

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية.  
*République Algérienne Démocratique & Populaire.*  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي.  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.*  
جامعة حسيبة بن بوعلي- الشلف.  
*Université Hassiba BEN BOUALI –CHLEF.*  
كلية العلوم و علوم الهندسة.  
*Faculté des Sciences & Sciences de l'ingénieur.*  
دائرة هندسة الطرائق.  
*Département de Génie des procédés.*

## **Soutenance de magister**

**Option : Génie chimique.**

**Présenté par : Mr BENBOUALI Mohamed**

*Thème :*

# **Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de "Mentha rotundifolia & Thymus vulgaris"**

Devant le jury composé de :

KOUADRI MOSTEFA. S	Maître de conférence à UHB.Chlef	Présidente
ABDI.B	Maître de conférence à UHB.Chlef	Examineur
DOUANI. M	Docteur / CC à UHB.Chlef	Examineur
BENDERDOUCHE.N	Maître de conférence à U. Mostaganem	Examineur
ACHOUR. D	Maître de conférence à UHB.Chlef	Encadreur
BRADA. M	Chargé de cours à CU. Khmis Miliana	Co - encadreur

**Le 28/05/2006 à 10h : 30 LIEU : AMPHI C**



# *Dédicaces*

- *À ma mère et à mon père,*
- *À mes sœurs et mes frères,*
- *À mes amis (es),*
- *Ainsi que toute ma famille,*

*Ce modes travail est joyeusement dédié en  
signe de reconnaissance et profonde affection.*

*Mohamed*

# Sommaire

Introduction .....	1
--------------------	---

## Partie théorique

### Chapitre I : Les huiles essentielles.

I.1 Historique .....	3
I.2 Définition .....	4
I.2.1 L'usine végétale .....	4
I.2.2 Les huiles essentielles .....	5
I.2.3 Les concrètes.....	5
I.3 Répartition, localisation .....	6
I.3.1 Répartition .....	6
I.3.2 Localisation .....	6
I.4 Rôle des huiles essentielles dans la nature .....	9
I.5 Propriétés physiques des huiles essentielles .....	9
I.6 Composition Chimique .....	10
I.6.1 Les composés terpéniques .....	10
I.6.2. Les composés aromatiques .....	15
I.6.3. Les lipides .....	15
I.7 Facteurs de variabilité .....	15
I.7.1 Facteur d'origine naturel (cycle végétatif, espèce, environnement) .....	16
I.7.2 Facteur d'origine technologique .....	16
I.8 Conservation des huiles essentielles .....	17
I.9 Caractérisation et normalisation .....	17
I.10 Domaine d'utilisation des huiles essentielles .....	18
I.10.1 En thérapeutique .....	18
I.10.2 En parfumerie ou cosmétologie .....	18
I.10.3 En alimentaire .....	18
I.10.4 En entretien .....	18
I.11. Prix des huiles essentielles .....	19

## **Chapitre II : Procédés d'extraction.**

II.1 Expression à froid .....	20
II.2 Macération .....	20
II.2.1 Enfleurage .....	20
II.2.2 Macération à chaud .....	21
II.3 Extraction par dioxyde de carbone .....	21
II.4 Extraction par micro – ondes .....	21
II.5 Extraction au forane 113 .....	22
II.6 La distillation .....	22
II.6.1 Hydrodistillation .....	23
II.6.2 Hydrodiffusion .....	23
II.6.3 Entraînement à la vapeur d'eau .....	24
II.7 Extraction par solvants organiques volatils .....	25
II.7.1 Principe de l'extraction par solvant volatil .....	25
II.7.2 Le solvant d'extraction .....	26
II.7.3 Extracteurs utilisés .....	27
II.8 Les produits extraits .....	28
II.9 Effet d'une meilleure extraction .....	28
II.10.1 La matière végétale .....	30
II.10.2 La durée d'extraction .....	30
II.10.3 La température .....	30
II.10.4 Le degré de division de la matière végétale.....	30
II.10.5 L'hydromodule .....	30
II.10.6 La teneur en humidité de la matière végétale .....	30

## **Chapitre III : Matières végétales.**

III.1 Les labiées .....	31
III.2 Les menthes .....	31
III.2.1 Classification botanique .....	32
III.2.2 Description botanique .....	32
III.2.3 Origine et histoire .....	33
III.2.4 Classification des menthes .....	33

III.2.5 Composition chimique .....	34
III.2.6 Utilisation pratique de la menthe .....	34
III.3 Le thym .....	35
III.3.1 Description botanique .....	35
III.3.2 historique .....	36
III.3.3 Culture extérieure .....	36
III.3.4 Récolte .....	36
III.3.5 Séchage .....	36
III.3.6 Conservation .....	37
III.3.7 Les différents chémotypes du thym .....	37
III.3.8 Caractéristiques des huiles essentielles du thym .....	37

## **Chapitre IV : Travaux antérieurs**

IV.1 Travaux antérieures sur les menthes .....	39
IV.2 Travaux antérieures sur le thym .....	45

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre V : Extraction des concrètes et des huiles essentielles**

V.1 Extraction par solvants organiques volatils.....	51
V.1.1 Les plantes utilisées .....	51
V.1.2 Le matériel utilisé.....	51
V.1.3 Propriétés des solvants volatils utilisés .....	52
V.1.4 Description de l'appareillage.....	52
V.1.5 Paramètres intervenant dans le procédé .....	53
V.1.6 Influence de certains paramètres sur l'extraction par solvant .....	54
V.2 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau .....	64
V. 2.1 Description de l'installation et de la charge.....	64
V.2.2 Protocole expérimental.....	67
V.2.3 Paramètres intervenant dans le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau .....	68
V.2.4. Influence de certains paramètres, liés à la matière végétale sur le rendement en huiles essentielles .....	68

V.2.5 Influence de certains paramètres, liés au procédé, sur le rendement en huiles essentielles de « <i>Mentha rotundifolia</i> » et « <i>Thymus vulgaris</i> » .....	74
V.2.5.1 Principe de la méthodologie des plans d'expériences .....	74
V.2.5.2 Etude du degré de signification des effets et interaction pris en compte par le modèle .....	77
V.2.5.3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau.....	78
V.2.5.4 Effets principaux et effets d'interaction .....	84

## **Chapitre VI : Etude analytique**

VI.1. Caractéristiques organoleptiques .....	92
VI.1.1 Propriétés organoleptiques des extraits .....	93
VI.2. Détermination des propriétés physico-chimiques .....	94
VI.3. Analyse par CPG et GC / MS.....	95
VI.3.1 Conditions opératoires de l'analyse des extraits de nos plantes et résultats.....	95
VI.3.2. Identification des constituants des concrètes de <i>Mentha rotundifolia</i> et <i>Thymus vulgaris</i> .....	96
VI.3.3. Identification des constituants des huiles essentielles de <i>Mentha rotundifolia</i> et <i>Thymus vulgaris</i> .....	109
VI.4. Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	114
VI.5. Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la durée de séchage de la plante .....	117
VI.6. Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la période de récolte .....	121
VI.7. Etude de la composition de l'huile essentielle en fonction des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau .....	124
VI.8. Influence de certains paramètres liés au procédé sur les teneurs des composés majoritaires des huiles essentielles des deux plantes.....	127
Conclusion.....	130

### **Bibliographie**

### **Annexes**

## Liste des figures

<b>Figure (I.1)</b> : Localisation de l'huile essentielle dans la plante.....	8
<b>Figure (III.1)</b> : La plante <i>Mentha rotundifolia</i> .....	33
<b>Figure (III.2)</b> : La plante <i>Thymus vulgaris</i> .....	36
<b>Figure (V.1.a)</b> : Schéma descriptif de l'installation d'extraction par solvant volatil.....	53
<b>Figure (V.3)</b> : Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction.....	55
<b>Figure (V.4)</b> : Evolution du rendement en concrète en fonction de la masse de la matière végétale.....	56
<b>Figure (V.5)</b> : Influence de volume du solvant sur le rendement en concrète.....	58
<b>Figure (V.6)</b> : Influence de l'humidité sur le rendement en concrète.....	59
<b>Figure (V.7)</b> : Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète.....	60
<b>Figure (V.8)</b> : Evolution du rendement en fonction de la durée d'extraction.....	61
<b>Figure (V.9)</b> : Evolution de la vitesse d'extraction des concrètes en fonction du temps.....	62
<b>Figure (V.10)</b> : Schéma descriptif de l'installation semi – pilote d'entraînement à la vapeur d'eau.....	66
<b>Figure (V.11)</b> : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'extraction.....	69
<b>Figure (V.12)</b> : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée de séchage.....	71
<b>Figure (V.13)</b> : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la période de récolte.....	73
<b>Figure (V.14)</b> : Courbe de distribution $y = f(t, S(b))$ .....	78
<b>Figure (V.15)</b> : Diagramme d'interaction entre deux facteurs pris séparément.....	85
<b>Figure (VI.1)</b> : Chromatogramme de la concrète de <i>Mentha rotundifolia</i> obtenue par l'éther de pétrole.....	97
<b>Figure (VI.2)</b> : Chromatogramme de la concrète de <i>Mentha rotundifolia</i> obtenue par le Chloroforme.....	99
<b>Figure (VI.3)</b> : Chromatogramme de la concrète de <i>Mentha rotundifolia</i> obtenue par le n – hexane.....	101



<b>Figure (VI.4)</b> : Chromatogramme de la concrète de <i>Thymus vulgaris</i> obtenue par l'éther de pétrole .....	103
<b>Figure (VI.5)</b> : Chromatogramme de la concrète de <i>Thymus vulgaris</i> obtenue par le Chloroforme.....	105
<b>Figure (VI.6)</b> : Chromatogramme de la concrète de <i>Thymus vulgaris</i> obtenue par le n -hexane .....	107
<b>Figure (VI.7)</b> : Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de <i>Mentha rotundifolia</i> .....	110
<b>Figure (VI.8)</b> : Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de <i>Thymus vulgaris</i> .....	112
<b>Figure (VI.9)</b> : Variation de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	115
<b>Figure (VI.10)</b> : Variation de la teneur de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	116
<b>Figure (VI.11)</b> : Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> en fonction de la durée de séchage.....	120
<b>Figure (VI.12)</b> : Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> en fonction de la durée de séchage.....	120
<b>Figure (VI.13)</b> : Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> en fonction de la période de végétation.....	122
<b>Figure (VI.14)</b> : Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> en fonction de la période de végétation.....	123

