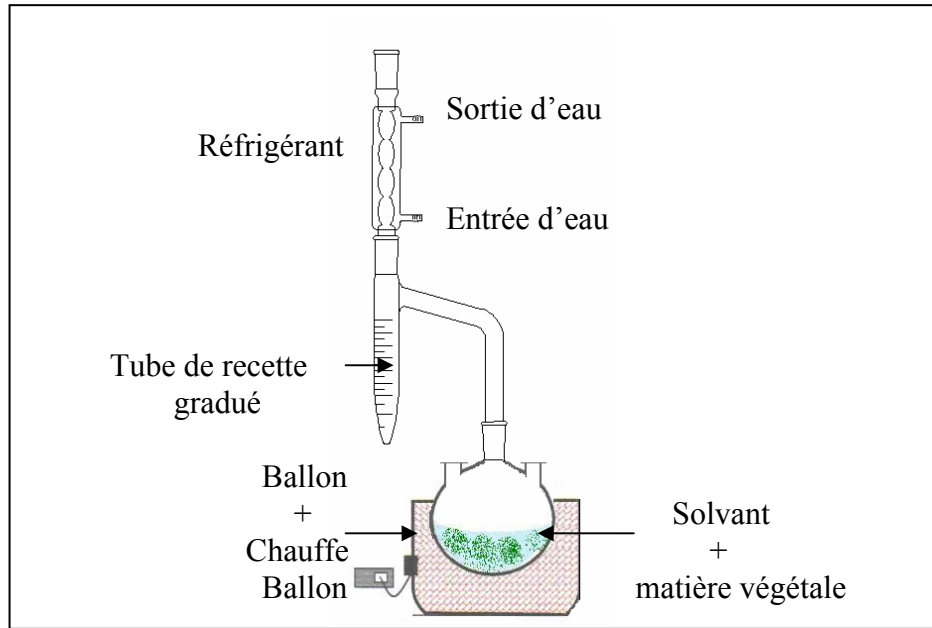


Figure 11 : Appareil de DEAN et STARCK [72]

La teneur en eau de la matière végétale est calculée selon :

$$H = \frac{V_e}{M_H} \rho_e 100 \quad (\text{III-3})$$

H : Le taux d'humidité de la matière végétale (g eau/ g M_H), ou en (%)

V_e : Le volume d'eau dans le tube en (mL)

M_H : La masse humide de la matière végétale en (g)

ρ_e : La masse volumique de l'eau à 20°C (0.998 g.mL⁻¹)

VI-3- Récupération de l'huile essentielle

A la fin de la distillation on récupère le distillat qui comporte deux phases, une phase majoritaire aqueuse qui comprend des constituants hydrosolubles et une phase organique constituée d'huile essentielle.

Pour récupérer l'huile essentielle qui surnage généralement sur la phase aqueuse plus communément appelée huile primaire, une simple décantation suffira. Par contre la récupération de l'huile essentielle ou des constituants hydrosolubles qui existent dans la phase aqueuse nécessite une extraction liquide-liquide que nous moyennerons à l'aide de l'éther diéthylique, nous obtenons alors une huile dite secondaire.

La figure 10 résume les différentes étapes de récupération de l'huile essentielle.

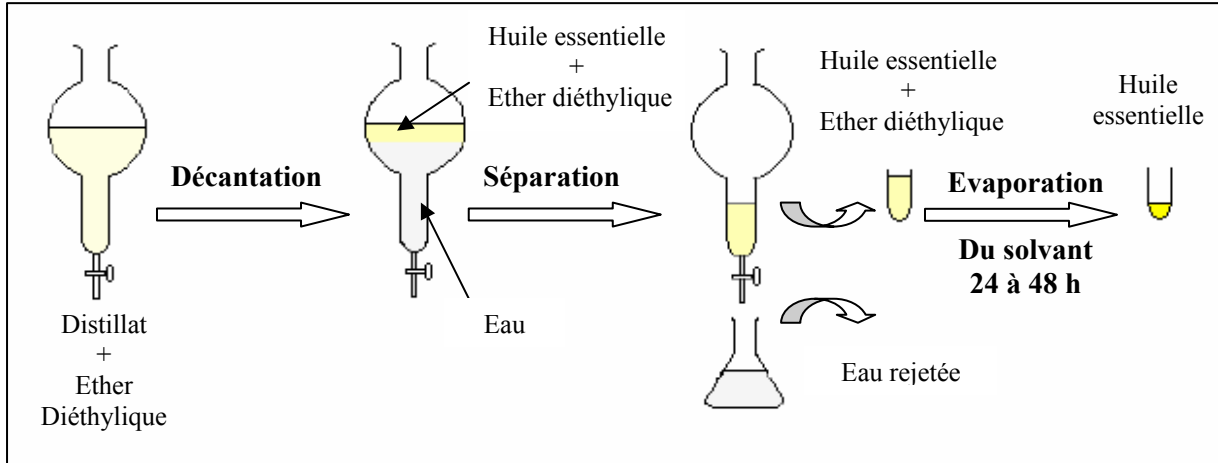


Figure 10 : Différentes étapes de récupération de l'huile essentielle

L'eau est rejetée et la phase organique est récupérée dans un tube laissé à l'aire libre pendant 24 à 48 heures pour l'évaporation du solvant. L'huile essentielle est conservée à l'abri de la lumière à 4°C.

VI-4- Rendement en huile essentielle

Le rendement en huile essentielle est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle obtenue après extraction et la masse de matière végétale sèche utilisée. Il est calculé par la relation suivante :

$$R_{HE} (\%) = \frac{M_{HE}}{M_S} \times 100 \quad (III-1)$$

M_{HE} : La masse d'huile essentielle (g)

M_S : La masse de la matière végétale sèche (g)

$$M_S = (1 - H)M_H \quad (III-2)$$

H : Le taux d'humidité de la plante (%)

M_H : La masse humide de plante (g)

V- ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE

• *Identification des constituants par chromatographie en phase gazeuse*

Dans le but d'identifier les composants de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* extraite par le trois procédés, nous avons analysé cette dernière par chromatographie en phase gazeuse, dans les conditions suivantes :

- colonne : capillaire en Silice fondue (30m x 0,25mm x 0,25µm)
- phase stationnaire en polyméthylsiloxane DB5
- la température de la colonne est programmée comme suit :
 - Température initiale : 60°C pendant 8 min
 - Température finale : 250°C pendant 15min
 - Vitesse de chauffe : 2°C/min
- température du détecteur FID : 300°C
- température de l'injecteur : 250°C,
- Split : 1/30
- quantité injectée : 0.2µL
- gaz vecteur : Azote avec un débit de 0,5ml/min

L'identification des constituants de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* se fait par comparaison des indices de rétention I_p introduit par KOVATS en 1958 et de leurs spectres de masse à ceux cités dans la littérature [73]

$$I_p(\%) = 100z + 100n \frac{tr(x) - tr(z)}{tr(z+n) - tr(z)} \quad (\text{III-4})$$

Avec :

- tr(x) : temps de rétention du soluté (x) étudié
- tr(z) : temps de rétention de l'alcane a (z) atomes de carbone qui précède (x)
- tr(z+n) : temps de rétention de l'alcane a (z+n) atomes de carbone qui suit (x)
- n : différence du nombre d'atomes de carbone entre les alcanes qui cernent (x)

Par définition, l'indice de rétention d'un alcane linéaire est égal à 100 fois son nombre d'atomes de carbone.

• *Identification des constituants par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse*

Les conditions utilisées pour l'analyse par CG/SM sont :

Spectrométrie de masse

- Mode d'ionisation : impact électronique
- Tension d'ionisation : 70Ev basse résolution
- Balayage automatique : 25 m/z à 350 m/z
- Courant de filament : 100 µA
- Tension d'accélération : 5 KV
- Température de la source : 230°C
- Interface : couplage direct
- Pression : 10^{-6} Torr

Chromatographie en phase gazeuse

- colonne : capillaire en Silice fondue (30m x 0,32mm x 0,25 μ m)
- phase stationnaire en polyméthylsiloxane DB5
- la température de la colonne est programmée comme suit :
 - Température initiale : 60°C pendant 8 min
 - Température finale : 250°C pendant 15min
 - Vitesse de chauffe : 2°C/min
- température du détecteur FID : 300°C
- température de l'injecteur : 250°C, Split : 1/25
- quantité injectée : 0.2 μ L
- gaz vecteur : Azote avec un débit de 0,8ml/min

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'extraction de l'huile essentielle de thym obtenus par différents procédés. Ainsi qu'une comparaison entre les trois procédés d'extractions. La technique d'échantillonnage par quartage a été appliquée sur l'ensemble de la matière végétale afin d'obtenir des lots homogènes.

I- EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

I-1- Etude paramétrique

L'étude paramétrique effectuée pour l'extraction de l'huile essentielle de thym par entraînement à la vapeur d'eau a porté sur l'évaluation de l'influence du temps d'extraction, du débit de vapeur d'eau et de la masse végétale sur le rendement en huile essentielle.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats et évaluer l'erreur expérimentale, des essais ont été réalisés dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14.

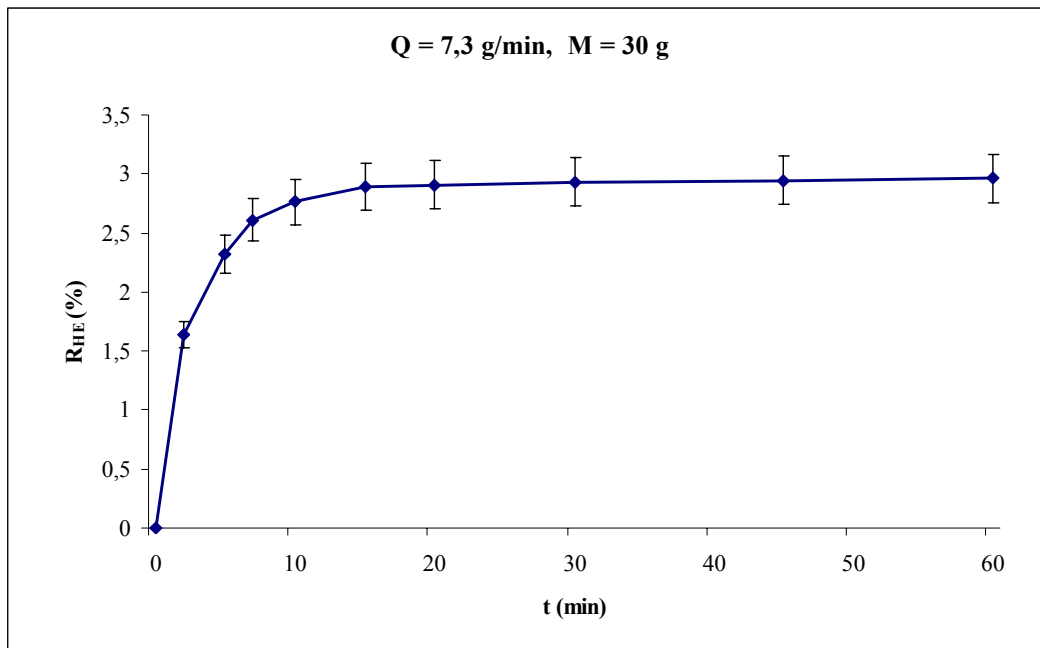


Figure 14 : Reproductibilité des résultats pour les essais d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

La plus grande erreur expérimentale estimée σ^2 ne dépasse pas 7% ce qui signifie une bonne reproductibilité.

I-1-1- Influence du temps d'extraction

Le rendement en huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau varie entre 1,95 % et 2,96 %. La représentation des variations du rendement en huile essentielle en fonction du temps (figure 15) montre que la durée d'extraction est relativement courte puisqu'au bout d'une heure le rendement est stable. Nous pouvons aussi remarquer que le rendement augmente rapidement durant les 15 premières minutes, où plus de 97 % de l'huile sont extraits, l'augmentation du rendement devient plus lente par la suite.

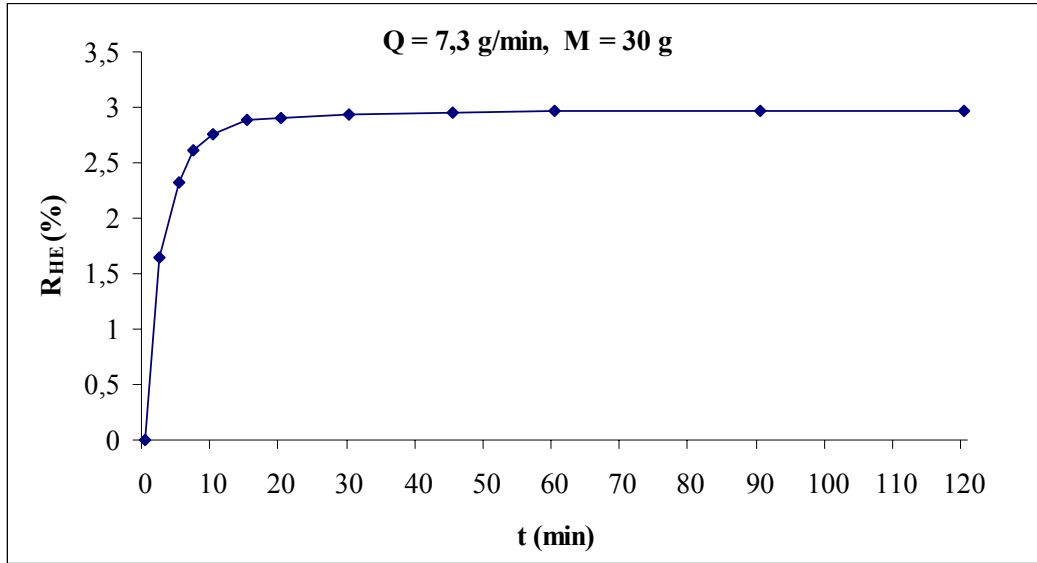


Figure 15 : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique d'extraction, nous avons supposé que cette dernière suit une loi du premier ordre où la vitesse d'extraction s'écrit comme suit :

$$-\ln \left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}} \right] = k_E t$$

Où :

k_E : la constante de vitesse d'extraction

$R_{HE\infty}$: le rendement en huile essentielle au temps infini

R_{HE} : le rendement en huile essentielle au temps t

La représentation de $\left(-\ln \left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}} \right] \right)$ en fonction du temps met en évidence deux droites. La première de 0 à 15 min de pente k_1 et la seconde de 15 à 45min de pente k_2 , montrant ainsi que la vitesse d'extraction de l'huile essentielle évolue selon l'ordre 1 comme le montre la figure 16.

Les constantes de vitesse sont égales à :

$$k_1 = 0,2603 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0524 \text{ min}^{-1}$$

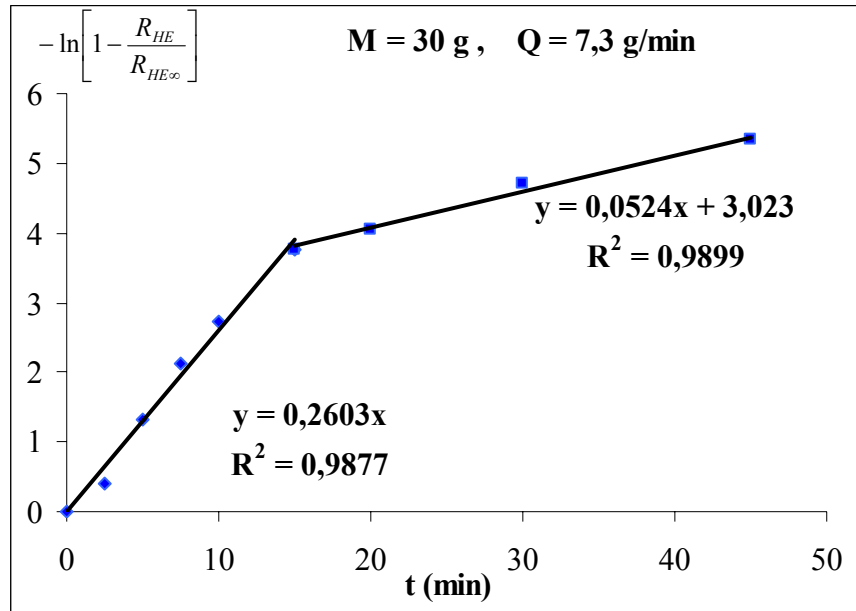


Figure 16 : Evolution de $-\ln\left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}}\right]$ en fonction du temps

La comparaison des deux constantes de vitesse montre que la seconde étant faible par rapport à la première et que la majorité de l'huile étant récupérée durant cette étape, la seconde étape peut être négligée.

I-1-2- Influence du débit de vapeur d'eau

Afin de déterminer l'influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle, des essais à différent débit de vapeur d'eau ont été effectués et regroupés dans le tableau IX. La masse de la matière végétale a été fixée à 30g et le temps d'extraction à 1 heure.

Tableau IX : Influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle

Débit de vapeur d'eau Q (g/min)	Rendement en huile R _{HE} (%)
5,8	1,95
7,3	<u>2,96</u>
8,8	1.78

D'après le tableau IX et la figure 17, nous pouvons remarquer que pour une masse et un temps fixé, le maximum d'huile essentielle extraite est obtenu pour un débit moyen égal à

7,3 g/min. Cela pourrait être dû au fait que pour un faible débit (5,8 g/min), la vapeur d'eau n'est pas assez suffisante, donc une partie de l'huile essentielle n'est pas entraînée.

Pour le plus fort débit (8,8 g/min) le rendement en huile essentielle est le plus faible. Cette diminution pourrait s'expliquer par la création de chemins préférentiels. Une partie de la matière végétale n'est pas en contact avec la vapeur par conséquent l'huile n'est pas extraite

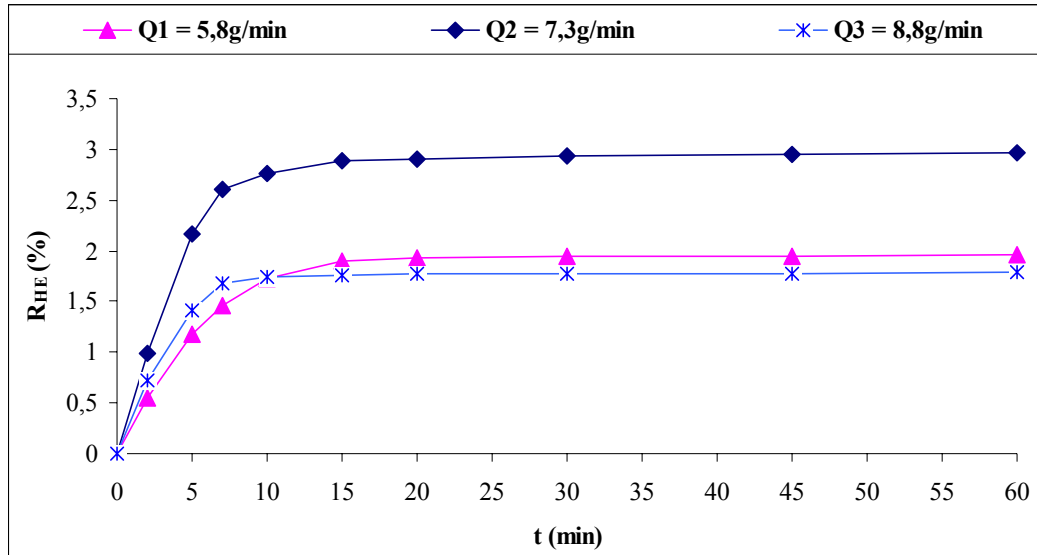


Figure 17 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différents débits

I-1-3- Influence de la masse de matière végétale

Afin d'évaluer l'influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle, différentes expériences ont été réalisées, à débit constant (7.3 g/min) pendant une heure, selon les conditions résumées dans le tableau X :

Tableau X : Influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle

Masse de matière végétale M (g)	Rendement en huile R _{HE} (%)
25	2,53
30	2,96
35	1,96

Les résultats obtenus consignés dans le tableau X et représentés par la figure 18 indiquent que le meilleur rendement est obtenu pour une masse de 30 g. Ceci peut s'expliquer par la bonne répartition de la masse végétale dans la colonne ce qui implique une porosité optimale donc un bon contact entre la plante et la vapeur d'eau ayant pour conséquence une augmentation du rendement. Par contre en ce qui concerne la masse maximale (35g), le rendement faible est probablement dû au tassement de la matière végétale dans le lit. Le contact vapeur d'eau - matière végétale n'est pas optimal ce qui entraîne une diminution du rendement.

Pour la masse minimale (25g), le faible rendement obtenu s'explique par la création de chemins préférentiels dus à une grande dispersion du lit donc une porosité élevée.

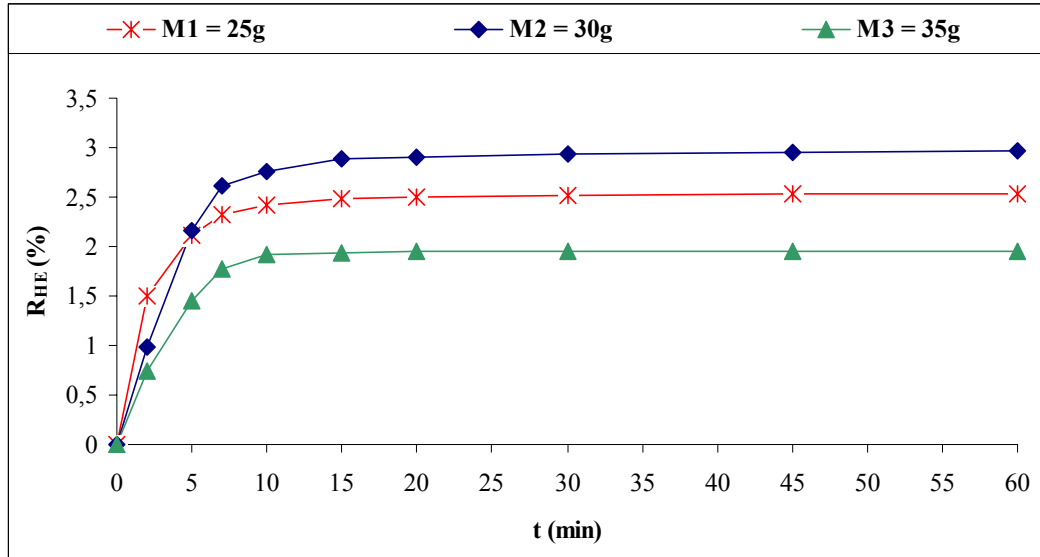


Figure 18 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes masses

D'après l'étude menée sur l'influence du temps d'extraction, du débit de vapeur d'eau et de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle, nous pouvons conclure que les conditions optimales sont :

Temps d'extraction : $t = 20\text{min}$

Masse de la matière végétale : $M = 30\text{ g}$

Débit de vapeur d'eau : $Q = 7.3\text{ g/min}$

Bien que l'étude paramétrique soit d'une très grande utilité, elle ne permet d'évaluer que l'effet individuel de chacun des paramètres sans prendre en compte les interactions éventuelles entre ces derniers. Une étude par plan d'expériences est donc nécessaire afin d'évaluer leur influence sur le rendement en huile essentielle.

I-2- Etude par plan d'expériences

Les résultats du plan d'expériences établi pour l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau sont illustrés dans le tableau XI.

Tableau XI : Conditions opératoires et rendements en huile essentielle obtenus pour les essais du plan composite central

	Essai	Variables réelles			Variables réduites			Rendement R _{HE} (%)
		m (g)	t (min)	Q (g/min)	A	B	C	
Plan factoriel Complet	1	25	2,5	5,8	-1	-1	-1	2,51
	2	35	2,5	5,8	+1	-1	-1	0,46
	3	25	7,5	5,8	-1	+1	-1	3,27
	4	35	7,5	5,8	+1	+1	-1	1,12
	5	25	2,5	8,8	-1	-1	+1	1,45
	6	35	2,5	8,8	+1	-1	+1	2,50
	7	25	7,5	8,8	-1	+1	+1	2,12
	8	35	7,5	8,8	+1	+1	+1	3,63
Points Axiaux	9	25	5	7,3	-1	0	0	2,38
	10	35	5	7,3	+1	0	0	1,63
	11	30	2,5	7,3	0	-1	0	1,14
	12	30	7,5	7,3	0	+1	0	2,19
	13	30	5	5,8	0	0	-1	1,97
	14	30	5	8,8	0	0	+1	2,00
Répétitions au centre	15	30	5	7,3	0	0	0	2,04
	16	30	5	7,3	0	0	0	2,01
	17	30	5	7,3	0	0	0	2,08
	18	30	5	7,3	0	0	0	2,02

Au vu des résultats du tableau XI, nous pouvons remarquer que le rendement optimal en huile essentielle est obtenu pour l'essai N° 8 qui correspond aux valeurs des paramètres de coordonnées :

- réduites (+1, +1, +1)
- réelles (M = 35g, t = 7,5min, Q = 8,8g/min).

Par ailleurs, les valeurs obtenues pour les essais correspondant aux répétitions au centre montrent une bonne reproductibilité des résultats.

En comparant les valeurs du rendement obtenues pour les essais dont deux paramètres sont identiques alors que le troisième varie, nous avons conclu ce qui suit :

- Le rendement en huile essentielle varie positivement avec la masse pour un débit maximal (Q = 8,8 g/min), alors qu'il varie négativement pour un débit minimal (Q = 5,8 g/min) et moyen (Q = 7,3 g/min).

- Le rendement varie positivement avec le temps
- La variation du débit a un effet positif sur le rendement en huile essentielle lorsque la masse est maximale ($M = 35\text{g}$). Par contre, pour une masse minimale ($M = 25\text{g}$) le rendement en huile essentielle varie négativement avec le débit.

e. Résultat de l'analyse par le logiciel STATGRAPHICS®

Le traitement des résultats a été effectué par le logiciel STATGRAPHICS®. Le but de l'analyse est la détermination des différents effets de chaque paramètre quel qu'il soit : simple, quadratique ou d'interaction ainsi que l'élaboration du modèle qui décrit le comportement du système.

➤ Analyse de la variance

L'analyse de la variance est une technique importante pour analyser l'effet de facteurs qualitatifs sur une réponse. Une ANOVA (ANalysis Of VAriance) décompose la variabilité de la réponse en fonction des différents facteurs. En fonction du type d'analyse, il peut être important de déterminer les facteurs significatifs qui ont un effet sur la réponse et/ou la part de la variabilité de la réponse qui peut être attribuée à chacun des facteurs.

La détermination des facteurs significatifs se fait à l'aide de l'hypothèse nul notée H_0 qui suppose que l'effet du paramètre est égal à zéro. La probabilité d'accepter cette hypothèse est notée Val-P.

- Si $\text{Val-P} < 5\%$, l'hypothèse H_0 est rejetée et le paramètre est significatif.
- Si $\text{Val-P} > 5\%$, l'hypothèse H_0 est retenue et le paramètre est non significatif.

Les résultats de l'analyse de la variance sont donnés dans le tableau XII. Nous pouvons remarquer que les effets simples des trois paramètres sont significatifs et que parmi les effets quadratiques, seul l'effet d'interaction entre la masse et le débit est significatif.

Tableau XII : Analyse de la variance

Paramètre	Val-P
A: Masse	0,0268
B: Temps	0,0014
C: Débit	0,0278
AA	0,3841
AB	0,6507
AC	0,0000
BB	0,2209
BC	0,6507
CC	0,4455

Ces résultats sont schématisés par le diagramme de Pareto, représenté sur la figure 19, qui montre que les paramètres ont un effet significatif s'ils dépassent la valeur symbolisée par le trait vertical avec un risque d'erreur de 5%.

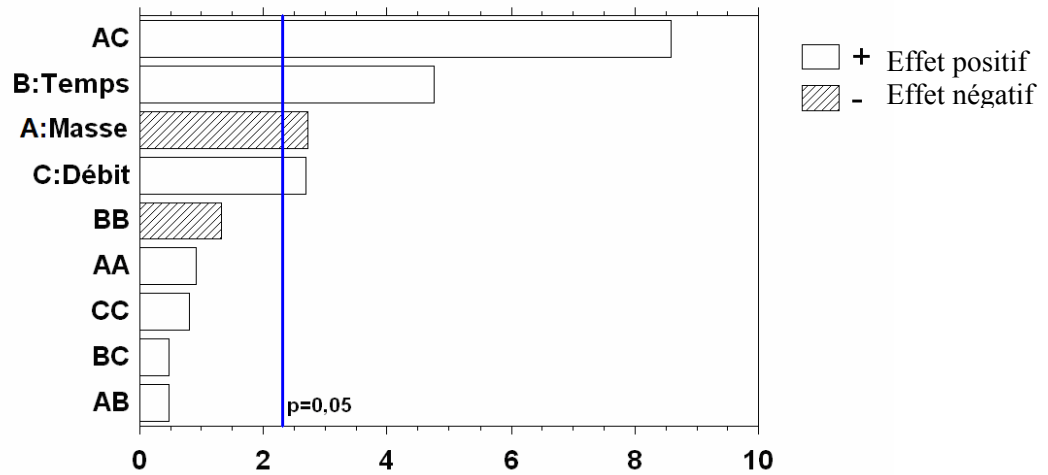


Figure 19 : Diagramme de Pareto

➤ Les effets simples

Les effets simples des paramètres représentent le passage d'un paramètre de son niveau inférieur à son niveau supérieur, lorsque les autres paramètres sont à leurs niveaux centraux (niveau zéro).

La figure 20 représente les effets simples de la masse, du temps et du débit sur le rendement.

Nous pouvons remarquer que le rendement diminue lorsque la masse passe de son niveau inférieur à son niveau supérieur. Par contre, le passage du temps et du débit de leurs niveaux inférieurs à leurs niveaux supérieur fait augmenter le rendement.

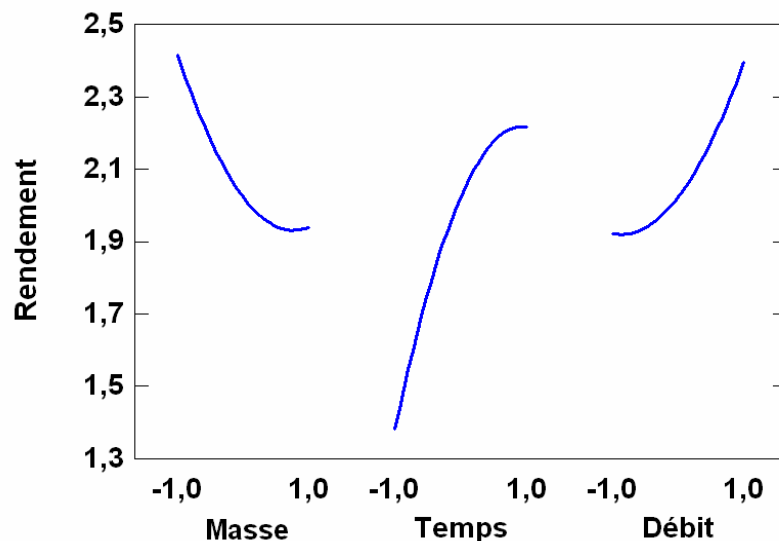


Figure 20 : Effet simple des paramètres

➤ Les effets d'interactions

Afin d'illustrer l'influence d'un paramètre sur un autre lorsque ce dernier est à son niveau inférieur puis supérieur, nous le faisons varier en gardant le troisième à son niveau zéro. Graphiquement, ces effets sont significatifs lorsque les courbes ne varient pas dans le même sens aux deux niveaux inférieur et supérieur.

La figure 21 représentant les effets d'interactions des paramètres montre qu'il n'existe pas d'interactions ni entre la masse et le temps ni entre le temps et le débit. Par contre, nous pouvons remarquer qu'il existe une forte interaction entre la masse et le débit, ce qui confirme les résultats obtenus par l'analyse de la variance (ANOVA) et schématisé par le diagramme de Pareto.

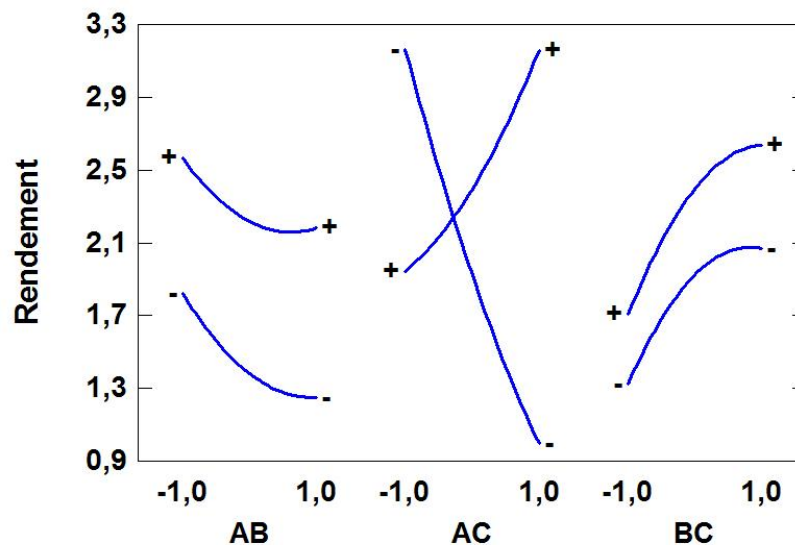


Figure 21 : Effets d'interaction des paramètres

Remarque :

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement au niveau supérieur et inférieur du second paramètre. Dans notre cas (B, C, C).

f. Coefficient de détermination du modèle : R^2

Le R^2 ou coefficient de détermination mesure la qualité de l'ajustement des estimations de l'équation de régression. Il permet d'avoir une idée globale de l'ajustement du modèle. Il varie entre 0 et 1 et s'exprime souvent en pourcentage.

Il est important de préciser que pour faire des prévisions, il est souhaitable que la valeur du coefficient de détermination soit élevée, car plus la valeur de R^2 est élevée, plus celle de la variation inexpliquée est petite.

Dans le cadre de cette étude la valeur du coefficient de détermination R^2 est égale à 93,425 % ce qui signifie un bon ajustement du modèle.

g. Détermination des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle sont donnés dans le tableau XIII :

Tableau XIII : Coefficients du modèle

Paramètre	Valeur des coefficients codés	Valeur des coefficients réels
Constante	2,02345	35,0249
A : Masse	- 0,238	- 1,2608
B : Temps	0,418	0,3252
C : Débit	0,236	- 4,1592
AA	0,155595	0,0062
AB	0,04625	0,0037
AC	0,84375	0,1125
BB	- 0,224405	- 0,0359
BC	0,04625	0,0123
CC	0,135595	0,0603

Le modèle en variables codées s'écrit alors :

$$R_{HE} (\%) = 2,02345 - 0,238 A + 0,418 B + 0,236 C + 0,155595 AA + 0,04625 AB + 0,84375 AC - 0,224405 BB + 0,04625 BC + 0,135595 CC$$

En variables réelles, le modèle est donné par l'équation suivante :

$$R_{HE} (\%) = 35,0249 - 1,2608 M + 0,3252 t - 4,1592 Q + 0,0062 M M + 0,0037 M t + 0,1125 M Q - 0,0359 t t + 0,0123 t Q + 0,0603 Q Q$$

Le point optimum obtenu par le logiciel pour l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau est :

En variable codées : A = +1 ; B = +1 ; C = +1

En variable réelles : M = 35 g ; t = 7,5 min ; Q = 8,8 g/min

Nous remarquons que l'optimum théorique correspond à l'optimum expérimental.

La comparaison des valeurs expérimentales du rendement avec les valeurs prédites par le modèle vérifie ou pas l'ajustement de ce dernier. Le tableau XIV montre que les valeurs sont proches donc l'ajustement du modèle est satisfaisant et qu'il décrit bien le comportement du système étudié.

La représentation graphique, figure 22, de l'erreur commise sur le rendement montre que celle-ci est minimale et ne dépasse pas 1,14%.

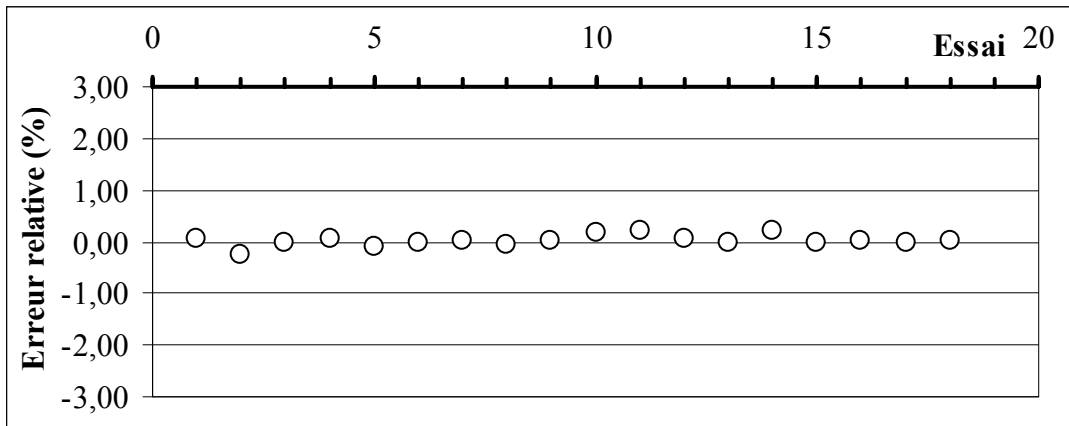


Figure 22 : Erreur relative sur le rendement pour les différents essais

Tableau XIV : Valeurs expérimentales et calculées du rendement en huile essentielle

	Essai	Rendement R_{HE} (%)	
		Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
Plan factoriel Complet	1	2,51	2,61
	2	0,46	0,35
	3	3,27	3,26
	4	1,12	1,19
	5	1,45	1,30
	6	2,50	2,42
	7	2,12	2,14
	8	3,63	3,44
Points Axiaux	9	2,38	2,42
	10	1,63	1,94
	11	1,14	1,38
	12	2,19	2,22
	13	1,97	1,92
	14	2,00	2,40
Répétitions au centre	15	2,04	2,02
	16	2,01	2,02
	17	2,08	2,02
	18	2,02	2,02

h. Les surfaces de réponse

Les surfaces de réponse sont représentées dans un espace en trois dimensions montrant l'évolution de la réponse en fonction de deux paramètres, le troisième étant pris à son niveau central (niveau zéro). Les surfaces de réponse permettent de détecter les zones expérimentales pour une réponse optimale.

La surface de réponse correspondant au couple Masse-Débit illustrée par la figure 23 montre que le rendement est optimal lorsque ces derniers sont tout les deux soit à leurs niveaux minimaux soit à leurs niveaux maximaux.

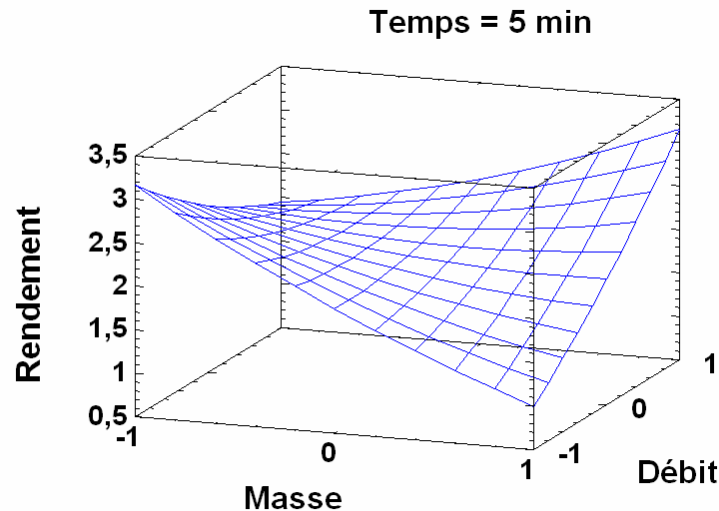


Figure 23 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Débit

La figure 24 représentant l'évolution du rendement en fonction du couple Masse-Temps indique que le rendement augmente avec le temps, il semble maximal pour des masses avoisinant 25g c'est à dire lorsque M est à son niveau inférieur (-1).

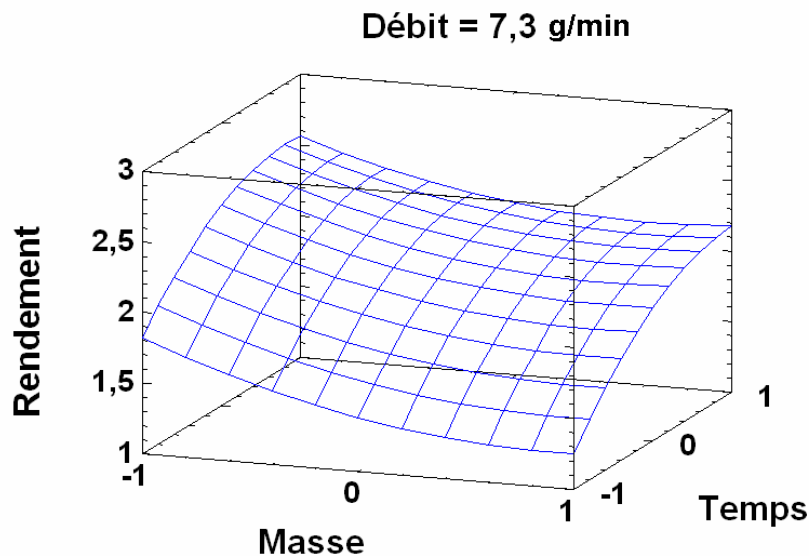


Figure 24 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Temps

La représentation du rendement dans le plan Temps-Débit (figure 25) confirme son évolution positive en fonction de ces deux paramètres.

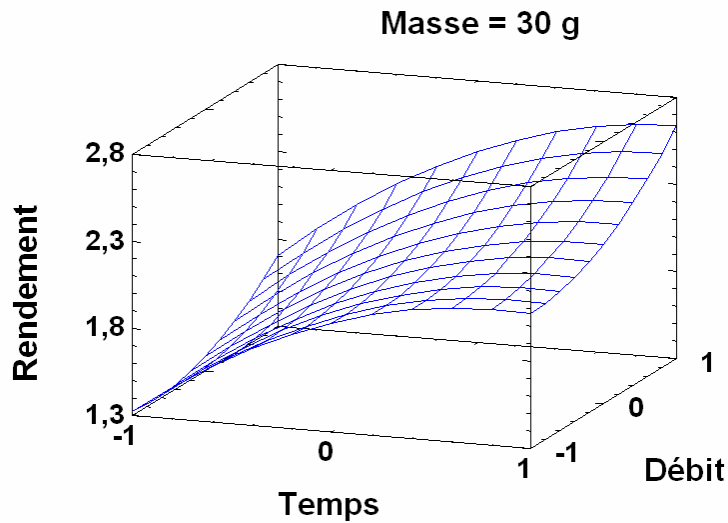


Figure 25 : Surface de réponse correspondant au couple Temps-Débit

Le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau donne de bons rendements. Nous avons pu remarquer que l'effet simple des trois paramètres est significatif ainsi que l'effet d'interaction entre la masse et le débit. Cette étude nous a aussi permis de conclure que le temps et le débit ont un effet positif sur le rendement contrairement à la masse de matière végétale. Un modèle mathématique a été proposé.