## Liste des tableaux

<b>Tableau (I.1)</b>	: Composés terpéniques.....	14
<b>Tableau(I.2)</b>	:Prix de certaines huiles essentielles.....	19
<b>Tableau (II.1)</b>	: Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction.....	29
<b>Tableau (IV.1)</b>	: Description, propriétés physico- chimiques, principaux constituants de certaines espèces de menthes de certains pays.....	40
<b>Tableau (IV.2)</b>	: Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> d'Uruguay.....	41
<b>Tableau (IV.3)</b>	: Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de feuilles de <i>Menthe pipérita</i> (Etats unis) et <i>Mentha arvensis</i> (Chine).....	42
<b>Tableau (IV.4)</b>	: Compositions qualitative et quantitative des huiles essentielles de feuilles de <i>Menthe pipérita</i> (U.S.A) et <i>Mentha arvensis</i> (Chine).....	43
<b>Tableau (IV. 5)</b>	: Composés identifiés dans l'huile essentielle de thym de l'Italie.....	45
<b>Tableau (IV.6)</b>	: Composés identifiés dans l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> de l'Algérie(région de Bouzghaia).....	46
<b>Tableau (IV.7)</b>	: Principaux constituants et propriétés physico – chimiques de trois chémotypes de thym.....	47
<b>Tableau (IV.8)</b>	: Composition chimique (%) des huiles essentielles de cinq labiées Marocaines.....	49
<b>Tableau (V. 1)</b>	: Propriétés des solvants volatils utilisés.....	52
<b>Tableau (V. 2)</b>	: Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction.....	54
<b>Tableau (V.3)</b>	: Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en concrète...	56
<b>Tableau (V.4)</b>	: Influence de volume du solvant sur le rendement en concrète.....	57
<b>Tableau (V.5)</b>	: Variation du rendement en concrète en fonction e l'humidité.....	59
<b>Tableau (V.6)</b>	: Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète.....	60
<b>Tableau (V.7)</b>	: Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction.....	61
<b>Tableau (V.8)</b>	: Evolution de la vitesse d'extraction de concrète en fonction du temps.....	62
<b>Tableau (V.9)</b>	: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'extraction.....	69
<b>Tableau (V.10)</b>	: Influence de la durée de stockage sur le rendement en huile essentielle.....	71
<b>Tableau (V.11.a)</b>	: Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle.....	72
<b>Tableau (V.12)</b>	: Domaine de variation des facteurs étudiés.....	9
<b>Tableau (V.13)</b>	: Construction de la matrice de modèle d'expériences.....	80
<b>Tableau (V.14)</b>	: Conditions opératoires pour le plan factoriel complet $2^4$ .....	81
<b>Tableau (V.15)</b>	: Valeurs des réponses de $Y_1$ et $Y_2$ .....	82
<b>Tableau (V.16)</b>	: Valeurs des effets et conclusion de tests statistiques. ....	83

<b>Tableau (V.17)</b>	: Choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et N <sub>P</sub> .....	90
<b>Tableau (VI.1)</b>	: Propriétés organoleptiques des concrètes.....	93
<b>Tableau (VI.2)</b>	: Propriétés organoleptiques des huiles essentielles de <i>Mentha rotundifolia</i> et <i>Thymus vulgaris</i> . ....	93
<b>Tableau (VI.3)</b>	: Caractéristiques physico – chimiques des extraits de <i>Mentha rotundifolia</i> et <i>Thymus vulgaris</i> .....	94
<b>Tableau (VI.4)</b>	: Composition chimique de la concrète de <i>Mentha rotundifolia</i> obtenue par l'éther de pétrole.....	98
<b>Tableau (VI.5)</b>	: Composition chimique de la concrète de <i>Mentha rotundifolia</i> obtenue par le chloroforme.....	100
<b>Tableau (VI.6)</b>	: Composition chimique de la concrète de <i>Mentha rotundifolia</i> obtenue par le n –hexane.....	102
<b>Tableau (VI.7)</b>	: Composition chimique de la concrète de <i>Thymus vulgaris</i> obtenue par l'éther de pétrole .....	104
<b>Tableau (VI.8)</b>	: Composition chimique de la concrète de <i>Thymus vulgaris</i> obtenue par le chloroforme.....	106
<b>Tableau (VI.9)</b>	: Composition chimique de la concrète de <i>Thymus vulgaris</i> obtenue par le n - hexane .....	108
<b>Tableau (VI.10)</b>	: Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> .....	111
<b>Tableau (VI.11)</b>	: Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> .....	113
<b>Tableau (VI.12)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau .....	114
<b>Tableau (VI.13)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau .....	115
<b>Tableau (VI.14)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> en fonction de la durée de séchage.....	118
<b>Tableau (VI.15)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> en fonction de la durée de séchage.....	119
<b>Tableau (VI.16)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> en fonction de la période de récolte.....	121
<b>Tableau (VI.17)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> en fonction de la période de récolte .....	122
<b>Tableau (VI.18)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i> extraite dans différentes conditions opératoires.....	125
<b>Tableau (VI.19)</b>	: Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i> extraite dans différentes conditions opératoires.....	126
<b>Tableau (VI.20)</b>	: Valeurs des réponses de Y <sub>3</sub> , Y <sub>4</sub> et Y <sub>5</sub> .....	128
<b>Tableau (VI.21)</b>	: Valeurs des effets et conclusion de tests statistiques .....	129
<b>Tableau (VI.22)</b>	: Choix des niveaux supérieurs ou inférieurs des facteurs M, P, T et N <sub>P</sub> .....	130

## Liste des abréviations

$d_{20}$	Densité à 20 °C.
$S$	Solubilité à 20 °C ( gr / 100ml).
$T_{eb}$	Température d'ébullition (°C).
$CPG$	Chromatographie à phase gazeuse.
$GC/MS$	Chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
$R_c$	Rendement en concrète (%).
$v$	Vitesse d'extraction (% / min).
$M_{MV}$	Masse de la matière végétale ( gr ).
$M_{MR}$	Masse de <i>Mentha rotundifolia</i> ( gr ).
$M_{TV}$	Masse de <i>Thymus vulgaris</i> ( gr ).
$M_{HE}$	Masse de l'huile essentielle (gr).
$H_{MR}$	Taux d'humidité de <i>Mentha rotundifolia</i> (%).
$H_{TV}$	Taux d'humidité de <i>Thymus vulgaris</i> (%).
$V$	Volume de solvant ( ml ).
$t$	Temps (min) ou (h).
$R_{HE}$	Rendement en huile essentielle (%).
$P$	Pression de la vapeur d'eau ( bar ).
$T$	Température d'extraction (°C).
$N_p$	Nombre de plateaux.
$T_d$	Température de distillation (°C).
$Y_1$	Rendement en huile essentielle (%) de <i>Mentha rotundifolia</i> .
$Y_2$	Rendement en huile essentielle (%) de <i>Thymus vulagaris</i> .
$I_r$	Indice de réfraction.
$I_e$	Indice d'ester
$I_a$	Indice d'acide.

## الموضوع

تقييم مستخلصات النباتات الطبية و العطرية للتيمرساط و الزعتر.

## ملخص

خصصت هذه الدراسة للحصول على المستخلصات العطرية من نباتتي: التيمرساط و الزعتر بواسطة طريقتين:

- المذيبات العضوية.

- الجر ببخار الماء في جهاز شبه اصطناعي (التقطير البخاري).

يهدف هذا العمل الى دراسة تأثير بعض العوامل المرتبطة بالنباتتين والجهاز على مردود و نوعية المستخلصات (مثل مدة التجفيف، الرطوبة، فترة القطف، الضغط، درجة الحرارة، كتلة النبتة). أخضعت المستخلصات المحصل عليها الى دراسة تحليلية تشمل تخصيص الخواص الفزيوكيميائية و كذا التحليل بواسطة الكروماتوغرافية الغازية. تحليل المستخلصات من النباتتين المذكورتين أعلاه أظهرت وجود بعض المركبات ذات اهمية استشفائية مثل (الببيرتينون و الكرفكول).

## Sujet

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :

« *Mentha rotundifolia et Thymus vulgaris* ».

## Résumé

On fait cette étude pour l'obtention des extraits à partir de : « *Mentha rotundifolia et Thymus vulgaris* » par deux méthodes :

- Extraction par solvants organiques volatils,
- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi - pilote.

On a étudié l'influence, sur les extraits obtenus, qualitative et quantitative de certains paramètres liés à la matière végétale et aux procédés d'extraction (durée de stockage, période de récolte, pression de la vapeur d'eau, température d'extraction, masse de la matière végétale et le nombre de plateaux).

Les extraits obtenus ont fait l'objet d'une étude analytique comportant la détermination des indices physico - chimiques et une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse des extraits par CPG a révélé l'existence des produits qui pourraient présenter un intérêt thérapeutique (Piperiténone, Carvacrol).

## Subject

Valorization of extracts of aromatics and medicinal plants of:

« *Mentha rotundifolia and Thymus vulgaris* ».

## Summary

This study devoted of the extracts of: « *Mentha rotundifolia and Thymus vulgaris* » by two methods:

- Extraction by organics solvents,
- Extraction by water vapors dragging in a pilot plant.

We study the influence of different operating parameters for getting good yield.

The analytical study carried on consists of the determination of physical and chemical characteristics and analysis with gas chromatography. The anlysis of extracts by gas chromatography has shown the existence of products with pharmaceutical properties (Piperitenone, Carvacrol).

# **Introduction**

Dés l'aube de l'histoire humaine, l'homme pressé par les nécessités de se nourrir, de se vêtir et de se soigner, n'a cessé d'utiliser les plantes. Il est tout à fait remarquable qu'il existe une harmonie entre le monde végétal et le monde humain. Cette harmonie n'a cessé d'exister au cours des âges, et a abouti à une industrie ayant quelques rapports avec les sciences chimiques ; l'analyse des plantes les révèle comme étant un mélange de centaines molécules dont l'huile essentielle ou l'essence, substance à plusieurs capacités dont le pouvoir médical, et de loin le bénéfice primordial qu'on peut tirer d'une plante.

L'Algérie recèle d'importantes potentialités en matières de plantes aromatiques et médicinales en raison de la flore spontanée, qui est particulièrement riche en plantes utiles telles que l'ortie, le thym, la menthe, la morelle noire, la bourrache, la mauve, le ciste,... ceci est lié principalement à la diversité de son climat et à la nature de ses sols.

Les huiles essentielles représentent une importance économique considérable, vu leur application dans les domaines variés, allant des industries alimentaires, aux industries pharmaceutiques en passant par les industries des parfums et cosmétiques.

Malgré le développement de la chimie qui est arrivée à la synthèse des composés identiques au naturel, certaines de ses compositions restent impossibles à synthétiser, d'où l'on a recours aux méthodes d'extraction à partir de la matière végétale à savoir la distillation par entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par solvant organique volatil. Ces procédés n'ont pratiquement pas évolué du point de vue technologique, mais la recherche de l'optimisation et de la maîtrise de ses paramètres est toujours d'actualité.