I-3- Analyse de l'huile essentielle

I-3-1- Analyse de l'huile globale

L'identification des constituants de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* récupérée par entraînement à la vapeur d'eau a été réalisée suite à des analyses par chromatographie en phase gazeuse (CG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). 34 constituants représentant 91,5 % de l'huile essentielle ont été identifiés. Le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 26 et les résultats de l'identification des composés sont regroupés dans le tableau XV.

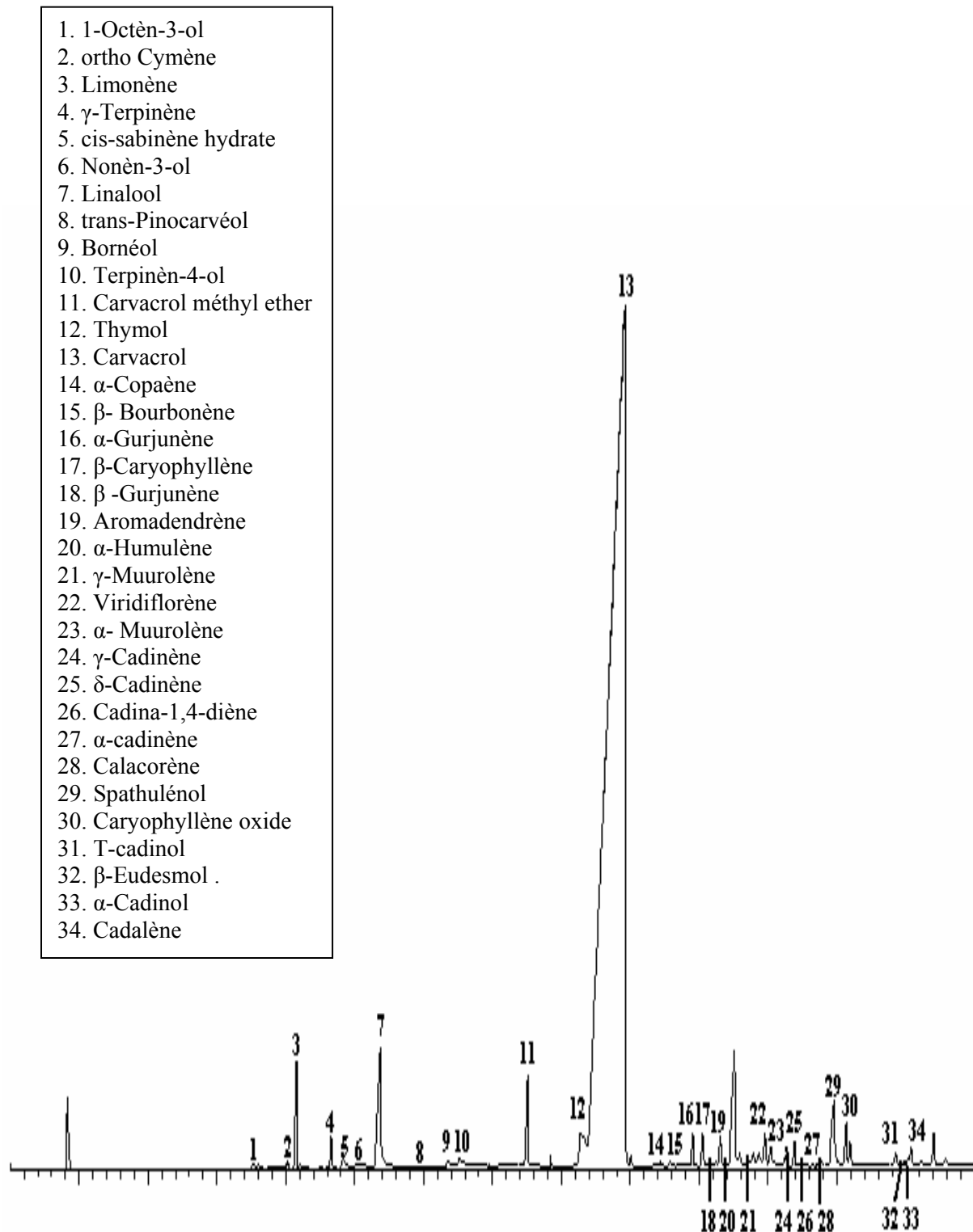


Figure 26: Chromatogramme de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

Tableau XV : Composition chimique de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

N°	Constituant	IR _{calculé}	IR _{réf} [73]	Teneur relative (%)
1	1-Octèn-3-ol	980	978	0,1
2	ortho Cymène	1016	1022	0,1
3	Limonène	1024	1031	1,0
4	γ -Terpinène	1057	1062	0,3
5	cis-sabinène hydrate	1068	1068	0,3
6	Nonèn-3-ol	1081	1072	0,1
7	Linalool	1104	1098	2,3
8	trans-Pinocarvéol	1141	1139	tr
9	Bornéol	1168	1167	0,2
10	Terpinèn-4-ol	1179	1177	0,3
11	Carvacrol méthyl ether	1245	1244	1,0
12	Thymol	1296	1290	0,7
13	Carvacrol	1343	1298	79,4
14	α -Copaène	1380	1376	0,1
15	β - Bourbonène	1390	1384	0,1
16	α -Gurjunène	1414	1409	0,4
17	β -Caryophyllène	1425	1418	0,4
18	β -Gurjunène	1433	1432	0,1
19	Aromadendrène	1445	1439	0,4
20	α -Humulène	1448	1454	0,1
21	γ -Muuroolène	1477	1477	0,2
22	Viridiflorène	1494	1493	0,5
23	α - Muuroolène	1500	1499	0,3
24	γ -Cadinène	1520	1513	0,3
25	δ -Cadinène	1529	1524	0,3
26	Cadina-1,4-diène	1538	1532	tr
27	α -cadinène	1543	1538	tr
28	Calacorène	1550	1542	tr
29	Spathulénol	1576	1576	1,3
30	Caryophyllène oxide	1591	1581	0,5
31	T-cadinol	1649	1640	0,2
32	β -Eudesmol .	1654	1649	tr
33	α -Cadinol	1660	1653	0,1
34	Cadalène	1667	1674	0,3

Légende tr : traces < 0,05%

L'examen du tableau XV révèle l'existence d'hydrocarbures monoterpéniques (1,4%), de monoterpène oxygénés (83,3%), de sesquiterpènes (3,6%) et de sesquiterpènes oxygénés (2,1%). Le constituant majoritaire est le carvacrol (79,4 %).

Une comparaison a été effectuée entre la composition chimique de notre huile et celles d'huiles provenant de diverses régions. La comparaison a porté sur la teneur en composés majoritaires à savoir : le p-Cymène, le γ -Terpinène, le Linalool, le Thymol, le Carvacrol et le Spathuléol. Les résultats sont donnés dans le tableau XVI.

Tableau XVI : Comparaison de teneurs relatives de quelques composé de l'huile essentielle de *Thymus pallescens*.

Région	<i>T.P</i> ₁	<i>T.P</i> ₂	<i>T.P</i> ₃	<i>T.P</i> ₄	<i>T.P</i> ₅	<i>T.P</i> ₆	<i>T.P</i> ₇
Composés	Teneurs relatives (%)						
p-Cymène	-	17,3	10,0	11,2	12,0	10,3	16,2
γ -Terpinène	0,3	12,3	14,2	10,9	10,8	13,4	16,6
Linalool	2,3	2,2	2,8	1,7	3,2	3,9	4,5
Thymol	0,7	1,7	1,7	49,3	0,6	tr	0,1
Carvacrol	79,4	50,9	46,9	9,0	44,4	57,7	41,5
Spathuléol	1,3	0,5	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2

tr : traces < 0,05%

*T.P*₁ : *Thymus pallescens* provenant de Ain Defla (Ain Defla) notre échantillon;

*T.P*₂ : *Thymus pallescens* provenant de Sidi Aissa (M'sila) [77] ;

*T.P*₃ : *Thymus pallescens* provenant de Boussaâda (M'sila) [77] ;

*T.P*₄ : *Thymus pallescens* provenant de Oued Rhiau (Relizane) [77] ;

*T.P*₅ : *Thymus pallescens* provenant de Kadiria (Bouira) [77] ;

*T.P*₆ : *Thymus pallescens* provenant de El Esnam (Bouira) [77] ;

*T.P*₇ : *Thymus pallescens* provenant de Tablat (Medéa) [77] ;

Au vu des résultats présentés dans le tableau XVI, nous constatons que le carvacrol est le composé majoritaire pour tous les échantillons sauf pour l'échantillon de Oued Rhiau (*T.P*₄) qui a une majorité de thymol. La composition chimique de notre échantillon est très différente de celles des autres échantillons, elle se distingue par sa teneur très élevée en carvacrol. Si l'on compare la teneur en linalool, nous remarquons que notre échantillon se rapproche des échantillons de sidi Aissa et de Boussaâda (*T.P*₂ et *T.P*₃).

I-3-2- Evolution de la composition de l'huile au cours de l'extraction

Afin d'évaluer l'influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau, des fractions d'huile ont été recueillies à des intervalles de temps réguliers. Ces fractions ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (CG). Nous avons pu suivre l'évolution de la teneur de quelques constituants de l'huile à savoir : le limonène, le linalool, le thymol et le carvacrol. Les résultats des analyses sont regroupés dans le tableau XVI et représentés par la figure 27.

Tableau XVII : Teneurs relatives des constituants majoritaire en fonction du temps

Composés T _{eb} (°C)		Teneurs relatives (%)			
		2,5	5	7,5	>7,5
Limonène	178	4,9	tr	-	-
Linalool	198-199	4	1,1	0,8	0,3
Thymol	233	0,9	1,3	1,1	1,1
Carvacrol	236-237	78,6	92,2	92,5	92,5

tr : traces < 0,05%

L'examen de ce tableau et de la figure 27 montre que le carvacrol est majoritaire et dominant durant toute l'extraction il atteint sa teneur optimale à 7,5 minutes d'extraction. Nous pouvons remarquer que le limonène est extrait pendant les 2,5 premières minutes ainsi que le linalool. Quant au thymol, il atteint sa teneur maximale après 5 minutes d'extraction. Ces résultats montrent que les constituants considérés sont récupérés dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition.

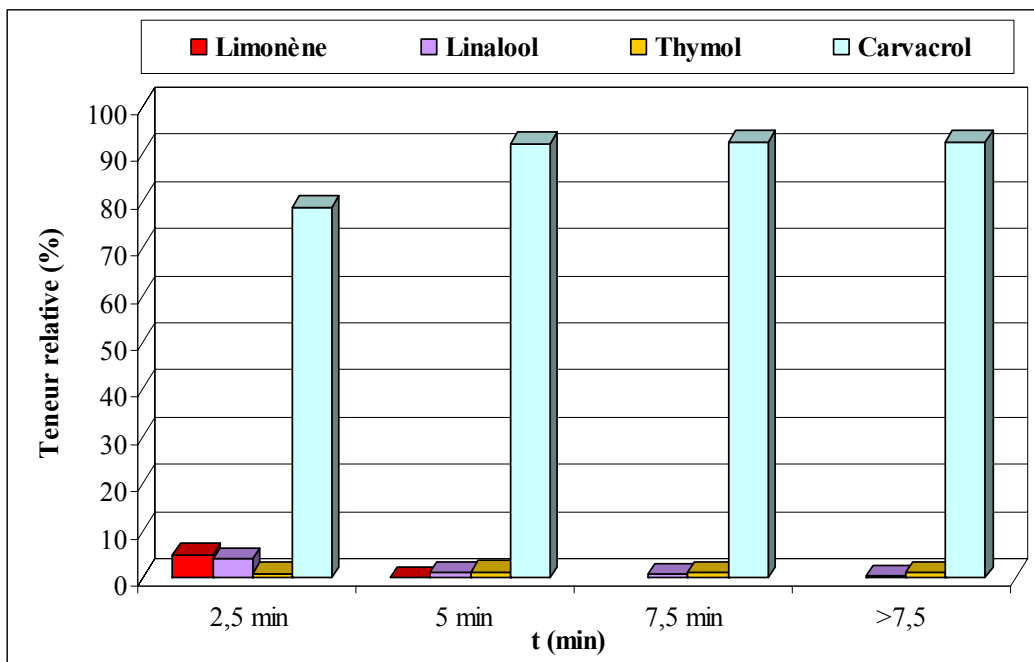


Figure 27: Variation de la teneur de quelques composés de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau en fonction du temps

II- EXTRACTION PAR HYDRODISTILLATION

Le second procédé étudié est l'hydrodistillation. Une optimisation des conditions opératoires ainsi qu'une analyse de l'huile essentielle ont été entreprises.

II-1- Etude paramétrique

Une étude paramétrique a également été entreprise pour l'extraction de l'huile essentielle de thym par hydrodistillation. Notre but été de déterminer l'influence des trois paramètres choisis (temps, débit de vapeur d'eau et masse de matière végétale) sur le rendement en huile essentielle

Des essais réalisés dans les mêmes conditions ont permis l'évaluation de l'erreur expérimentale et la vérification de la reproductibilité des résultats, la figure 28 représente les résultats obtenus.

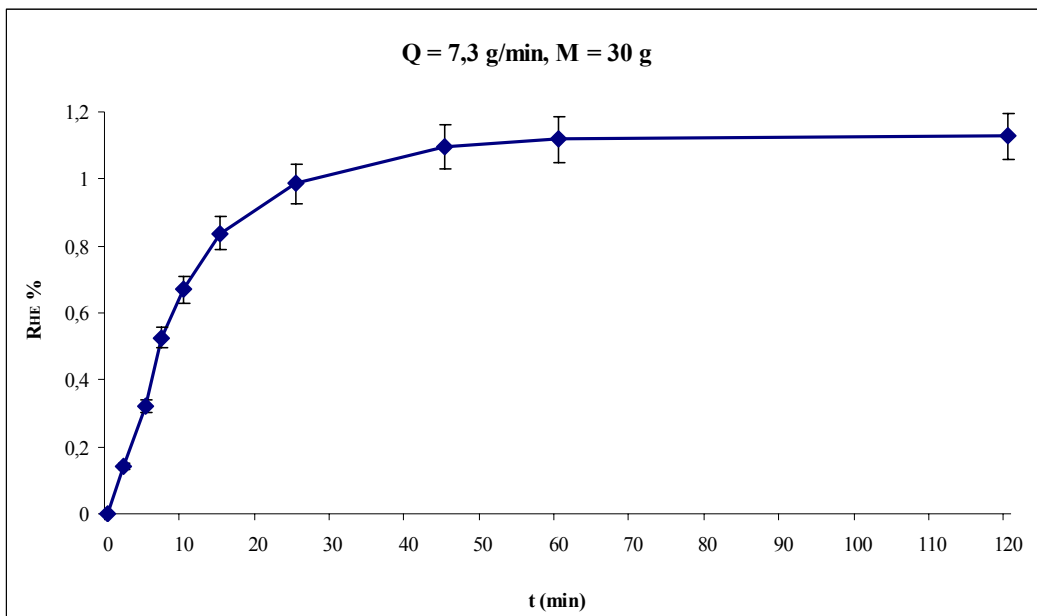


Figure 28 : Reproductibilité des résultats pour les essais d'extraction par hydrodistillation

L'erreur expérimentale σ^2 ne dépasse pas 5% ce qui signifie une très bonne reproductibilité.

II-1-1- Influence du temps d'extraction

L'extraction par hydrodistillation donne un rendement en huile essentielle qui varie entre 0,94 % et 1,18 %. La figure 29 représentant les variations du rendement en huile essentielle en fonction du temps montre que le rendement est stable après une durée d'extraction de deux heures. Nous pouvons aussi remarquer que le rendement augmente rapidement durant les 45 premières minutes, où plus de 98 % de l'huile sont extraits, l'augmentation du rendement devient plus lente par la suite.

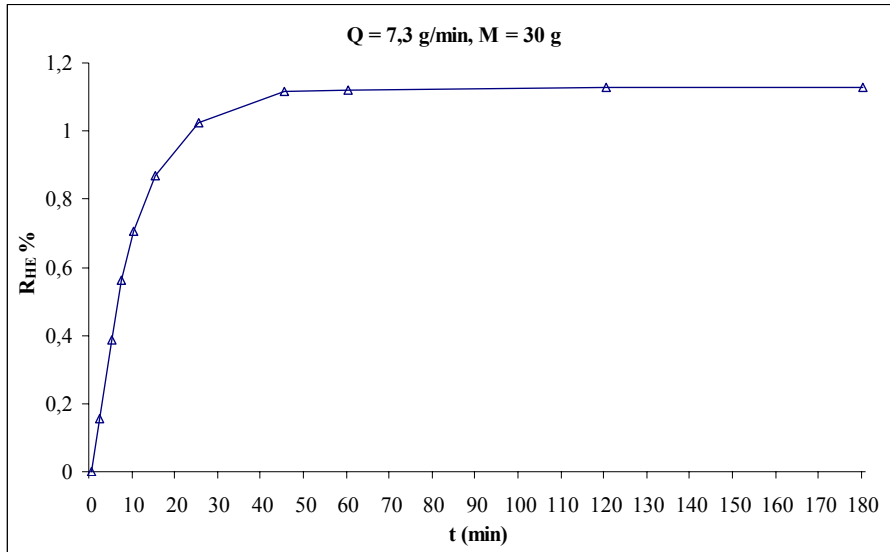


Figure 29 : Evolution du rendement de l'huile essentielle en fonction du temps

Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, nous avons supposé que la cinétique d'extraction par hydrodistillation suit une loi du premier ordre où la vitesse d'extraction est donnée par cette expression :

$$-\ln \left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}} \right] = k_E t$$

k_E : la constante de vitesse d'extraction

$R_{HE\infty}$: le rendement en huile essentielle au temps infini

R_{HE} : le rendement en huile essentielle au temps t

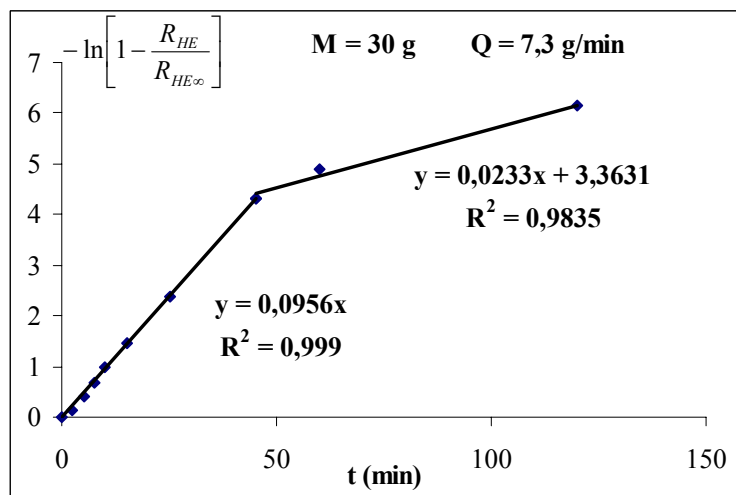


Figure 30 : Evolution de $-\ln \left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}} \right]$ en fonction du temps

La figure 30 met en évidence deux droites, la première de 0 à 45 min de pente k_1 et la seconde de 45 à 120 min de pente k_2 , ce qui nous permet de conclure que la vitesse d'extraction de l'huile essentielle évolue selon l'ordre 1.

Les constantes de vitesse sont égales à :

$$k_1 = 0,0956 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0233 \text{ min}^{-1}$$

Étant donné que la majorité de l'huile est récupérée durant la première étape et que la constante de vitesse de la seconde étape k_2 est faible par rapport à la première k_1 , nous pouvons négliger la seconde étape.

II-1-2- Influence du débit de vapeur d'eau

Pour déterminer l'influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle, les essais résumés dans le tableau XVIII ont été effectués. La masse de la matière végétale a été fixée à 30g et le temps d'extraction à 2 h

Tableau XVIII : Influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle

Débit de vapeur d'eau Q (g/min)	Rendement en huile R _{HE} (%)
5,8	1,02
7,3	1,12
8,8	0,93

En s'appuyant sur les résultats du tableau XVIII et les représentations de la figure 31, nous distinguons que le maximum d'huile essentielle extraite pour une masse et un temps fixés est obtenu pour un débit moyen égal à 7,3 g/min. Cela pourrait être expliqué par le fait que pour un faible débit (5,8g/min), la vapeur d'eau n'est pas assez importante pour entraîner l'huile extraite. Pour le plus fort débit (8,8 g/min) le rendement en huile essentielle est le plus faible, bien qu'au début de l'extraction (les premières 15min) son rendement soit le plus important. Cela pourrait être dû au fait que la plante surnage à la surface de l'eau par conséquent le contact avec la vapeur d'eau n'est pas optimal. Une agitation du système pourrait remédier à ce problème.

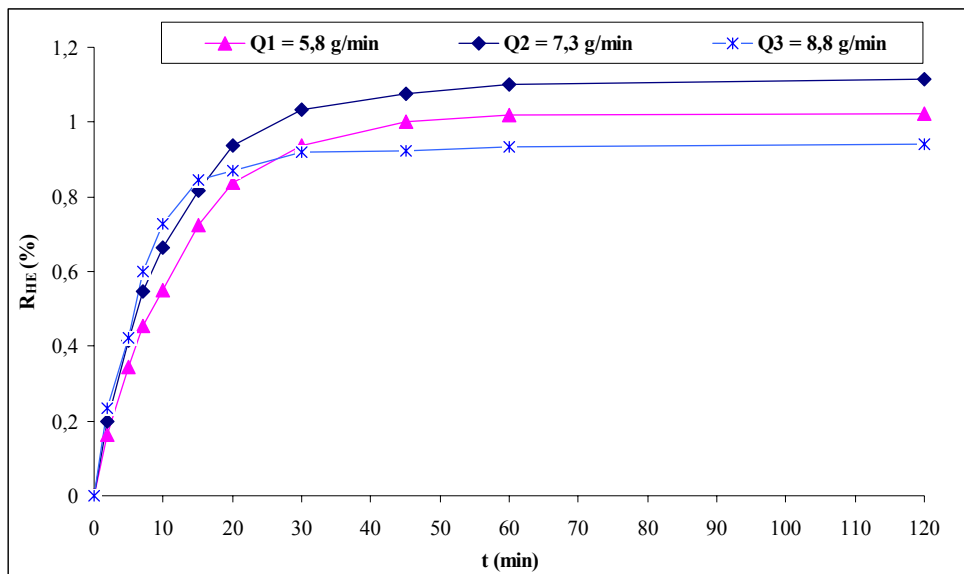


Figure 31 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différents débits

II-1-3- Influence de la masse de matière végétale

Différentes expériences ont été réalisées à débit constant 7,3g/min et $t = 2h$, pour déterminer l'influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle. Le tableau XIX englobe ces résultats:

Tableau XIX : Influence de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle

Masse de matière végétale M (g)	Rendement en huile R_{HE} (%)
20	1,00
25	1,06
30	1,15
35	1,18
40	0,94

L'examen du tableau XIX et de la figure 31, nous permet de remarquer que le meilleur rendement en huile essentielle est obtenu pour une masse de 35 g. Par ailleurs, il semble que pour des valeurs inférieures à 35 g la masse n'a pas une très grande influence sur le rendement. En effet une augmentation de 5 g provoque au maximum une augmentation de 0,06 % du rendement.

Par contre pour une masse supérieure à 35 g, nous observons une nette diminution du rendement probablement due à un mauvais contact entre la vapeur et la plante qui surnage à la surface de l'eau, d'où une mauvaise extraction.

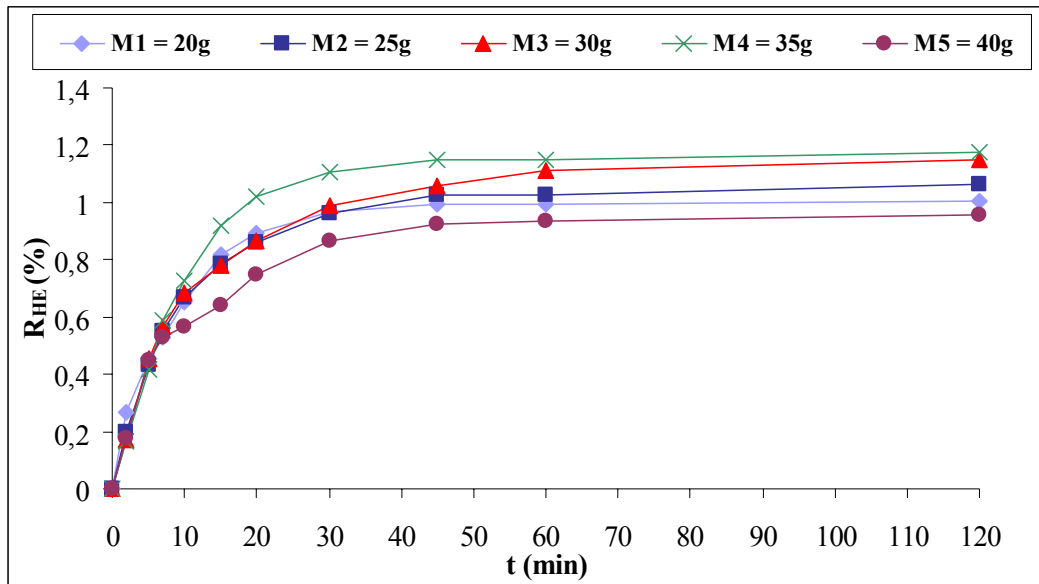


Figure 31 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes masses

L'étude paramétrique entreprise sur l'effet individuel du temps d'extraction, du débit de vapeur d'eau et celui de la masse de matière végétale sur le rendement en huile essentielle, nous permet de conclure que les conditions optimales sont :

Temps d'extraction : $t = 60 \text{ min}$

Masse de la matière végétale : $M = 35 \text{ g}$

Débit de vapeur d'eau : $Q = 7.3 \text{ g/min}$

Afin d'évaluer l'interaction éventuelles entre les paramètres, une étude par plan d'expériences a été entreprise.

II-2- Etude par plan d'expériences

Le tableau XX regroupe les conditions opératoires ainsi que les rendements obtenus pour les 18 essais sur lesquels le plan d'expériences pour l'extraction par hydrodistillation a été établi.

Tableau XX : Conditions opératoires et résultats du plan composite central

	Essai	Variables réelles			Variables réduites			Rendement R_{HE} (%)
		m (g)	t (min)	Q (g/min)	A	B	C	
Plan factoriel Complet	1	20	5	5,8	-1	-1	-1	0,17
	2	40	5	5,8	+1	-1	-1	0,16
	3	20	45	5,8	-1	+1	-1	0,60
	4	40	45	5,8	+1	+1	-1	0,60
	5	20	5	8,8	-1	-1	+1	0,31
	6	40	5	8,8	+1	-1	+1	0,38
	7	20	45	8,8	-1	+1	+1	0,78
	8	40	45	8,8	+1	+1	+1	1,12
Points Axiaux	9	20	25	7,3	-1	0	0	0,79
	10	40	25	7,3	+1	0	0	0,88
	11	30	5	7,3	0	-1	0	0,32
	12	30	45	7,3	0	+1	0	1,10
	13	30	25	5,8	0	0	-1	0,95
	14	30	25	8,8	0	0	+1	0,84
Répétitions au centre	15	30	25	7,3	0	0	0	1,00
	16	30	25	7,3	0	0	0	0,99
	17	30	25	7,3	0	0	0	0,98
	18	30	25	7,3	0	0	0	1,03

Nous distinguons du tableau XX, que le rendement optimal en huile essentielle est obtenu pour l'essai N° 8 qui correspond aux valeurs des paramètres de coordonnées :

- réduites : (+1, +1, +1)
- réelles : (M = 40g, t = 45min, Q = 8,8g/min).

Au vu des résultats obtenus pour les essais des répétitions au centre, nous remarquons que la reproductibilité est bonne.

En comparant les valeurs du rendement obtenues lorsque deux paramètres sont identiques et que le troisième varie, nous avons remarqué que :

- Le rendement en huile essentielle varie positivement avec le temps
- Le rendement varie positivement avec la masse pour un débit maximal (Q = 8,8 g/min) et un temps d'extraction maximal (t = 45min), alors qu'il ne varie presque pas pour les autres conditions.
- La variation du débit a un effet positif sur le rendement en huile essentielle.

a. Résultat de l'analyse par le logiciel STATGRAPHICS®

La détermination des différents effets de chaque paramètre ainsi que l'élaboration du modèle qui décrit le comportement du système a été effectué par le logiciel STATGRAPHICS®.

➤ Analyse de la variance

Le tableau XXI résume les résultats de l'analyse de la variance. Nous pouvons remarquer que l'effet simple de la masse n'est pas significatif et que parmi les effets quadratiques seul celui du temps est significatif.

Tableau XXI : Analyse de la variance

Paramètre	Val-P
A: Masse	0,1935
B: Temps	0,0000
C: Débit	0,0250
AA	0,0737
AB	0,3910
AC	0,2108
BB	0,0043
BC	0,3028
CC	0,2824

Le diagramme de Pareto (figure 32) schématise ces résultats et montre qu'un paramètre a un effet significatif s'ils dépassent la valeur symbolisée par le trait vertical.

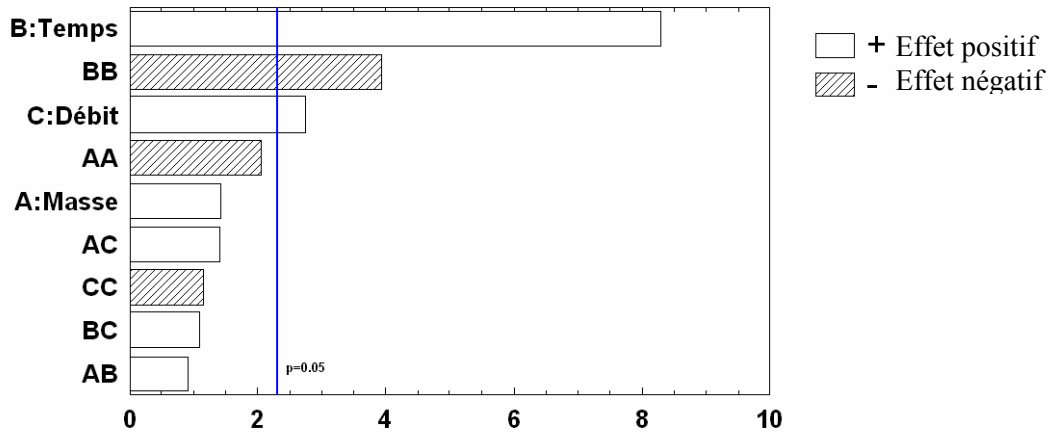


Figure 32 : Diagramme de Pareto

➤ Les effets simples

Les effets simples de la masse, du temps et du débit sur le rendement sont représentés sur la figure 33.

Nous pouvons remarquer que le rendement est optimal pour une masse moyenne. Le passage du temps et du débit de leurs niveaux inférieurs à leurs niveaux supérieurs fait croître le rendement.

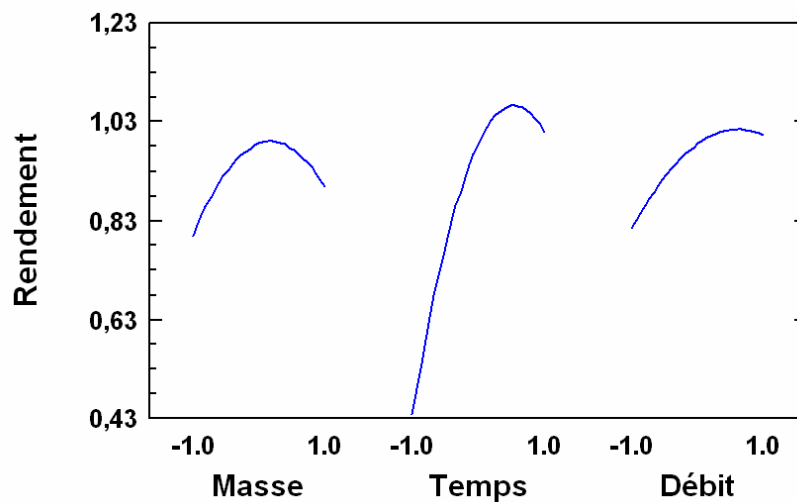


Figure 33 : Effets simples des paramètres

➤ Les effets d'interactions

La figure 34 donnant la représentation graphique des effets d'interactions des paramètres, montre qu'il n'y a pas d'interactions entre ces derniers.

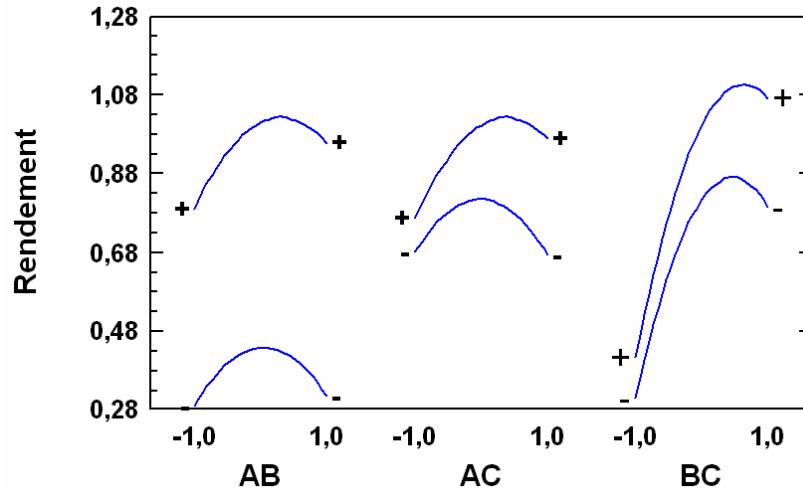


Figure 34 : Effets d'interactions des paramètres

Remarque

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement au niveau supérieur et inférieur du second paramètre. Dans notre cas (Temps, Débit, Débit).

b. Coefficient de détermination du modèle R^2

Le coefficient indiquant la qualité de l'ajustement des estimations de l'équation de régression R^2 est égal à 94,732 % ce qui signifie que le modèle décrit bien le système étudié.

c. Détermination des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle sont donnés dans le tableau XXII

Tableau XXII : Coefficients du modèle

Paramètre	Valeur des coefficients codés	Valeur des coefficients réels
Constante	0,985714	-2,2713
A : Masse	0,049	0,0568
B : Temps	0,286	0,0314
C : Débit	0,095	0,4189
AA	-0,136429	- 0,0014
AB	0,035	0,0002
AC	0,0525	0,0035
BB	-0,261429	- 0,0007
BC	0,0425	0,0014
CC	-0,0764286	- 0,0340

Le modèle est donné par les équations suivantes :

- En variables codées

$$R_{HE} (\%) = 0,985714 + 0,049 A + 0,286 B + 0,095 C - 0,136429 AA + 0,035 AB + 0,0525 AC - 0,261429 BB + 0,0425 BC - 0,0764286 CC$$

- En variables réelles

$$R_{HE} (\%) = -2,2713 + 0,0568 M + 0,0314 t + 0,4189 Q - 0,0014 MM + 0,0002 M t + 0,0035 M Q - 0,0007 t t + 0,0014 t Q - 0,0340 Q Q$$

Le point optimum obtenu par le STATGRAPHICS® pour l'extraction par hydrodistillation est :

En variable codées : A = 0,447854 ; B = 0,654713 ; C = 0,57457

En variable réelles : M = 34,47854 g ; t = 38,09426 min ; Q = 8,7361855 g/min

Ce point est différent de l'optimum expérimental : En variable codées : (+1, +1, +1) et en variable réelles : (M = 40g, t = 45min, Q = 8,8g/min).

Tableau XXIII : Valeurs expérimentale et calculée du rendement en huile essentielle

	Essai	Rendement R _{HE} (%)	
		Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
Plan factoriel Complet	1	0,17	0,21
	2	0,16	0,13
	3	0,60	0,63
	4	0,60	0,69
	5	0,31	0,21
	6	0,38	0,34
	7	0,78	0,80
	8	1,12	1,07
Points Axiaux	9	0,79	0,80
	10	0,88	0,90
	11	0,32	0,44
	12	1,10	1,01
	13	0,95	0,81
	14	0,84	1,00
Répétitions au centre	15	1,00	0,99
	16	0,99	0,99
	17	0,98	0,99
	18	1,03	0,99

Le tableau XXIII qui résume les valeurs expérimentales du rendement avec les valeurs prédites par le modèle montre que les valeurs sont voisines donc l'ajustement du modèle est acceptable.

La représentation graphique, figure 35, de l'erreur commise sur le rendement montre que celle-ci est minimale pour les 18 essais est que son erreur expérimentale estimée σ^2 ne dépasse pas 2,45%.

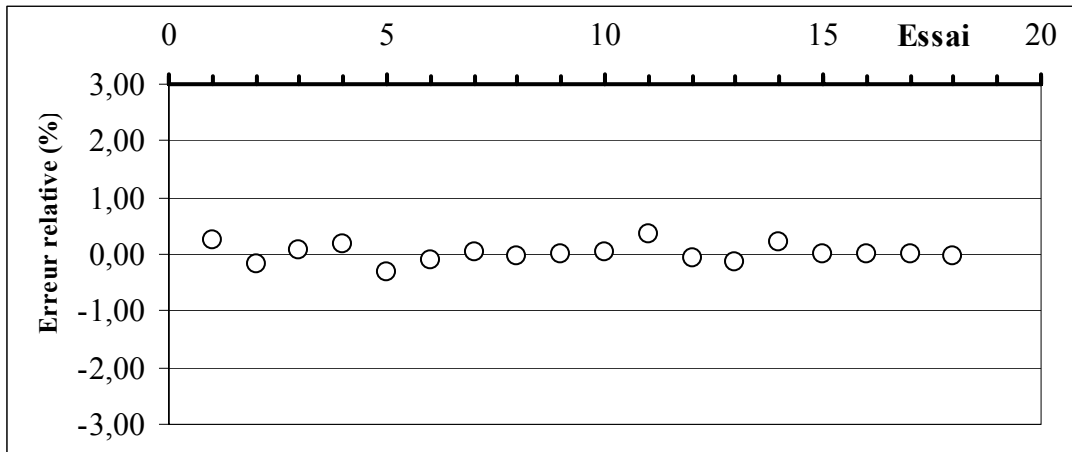


Figure 35 : Erreur relative sur le rendement pour les différents essais

d. Les surfaces de réponse

La figure 36 correspondant à la surface de réponse du couple Masse-Débit montre que le rendement est optimal lorsque le débit est à son niveau maximal et pour des valeurs de masse au voisinage de 0.4 en variable codée ; 34 g en variable réelle.

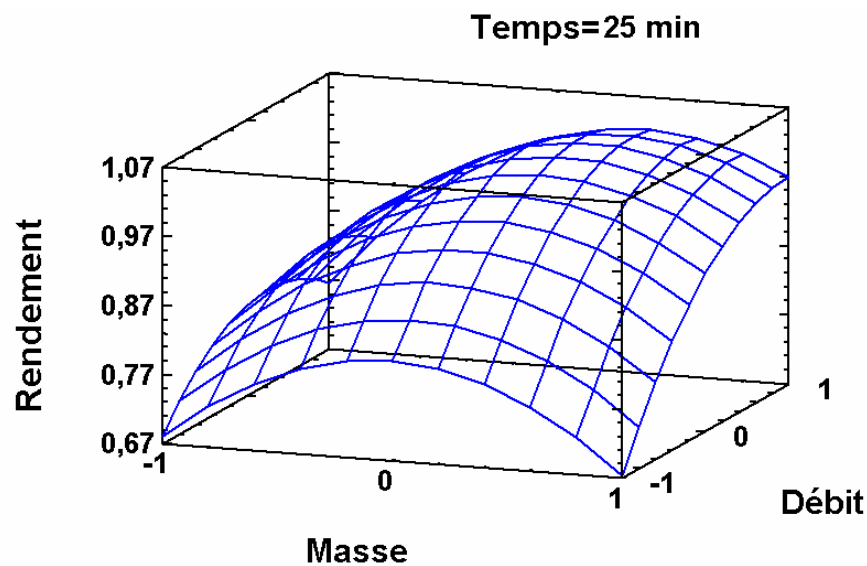


Figure 36 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Débit

L'évolution du rendement en fonction du couple Masse-Temps représentée par la figure 37 montre que le rendement augmente avec le temps. Il semble maximal pour des masses comprises entre 0,2-0,4 en variables codées correspondant à 32-34g en variables réelles.

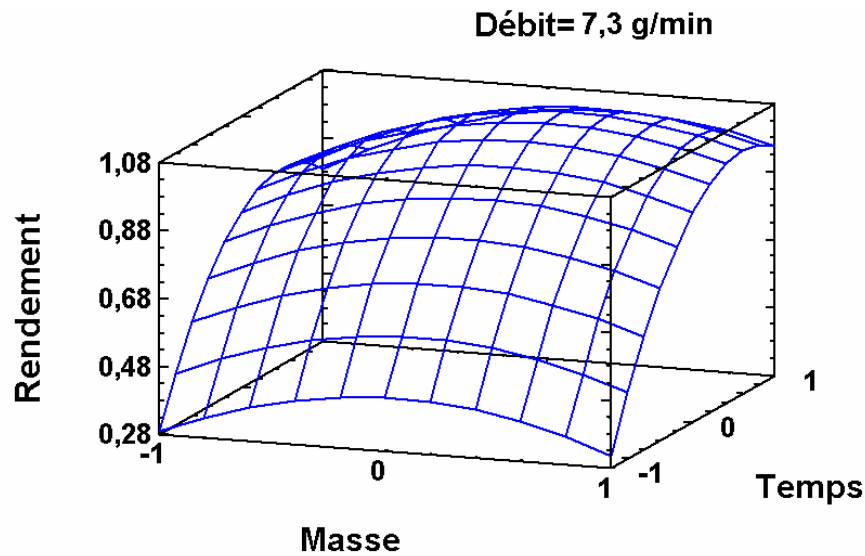


Figure 37 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Temps

La représentation du rendement dans le plan Temps-Débit (figure 38) confirme une variation positive en fonction du temps et du débit.