Dans le cadre de la valorisation des essences d'espèces végétales algériennes, et compte tenu des vertus thérapeutiques que présentent les labiacées, nous nous sommes intéressés à l'extraction des huiles essentielles et les concrètes de deux espèces de labiacées « *Thymus vulgaris* » et « *Mentha rotundifolia* » provenant de la région de Sendjas, situé au sud de Chlef par deux procédés :

- Extraction par solvants volatils ;
- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote.

Notre choix s'est porté sur ces plantes aromatiques spontanées, car elles sont très répandues en Algérie à l'état sauvage et communément utilisées en médecine traditionnelle .A notre connaissance peu d'études ont été effectuées sur ces plantes.

Après un rappel général sur la théorie des huiles essentielles et des concrètes, nous présentons ensuite les différents procédés d'extraction. Parmi tous ces procédés, nous

détaillons les deux procédés d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau et par solvants organiques volatils.

Nous présentons ensuite, d'une manière assez détaillée, les plantes « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* », puis nous citons les principaux travaux antérieurs relatifs à ces plantes.

La partie expérimentale est consacrée à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement en concrète lors de l'extraction par solvants organiques.

Lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi –pilote, nous étudions d'une part l'influence de certains paramètres liés à la matière végétale (durée de séchage, période de récolte), et d'autre part, nous tenterons d'approcher les conditions optimales de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle, en étudiant l'influence sur le rendement des quatre paramètres expérimentalement accessibles, en l'occurrence la masse de la matière végétale à traiter, sa répartition dans l'alambic sur des plateaux, la pression de la vapeur d'eau et la température d'extraction.

Enfin, à l'aide des études analytiques, nous avons évalué la qualité de ces extraits obtenus, d'une part en mesurant quelques propriétés organoleptiques et physico- chimiques et d'autre part, nous procéderons à l'étude analytique des extraits par CPG et GC/ MS afin d'élucider la composition chimique. Enfin nous essayerons de mettre en évidence l'influence de quelques paramètres liés à la matière végétale et au procédé d'extraction sur la composition de l'huile essentielle.

Les résultats expérimentaux sont enfin traités, interprétés et donnant lieu à une conclusion générale et des recommandations.



# **Chapitre I**

## **Les huiles essentielles**



## I.1 Historique :

Pendant des millénaires l'utilisation des plantes fût le principal recours de l'homme pour lutter contre les maladies. Ce fût aussi le seul point commun à toutes les grandes traditions médicinales de notre planète. Peu à peu, l'homme ne se contenta plus de préconiser l'emploi des plantes telles qu'elles se trouvaient dans la nature, mais à en extraire les principes actifs comme les huiles essentielles. [1]

L'emploi des huiles essentielles remonte à la plus haute antiquité ; elles furent souvent utilisées dans la thérapeutique. [2]

L'origine des huiles essentielles remonte à l'apparition des méthodes d'extraction, mais ces dernières étant compliquées et améliorées avec le temps, ne permettent pas de suivre l'évolution de différentes découvertes. Il est ainsi difficile d'établir un historique précis. [3]

Il existe des manuscrits qui ont été écrits par Hippocrate, Théophraste, Dioscoride, et Galmos et s'intéressaient aux plantes médicinales et aromatiques riches en principes actifs, mais des publications datant du moyen âge comme celles de Paracelsus et Von-Hallene existent.[4]

Avisene, médecin et philosophe musulman (980-1037) fût l'un des premiers à élaborer un procédé d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau.

Au début du 16<sup>ème</sup> siècle, Paracelse médecin suisse, considéré comme le père de la pharmacochimie, étudia l'extraction de l'«âme» des végétaux sous forme de « quinta - essencia » ou « quintessence » ou (cinquième essence) à laquelle on donnera le nom « d'esprit » puis « d'essence » et finalement « d'huile essentielle » [5]

Pour Paracelse, cette quintessence est la partie réellement efficace de chaque drogue à laquelle on donna le nom « d'huiles essentielles » et doit être le but de la pharmacie.

Au cours des 16<sup>ième</sup> et 17<sup>ième</sup> siècles, les huiles essentielles ont reçu leurs premières applications en tant que telles et leurs introductions dans le commerce. [6] Mais il a fallu attendre les travaux d'analyses de Wallach , entre les années 1880 et 1914 pour commencer à connaître en partie la composition des huiles essentielles. [2]

Ce n'est qu'au 19<sup>ième</sup> siècle que les analyses ont permis de découvrir l'un des constituants des huiles essentielles que A. Kekule (grand chimiste Allemand) appela "terpènes "; ces composés représentaient la classe la plus répandue dans ces substances. [7]

Dans les années Vingt René Maurice Gattefosse, chimiste et parfumeur français, travaillait dans son laboratoire. Soudainement, lors d'une expérience, une explosion s'est

produite. Le chercheur sérieusement brûlé à la main la plongea aussitôt dans une cuve remplie d'huile essentielle de lavande pure. Il le fait par réflexe, sans même y penser. Or, la plaie guérit très rapidement et ne laissa aucune cicatrice. Il décida alors d'étudier l'action curative des huiles essentielles. C'est en 1931 que René Maurice Gattefosse publia son ouvrage dans lequel il décrit ses expériences et ses résultats concernant les propriétés thérapeutiques des arômes naturels. [8]

En 1939, LEOPOLD Ruzika reçut le prix Nobel de chimie, pour la mise en évidence des polyterpènes qui sont des composants importants de l'huile essentielle [4]. En moins de trente ans, trois prix Nobel de chimie furent décernés à des chimistes pour des recherches effectuées dans le domaine des substances odorantes [2]. La plupart des grands médecins ont été des phytothérapeutes.

Au cours des siècles, cette utilisation a été appelée Phytothérapie, puis grâce à Gattefosse « Aromathérapie ».

Actuellement, bien que peu enseignée dans les écoles officielles, la science de l'aromathérapie voit son développement s'accroître grâce à des thérapeutes persévérants et non traditionalistes. Sevelinge est un de ceux là qui a eu le mérite de lancer des spécialités pharmaceutiques naturelles dès 1945. [9]

Avec le développement de la science moderne, la technologie des huiles essentielles a connu de nouvelles méthodes d'extraction et d'analyse. [10]

A l'heure actuelle, ces huiles essentielles représentent la base de l'industrie des parfums et des médicaments et constituent une ressource non négligeable pour un bon nombre de pays.

## **I.2 Définition :**

### **I.2.1 L'usine végétale :**

Les plantes vertes utilisent l'eau du sol, l'énergie solaire et le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) de l'air, pour fabriquer des glucides (sucre). Cette transformation des corps composés sous l'effet de l'énergie solaire, s'appelle la photosynthèse. Elle a lieu au niveau des feuilles, dans les chloroplastes qui contiennent la chlorophylle. Les glucides forment des réserves énergétiques, de nouvelles cellules et de composés secondaires : lipides, essences, et hétérosides.

Par un autre procédé, les plantes vertes utilisent des sels minéraux et des nitrates, qu'elles absorbent par la racine pour synthétiser des protéides et des alcaloïdes. [11]

Les propriétés médicales de plantes médicinales dépendent de la présence des agents bioactifs variés par leur formulation et appartenant aux différentes classes des compositions

chimiques, les plus significatives sont des alcaloïdes, flavonoïdes, résines, acides organiques, huiles essentielles et polysaccharides. [12]

### **I.2.2 Les huiles essentielles :**

Les huiles essentielles, appelées également essences végétales, sont des produits de composition chimique assez complexes renfermant des principes actifs très volatils à température ambiante en particulier en présence de la vapeur d'eau. C'est à ces composés volatils que les plantes doivent leur odeur. [13]

Ce sont des liquides aromatiques appelés aussi essences aromatiques produites et emmagasinées dans certaines cellules de la matière végétale. [14]

Le nom « huile essentielle » a été conçu empiriquement : le terme « huile » soulignant le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances ; cependant, le terme « essentiel » se comprenant comme le caractère principal de la plante. [15]

Selon les normes AFNOR : « les huiles essentielles sont des produits obtenus soit à partir de matières premières naturelles par hydrodistillation ou par entraînement à la vapeur d'eau ». [10]

En industrie agro alimentaire, les huiles essentielles sont des matières grasses, liquides à température ordinaire, extraites des végétaux (olive, colza, arachide...) et utilisées en cuisine pour les sauces et les fritures. [16]

### **I.2.3 Les concrètes :**

Extrait à odeur caractéristique obtenu à partir d'une matière fraîche d'origine végétale par extraction au moyen d'un solvant non aqueux.

Les concrètes sont des produits difficiles à utiliser à l'état pur, c'est pourquoi nous nous proposons deux formes diluées, l'une dans un support d'alcool à 96%, l'autre dans un support d'huile végétale. [17]

La première est essentiellement réservée à une utilisation en parfumerie (pour les eaux de toilette, les parfums, les eaux de parfums, ...).

La seconde forme est liposoluble, elle se mélange bien aux crèmes de soin cosmétiques, agrmente une huile de massage et peut aussi être utilisée comme parfum par les personnes qui ne supporteraient pas l'alcool.

Certaines concrètes diluées (dans l'alcool ou dans l'huile) peuvent enfin servir d'arôme alimentaire dans des préparations culinaires.

Contrairement aux huiles essentielles obtenues par expression à froid ou distillation à la

vapeur d'eau, les concrètes ne sont pas utilisables en aromathérapie par voie interne à cause des infimes traces résiduelles de solvants.

L'extraction par solvant est le procédé le plus avancé et donne le meilleur rendement en concrète. De plus, les odeurs recueillies présentent, de façon fidèle, celles des fleurs en milieu naturel. [17]

### **I.2.3.1 Rendement et qualité en concrètes:**

Comme dans le cas des huiles essentielles, le rendement et la qualité des concrètes dépendent de nombreux facteurs, aussi bien intrinsèques au végétal (variété..) qu'extrinsèques (méthodes d'extraction, climat...). [17]

## **I.3 Répartition, localisation :**

### **I.3.1 Répartition :**

Le végétal aromatique fabrique de faibles quantités d'huiles essentielles dans ses cellules excrétrices, de 0.01% à 5% de son poids, qu'il concentre ensuite dans des poches situées dans certaines de ses parties : fleur, fruit, feuille, tige, rhizome, écorce. [18]

Les huiles essentielles sont situées dans des glandes minuscules dans différentes parties de la plante aromatique :

- Dans les feuilles comme pour le basilic,
- Dans les fleurs comme chez la rose,
- Dans les fruits comme chez le citron,
- Dans les grains comme pour le coriandre,
- Dans l'écorce comme pour la cannelle,
- Et pour certaines plantes. C'est dans les racines.

Rares sont les plantes dans lesquelles l'huile essentielle se concentre dans un seul organe. La plupart en sont pourvues dans toutes les parties. [19]

### **I.3.2 Localisation :**

Les huiles essentielles sont largement répandues dans le règne végétal pour les familles à haute teneur en matières odorantes comme les labiacées, géraniacées, rutacées, myrtacées, conifères, ...etc. [15]

Souvent, on distingue deux types de dépôts des huiles essentielles dans les végétaux ; il s'agit des dépôts endogènes et exogènes :

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

- **le dépôt exogène :**

C'est un dépôt à la surface des organes du végétal qui produit l'huile essentielle durant la végétation donnant l'odeur caractéristique du végétal.

- **le dépôt endogène :**

C'est un dépôt à l'intérieur des organes du végétal, constitué de cellules mortes ou vivantes.

Les principes actifs sont souvent localisés sur ou à proximité de la surface de la plante, On distingue ainsi :

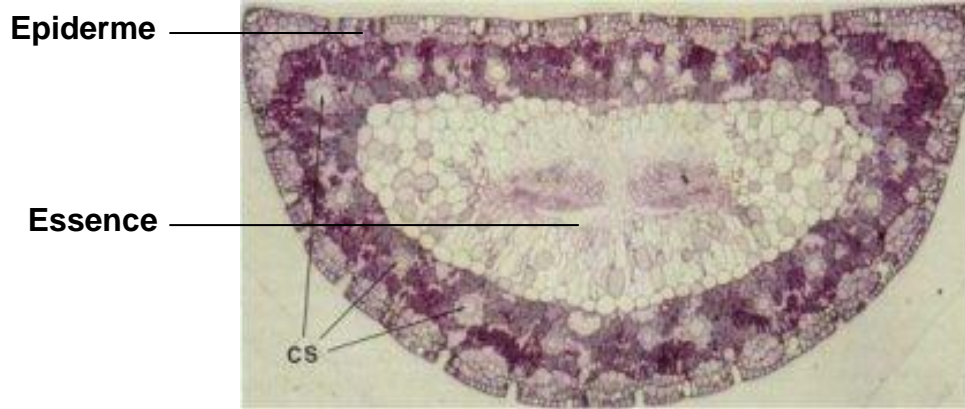
- Cellules à l'huile essentielle des lauracées.
- Poils sécréteurs des labiacées (lavande, menthe, romarin, thym).
- Poches sécrétrices du myrtacées ou rutacées.
- Canaux sécréteurs des labiacées ou des astéracées. [14]

La synthèse des huiles essentielles est liée à une structure histologique bien précise, (cellule ou groupes de cellules spécialisées), à des sites superficiels (où l'odeur se dégage par simple attouchement) ou internes.

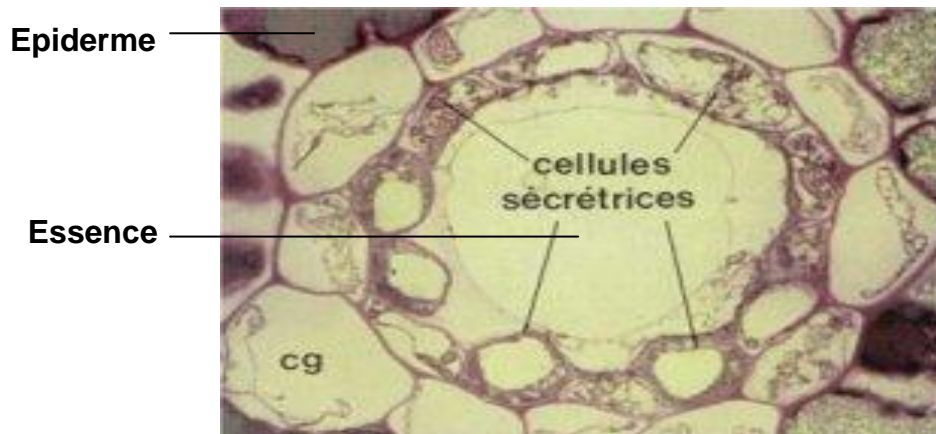
Les sites superficiels sont représentés par les cellules épidermiques (pétale de rose), les poils sécréteurs unis ou pluricellulaires développés à partir de cellules épidermiques uniques (feuilles de menthe, calice de lavande).

Les sites internes sont représentés par des cellules isolées (feuilles de laurier sauce), des cellules groupées formant des poches sécrétrices (écorce d'agrumes) ou des canaux sécréteurs (tige de fenouil). [20]

Le stockage des huiles essentielles se fait dans les organes végétaux : fleurs, feuilles, fruits, tiges, bois, écorces, parties souterraines (racines, rhizomes) à proximité de la surface. Bien que toutes les parties d'une plante puissent contenir des essences, leurs compositions chimiques varient d'un organe à un autre, mais la plus importante concentration se trouve au niveau des fleurs et des feuilles. [3]



*Coupe transversale de la base d'une aiguille de pin maritime*



*Canal sécréteur d'une aiguille de pin maritime*

**Figure (I.1) : Localisation de l'huile essentielle dans la plante. [21]**



#### **I.4 Rôle des huiles essentielles dans la nature :**

Le rôle des huiles essentielles reste le plus souvent obscure. Elles semblent avoir une action sur les plantes elles – mêmes et sur les consommateurs des chaînes alimentaires.

Par leur odeur, elles attirent les agents chargés de la pollinisation et de dissémination des graines. Elles jouent également un rôle de défense contre et les pathogènes, par l'effet répulsif (elles agissent à distance en empêchant l'approche de ravageurs) vis-à-vis de certains herbivores. [22]

Leurs propriétés antiseptiques se révèlent utiles contre les parasites tels que les poux.

Les huiles essentielles peuvent avoir un rôle télétoxique sur les plantes par les agents allélopathiques et les inhibiteurs de germination. [20]

#### **I.5 Propriétés physiques des huiles essentielles :**

Malgré leur différence de constitution, les huiles essentielles possèdent un certain nombre de propriétés physiques communes très connues à savoir :

- A température ambiante, elles sont généralement liquides ; alors qu'elles sont volatiles à température élevée, c'est leur volatilité qui les distinguent des huiles fixes telles que l'huile d'olive et l'huile d'amande douce
- Pouvoir intense de diffusion et de pénétration.
- Elles sont incolores à jaune pâle mais il existe toutefois des exceptions.
- Elles ont généralement une densité inférieure à celle de l'eau ( $d < 1$ ), mais il existe des exceptions (les huiles essentielles de girofle).
- Elles sont douées d'un pouvoir rotatoire justifié par la présence des molécules asymétriques.
- Elles possèdent un indice de réfraction généralement élevé.
- Elles sont peu solubles dans l'eau (entraînables à la vapeur d'eau).
- Elles sont solubles dans les solvants organiques usuels, dans les graisses (liposolubles), et dans les alcools.
- Sensibles à l'oxydation ; elles ont également tendance à se polymériser pour former des produits résineux ; ce qui limite leur conservation. [14]

Les huiles essentielles forment donc un groupe homogène du point de vue de leurs propriétés physiques puisqu'elles sont toutes volatiles, ont des densités voisines, des solubilités comparables pour un même solvant et possèdent généralement un pouvoir rotatoire

et des indices de réfraction très voisins. Par contre, elles sont par leurs constitutions chimiques, le groupe le plus hétérogène qui existe. [15]

### I.6 Composition Chimique :

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes dont les constituants jouent, au point de vue parfum des rôles d'inégale importance ; les uns contribuent puissamment à l'arôme de l'huile, les autres à l'harmonie du mélange. [19]

Certaines huiles essentielles ont jusqu'à 250 molécules différentes, elles sont constituées principalement de deux groupes de composés odorants. Il s'agit des terpènes, prépondérants dans la plupart des essences et des dérivés du phényle propane, que l'on retrouve en tant que composés majoritaires dans quelques unes. Ils leur sont associés divers autres constituants minoritaires. [24]

#### I.6.1 Les composés terpéniques :

Constitués principalement de carbone et d'hydrogène, ce sont les molécules les plus répandues dans l'huile essentielle. Leur structure chimique les empêche de se cristalliser, par contre, ils se polymérisent facilement [19], donc ce sont des polymères formés par la réunion d'unités isoprènes à 5 carbones ( $C_5H_8$ ). L'isoprène est donc le constituant de base à partir duquel se fait la polymérisation. [25]

Ces hydrocarbures sont responsables en partie, de l'odeur dégagée par les plantes et les fleurs et trouvent leurs utilisations en parfumerie. [19]

La nomenclature utilisée a pour base une unité terpénique en  $C_{10}$  :

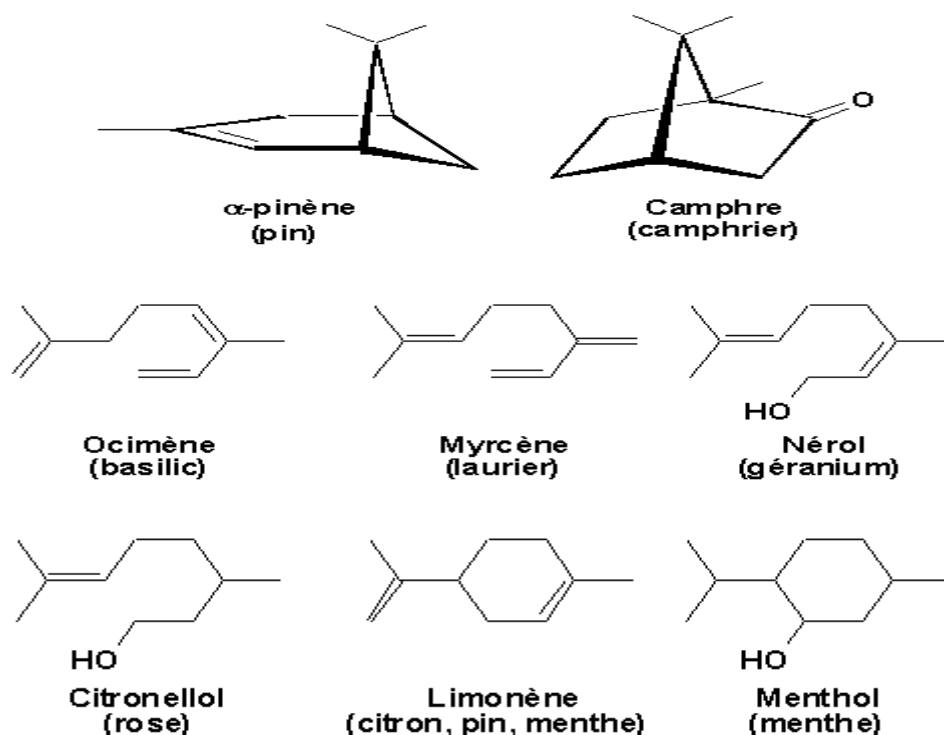
$C_{10}H_{16}$	: Monoterpènes
$C_{15}H_{24}$	: Sesquiterpènes
$C_{20}H_{32}$	: Diterpènes
$C_{30}H_{48}$	: Triterpènes
$C_{40}H_{64}$	: Tétraterpènes. [20]

##### I.6.1.1 Monoterpènes :

On les rencontre comme constituants odorants des essences végétales.