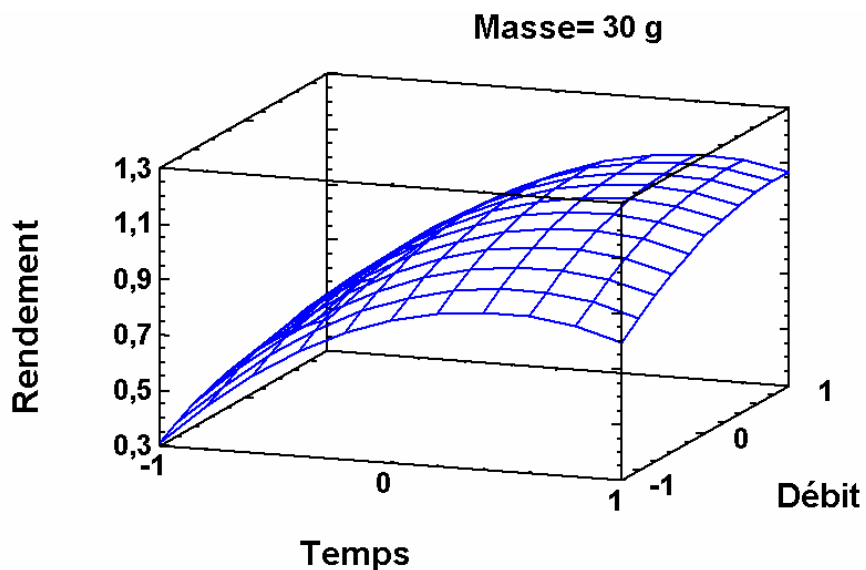


Figure 38 : Surface de réponse correspondant au couple Temps-Débit

Contrairement au procédé d'entraînement à la vapeur d'eau celui de l'hydrodistillation donne des rendements faibles. Les effets simple du temps et du débit sont significatifs et parmi les effets quadratiques seul que l'effet quadratique du temps est significatif. Nous pouvons aussi conclure que le temps et le débit ont un effet positif sur le rendement et que ce dernier est optimal pour une masse moyenne.

II-3- Analyse de l'huile essentielle

II-3-1- Analyse de l'huile globale

Afin d'identifier les constituants de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* récupérée par hydrodistillation, une analyses par chromatographie en phase gazeuse (CG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été réalisé.

34 constituants représentant 90,1 % de l'huile essentielle ont été identifiés. Le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 39 et les résultats de l'identification des composés sont regroupés dans le tableau XXIV.

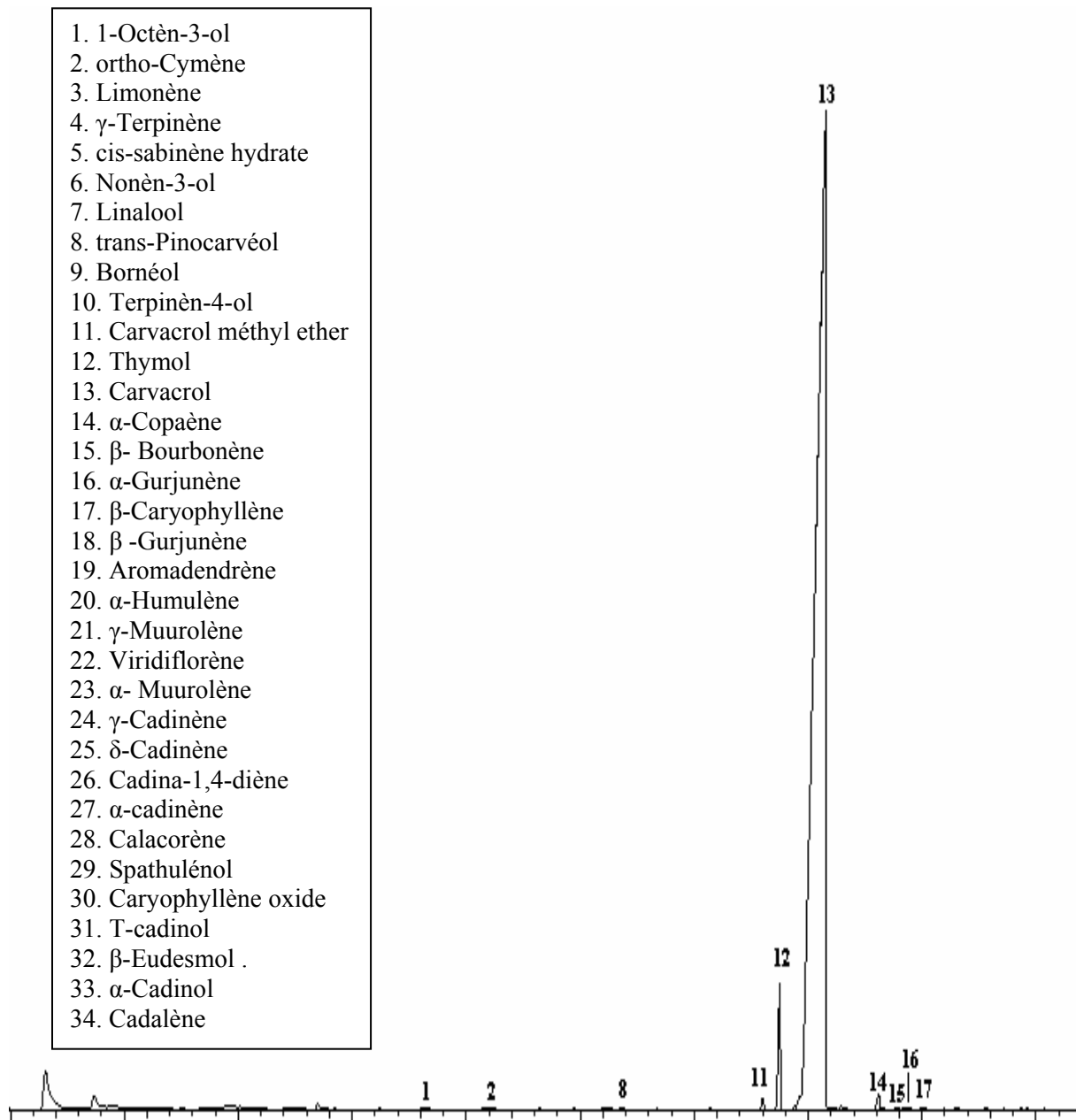


Figure 39: Chromatogramme de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par hydrodistillation

Tableau XXIV : Composition chimique de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par Hydrodistillation

N°	Constituant	IR _{calculé}	IR _{réf} [73]	Teneur relative (%)
1	1-Octèn-3-ol	974	978	tr
2	ortho-Cymène	1018	1022	0,2
3	Limonène	1055	1031	tr
4	γ -Terpinène	1063	1062	tr
5	cis-sabinène hydrate	1071	1068	tr
6	Nonèn-3-ol	1074	1072	tr
7	Linalool	1093	1098	tr
8	trans-Pinocarvéol	1138	1139	tr
9	Bornéol	1167	1167	tr
10	Terpinèn-4-ol	1179	1177	tr
11	Carvacrol méthyl ether	1241	1244	0,2
12	Thymol	1283	1290	2,2
13	Carvacrol	1327	1298	86,3
14	α -Copaène	1378	1376	0,4
15	β - Bourbonène	1383	1384	tr
16	α -Gurjunène	1407	1409	0,1
17	β -Caryophyllène	1421	1418	0,1
18	β -Gurjunène	1431	1432	tr
19	Aromadendrène	1443	1439	tr
20	α -Humulène	1454	1454	tr
21	γ -Muuroolène	1471	1477	tr
22	Viridiflorène	1484	1493	tr
23	α - Muuroolène	1502	1499	tr
24	γ -Cadinène	1521	1513	tr
25	δ -Cadinène	1527	1524	tr
26	Cadina-1,4-diène	1535	1532	tr
27	α -cadinène	1540	1538	tr
28	Calacorène	1545	1542	tr
29	Spathulénol	1577	1576	tr
30	Caryophyllène oxide	1584	1581	tr
31	T-cadinol	1640	1640	tr
32	β -Eudesmol .	1647	1649	tr
33	α -Cadinol	1653	1653	tr
34	Cadalène	1670	1674	tr

Légende tr : traces < 0,05%

L'examen du tableau XV montre que l'huile essentielle présente un seul composé majoritaire : le carvacrol avec plus de 86% et révèle l'existence infime d'hydrocarbures monoterpéniques (0,3%), de sesquiterpènes (0,8%) et de sesquiterpènes oxygénés (0,1%).

II-3-2- Evolution de la composition de l'huile au cours de l'extraction

Des fractions de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation ont été recueillies à des intervalles de temps réguliers et analysées par chromatographie en phase gazeuse (CG). Nous avons pu suivre l'évolution de la teneur du Thymol et du le Carvacrol. Les résultats des analyses sont regroupés dans le tableau XXV et représentés par la figure 40.

Tableau XXV : Teneurs relatives des constituants majoritaire en fonction du temps

Temps (min)		Teneurs relatives (%)			
		2,5	5	7,5	>7,5
Composés	T _{eb} (°C)				
	Thymol	233	2,3	2,2	2,0
Carvacrol	236-237	78,7	93,6	89,5	75,5

L'examen de ce tableau et de la figure 40 montre que le carvacrol est majoritaire durant toute l'extraction. Il atteint sa teneur optimale après 5 minutes d'extraction. Nous pouvons remarquer que la teneur en thymol varie très peu au cours de l'extraction. Dans ce cas, il semble également que l'extraction de ces composés se fait dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition.

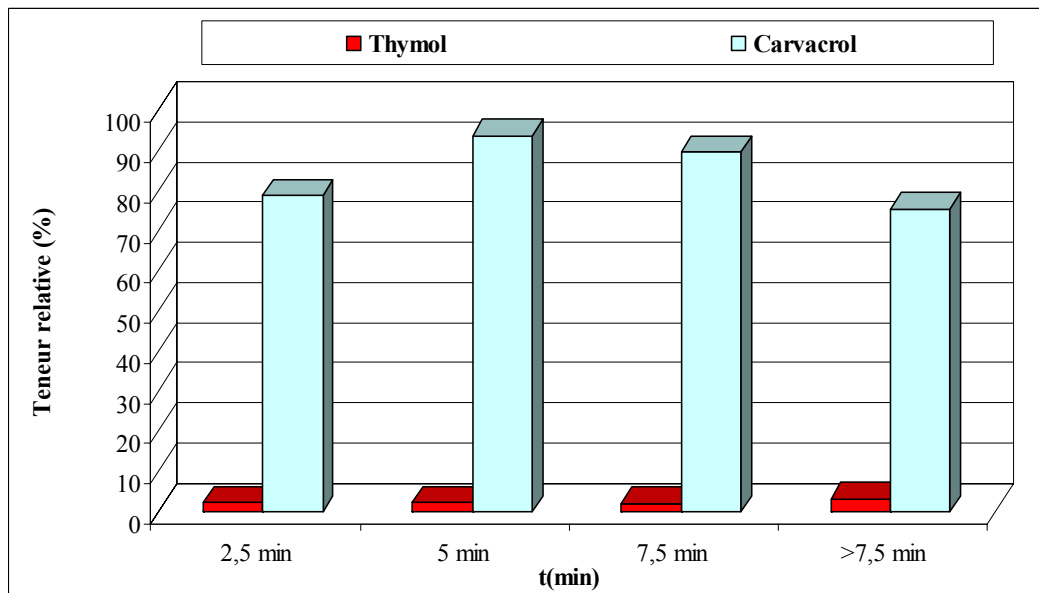


Figure 40: Variation de la teneur de quelques composés de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation en fonction du temps

III- EXTRACTION PAR HYDRODIFFUSION

L'hydrodiffusion et le troisième procédé étudié. La même méthodologie appliquée pour les deux autres procédés a été suivie.

III-1- Etude paramétrique

Les résultats de l'étude de la reproductibilité sont illustrés par la figure 41.

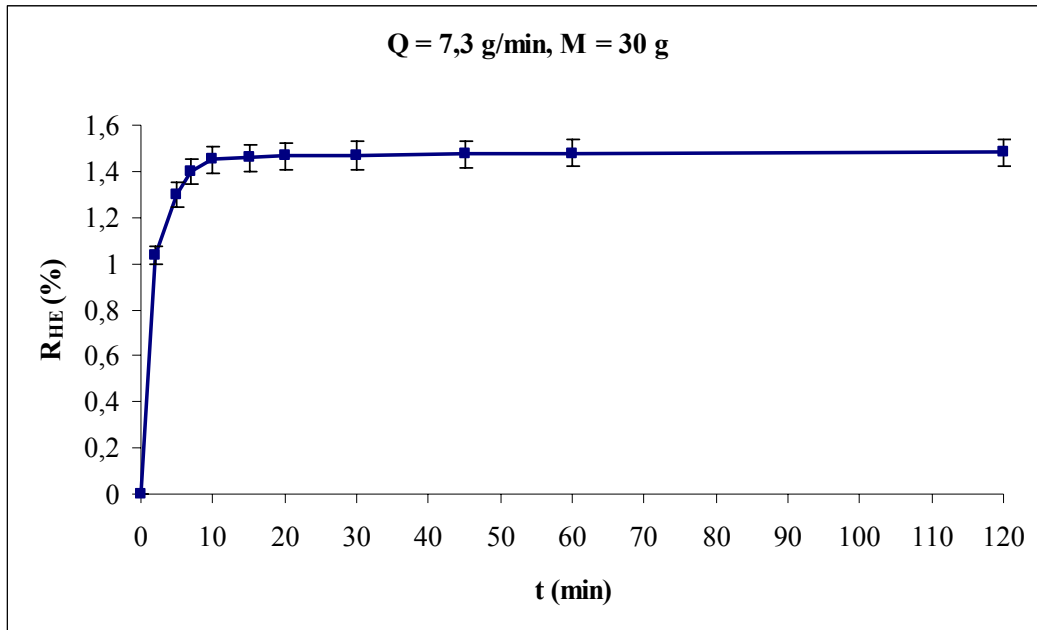


Figure 41 : Reproductibilité des résultats pour les essais de l'hydrodiffusion

L'erreur expérimentale estimée σ^2 ne dépasse pas 4% ce qui signifie une très bonne reproductibilité des résultats.

III-1-1- Influence du temps d'extraction

Le rendement en huile essentielle obtenue par hydrodiffusion varie entre 0,86 % et 1,72%. La figure 21 montre que durant les 10 premières minutes l'augmentation du rendement est rapide, où plus de 96 % de l'huile sont extraits, et que par la suite l'augmentation devient plus lente pour se stabiliser au bout d'une heure.

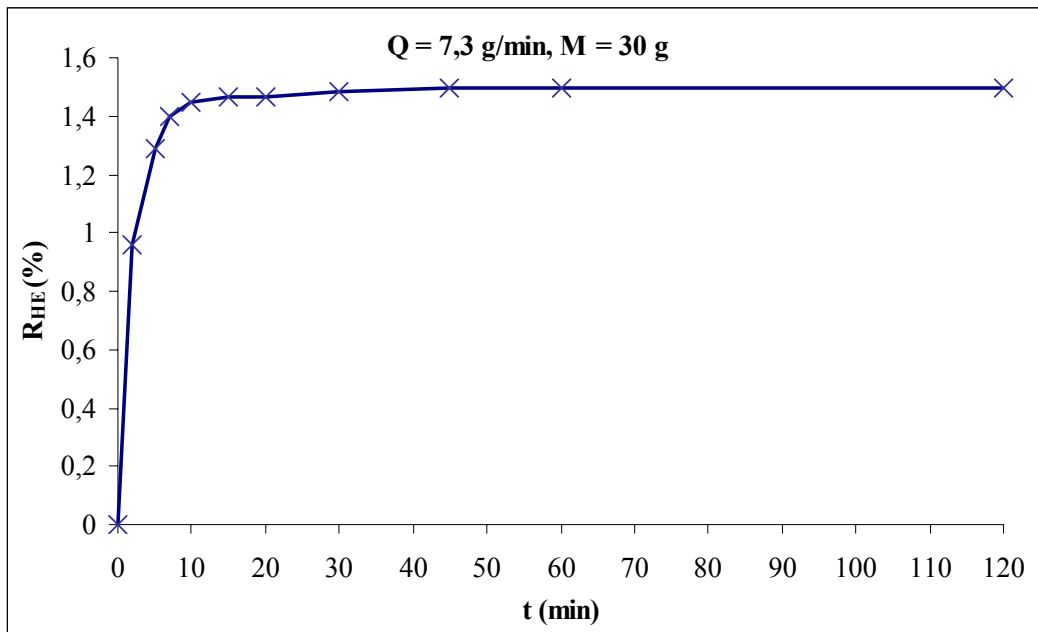


Figure 42 : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps

L'ordre de la cinétique d'extraction a été déterminée en représentant les variations de $-\ln\left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}}\right]$ en fonction du temps. Deux droites sont mises en évidence sur la figure 43 : la première de 0 à 7,5 min de pente k_1 et la seconde de 7,5 à 45 min de pente k_2 , montrant ainsi que la vitesse d'extraction de l'huile essentielle évolue selon l'ordre 1.

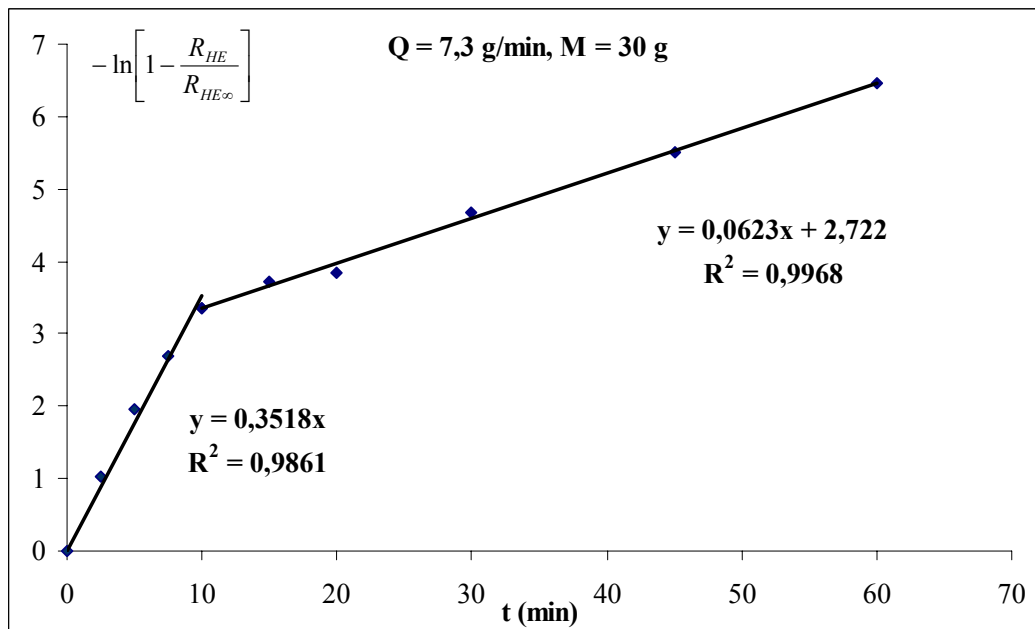


Figure 43 : Evolution de $-\ln\left[1 - \frac{R_{HE}}{R_{HE\infty}}\right]$ en fonction du temps

Les constantes de vitesse sont égale à :

$$k_1 = 0,3518 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0623 \text{ min}^{-1}$$

En comparant les deux constantes de vitesse et sachant que la majorité de l'huile étant récupérée durant les 10 premières minute, nous pouvons négliger la seconde étape.

III-1-2- Influence du débit de vapeur d'eau

Afin de déterminer l'influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle, nous avons effectué les essais regroupés dans le tableau XXVI. La masse de la matière végétale a été fixée à 30g

Tableau XXVI : Influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile essentielle

Débit de vapeur d'eau Q (g/min)	Rendement en huile R _{HE} (%)
5,8	0,87
7,3	1,50
8,8	1,72

D'après le tableau XXVI et la figure 44, nous pouvons remarquer que le maximum d'huile essentielle est obtenu pour un débit maximum égale à 8,8 g/min. Cela pourrait être expliqué par le fait que pour un faible débit (5,8g/min) et un débit moyen (7,3 g/mn) la vapeur d'eau n'est pas suffisante, pour traverser le lit, donc une partie de l'huile essentielle n'est pas entraînée.

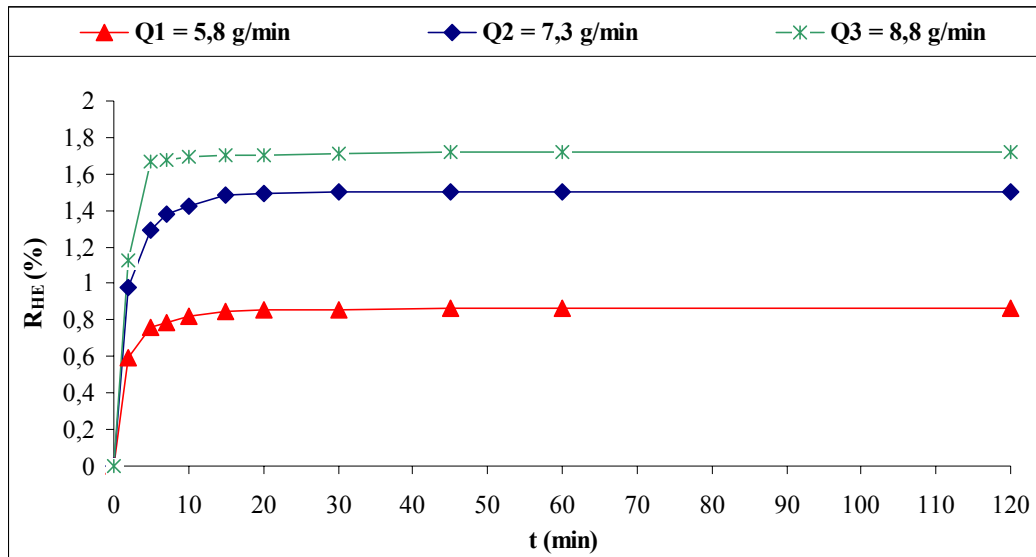


Figure 44 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différents débits

III-1-3- Influence de la masse de la matière végétale

Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle, sont résumés dans le tableau XXVII et représentés par la figure 45

Tableau XXVII : Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle

Masse de matière végétale m (g)	Rendement en huile R_{HE} (%)
25	1,12
30	1,50
35	1,26

Le tableau XXVII indique qu'une masse de 30 g donne le meilleur rendement. Ceci peut s'expliquer par une bonne répartition de la masse végétale dans la colonne ; donc un bon contact entre la plante et la vapeur d'eau ayant pour conséquence une augmentation du rendement. Par contre en ce qui concerne la masse maximale (35g), le rendement faible est probablement dû au tassement de la matière végétale dans le lit, le contact vapeur d'eau - matière végétale n'est pas optimal ce qui entraîne une diminution du rendement.