La plupart de ces composés possèdent des centres asymétriques et sont donc optiquement actifs. Dans la nature, on ne retrouve fréquemment qu'un seul des stéréoisomères.

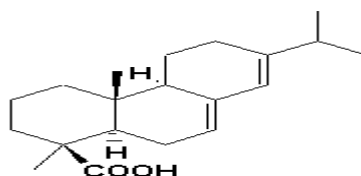
L' $\alpha$ -pinène (ou térébenthine) constitue 20% de la résine du pin. Il est utilisé comme solvant et pour synthétiser le camphre.



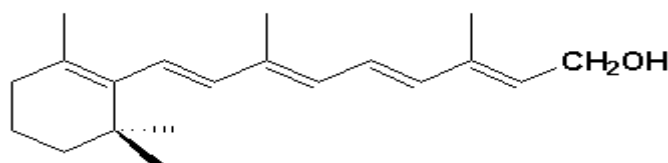
Les monoterpènes s'associent pour former des diterpènes ( $C_{20}H_{32}$ ), triterpènes ( $C_{30}H_{48}$ ), tétraterpènes ( $C_{40}H_{56}$ ) et les polyterpènes ( $C_{10}H_{16}$ )<sub>n...</sub>, de structures chimiques variées, ils peuvent être acyclique (linéaire), monocyclique, bicyclique ou même tricyclique comme les montre le tableau (I.1). [26.27]

### I.6.1.2 Diterpènes

L'acide abiétique (colophane) est le constituant principal (80%) de la résine de pin. On l'utilise entre autres pour l'encollage du papier, ainsi que pour la préparation de vernis et de savons.



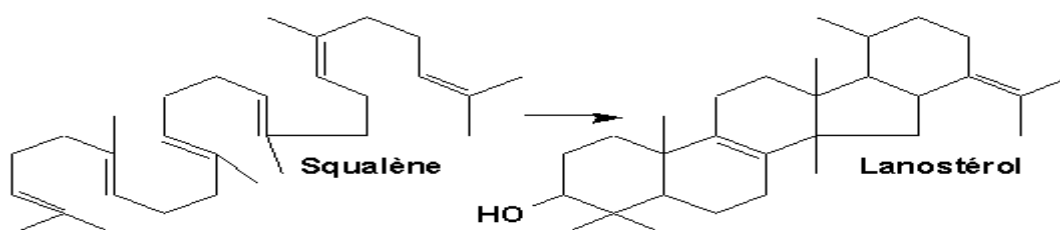
La vitamine A est nécessaire à la croissance et à la vision. C'est un alcool primaire qui provient de la coupure oxydante du carotène (c'est pourquoi on dit que manger des carottes c'est bon pour la vue)



Les diterpènes sont plus rares et donc présents en plus faible quantité dans l'huile essentielle. [27]

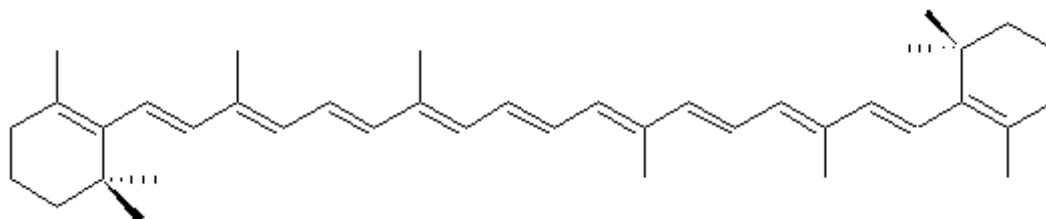
### I.6.1.3 Tri- Tétra- et polyterpènes

Le squalène, extrait du foie de requin, est un triterpène important, précurseur du cholestérol. On peut écrire la chaîne linéaire  $C_{30}H_{48}$ , mais il est plus "suggestif" de le représenter de la manière suivante, qui fait apparaître une analogie effective avec la structure des stéroïdes:



Le lanostérol, formé à partir du squalène par une série de cyclisation et de réarrangements, se transforme ultérieurement en cholestérol. C'est d'autre part un constituant de la graisse de la laine (d'où son nom).

Parmi les tétraterpènes les plus importants, citons le carotène dont nous avons déjà parlé qui donne la couleur orange aux carottes et aux feuilles d'automne.



Un autre tétraterpène entièrement acyclique, le lycopène, se trouve notamment dans la tomate.

Les triterpènes se rencontrent à l'état libre (squalène, phytostérols) ou liés à un sucre (hétérosides) et conduisent à la formation des stéroïdes.

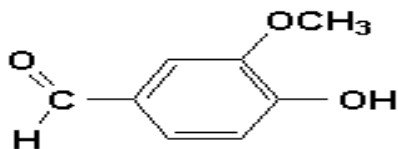
Les tétraterpènes sont les caroténoïdes, qui apparaissent avec les plantes à fleur, colorent celles – ci et jouent un rôle majeur dans la photosynthèse. Ils représentent une source de vitamine A et sont oxydants. [27, 28]

A côté des hydrocarbures terpéniques se trouvent les dérivés oxygénés divers : alcool, aldéhyde, cétone, acide et ester. (Tableau I.1)

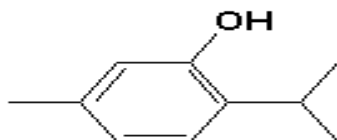
- **les phénols :**

Ce sont par définition des substances possédant un cycle aromatique avec au moins une fonction hydroxyle comme le thymol (thym), carvacrol. [20]

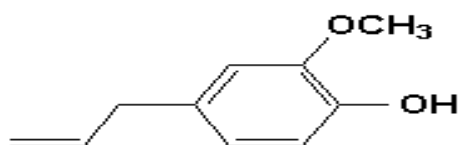
De nombreux phénols se retrouvent à l'état naturel dans les végétaux dont ils sont souvent des constituant très odoriférants. [27]



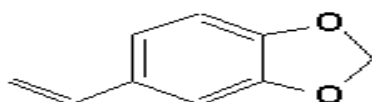
**Vaniline (vanille)**



**Thymol (thym), utilisé comme antiseptique dans les dentifrices**

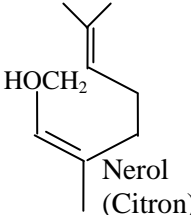
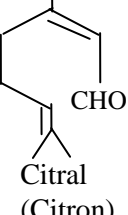
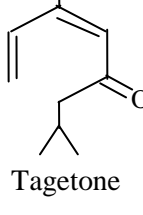
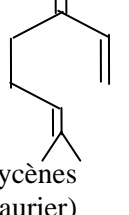
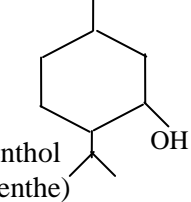
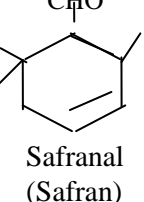
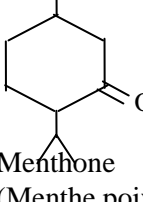
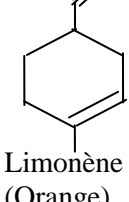
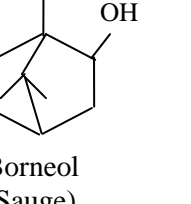
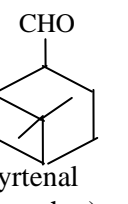
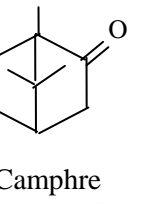

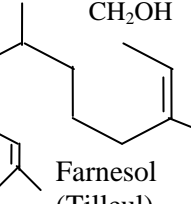
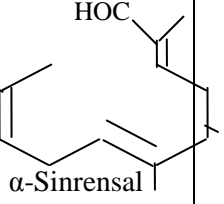
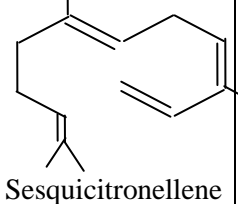
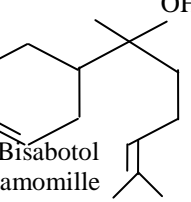
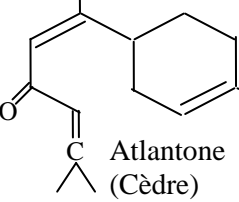
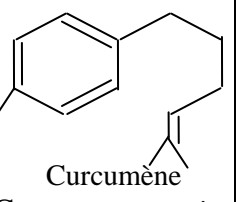
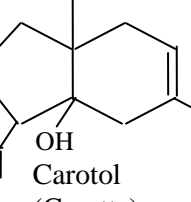
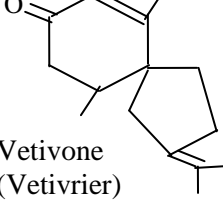
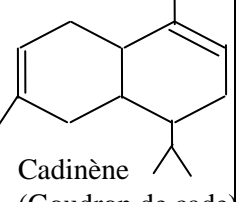


**Eugénol (clou de girofle), antiseptique dentaire**



**Safrole (huile de sassafras), odeur de rootbeer**

Tableau I.1 : Composés terpéniques

Alcool	Aldéhyde	Cétone	Carbure	Classe	
 Nerol (Citron)	 Citral (Citron)	 Tagetone	 Mycènes (Laurier)	acyclique	MONOTERPENES
 Menthol (Menthe)	 Safranal (Safran)	 Menthone (Menthe poivrée)	 Limonène (Orange)	monocyclique	
 Borneol (Sauge)	 Myrtenal (Camphre)	 Camphre (Camphrier)	 Pinène (Terebentine)	bi cyclique	
 Farnesol (Tilleul)	 $\alpha$ -Sinrensal (Orange)	/	 Sesquicitronellene (Citron)	acyclique	SESQUITERPENES
 $\alpha$ -Bisabotol (Camomille Allemande)	/	 Atlantone (Cèdre)	 Curcumène (Curcuma aromatique)	monocyclique	
 Carotol (Carotte)	/	 Vetivone (Vetivrier)	 Cadinène (Goudron de cade)	bi cyclique	

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »

**• les acides et les esters :**

Les acides organiques et les esters jouent un rôle important dans les essences végétales. Ce sont des dérivés oxygénés de terpènes qui ont la particularité de présenter un arôme fruitier. Ils peuvent être acycliques (acétate ou propionate de linalyle), monocycliques (acétate de menthyle), ou bicycliques (acétate d'isobornyle). [20]

**I.6.2 Les composés aromatiques :**

Ce sont des dérivés du phényl - propane  $C_6 - C_3$ , beaucoup moins fréquents que les terpènes. Leur formation suit une voie biosynthétique dite de l'acide shikimique ( $C_6H_6(OH)_3COOH$ ) conduisant essentiellement à la synthèse de la lignine. [23]

**I.6.3 Les lipides :**

Le terme lipide, désigne des classes de composés naturels abondamment présents dans les règnes animal et végétal. Il présente certaines analogies du point de vue de leur biogenèse et jouent divers rôles importants dans de nombreux processus biologiques. [27]

**I.6.3.1 Les agents tensioactifs: Cires, graisses, huiles :**

Les graisses et huiles naturelles, ainsi que les cires, sont principalement des mélanges complexes d'esters de poids moléculaires élevés. Ces composés sont connus sous l'appellation globale de lipides. Elles constituent une classe très hétérogène. Il n'y a que peu de rapports entre un triglycéride (un corps gras) et une sphingomyéline (constituant du tissu nerveux).

Les cires (cérides) sont des mélanges d'esters d'acides gras et de monoalcools, comportant, les uns comme les autres, de 16 à 36 atomes de carbone, et de quelques alcanes à longues chaînes. Les acides portent parfois aussi des groupes hydroxyles.

Les corps gras d'origine végétale (huile d'olive, d'arachide, etc.) sont des triesters du glycérol et d'acides gras portant couramment entre 12 et 22 carbones. [27]

**I.7 Facteurs de variabilité :**

Une huile essentielle sera très fluctuante dans sa composition selon de multiples paramètres, qu'ils soient d'ordre naturel, ou d'origine intrinsèque (localisation, maturité), soit d'origine extrinsèque (sol, climat...) ou d'origine technologique c'est à dire liés au mode d'exploitation du matériel végétal. [15]

**I.7.1 Facteur d'origine naturelle (cycle végétatif, espèce, environnement) :**

Ces facteurs peuvent être intrinsèques, spécifiques du bagage génétique de la plante ou extrinsèques, liés aux conditions de croissance et de développement de la plante. [15]

Le cycle végétatif d'une plante constitue un facteur de variabilité, pour une espèce donnée ; la proportion des différents constituants d'une huile essentielle peut varier de façon importante tout au long du développement des plantes [13]. Au cours du cycle végétal, des modifications importantes peuvent être relevées dans la composition des essences [15].

D'autres facteurs liés aux végétaux comme, l'existence de chémotypes ou races chimiques, montrent des variabilités dans la composition chimique des huiles essentielles. Ainsi le thym de méditerranée occidentale présente sept chémotypes différents qui sont morphologiquement homogènes et caryologiquement stables. Parmi ces chémotypes, six se trouvent dans les garrigues du sud de la France (à thymol, carvacrol et géraniol) et un en Espagne (à cinéol).

L'incidence des facteurs de l'environnement et des pratiques culturales influencent également la composition des huiles essentielles. [14]

Les caractéristiques écologiques ont un effet déterminant sur la composition des huiles essentielles : facteurs géographiques (altitude, latitude), édaphiques (nature du sol) ou climatiques (ensoleillement, température, pluviométrie...), sont autant des paramètres responsables de variations des essences [15], surtout chez les espèces qui possèdent des structures histologiques de stockage superficiel (poils sécréteurs des lamiacées). [14]

Ainsi, ces plantes sont plus riches en essences lorsqu'elles poussent sous un climat chaud et sec que sous climats humides et froids. [13]

**I.7.2 Facteur d'origine technologique :**

De profondes modifications de l'huile essentielle peuvent survenir lors de l'exploitation des végétaux depuis leur collecte jusqu'à leur transformation industrielle.

Le mode de récolte, les conditions de transport, de séchage et de stockage peuvent générer des dégradations enzymatiques.

D'autre part les procédés d'obtention des huiles essentielles peuvent être responsables de leur instabilité, (l'effet de la température et de la durée d'extraction).

La chaleur entraîne des phénomènes d'hydrolyse sur les essences fragiles telles que le jasmin. [15]



L'hydrodistillation par exemple donnerait une essence avec quelques différences par rapport à celle présente initialement dans les organes accumulateurs du végétal, car la température, l'eau et l'acidité peuvent induire quelques modifications : hydrolyse, réarrangement, isomérisation, oxydation. [14]

D'une manière générale, les facteurs extérieurs aussi bien que les conditions de traitement engendrent conjointement des variations quantitative et qualitative de l'essence. Il convient donc de maîtriser d'une part la récolte de végétaux, d'autre part les processus physico – chimiques de la distillation.

### **I.8 Conservation des huiles essentielles :**

Les huiles essentielles doivent être conservées, correctement pour préserver leur qualité. Avec le temps, elles s'oxydent, ce phénomène étant amplifié par la chaleur, l'air, la lumière...

Il faut les conserver dans un endroit frais, à l'abri de la lumière, dans du verre brun ou de l'aluminium vitrifié. Une essence bien distillée se conserve trois ans au moins. [30]

Pour obtenir une bonne fermeture hermétique, on recouvre le col de vases bouchés d'une capsule de caoutchouc afin de préserver la richesse moléculaire de l'huile essentielle.

### **I.9 Caractérisation et normalisation :**

De très nombreux facteurs sont susceptibles de modifier les essences natives de la plante, donc on a besoin de les normaliser [26]. A notre connaissance, il existe pour le moment une méthode générale A.F.Nor (Association Française de Normalisation) pour le contrôle de la chiralité de molécules dans les huiles essentielles [31], un autre de l'I.S.O (International Standard Organisation).

Les services de contrôles réalisent couramment un très grand nombre de dosages chimiques visant à vérifier la conformité de l'essence naturelle par rapport à des normes définies par la réglementation ou les usages. Ces normes concernent principalement :

- les propriétés organoleptiques : aspect, couleur et odeur.
- les caractéristiques physico - chimiques : densité, indices d'acide, d'ester et de réfraction.
- l'analyse chromatographique et la quantification relative des différents constituants.

Si une huile essentielle est conforme en tout point aux spécifications de la norme AFNOR correspondante, elle sera déclarée alors comme une huile essentielle de bonne qualité. [26]

**I.10 Domaine d'utilisation des huiles essentielles :**

Différents secteurs utilisent les huiles essentielles, à l'état naturel ou sous forme d'isolats (des substances pures isolées de huiles essentielles) tels que le pinène, le scaréol, le linalol, le citral, le safrol. Comme matière première pour la synthèse des principes actifs médicamenteux, des vitamines, des substances odorantes, des parfums et des produits de cosmétologie. [14]

**I.10.1 En thérapeutique :**

Les huiles essentielles, ont depuis longtemps été employées pour leurs effets thérapeutiques, c'est l'aromathérapie qui est l'art de la science d'utiliser ces huiles essentielles pour maintenir ou améliorer la santé et la beauté.

Etymologiquement le mot aromathérapie signifie le traitement des maladies « thérapie » par les arômes (essences ou huiles essentielles) « arôma ».

Les propriétés des huiles essentielles sont aujourd'hui mises en lumière par le progrès scientifique ; elles sont antiseptiques, antimicrobiennes, anti- infectieuses, cicatrisantes, de plus certains revitalisent et stimulent l'énergie vitale. Elles sont donc toniques, [8], elles sont volatiles ce qui permet de les utiliser pour purifier l'atmosphère. [32]

**I.10.2 En parfumerie ou cosmétologie :**

Les huiles essentielles sont largement utilisées par les grands laboratoires de cosmétologie. Elles entrent dans la fabrication des parfums, eaux de toilette, savons, crème cosmétique, shampooing, lotions et pommade de soin. [32]

**I.10.3 En agro - alimentaire :**

Les huiles essentielles donnent la saveur aux condiments (poivre) et aux aromatisants (menthe, anis, oranger, thym, laurier, sauce). Chacune de ces espèces doit en effet sa saveur à une ou plusieurs molécules aromatiques particulières, entrant dans la composition de son essence telles que le menthol de la menthe. [3]

Dans l'industrie agro- alimentaire, c'est les huiles essentielles de menthes qui sont très utilisées (confiserie).

**I.10.4 En entretien :**

Les huiles essentielles sont utilisées dans la fabrication des nettoyeurs ménagers pour sol et murs, anti- moustique, eucaustiques divers. [32]

**I.11 Prix des huiles essentielles :**

Le volume de matière à récolter est souvent important ce qui explique le prix parfois très élevé des huiles essentielles produites.

Les prix de certaines huiles essentielles de certains pays, sont regroupés dans le tableau suivant : [33]

**Tableau (I.2) : Prix de certaines huiles essentielles en 2005**

Plante	Provenance	Prix en € pour 10 ml d'huile essentielle
Basilic ( <i>Ocimum basilicum</i> )	Madagascar	6,95
Camomille ( <i>recutita</i> )	Egypte	36,40
Eucalyptus ( <i>Eucalyptus oleybractea</i> )	France	15,80
Hysope ( <i>Hyssopus officinalis var. decumbens</i> )	France	40,30
Khella ( <i>Ammi visnaga Lam</i> )	Maroc	38,10
Lavande Aspic ( <i>Lavandula latifolia</i> )	France	6,09
Mélicisse ( <i>Melissa officinalis</i> )	Slovénie	125
Menthe bergamote ( <i>Mentha citrata</i> )	France	4,14
Menthe poivrée ( <i>Mentha piperita</i> )	France	10,05
Néroli ( <i>Citrus aurantium L</i> )	Tunisie	68,70
Romarin officinal à verbénone ( <i>Rosmarinus officinalis L. verbenoniferum</i> )	France	13,78
Rose de Damas ( <i>Rosa damascena</i> )	Bulgarie	189,85
Sauge officinale ( <i>Salvia officinalis L.</i> )	Espagne	10,95
Thym à géraniol ( <i>Thymus vulgaris geranioliferum</i> )	France	20,50
Thym à Linalol ( <i>Thymus vulgaris linaloliferum</i> )	France	21,68
Thym à thujanol-4 ( <i>Thymus vulgaris thujanoliferum</i> )	France	21,50
Thym à thymol ( <i>Thymus vulgaris thymoliferum</i> )	France	19,88
Thym d'Espagne ( <i>Marjolaine sylvestre</i> ) ( <i>Thymus mastichina</i> )	Espagne	8,90
Verveine odorante ( <i>Lippia citriodora</i> )	Maroc	45,08

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

# **Chapitre II**

## **Procédés d'extraction**



A travers les siècles, les traditions humaines ont su développer la connaissance et l'utilisation des plantes médicinales. Depuis le 18<sup>ème</sup> siècle, des savants ont commencé à extraire et à isoler les substances chimiques responsables des vertus médicinales. C'est le progrès technologique et les connaissances scientifiques qui ont permis de découvrir diverses méthodes d'isolation. [1]

Ils existent différentes techniques d'exploitation des plantes aromatiques : l'expression à froid, l'enfleurage, extraction par solvants organiques volatils, l'extraction par gaz liquéfié, par fluide à l'état supercritique et enfin la distillation à la vapeur d'eau.