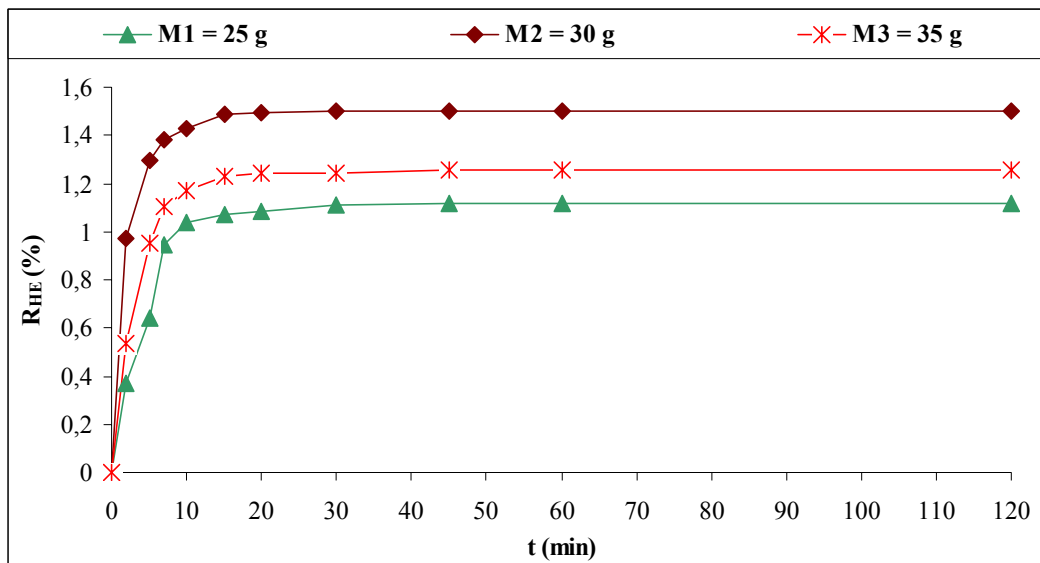


Figure 45 : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes masses

Le faible rendement obtenu pour une masse minimale de 25g pourrait être dû à une grande dispersion du lit créant ainsi des chemins préférentiels. Le contact vapeur d'eau - matière végétale est amoindri.

Les conditions optimales obtenues par l'étude paramétrique sont :

Temps d'extraction : **t = 20 min**

Masse de la matière végétale : **M = 30 g**

Débit de vapeur d'eau : **Q = 8.8 g/min**

III-2- Etude par plan d'expériences

Le tableau XXIX résume les 18 essais du plan d'expérience pour l'extraction par hydrodiffusion selon les conditions opératoires.

Tableau XXIX : Conditions opératoires et résultats du plan composite central

	N°	Variables réelles			Variables réduites			Rendement R (%)
		M (g)	t (min)	Q (g/min)	A	B	C	
Plan factoriel Complet	1	25	2,5	5,8	-1	-1	-1	0,56
	2	35	2,5	5,8	+1	-1	-1	0,90
	3	25	7,5	5,8	-1	+1	-1	1,39
	4	35	7,5	5,8	+1	+1	-1	1,53
	5	25	2,5	8,8	-1	-1	+1	0,74
	6	35	2,5	8,8	+1	-1	+1	1,04
	7	25	7,5	8,8	-1	+1	+1	1,72
	8	35	7,5	8,8	+1	+1	+1	1,77
Points Axiaux	9	25	5	7,3	-1	0	0	1,20
	10	35	5	7,3	+1	0	0	1,49
	11	30	2,5	7,3	0	-1	0	1,06
	12	30	7,5	7,3	0	+1	0	1,48
	13	30	5	5,8	0	0	-1	0,77
	14	30	5	8,8	0	0	+1	1,74
Répétitions au centre	15	30	5	7,3	0	0	0	1,37
	16	30	5	7,3	0	0	0	1,38
	17	30	5	7,3	0	0	0	1,36
	18	30	5	7,3	0	0	0	1,37

Nous distinguons du tableau XXIX, que le rendement optimal en huile essentielle est obtenu pour l'essai N° 8 qui correspond aux valeurs des paramètres de coordonnées :

- Réduites : (+1, +1, +1)
- réelles : (m=35g, t=7,5min, Q=8,8g/min).

Les résultats obtenus pour les essais des répétitions au centre, montrent que la reproductibilité est très bonne.

La comparaison des valeurs du rendement obtenues pour les essais dont deux paramètres sont identiques alors que le troisième varie, montre que le rendement varie positivement avec les trois paramètres étudiés.

a. Résultat de l'analyse par le logiciel STATGRAPHICS®

Les résultats du plan d'expériences de l'hydrodiffusion ont également été traités par le logiciel STATGRAPHICS®.

➤ Analyse de la variance

Le tableau XXX donnant les résultats de l'analyse de la variance nous indique que seuls les effets simples du temps et du débit sont significatifs.

Tableau XXX : Analyse de la variance

Paramètre	Val-P
A: Masse	0,2803
B: Temps	0,0017
C: Débit	0,0471
AA	0,8350
AB	0,2704
AC	0,5164
BB	0,4654
BC	0,9390
CC	0,6243

Ces résultats sont schématisés sur le diagramme de Pareto (figure 46).

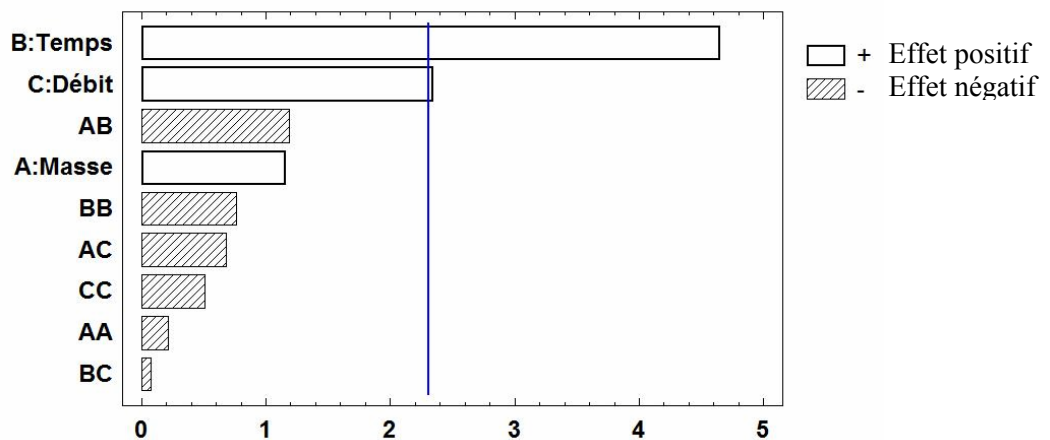


Figure 46 : Diagramme de Pareto

➤ Les effets simples

Les effets simples de la masse, du temps et du débit sur le rendement sont représentés sur la figure 47.

Nous pouvons remarquer que le passage de la masse, du temps et du débit de leurs niveaux inférieurs à leurs niveaux supérieurs fait croître le rendement.

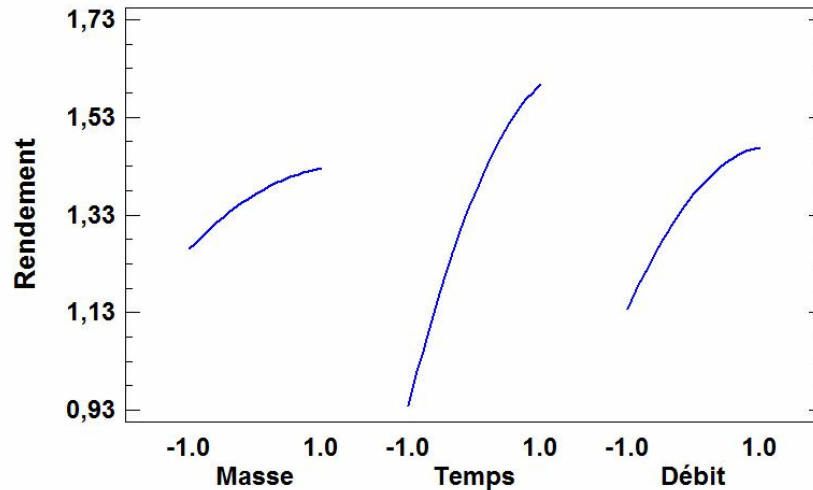


Figure 47 : Effets simples des paramètres

➤ Les effets d'interactions

La représentation graphique des effets d'interactions des paramètres illustrée sur la figure 48, montre qu'il n'y a pas d'interactions entre ces derniers.

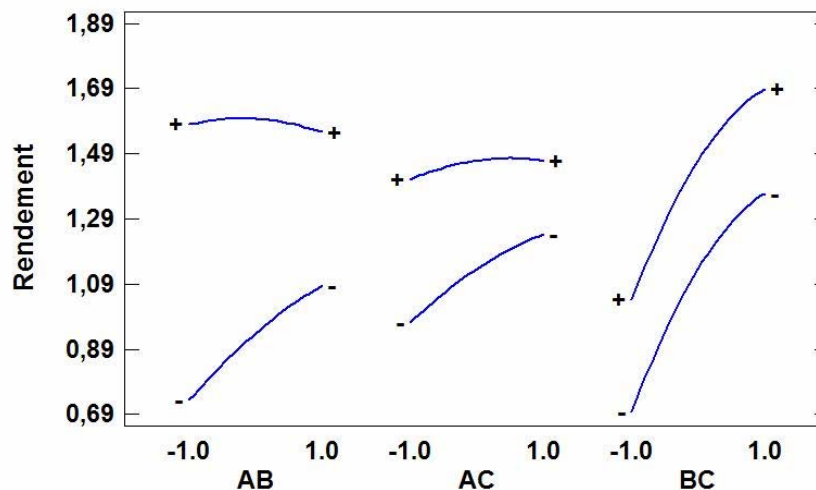


Figure 48 : Effets d'interactions des paramètres

Remarque

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement au niveau supérieur et inférieur du second paramètre. Dans notre cas (Temps, Débit, Débit).

b. Coefficient de détermination du modèle R^2

Le coefficient R^2 indiquant la qualité de l'ajustement des estimations de l'équation de régression est égal à 80,46 %. Nous pouvons conclure que le modèle décrit bien les résultats.

c. Détermination des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle sont donnés dans le tableau XXXI :

Tableau XXXI : Coefficients du modèle

Paramètre	Valeur des coefficients codés	Valeur des coefficients réels
Constante	1,37214	-6,453456674
A : Masse	0,082	0,176502371
B : Temps	0,329	0,535624291
C : Débit	0,166	0,783587652
AA	-0,0292857	- 1,171428 10^{-3}
AB	-0,09375	- 7,5 10^{-3}
AC	-0,05375	- 7,16667 10^{-3}
BB	-0,104286	- 0,01668576
BC	-0,00625	- 1,66667 10^{-3}
CC	-0,0692857	- 0,030793644

Le modèle est donné par les équations suivantes :

- En variables codées

$$R_{HE} (\%) = 1,37214 + 0,082 A + 0,329 B + 0,166 C - 0,0292857AA - 0,09375 AB - 0,05375AC - 0,104286BB - 0,00625 BC - 0,0692857 CC$$

- En variables réelles

$$R_{HE} (\%) = -6,453456674 + 0,176502371 M + 0,535624291 t + 0,783587652 Q - 1,171428 \cdot 10^{-3} MM - 7,5 \cdot 10^{-3} M t - 7,16667 \cdot 10^{-3} MQ - 0,01668576 tt - 1,66667 \cdot 10^{-3} t Q - 0,030793644 QQ$$

Le point optimum obtenu par le logiciel pour l'hydrodiffusion est :

En variable codées : A = +1 ; B = +1 ; C = +1

En variable réelles : M = 35 g ; t = 7,5 min ; Q = 8,8 g/min

Nous pouvons remarquer que l'optimum théorique correspond à l'optimum expérimental.

Au vu du tableau XXXII qui résume les valeurs expérimentales du rendement et les valeurs prédites par le modèle, nous pouvons dire que les valeurs sont proches donc le modèle décrit bien le comportement du système étudié.

Tableau XXXII : Valeurs expérimentale et calculée du rendement en huile essentielle

	Essai	Rendement R_{HE} (%)	
		Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
Plan factoriel Complet	1	0,56	0,44
	2	0,90	0,90
	3	1,39	1,30
	4	1,53	1,38
	5	0,74	0,89
	6	1,04	1,13
	7	1,72	1,72
	8	1,77	1,59
Points Axiaux	9	1,20	1,26
	10	1,49	1,42
	11	1,06	0,94
	12	1,48	1,60
	13	0,77	1,14
	14	1,74	1,47
Répétitions au centre	15	1,37	1,37
	16	1,38	1,37
	17	1,36	1,37
	18	1,37	1,37

L'erreur maximale commise dans cette série d'essais, représentée par la figure 49, a été commise pour l'essai 13. Elle ne dépasse pas 2,37%.

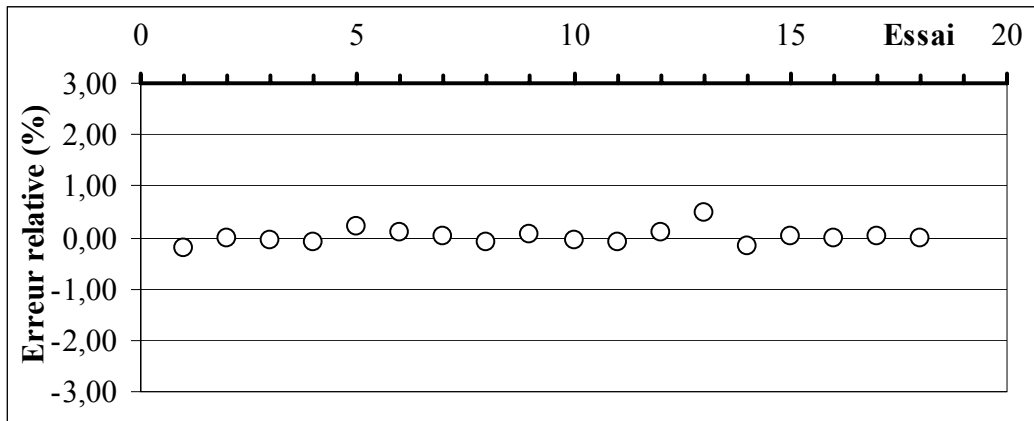


Figure 49 : Erreur relative sur le rendement pour les différents essais

d. Les surfaces de réponse

La surface de réponse du couple Masse-Débit représentée sur la figure 50 montre que le rendement est optimal lorsque le débit et la masse sont à leur niveau maximal.

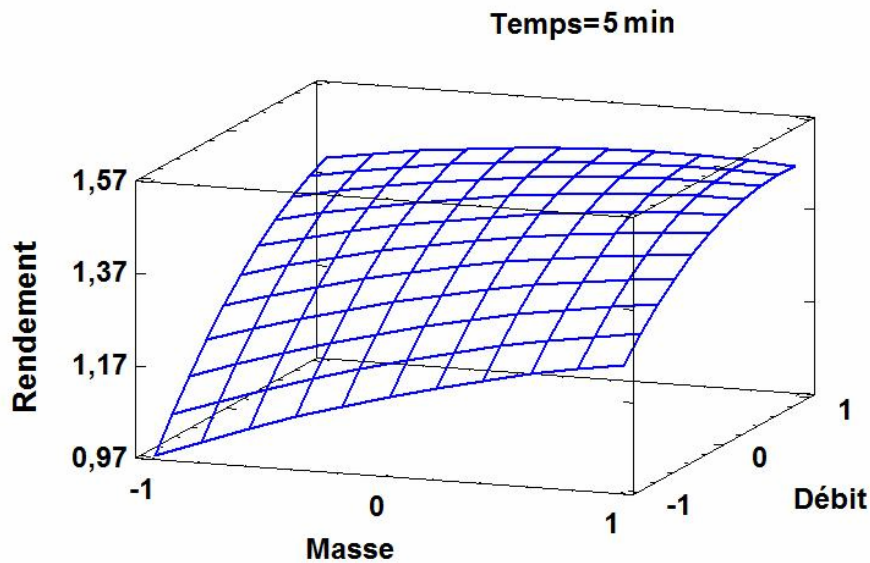


Figure 50 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Débit

L'évolution du rendement en fonction du couple Masse-Temps représentée par la figure 51 montre que le rendement augmente avec le temps, et qu'il reste constant pour un temps maximal quel que soit la valeur de la masse.

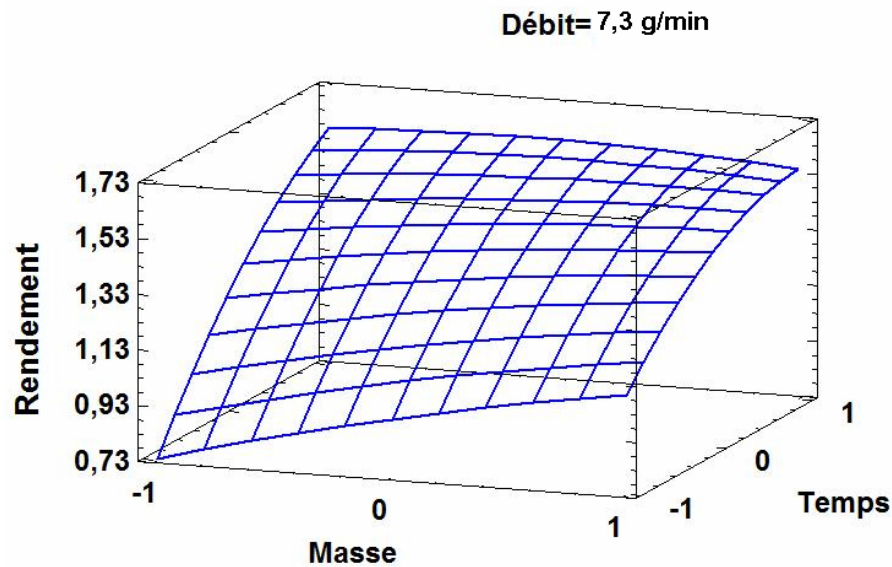


Figure 51 : Surface de réponse correspondant au couple Masse-Temps

La représentation du rendement dans le plan Temps-Débit (figure 52) confirme une variation positive en fonction du temps et du débit.

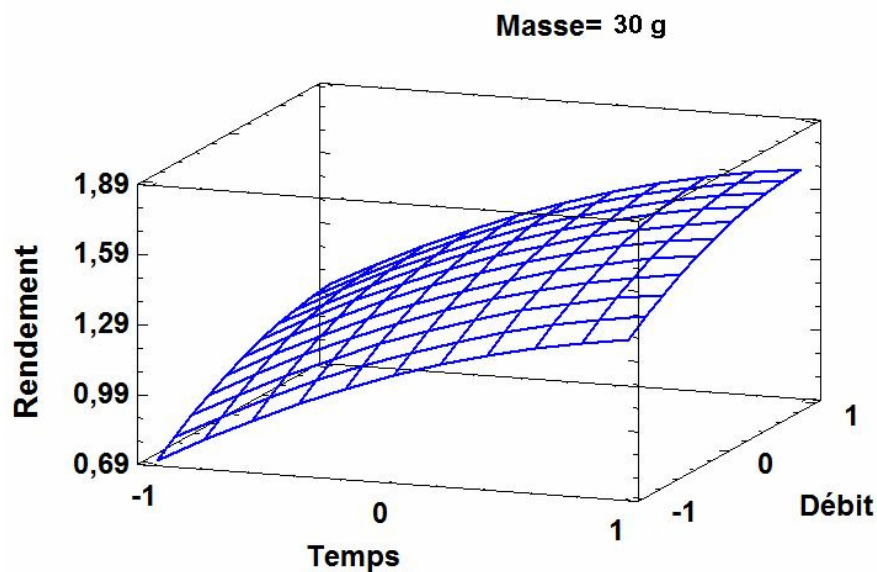


Figure 52 : Surface de réponse correspondant au couple Temps-Débit

Les rendements obtenus par le procédé d'hydrodiffusion sont comparables à ceux obtenus par le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau. Seul les effets simple du temps et du débit sont significatifs. Nous pouvons aussi conclure que les trois paramètres ont un effet positif sur le rendement et qu'il n'existe aucune interaction entre ces derniers.

III-3- Analyse de l'huile essentielle

III-3-1- Analyse de l'huile globale

L'identification de 33 constituants représentant 93,1 % de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* récupérée par hydrodiffusion a été réalisée. Le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 53 et les résultats de l'identification des composés sont regroupés dans le tableau XXXIII.