### **II. 1 Expression à froid :**

C'est un procédé très ancien qui concerne uniquement les huiles essentielles d'agrumes telles que citron, orange douce et amère, mandarine.... [15]

Dans les agrumes, l'huile essentielle se trouve répartie dans la partie externe du fruit. Les écorces des agrumes contiennent les essences dans de petites poches, mais leur fragilité et leur sensibilité à la température élevée, aux agents chimiques nécessitent une expression : une pression effectuée à la main ou à l'aide d'une presse hydraulique, pour détruire les glandes d'huile essentielle. Afin de faire sortir toute l'huile à récupérer, l'huile est entraînée par un courant d'eau, l'essence est ensuite séparée par décantation. [3]

En milieu industriel, on procède par scarification mécanique et entraînement de l'huile essentielle par courant d'eau. L'essence est ensuite séparée par décantation. [15]

### **II.2 Macération :**

La macération est un procédé d'extraction des huiles essentielles à partir des organes végétaux particulièrement fragiles dont les fleurs.

Le principe de ce procédé est l'épuisement de la matière végétale par les corps gras et se base sur l'affinité des essences vis-à-vis de ce corps gras (ils ont la possibilité d'absorber et de retenir les essences). [34]

Deux méthodes sont employées :

- Macération à froid ou enfleurage ;
- Macération à chaud ou digestion.

#### **II.2.1 Enfleurage :**

Cette technique consiste à mettre les pétales en contact avec un corps gras pendant une durée de temps, l'huile essentielle passe des fleurs à la graisse et devient facile à récupérer, en lui ajoutant de l'alcool, qui ne se dissout que dans les huiles. Finalement par simple

évaporation de l'alcool, on récupère l'huile essentielle seule [3]. L'essence obtenue est dite absolue. [34]

Ce procédé est réservé aujourd'hui aux végétaux fragiles comme les fleurs de jasmin, de violette et particulièrement aux essences très volatiles. [3]

### **II.2.2 Macération à chaud :**

Cette méthode est une macération des plantes dans une graisse pure fondue au bain marie, la température d'utilisation varie entre 50 et 70°C, les pétales sont agités avec une palette en bois. Cette graisse est ensuite filtrée et la pommade obtenue est traitée de la même manière que la technique à froid pour l'obtention de l'essence absolue. [3]

### **II.3 Extraction par dioxyde de carbone :**

Cette méthode d'extraction utilise le dioxyde de carbone sous deux états : liquide ou supercritique. Le dioxyde de carbone pur liquide ou supercritique est introduit dans un extracteur préalablement rempli de matière végétale, où règnent les conditions opératoires optimales de pression et de température. Après absorption de constituants, la solution de dioxyde de carbone saturée d'extrait subit alors une détente dans une enceinte où la pression et la température sont réduites, avant d'être envoyée dans le séparateur afin de condenser les produits et d'éliminer le dioxyde de carbone, qui après purification et récompression sera recyclée. [35]

L'état critique de CO<sub>2</sub> (T<sub>C</sub>=31.4 °C, P<sub>C</sub> = 73 bars). L'utilisation de CO<sub>2</sub> par cette technique est due à plusieurs raisons :

- Bonne solubilité de la majorité des constituants d'une matière végétale ou d'un produit semi – fini tel que la concrète, résinoïde ou même essence.
- Facilité de récupération des constituants de l'huile essentielle par évaporation, produits obtenus sans trace de solvant.
- Le CO<sub>2</sub> n'est ni toxique, ni inflammable.
- Facilité de manipulation compte tenu de sa basse température critique 31.4°C et de sa pression critique de 73 bars.
- Il n'a pas d'odeur, donc physiologiquement irréprochable.
- Il est de bon marché et disponible avec une grande pureté.

### **II.4 Extraction par micro – ondes :**

Le principe d'extraction par les micro – ondes est basé sur l'entraînement à la vapeur dans lequel l'énergie thermique est apportée par les micro - ondes.

L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation (ramenée à quelques minutes). L'obstacle est d'ordre technologique concernant la mise en œuvre d'un générateur de rayonnement à haute fréquence susceptible d'irradier un volume important. Le nombre d'expérimentations stipule l'intervention conjointe d'un solvant organique (tétrachlorure de carbone, dichloro méthane, hexane, éthanol). [36]

### **II.5 Extraction au forane 113 :**

Ce procédé d'extraction a été appliqué pour la première fois à des graines d'ambrette, dont la teneur en huile est de l'ordre de 19%. Le solvant utilisé fut le trichloro 1, 2,2 – trifluoro 1, 2,2 éthane ou forane 113. Le rendement en matière aromatique huileuse fut particulièrement élevé.

Le principe de ce procédé d'extraction se compose de trois étapes :

- 1- Extraction proprement dite, qui permet une double valorisation du potentiel végétal en une seule étape. Le forane 113, entraîne également l'eau, cela nous permet de récupérer, à la fin de cette étape un réseau végétal sec.
- 2- Recyclage du solvant : cette seconde étape produit une concrète.
- 3- Séparation de l'huile ; elle peut être réalisée par simple entraînement à la vapeur des composés aromatiques. [15]

### **II.6 La distillation :**

C'est une méthode découverte au dixième siècle par le grand médecin arabe Avicene, elle est aujourd'hui la méthode d'obtention d'huile essentielle la plus utilisée et la plus répandue ; elle est employée avec des plantes peu sensibles à la chaleur comme la lavande, la menthe, ainsi qu'avec la plupart des feuilles, des graines et des bois. [3]

La distillation est un procédé de séparation des composés d'un mélange de deux ou plusieurs liquides basés sur la différence de volatilité.

Dans le cas des huiles essentielles, la distillation est menée de deux manières : récupération et fractionnement.

La première opération est la séparation de l'huile essentielle à partir de la matière végétale, tandis que la deuxième est la séparation d'un composé à partir du mélange constituant l'huile.

Pour capter les huiles essentielles contenues dans les plantes à parfum par distillation, trois procédés sont régulièrement mis en pratique :

- l'hydrodistillation,



- l'entraînement à la vapeur d'eau,
- l'hydrodiffusion ou distillation à la vapeur directe. [15]

**II.6.1 Hydrodistillation :**

Elle est la plus courante et consiste à immerger directement la matière végétale à traiter (intact ou ayant subi une préparation physique ; hachage, rabotage en sciure, trempage avec fermentation) dans un ballon (alambic) rempli d'eau qui est ensuite porté à l'ébullition. Les vapeurs hétérogènes formées dans le serpentin sont condensées sur une surface froide qui est celle du réfrigérant. Ainsi la séparation eau - essence s'effectue par simple différence de densité (décantation). [14]

**II.6.2 Hydrodiffusion :**

Ce procédé consiste à pulvériser la vapeur d'eau de haut en bas à travers le végétal disposé dans un autoclave parallélépipédique grillagé.

L'intérêt de ce procédé est de pouvoir extraire plus rapidement les essences. L'inconvénient est la présence de corps non volatiles et parfois toxiques dans ces huiles essentielles sont dites « dépercolation ». [19]

Ce procédé donne des produits de qualité, riches en composés oxygénés, même de faibles volatilités, qui sont généralement les plus recherchés.

Cette technique d'extraction est la plus utilisée actuellement parce qu'elle évite le contact prolongé du végétal avec l'eau en ébullition conduisant à la formation de divers artéfacts. [37]

**II.6.3 Entraînement à la vapeur d'eau :**

Son principe est basé sur le fait que la plupart des composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau. [36]

Elle consiste à récupérer l'huile essentielle des végétaux, en faisant passer un courant de vapeur à travers la matière végétale. Les vapeurs chargées d'huile sont refroidies, décantées, distillées et l'huile essentielle est récupérée.

La théorie la plus connue, décrivant le processus d'entraînement à la vapeur d'eau, est celle de Guenther et de Von – Rechenberg. [38]

Selon ces deux auteurs, les phénomènes intervenant lors de l'entraînement à la vapeur d'eau seraient essentiellement des phénomènes d'osmose et de diffusion libre.

La vapeur d'eau, sous l'action de la température élevée, pénètre à l'intérieur des tissus végétaux où elle constitue avec l'huile essentielle de la plante une émulsion de très grande miscibilité. Le mélange obtenu diffuse à l'intérieur des cellules et à travers leurs paroi interne par phénomène d'osmose, puis arrive à la surface de la plante pour rencontrer une résistance à son passage ; cette résistance est souvent atténuée par l'effet de la pression du flux de vapeur d'eau et de température, et le mélange d'huile essentielle – vapeur d'eau est entraîné vers l'extérieur de la plante par la vapeur d'eau fraîche.

Le mélange des vapeurs d'huile et l'eau refroidie se condense, et l'huile est récupérée par décantation. Cette huile est appelée huile primaire ; les eaux de distillation sont soumises soit à une distillation soit à l'extraction par solvant afin de la récupérer.

L'huile essentielle ainsi obtenue est appelée « l'huile secondaire », elle peut représenter de 1 à 95% de l'huile totale.

Si la matière végétale est intacte ou trop humide, la vitesse d'extraction est essentiellement régie par un phénomène d'osmose à l'intérieur de la plante.

Si la matière végétale est broyée, c'est la diffusion libre de l'huile qui régit l'extraction.

La performance du processus d'entraînement à la vapeur d'eau est analysée sur la base de nombreux paramètres qui sont essentiellement :

- 1- le rendement en huile essentielle.
- 2- la durée de l'extraction.
- 3- les courbes de distillation.

D'une façon générale, l'entraînement à la vapeur d'eau, de même que l'hydrodistillation, engendre des réactions d'isomérisation, de saponification ou de polymérisation.

Par ailleurs, le temps de distillation affecte la composition de l'huile essentielle dans la mesure où l'hydrodiffusion des composés volatils présents dans les tissus végétaux à travers les parois cellulaires constitue l'étape limitante du processus.