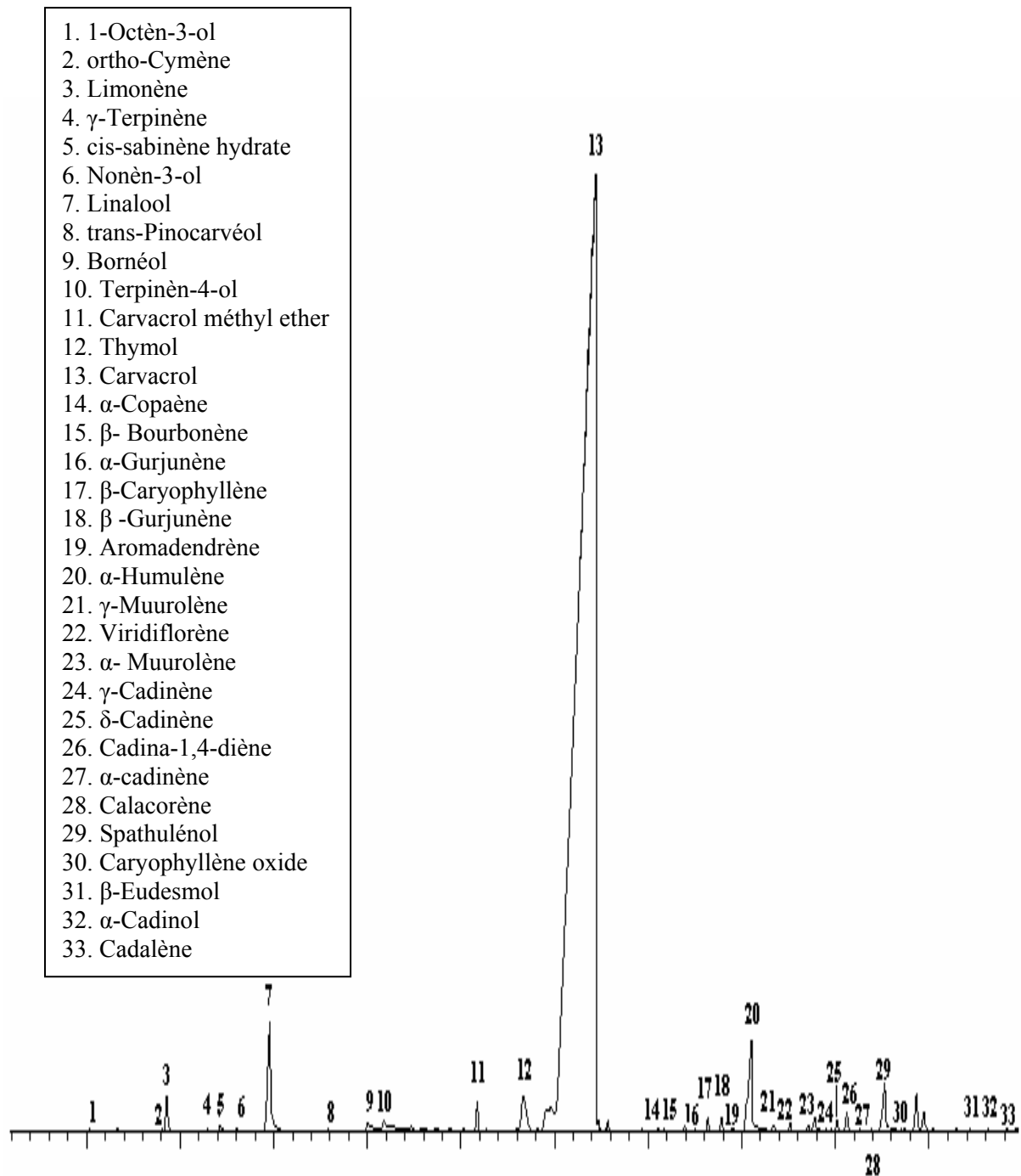


Figure 53: Chromatogramme de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par hydrodiffusion

Tableau XXXIII : Composition chimique de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par hydrodiffusion

N°	Constituant	IR _{calculé}	IR _{réf} [73]	Teneur relative (%)
1	1-Octèn-3-ol	978	978	tr
2	Ortho-Cymène	1029	1022	tr
3	Limonène	1032	1031	0,5
4	γ -Terpinène	1061	1062	tr
5	cis-sabinène hydrate	1068	1068	0,1
6	Nonèn-3-ol	1073	1072	tr
7	Linalool	1101	1098	1,9
8	trans-Pinocarvéol	1141	1139	tr
9	Bornéol	1168	1167	0,3
10	Terpinèn-4-ol	1179	1177	0,3
11	Carvacrol méthyl ether	1242	1244	0,3
12	Thymol	1291	1290	2,0
13	Carvacrol	1325	1298	83,7
14	α -Copaène	1376	1376	tr
15	β - Bourbonène	1381	1384	tr
16	α -Gurjunène	1406	1409	tr
17	β -Caryophyllène	1417	1418	0,1
18	β -Gurjunène	1428	1432	0,2
19	Aromadendrène	1436	1439	tr
20	α -Humulène	1452	1454	1,9
21	γ -Muuroène	1469	1477	0,1
22	Viridiflorène	1483	1493	0,1
23	α - Muuroène	1497	1499	0,1
24	γ -Cadinène	1512	1513	tr
25	δ -Cadinène	1522	1524	0,1
26	Cadina-1,4-diène	1530	1532	0,3
27	α -cadinène	1543	1538	tr
28	Calacorène	1545	1542	tr
29	Spathulénol	1563	1576	0,9
30	Caryophyllène oxide	1580	1581	0,1
31	T-cadinol	1622	1640	tr
32	β -Eudesmol	1638	1649	tr
33	α -Cadinol	1655	1653	tr
34	Cadalène	1681	1674	tr

Légende tr : traces < 0,05%

L'examen du tableau XXXIII révèle que le constituant majoritaire est le carvacrol (83,7%), et que les hydrocarbures monoterpéniques sont présents à 0,5%, les monoterpènes oxygénés à 88,4%, les sesquiterpènes à 0,8% et les sesquiterpènes oxygénés à 1,1%.

III-3-2- Evolution de la composition de l'huile au cours de l'extraction

Le suivi de l'évolution de la teneur de quelques constituants de l'huile à savoir : le linalool, le thymol, le carvacrol et le α -Humulène a donné les résultats regroupés dans le tableau XXXIV et représentés par la figure 27.

Tableau XXXIV : Teneurs relatives des constituants majoritaires en fonction du temps

Composés		Teneurs relatives (%)			
		2,5	5	7,5	>7,5
	$T_{eb}(^{\circ}C)$				
Linalool	198-199	3,6	1,0	1,0	1,3
Thymol	233	1,3	1,4	1,01	1,8
Carvacrol	236-237	81,2	84,6	87,8	76,1
α -Humulène	282-283	1,0	1,4	1,2	0,1

L'examen de ce tableau et de la figure 54 montre que le linalool est récupéré en grande proportion en début d'extraction (2,5 min). Le carvacrol atteint sa teneur maximale au bout de 7,5 min d'extraction. La teneur du thymol ne varie pratiquement pas, alors que celle du α -Humulène reste constante pendant les 7,5 premières minutes puis diminue au delà. Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation, la récupération de ces constituants semble se faire dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullitions.

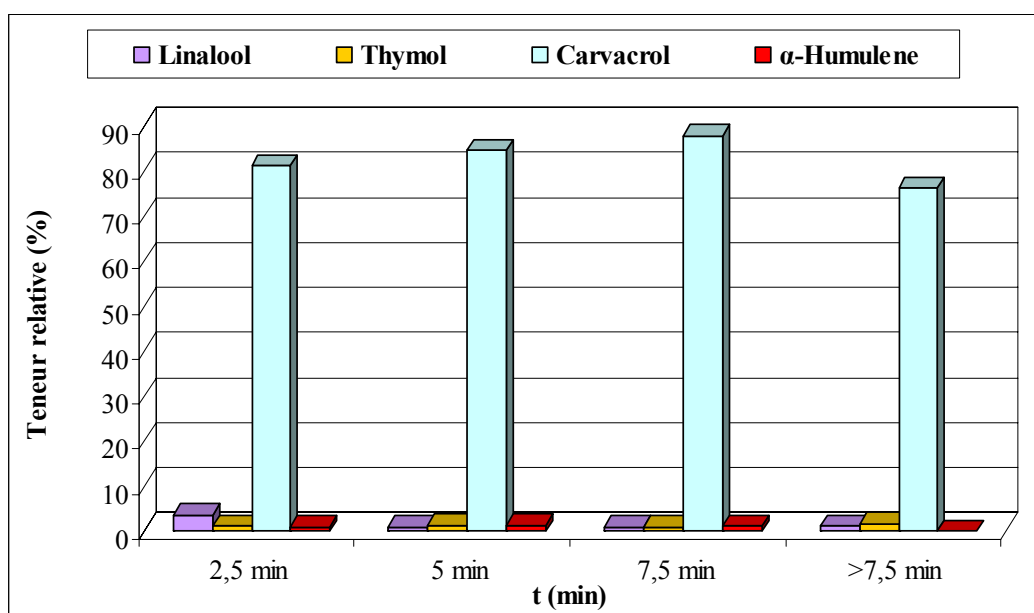


Figure 54: Variation de la teneur de quelques composés de l'huile essentielle extraite par hydrodiffusion en fonction du temps

IV- ETUDE COMPARATIVE DES TROIS PROCÉDES D'EXTRACTION

Notre étude ayant porté sur la mise en œuvre de l'extraction de l'huile essentielle de thym par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et hydrodiffusion, nous nous sommes donc proposés de comparer les résultats obtenus par ces trois procédés. La comparaison a porté sur l'étude quantitative (Rendement et cinétique) et sur l'étude qualitative (Analyse)

IV-1- Etude quantitative

L'étude quantitative a porté sur l'influence du procédé d'extraction sur le rendement en huile essentielle et sur la cinétique d'extraction.

IV-1-1- Influence du procédé d'extraction sur le rendement en huile essentielle

Afin de pouvoir comparer les différents procédés et statuer sur le meilleur d'entre eux. Des essais ont été effectués à la même période et sous les mêmes conditions c'est-à-dire avec une masse $M = 30\text{g}$ et un débit de vapeur d'eau $Q = 7,3\text{ g/min}$ et un temps $t = 60\text{ min}$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau XXXV. Nous remarquons que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodiffusion donnent des rendements comparables et supérieurs à celui obtenu par l'hydrodistillation. Cette différence pourrait être due à une éventuelle solubilisation de l'huile essentielle dans l'eau pendant l'hydrodistillation.

Tableau XXXV : Influence du procédé d'extraction sur le rendement en huile essentielle

Procédé	R _{HE} (%)		
	Entraînement à la vapeur d'eau	Hydrodistillation	Hydrodiffusion
Rendement à t=60min	1,54	1,00	1,50

IV-1-2- Influence du procédé d'extraction sur la cinétique d'extraction

L'étude de l'influence du temps d'extraction sur le rendement de l'huile essentielle (figure 55) a montré que les courbes des trois procédés ont la même allure. Néanmoins le procédé d'hydrodistillation est plus long. Il faut au moins 50 minutes pour extraire 94% de l'huile pour l'hydrodistillation alors que 7,5 minutes sont suffisantes pour extraire 92% et 94% d'huile par hydrodiffusion et entraînement à la vapeur d'eau, ce qui représente un gain de 85% en terme de temps.

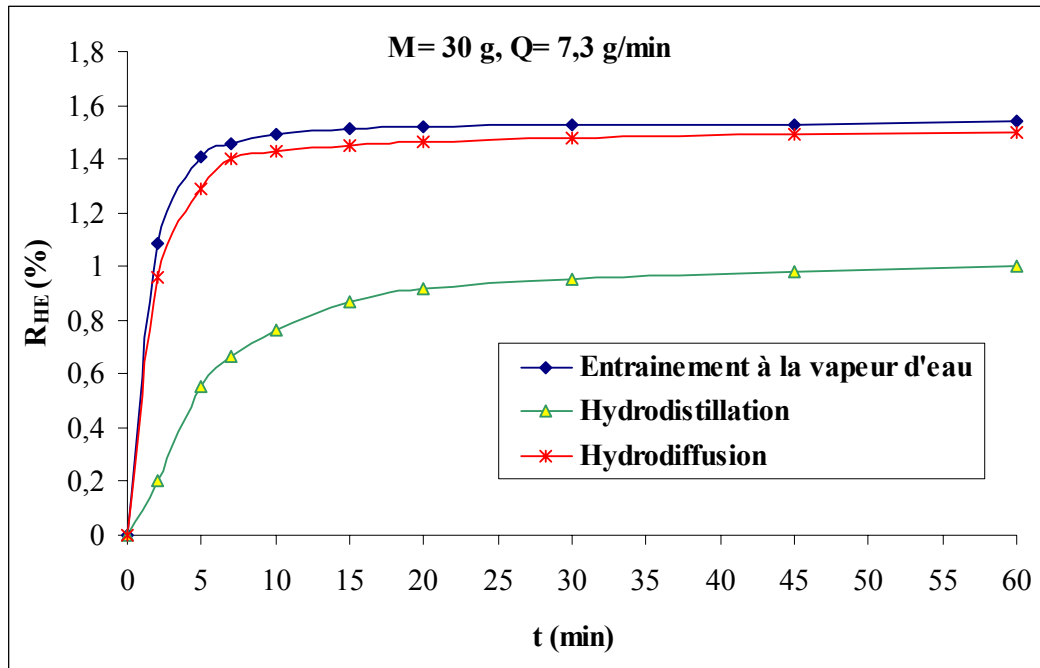


Figure 55 : Evolution du rendement en fonction du temps pour les trois procédés

Par ailleurs, la cinétique d'extraction est d'ordre 1 pour les trois procédés. Elle se fait en deux étapes : une première étape très rapide où la majorité de l'huile est récupérée ; suivie d'une seconde beaucoup plus lente.

Tableau XXXVI : Constantes de vitesses des trois procédés d'extractions

Procédé \ Etape	Constante de vitesse (min ⁻¹)	
	Première	Seconde
Entraînement à la vapeur d'eau	0,2603	0,0524
Hydrodistillation	0,0956	0,0233
Hydrodiffusion	0,3518	0,0623

Les constantes de vitesse des trois procédés d'extraction résumées dans le tableau XXXVI montrent que les valeurs obtenues pour la première étape sont supérieures à celle de la seconde. De plus, la majorité de l'huile essentielle étant récupérée durant cette première étape car l'huile est située à la surface de la plante et donc facilement accessible, nous pouvons alors négliger la deuxième étape pour les trois procédés.

IV-1-3- Influence des paramètres opératoires sur les procédés d'extractions

L'optimisation par les plans d'expériences (tableau XXXVII) a montré que :

- Les effets simples du temps d'extraction et du débit de vapeur d'eau sont significatifs pour les trois procédés, alors que l'effet simple de la masse de matière végétale n'est significatif que pour l'entraînement à la vapeur d'eau.
- Parmi les effets d'interaction, seul l'effet masse-débit est significatif et cela pour l'entraînement à la vapeur d'eau seulement.
- Les effets quadratiques de paramètres n'ont aucune influence sur les trois procédés à l'exception de l'effet quadratique du temps d'extraction qui est significatif pour l'hydrodistillation.

Tableau XXXVII : Analyse de la variance des trois procédés d'extractions

Procédé Paramètre	Val-P		
	Entraînement à la vapeur d'eau	Hydrodistillation	Hydrodiffusion
A: Masse	0,0268	0,1935	0,2803
B: Temps	0,0014	0,0000	0,0017
C: Débit	0,0278	0,0250	0,0471
AA	0,3841	0,0737	0,8350
AB	0,6507	0,3910	0,2704
AC	0,0000	0,2108	0,5164
BB	0,2209	0,0043	0,4654
BC	0,6507	0,3028	0,9390
CC	0,4455	0,2824	0,6243

IV-2- Etude qualitative

Le but de l'étude qualitative est d'évaluer l'influence du procédé d'extraction sur la composition chimique de l'huile essentielle.

Le tableau XXXVIII résume les constituants identifiés ainsi que leurs teneurs dans les huiles récupérées par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et hydrodiffusion. L'examen de ce tableau montre que qualitativement les huiles essentielles extraites par les trois procédés sont comparables. Néanmoins des différences sont observées dans les teneurs des différents constituants identifiés. Par ailleurs, nous constatons que le constituant majoritaire et dominant est le **carvacrol** et ceci pour les trois huiles. De plus, le pourcentage en phénols est très élevé avec un total de 80,1% pour l'entraînement à la vapeur d'eau, 88,5% pour l'hydrodistillation et 85,7% pour l'hydrodiffusion.

Tableau XXXVIII : Composition chimique de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par Entraînement à la vapeur d'eau, Hydrodistillation et Hydrodiffusion

N°	Constituants	Teneur relative (%)		
		Entraînement à la vapeur d'eau	Hydrodistillation	Hydrodiffusion
1	1-Octèn-3-ol	0,1	tr	tr
2	Ortho-Cymène	0,1	0,2	tr
3	Limonène	1,0	tr	0,5
4	γ -Terpinène	0,3	tr	tr
5	cis-sabinène hydrate	0,3	tr	0,1
6	Nonèn-3-ol	0,1	tr	tr
7	Linalool	2,3	tr	1,9
8	trans-Pinocarvéol	tr	tr	tr
9	Bornéol	0,2	tr	0,3
10	Terpinèn-4-ol	0,3	tr	0,3
11	Carvacrol méthyl ether	1,0	0,2	0,3
12	Thymol	0,7	2,2	2,0
13	Carvacrol	<u>79,4</u>	<u>86,3</u>	<u>83,7</u>
14	α -Copaène	0,1	0,4	tr
15	β - Bourbonène	0,1	tr	tr
16	α -Gurjunène	0,4	0,1	tr
17	β -Caryophyllène	0,4	0,1	0,1
18	β -Gurjunène	0,1	tr	0,2
19	Aromadendrène	0,4	tr	tr
20	α -Humulène	0,1	tr	1,9
21	γ -Muuroène	0,2	tr	0,1
22	Viridiflorène	0,5	tr	0,1
23	α - Muuroène	0,3	tr	0,1
24	γ -Cadinène	0,3	tr	tr
25	δ -Cadinène	0,3	tr	0,1
26	Cadina-1,4-diène	tr	tr	0,3
27	α -cadinène	tr	tr	tr
28	Calacorène	tr	tr	tr
29	Spathuléol	1,3	tr	0,9
30	Caryophyllène oxide	0,5	tr	0,1
31	T-cadinol	0,2	tr	tr
32	β -Eudesmol .	tr	tr	tr
33	α -Cadinol	0,1	tr	tr
34	Cadalène	0,3	tr	tr

tr : traces < 0,05%

La composition chimique par famille de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* (tableau XXXIX) nous révèle que :

- Les teneurs des hydrocarbures monoterpéniques sont faible et du même ordre de grandeur pour l'hydrodistillation et l'hydrodiffusion.
- Les trois huiles sont caractérisées par de forte teneur en monoterpènes oxygénés.
- Les huiles extraites par hydrodistillation et hydrodiffusion présentent de faibles teneurs en sesquiterpènes et sesquiterpènes oxygénés.

Tableau XXXIX : Composition chimique par famille de l'huile essentielle de *Thymus pallescens* obtenue par Entraînement à la vapeur d'eau, Hydrodistillation et Hydrodiffusion

Famille chimique des constituants	Teneur relative (%)		
	Entraînement à la vapeur d'eau	Hydrodistillation	Hydrodiffusion
Hydrocarbures monoterpéniques	1,4	0,3	0,5
Monoterpènes oxygénés	83,3	88,5	88,4
Sesquiterpènes	3,6	0,8	0,8
Sesquiterpènes oxygénés	2,1	0,1	1,1
Autre composés	0,2	tr	tr

tr : traces < 0,05%

L'étude de l'évolution de la teneur des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction du temps, a montré que ces derniers sont récupérés dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition et ceci pour les trois huiles; ce qui laisse supposer que ces trois procédés sont régis par les mêmes phénomènes de transfert de l'huile située à la surface de la plante et de son évaporation.

Conclusion

générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'appliquer trois procédés d'extractions à savoir l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'hydrodiffusion pour la récupération de l'huile essentielle de *Thymus pallescens*. Deux aspects ont été abordés:

- le premier, technologique, consacré à l'évaluation de l'influence de différents paramètres opératoires sur le rendement de l'huile essentielle récupérée ;
- le second, analytique, consacré à la composition de l'huile essentielle.

L'aspect technologique de l'entraînement à la vapeur d'eau, de l'hydrodistillation et de l'hydrodiffusion a été abordé à travers des essais réalisés à l'échelle laboratoire. L'entraînement à la vapeur d'eau donne des rendements qui varient entre (1,96% et 2,96%), les rendements de l'hydrodistillation varient entre (0,93% et 1,12%) quant aux rendements de l'hydrodiffusion, ils varient entre (0,87% et 1,72%). Les valeurs de l'hydrodistillation sont faibles en comparaison à celle obtenues par l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodiffusion. Cela est peut être dû à la solubilisation d'une partie de l'huile essentielle dans l'eau. De plus, nous avons remarqué que lors des essais de l'hydrodistillation, la plante surnageait à la surface de l'eau, donc il est possible qu'une partie des sites de l'huile essentielle n'a pas été atteint par la vapeur d'eau ce qui a entraîné une diminution du rendement.

L'étude de l'influence du temps d'extraction sur le rendement de l'huile essentielle à montré que le procédé d'hydrodistillation est plus long. Il faut au moins 50 minutes pour extraire 94% de l'huile pour l'hydrodistillation alors que 7,5 minutes sont suffisantes pour extraire 92% et 94% d'huile en ce qui concerne respectivement l'hydrodiffusion et l'entraînement à la vapeur d'eau, ce qui représente un gain de 85% en terme de temps. De plus, l'étude de la cinétique d'extraction a révélé un ordre égal à 1 (un) pour les trois procédés régie par deux constantes de vitesses dont la seconde est négligeable par rapport à la première pour les trois procédés.

L'optimisation des trois procédés a été menée en utilisant deux méthodes : l'optimisation classique comprenant l'étude paramétrique et une optimisation par plan d'expériences. Des modèles mathématiques décrivant les trois procédés ainsi que des conditions optimales pour les paramètres opératoires étudiés proposées par le logiciel STATGRAPHICS® ont été déterminées.

L'optimisation par les plans d'expériences a aussi montré que les effets simples du temps d'extraction et du débit de vapeur d'eau sont significatif pour les trois procédés, alors que l'effet simple de la masse de matière végétale n'est significatif que pour l'entraînement à la vapeur d'eau. Et en ce qui concerne les effets quadratiques, seul celui du temps d'extraction est significatif pour l'hydrodistillation, alors que pour les effets d'interaction, l'effet masse-débit est l'unique effet significatif et cela pour l'entraînement à la vapeur d'eau seulement.

L'utilisation des méthodes chromatographiques CG et CG/SM a permis de déterminer la composition chimique de l'huile essentielle, ce qui a permis d'identifier 34 constituants. L'examen de ces huiles essentielles montre qu'elles sont comparables qualitativement, néanmoins des différences sont observées dans leurs teneurs. Le constituant majoritaire est le carvacrol et ceci pour les trois huiles.

Les huiles extraites par hydrodistillation et hydrodiffusion sont caractérisées par de faibles teneurs en sesquiterpènes. Le pourcentage en phénols est très élevé avec un total de 80,1% pour l'entraînement à la vapeur d'eau, 88,5% pour l'hydrodistillation et 85,7% pour l'hydrodiffusion.

L'étude de la cinétique d'extraction des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction du temps, a montré que ces derniers sont extraits dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition et ceci pour les trois huiles.

Les résultats de cette recherche nous ont permis d'entrouvrir une porte sur certains aspects liés aux procédés d'extractions et à la matière végétale. Cette dernière nommée *Thymus pallescens* l'une des nombreuses plantes Algériennes riche de ses bienfaits, notamment dans les secteurs agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique n'est pas assez exploitée bien qu'elle soit très facile à cultiver. C'est la une possibilité pour le monde d'aujourd'hui qui se préoccupe de plus en plus de l'écologie et de l'environnement.

Aussi ce travail mérite d'être poursuivi, notamment en élargissant le domaine de variation des différents paramètres, ainsi que d'essayer le couplage de ces procédés au micro-onde, qui est une technique très expérimentée ces dernières années. Une évaluation des différentes propriétés de cette huile est à vérifier à savoir : ses propriétés antibactériennes et antioxydantes ainsi que d'éventuelles applications.

*Références
bibliographiques*

- [1] : M. VIGIER.
Pratique des plans d'expériences, méthodologie Taguchi.
Ed. Les EDITIONS D'ORGANISATION, Paris, France, 1988
- [2] : Encyclopédie Encarta 2007. Ed Microsoft, 29/08/2006
- [3] : Site Internet : <http://www.larodz.chez-alice.fr/plantes/thym.html>
- [4] : Site Internet : <http://www.emplantbase.org/home.html>
- [5] : P. QUEZEL, S. SANTA
Nouvelles flores d'Algérie et des régions désertiques méridionales. Tome 2, Ed CNRS,
Paris, 1963.
- [6] : Site Internet : <http://www.phyto-generation.com/Thym.php>
- [7] : Site Internet : <http://plantaromes.canalblog.com/archives/2006/04/13/index.html>
- [8]: Site Internet: <http://roncasyl.free.fr/thyme.html>
- [9]: R. GIORDANI, Y. HADEF, J. KALOUSTIAN.
Compositions and antifungal activities of essential oils of some Algerian aromatic plants.
Fitoterapia, 79, 199-203, 2008
- [10]: S. BOUHDID, M. IDAOMAR, A. ZHIRI, D. BAUDOU, N. SKALI, J. ABRINI.
Thymus essential oils : chemical composition and in vitro antioxidant and antibacterial activities. Congrès International de Biochimie. Agadir, Maroc, 2006.
- [11]: B. TEPE, M. SOKMEN, H. ASKIN AKPULAT, D. DAFERERA, M. POLISSIOU, A. SOKMEN.
Antioxidative activity of the essential oils of *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *sipyleus* and *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *rosulans*. Journal of Food Engineering, 66, 447–454, 2005.
- [12]: A. KABOUCHE, Z. KABOUCHE, C. BRUNEAU
Analysis of the essential oil of *Thymus numidicus* (Poiret) from Algeria. Flavour and Fragrance Journal, 20, 235-236, 2005.
- [13]: A. TOMAINO, F. CIMINO, V. ZIMBALATTI, V. VENUTI, V. SULFARO, A. DE PASQUALE, A. SAIJA.
Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils. Food Chemistry, 89, 549-554, 2005.
- [14]: A. GHANNADI, S. EBRAHIM SAJJADI, A. KABOUCHE, Z. KABOUCHE.
Thymus fontanesii Boiss. & Reut- A Potential Source of Thymol-Rich Essential Oil in North Africa. Zeitschrift für Naturforschung, 59c, 187-189, 2004.

- [15]: Y. HADEF, J. KALOUSTIAN, R. GIORDAN, P. REGLI, A. CHEFROUR, L. ABOU, C. MIKAIL, H. PORTUGAL.
Composition chimique et activité antifongique des huiles essentielles de *thymus vulgaris* L. et de *thymus numidicus* Poir et d'Algérie. 6^{ème} Symposium International d'Aromathérapie Scientifique et Plantes Médicinales, Grasse, France, 2004.
- [16]: B. NICKAVAR, F. MOJAB, R. DOLAT-ABADI
Analysis of the essential oils of two *Thymus* species from Iran. Food Chemistry, 90, 609–611, 2005.
- [17]: G. MIGUEL, M. SIMÕES, A.C. FIGUEIREDO, J.G. BARROSO, L.G. PEDRO, L. CARVALHO
Composition and antioxidant activities of the essential oils of *Thymus caespititius*, *Thymus camphoratus* and *Thymus mastichina*. Food Chemistry, 86, 183–188, 2004.
- [18]: M.L. FALEIRO, M.G. MIGUEL, F. LADEIRO, F. VENÂNCIO, R. TAVARES, J.C. BRITO, A.C. FIGUEIREDO, J.G. BARROSO, L.G. PEDRO.
Antimicrobial activity of essential oils isolated from Portuguese endemic species of *Thymus*. Letters in Applied Microbiology, 36, 35–40, 2003.
- [19]: S. KARAMAN, M. DIGRAK, U. RAVID, A. ILCIM.
Antibacterial and antifungal activity of the essential oils of *Thymus revolutus* Celak from Turkey. Journal of Ethnopharmacology, 76, 183–186, 2001.
- [20]: I.M. HELANDER, H.L. ALAKOMI, K. LATVA-KALA.
Characterisation of the action of selected essential components on Gram-negative bacteria. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 46, 3590–355, 1998.
- [21]: A. ULTEE, E.J. SMID.
Influence of carvacrol on growth and toxin production by *Bacillus cereus*. International Journal of Food Microbiology, 64, 373–378, 2001.
- [22]: H.J.D. DORMAN, S.G. DEANS.
Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. Journal of Applied Microbiology, 88, 308–316, 2000.
- [23]: I. RASOOLI, S. AKBAR MIRMOSTAFA.
Bacterial Susceptibility to and Chemical Composition of Essential Oils from *Thymus kotschyanus* and *Thymus persicus*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 51, 2200–2205, 2003.
- [24]: Z. KABOUCHE, N. BOUTAGHANE, S. LAGGOUNE, A. KABOUCHE, Z. AIT-KAKI, K. BENLABED.
Comparative antibacterial activity of five *Lamiaceae* essential oils from Algeria. The International Journal of Aromatherapy, 15, 129–133, 2005.
- [25]: K. ETTAYEBI, J. EL YAMANI, B.D. ROSSI-HASSANI.
Synergistic effects of nisin and thymol on antimicrobial activities in *Listeria monocytogenes* and *Bacillus subtilis*. FEMS Microbiology Letters, 183, 191–195, 1999.

- [26]: A. ULTEE, R.A. SLUMP, G. STEGING, E.J. SMID.
Antimicrobial activity of carvacrol toward *Bacillus cereus* on rice. Journal of Food Protection, 620-624, 2000.
- [27]: R. PICCAGLIA, M. MAROTTI, E. GIOVANELLI, S.G. DEANS, E. EAGLESHAM.
Antibacterial and antioxidant properties of Mediterranean aromatic plants. Industrial Crops and Products, 2, 47-50, 1993.
- [28]: R. GIORDANI , P. REGLI , J. KALOUSTIAN, C. MIKAIL, L. ABOU, H. PORTUGAL.
Antifungal effect of various essential oils against *Candida albicans*. Potentiation of antifungal action of amphotericin B by essential oil from *Thymus vulgaris*. PTR. Phytothérapie Recherche, 18, 12, 990-995, 2004.
- [29]: I. RASOOLI, M. BAGHER REZAEI, A. ALLAMEH.
Growth inhibition and morphological alterations of *Aspergillus niger* by essential oils from *Thymus eriocalyx* and *Thymus x-porlock*. Food Control, 17, 359-364, 2006.
- [30]: Y. HADEF.
Composition chimique et activité antifongique des huiles essentielles de *Thymus vulgaris*.L et de *Thymus numidicus* Poiret d'Algérie. Premières journées du département de Pharmacie, Annaba, Algerie, 08-09 décembre 2004.
- [31] : B. SIMANDI, V. HAJDU, K. PEREDI, B. CZUKOR, A. NOBIK-KOVACS, A. KERY.
Antioxidant activity of pilot-plant alcoholic and supercritical carbon dioxide extracts of thyme. European Journal of Lipid Science Technology, 103, 6, 355-358, 2001.
- [32] : H.J.D. DORMAN, A. PELTOKETO, R. HILTUNEN, H.J. TIKKANEN.
Characterisation of the antioxidant properties of de-odourised aqueous extracts from selected Lamiaceae herbs. Food Chemistry, 83, 255-262. 2003.
- [33]:A. SOKMEN, M. GULLUCE, H.A. AKPULAT, D. DAFERERA, B. TEPE, M. POLISSIOU, M. SOKMEN, F. SAHIN.
The in vitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts of endemic *Thymus spathulifolius*. Food control, 15,627-634, 2004.
- [34] : J.L. ABRASSART.
Mille et une vertus des huiles essentielles. Ed. Guy Trédaniel, Paris, France, 1988.
- [35] : Y.R. NAVES.
Qu'est-ce qu'une Huiles Essentielle ? Les parfums de France. 121, 60-133,1964.
- [36] : Association Française de Normalisation, Recueil de normes Françaises "Huiles essentielles", AFNOR, Paris. AFNOR NF T 75-06, 1986.
- [37] :J. BRUNETON.
Éléments de phytochimie et de pharmacognosie. Ed. Lavoisier, Paris, France, 1987.

- [38] : J. BRUNETON.
Pharmacognosie, Phytochimie. Plantes médicinales. 2ème Ed. Technique & documentation, Lavoisier, Paris, France, 1993.
- [39] : P. CRETE
Précis de botanique. Tome I, Ed. Masson, Paris, 1962.
- [40] : G. DEYSSON.
Organisation et classification des plantes vasculaires. Ed. Sedes, Paris, 1978.
- [41] : J. PELLECUER, J.L ROUSSEL, C. ANDARY.
Recherche du pouvoir antifongique de quelques huiles essentielles. Rivista Italiana Essenzo (EPPOS). 23, 45-50. 1980.
- [42]: C. VIOLLON, J.P. CHAUMONT.
Antifungal properties of essential oils and their main components upon *Cryptococcus neoformans*. Mycopathologia. 128,3, 151-153. 1994.
- [43] : J.P. CHAUMONT, D. LEGER.
Propriétés antifongiques de quelques phénols et de composés chimiquement très voisin. Relation structure –activité. Plant Med. Phyto. 23, 2, 124-126. 1989.
- [44] : A. SIVROPOULOU, E. PAPANIKOLAOU, C. NIKOLAOU, S. KOKKINI, T. LANARAS, M. ARSENAKIS.
Antimicrobial and cytotoxic activities of origanum essential oils. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 44, 1202-1205. 1996.
- [45] : A. ZAMBONELLI, A.Z. D'AURELIO, A. SEVERI., E. BENVENUTI, L. MAGGI, A. BIANCHI.
Chemical composition and fungicidal activity of comercial essential oils of thymus vulgaris L. Journal of Essential Oil Research. 16, 1, 69-74. 2004
- [46]: T. MANGENA, N.Y.O. MUYIMA.
Comparative evaluation of the antimicrobial activities of essential oils of *Artemisia afra*, *pteronia incana* and *Rosmarinus officinalis* on selected bacteria and yeast strains. Letters in Applied Microbiology, 28, 4, 291-296. 1999.
- [47] : C. BOURREL.
Analyse chimique, activités biostatiques et antioxydantes d'extraits de plantes aromatiques sélectionnées. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse, France. 1993.
- [48] : A. AGNIHOTRI, S. KHATOON., M. SHANTA.
Pharmacognostical evaluation of an antioxidant plant-*Acorus calamus* linn. Nat. Prod. Sci. 9, 4,264-269. 2003
- [49] : D. CACCIONNI, M. GUIZZARDI, D. BIONDI, R. AGANTIO, R. GUISEPPE.
Relation ship between volatile components of citrus fruit essential oils and antimicrobial action on *penicillinum digitatum* and *penicillium italicum*. International Journal of Food Microbiology, 43, 12, 73-79. 1998.

- [50] : Site Internet : <http://www.labogravier.com/huil/page2.htm>
- [51] : C. DURAFFOURD, J-C. LAPRAZ.
Traité de phytothérapie clinique, médecine et endobiogénie. Ed Masson, Paris, 2002.
- [52] : Site Internet : http://www.refer.mg/cours/wcl/he/he_2.htm
- [53] : M. ROMDHANE, C. TIZAOUI.
The kinetic modeling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 759-766, 2005
- [54] : A. E. ROSE.
Technique of organique chemistry: Distillation. Vol. IV. Ed. John Wiley & Sons. New York. USA. 1965.
- [55] : Site Internet : http://www.refer.mg/wcl/he/he_14.htm.
- [56] : Site Internet : http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_essentielle
- [57] : M.E. LUCCHESI, F. CHEMAT, J. SMADJA.
Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*, 1043, 323–327 , 2004.
- [58] : F. CHEMAT, M.E. LUCCHESI, J. SMADJA, L. FAVRETTO, G. COLNAGHI, F. VISINONI.
Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach. *Analytica Chimica Acta*, 555, 157–160, 2006.
- [59] : M-T. GOLMAKANI, K. REZAEI.
Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry*, 109, 4, 925-930, 2008.
- [60] : P. TRAMBOUZE, J.P. WAUQUIER.
Le développement des procédés de raffinage et pétrochimie. Ed Technip, Paris, 1975.
- [61] : J. GOUPY.
La méthode des plans d'expériences, Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats. Ed. Dunod, Paris, France, 1988.
- [62] : M. PILLET.
Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI. Éd. d'Organisation, Paris, France, 1997.
- [63] Site Internet : <http://www.ecucnet.education.fr/rnchimie/math/benichou/cour>.
- [64] M.SEILLER, M.C.DE MARTINE.
Forme pharmaceutique pour application locale.Ed. Lavoisier, Paris, France, 1998.
- [65] : J. GOUPY.

La méthode des plans d'expérience, optimisation des choix des essais & de l'interprétation des résultats. Éd. Dunod, Paris, 1995.

[66] : Technique de l'ingénieur. R1, R260. Éd. 2003.

[67] : F. PICAUD.

Méthodologie expérimentale : les plans d'expériences. Cours 2ème année IUT Chimie, Faculté des Sciences La Bouloie, Université de Franche-Comté, Besançon, France. Année 2000/2001.

[68] : J. GOUPY.

Pratiquer les plans d'expériences. Éd Dunod, Paris, France, 2005.

[69] : S.A.REZZOUG, C.BOUTEKEDJIRET , K.ALLAF.

Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. Journal of Food Engineering, 71, 9–17, 2005.

[70]: L.E. GARCÍA-AYUSO, M.D. LUQUE DE CASTRO.

A multivariate study of the performance of a microwave-assisted Soxhlet extractor for olive seeds. Analytica Chimica Acta, 382, 309-316, 1999.

[71] : M. VIROT, V. TOMAO, G. COLNAGUI, F. VISINONI , F. CHEMAT.

New microwave-integrated Soxhlet extraction An advantageous tool for the extraction of lipids from food products. Journal of Chromatography A, 1174, 138–144, 2007.

[72] : Site Internet : http://fr.wikipedia.org/wiki/Appareil_de_Dean_Stark

[73]: R.P. ADAMS.

Identification of essential oil components by Gas Chromatography / Mass Spectroscopy. Ed. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, USA, 1995

[74]: P. BELAICHE.

Traité de phytothérapie et d'aromathérapie, L'aromatogramme. Tome 1, Ed. Maloine, Paris, France, 1979.

[75]: J.-L. FAUCHERE, J.-L. AVRIL.

Bactériologie générale et médicale, Ed. Ellipses, Paris, France, 2002.

[76]: M. WERY, M. GENTILINI, P.G. JANSSENS.

Protozoologie médicale. Ed. De Boeck Université, Louvain, France, 1995

[77]: M. HAZZIT.

Etude de la composition chimique des huiles essentielles de différentes espèces de thym et d'origan poussant en Algérie. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Faculté Chimie. Alger, Algérie. 2008.

ملخص

الزعتر من النباتات العطرية والطبية ، ينتمي إلى أسرة اللابيبي، خصائصه المضادة للبكتيريا والمضادة للأكسدة كانت موضوعا لعدة دراسات.

لغزارته في الجزائر ولغابيت الانتعاش الاقتصادي ، إهتمينا لاستخلاص الزيت الأساسية للزعتر (تيموس پاليسونسل) وركزت الدراسة على تحديد الشروط المثلى لاستخلاص الزيوت الأساسية بعدة طرق هي الاستخلاص ببخار الماء، التقطير المائي والنشر المائي. اختيرت ثلاثة شروط تجريبية: كتلة الزعتر، تدفق بخار الماء ومدة الاستخلاص. أدت الدراسة المعلمية و الدراسة بالطريقة التخطيطية إلى الحصول على الشروط المثلى و نموذج رياضي كل طرق الاستخلاص. كما تم تحديد التركيب الكيميائي بالكروماتوغرافيا الغازية للزيوت الأساسية المستخلصة، بينت النتائج أن الاستخلاص ببخار الماء حقق مردودا مقارن بالنشر المائي وأكبر من التقطير المائي

الكلمات المفتاحية: زعتر، تيموس پاليسونسل، لابيبي، الزيوت الأساسية، الاستخلاص ببخار الماء، التقطير المائي، النشر المائي، التركيب الكيميائي، الدراسة بالطريقة التخطيطية

Résumé

Le thym est une plante aromatique, médicinale et condimentaire, appartenant à la famille des *Lamiacées* et dont les propriétés antibactérienne, antifongique et anti-oxydante ont fait l'objet de plusieurs recherches. En raison de son abondance en Algérie et en vue d'une éventuelle valorisation économique, nous nous sommes intéressés à l'extraction de l'huile essentielle de thym (*Thymus pallescens* de Noé). Notre étude a porté sur la détermination des conditions optimales de l'extraction de l'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et hydrodiffusion. Pour ce faire, deux méthodes ont été suivies : une optimisation paramétrique et une optimisation par planification des expériences. Trois paramètres opératoires ont été choisis : la masse de thym à traiter, le débit de vapeur d'eau et la durée d'extraction. Le plan d'expériences adopté est le plan composite centré. Les résultats de ces études ont montré que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodiffusion donnent des rendements comparables et supérieurs à celui obtenu par hydrodistillation. La cinétique d'extraction est d'ordre 1 pour les trois procédés. Elle se fait en deux étapes : une première étape très rapide où la majorité de l'huile est récupérée ; suivie d'une seconde beaucoup plus lente. Par ailleurs, des conditions optimales d'extraction ainsi que des modèles mathématiques décrivant le comportement du système sont proposés pour les trois procédés d'extraction.

Les huiles essentielles obtenues ont été caractérisées par leur composition chimique grâce à des analyses par CG et par CG/SM ; le carvacrol est le constituant majoritaire.

Mots clés : Thym, *Thymus pallescens* de Noé, *Lamiacée*, huile essentielle, entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation, hydrodiffusion, composition chimique, cinétique d'extraction, optimisation.

Abstract

Thyme is an aromatic, medicinal and condiment plant belonging to the family of *Lamiaceae* and whose antibacterial, antifungal and antioxidant properties have been the subject of several research. Because of its abundance in Algeria and for an eventual economic recovery, we were interested in the extraction of essential oil of thyme (*Thymus pallescens* of Noé). Our study related to the determination of the optimal conditions for the extraction of essential oil by steam distillation, hydrodistillation and hydrodiffusion. With this intention, two optimization methods were followed: a parametric optimization and an optimization by experiments planning method. Three operational parameters were selected: mass of thyme, flow of steam water and duration of extraction. The experimental design adopted is the centred composite plan.

The results of these studies showed that steam distillation and hydro diffusion give a comparable and higher yield than that obtained by hydro distillation. The kinetics extraction is of order 1 for the three processes. It was done in two stages: a first very fast where majority of oil is recovered; followed by a second much slower. In addition, the optimal conditions for extraction as well as mathematical models describing the system are proposed for the three processes. Analyses by GC and GC/MS of essential oils obtained by three processes made it possible to determine their chemical composition; the carvacrol is the major component.

Keywords: Thyme, *Thymus pallescens* de Noé, *Lamiaceae*, essential oil, steam distillation, hydrodistillation, hydrodiffusion, chemical composition, kinetic extraction, optimization.