Dans certains cas et pour certaines matières premières, le contact de l'eau est indispensable. Ce procédé permet de traiter les matières végétales sensibles qui pourraient souffrir d'une ébullition prolongée. [39,40]

### **II.7 Extraction par solvants organiques volatils :**

Ce procédé a été utilisé pour la première fois en 1835 par Robiquet. Il repose sur la solubilité des concrètes dans la plupart des solvants organiques aliphatiques (hexane, heptane,...) ou aromatiques (toluène, xylène, benzène,...). [39]

On opère le plus souvent à température ambiante, ce qui ne provoque aucune modification ou altération dans les structures moléculaires composant la part aromatique extraite. Ceci explique son utilisation très courante et son développement dans l'industrie actuelle des parfums.

Cette méthode consiste à mettre le végétal en contact d'un solvant dans un extracteur spécifique à température bien définie, selon le solvant utilisé, avec des durées d'extraction qui varient selon la nature de la matière végétale. Les molécules de l'huile essentielle passent par diffusion à travers les parois cellulaires ; ainsi, le solvant pénètre à l'intérieur de la cellule végétale et les molécules de l'essence sont extraites de cette dernière.

Une fois l'extraction terminée, on obtient un produit appelé « concrète » ressemblant à une cire grasseuse à tendance à se solidifier, en raison de la présence de matières grasses entraînées par le solvant. [40]

#### **II.7.1 Principe de l'extraction par solvant volatil :**

Angeledis et Col proposent en 1968 un mécanisme pour l'extraction des matières oléagineuses par solvants qui comporte trois étapes :

- La première étape concerne la dissolution de l'huile située à la surface et qui se trouve en contact direct avec le solvant.
- La deuxième étape est la diffusion de l'huile à l'intérieur des pores de la matière végétale déjà remplie par le solvant. La vitesse d'entrée du solvant

dans les pores est plus importante que la vitesse de diffusion de l'huile ; par conséquent, la quantité extraite dépend de la diffusion.

- La dernière étape concerne l'écoulement du solvant dans les espaces libres des pores capillaires, de dimensions très réduites. Cet écoulement est l'étape la plus lente dans tout le processus, c'est donc l'étape limitante de l'extraction.[41]

### **II.7.2 Le solvant d'extraction :**

Le choix du solvant d'extraction est un paramètre important. Il dépend de nombreux paramètres techniques et économiques.

#### **II.7.2.1 Propriétés du solvant d'extraction :**

Le solvant doit être sélectif, possède une grande capacité de dissolution, un point d'ébullition peu élevé pour faciliter la séparation du solvant de concrète, être ininflammable, non explosif et peu toxique par lui – même.

Une bonne sélectivité : solubiliser les molécules odorantes beaucoup plus que les produits indésirables tels que les cires, les pigment et les sucres.

Le choix d'un solvant de basse viscosité et de faible densité est à recommander en vue de faciliter la diffusion de solvant, l'agitation et la séparation mécanique (la viscosité augmente avec le titre de soluté de la solution). [42]

Outre ces propriétés, selon Despiau (1975), les principales propriétés pour le solvant afin d'obtenir une bonne qualité de l'huile extraite au moindre coût d'exploitation sont :

- L'immiscibilité à l'eau.
- Des propriétés calorifiques (chaleur spécifique et chaleur de vaporisation faibles) permettant d'effectuer une récupération aisée et économique.
- Conserver à l'huile les qualités d'origine, c'est à dire ne pas favoriser l'introduction de produits toxiques et ne pas modifier la saveur d'origine (qualité organoleptique).
- Stable chimiquement vis-à-vis des huiles à extraire.
- Etre compatible avec les matériaux métalliques et plastiques.
- Etre de grande pureté et avoir un bas prix. [42]

### II.7.2.2 Choix du solvant :

Le choix d'un solvant approprié lors d'une opération d'extraction n'est pas une tâche aisée. En effet, le compromis entre l'objectif quantitatif et qualitatif est impératif.

Un solvant à large spectre de solubilisation conduit certes à des rendements élevés, mais à des produits peu appréciés, à cause de l'entraînement simultanée d'un grand nombre de composés végétaux non odorants, donc indésirables tels que pigments, sucres, lipides,..., cela, bien sûr, nous oblige à effectuer une opération supplémentaire pour récupérer la fraction volatile. A l'inverse, on peut choisir un solvant sélectif qui donnera un rendement faible, mais un produit fortement concentré en composés volatils.

Dans ce paragraphe, il s'agit d'étudier le choix du solvant du point de vue quantitatif ce qui va nous amener à prendre en considération les différents phénomènes intervenant dans l'extraction.

- La capacité de diffusion.
- La solubilisation des composés considérés. [43]

### II.7.3 Extracteurs utilisés :

Les extracteurs les plus courants peuvent être classés en deux catégories

- **Les extracteurs statiques** : Ce sont des appareils dans lesquels les matières à extraire sont immobiles et submergés par les solvants
- **Les extracteurs mobiles** : ce sont des appareils dans lesquels les matières à extraire sont en mouvement et vient se faire tremper périodiquement dans une quantité de solvant proportionnellement inférieure à celle qui est mise en œuvre dans les appareils statiques.

Les premiers extracteurs utilisés dans la production des concrètes ont été des appareils statiques. Ce sont de forme cylindrique en position verticale, à l'intérieur desquels se trouvent plusieurs grilles métalliques perforées, disposées horizontalement autour d'un axe central vertical qui sert de support. Les fleurs sont chargées sur ces grilles de manière libre et uniforme. Un couvercle métallique est rabattu et fermé avec des crochets.

L'extracteur rotatif consiste en un tambour tournant autour d'un axe horizontal. Quatre séparations métalliques perforées à l'intérieur du tambour disposées horizontalement autour de l'axe central, ce qui divise l'intérieur en quatre compartiments dans lesquels les fleurs se déplacent et plongent dans le solvant existant à la base de l'extracteur.

Les extracteurs statiques sont appropriés au traitement des matières fragiles que la rotation de l'extracteur mobile modifierait dans leur structure. [42]

### **II.8 Les produits extraits :**

Selon la nature du végétal et en fonction de la technique et du solvant ; on obtient :

**Les résinoïdes :** extrait à odeur caractéristique obtenus à partir d'une matière première sèche d'origine naturelle par extraction à l'aide d'un solvant non aqueux.

**L'oléorésine :** extrait à chaud en moyen de solvant divers.

**La concrète :** Produit solide ou semis obtenus après extraction des principes odorants de certaines matières végétales par certains solvants volatils. [44]

### **II.9 Effet d'une meilleure extraction :**

Une meilleure extraction permet toujours d'obtenir une huile essentielle de haute qualité, sans provoquer de dégradations de certains composants très volatils, car un arôme naturel est un ensemble complexe et équilibré de substances, et cet équilibre est faussé par la perte totale ou partielle d'un ou plusieurs constituants.

De très nombreuses méthodes existent chacune donnant une image différente des compositions de l'huile essentielle extraite (tableau II.1).

En général, le choix de la méthode d'extraction est déterminé par :

- La proposition des matières à extraire.
- Leur distribution au sein du solide.
- La nature du solide lui-même (texture).

Tableau (II.1): Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction.

Procédés d'extraction	Avantages	Inconvénients
<b>Hydro distillation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rendement en huile essentielle très élevé.</li> <li>- Essence de bonne qualité, très concentrée.</li> <li>- Contact direct entre matière végétale- eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altération de certaines substances odorantes à la température d'ébullition de l'eau.</li> <li>- Perte d'une partie d'essence par évaporation, oxydation, dissolution et cyclisation.</li> <li>- Procédé violent.</li> </ul>
<b>Entraînement à la vapeur d'eau</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réduire l'altération des constituants d'huile essentielle.</li> <li>- Economie énergie, de temps d'extraction.</li> <li>- Efficacité d'extraction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agglutination de la charge végétale sous l'effet de la vapeur d'eau.</li> <li>- Mauvaise qualité de l'huile</li> <li>- Réaction secondaire hydrolyse et formation d'artéfacts.</li> </ul>
<b>Expression à froid</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Essence de très bonne qualité, non trop altérable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé non généralisé.</li> <li>- Rendement très faible en essence.</li> </ul>
<b>Enfleurage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtention d'absolues ou concentré de pommade qui garde toute la finesse et l'odeur de la fleur épuisée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût très élevé.</li> <li>- Diffusion lente et processus délicat.</li> </ul>
<b>Digestion (Macération à chaud)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapidité</li> <li>- Réduction considérable du temps d'extraction, du rendement.</li> <li>- L'optimisation des conditions de l'extraction.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toutes les fleurs ne peuvent être traitées par ce procédé, ça pourrait peut diminuer le rendement en huile essentielle.</li> </ul>
<b>Micro-ondes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapidité</li> <li>- Réduction considérable du temps d'extraction</li> <li>- Amélioration du rendement.</li> <li>- L'optimisation des conditions de l'extraction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Détérioration des constituants odorants par les micro-ondes qui possèdent une grande énergie de pénétration</li> </ul>
<b>Dioxyde de carbone à l'état supercritique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Opérer à température basse d'où éviter la dégradation.</li> <li>- Non agressif vis à vis des substances fragiles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exige une technologie sophistiquée.</li> <li>- Matériel et personnel spécialisé et important.</li> </ul>
<b>Solvants organiques volatils</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Universalité.</li> <li>- Procédé doux, non violent.</li> <li>- Principes actifs olfactivement proche du végétal lui-même.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Danger sur l'homme et l'environnement en cas de manque de prévention.</li> <li>- Impossible de contrôler les paramètres de pression et de température.</li> </ul>

**II. 10 Facteurs à considérer pour la mise en œuvre des procédés d'extraction :****II.10.1 La matière végétale :**

La composition de la matière première végétale peut varier en fonction du lieu de la plantation, de la période de récolte et des conditions de son stockage. [42]

**II.10.2 La durée d'extraction :**

La durée de l'extraction dépend de la qualité et de la quantité des extraits désirés. [42]

**II.10.3 La température :**

La température est un facteur qui d'une part augmente la solubilité des huiles essentielles ainsi que la diffusion et d'autre part conduit à une dégradation de ces huiles.

Dans plusieurs cas, elle provoque la formation de produits secondaires souvent indésirables d'où la nécessité d'un choix judicieux de la température. [42]

**II. 10.4 Le degré de division de la matière végétale :**

Pour l'extraction de l'huile essentielle, il est important de savoir dans quelle partie de la plante se situent les dépôts de l'huile essentielle avant d'envisager une division de la matière végétale.

En général, le transfert de matière augmente avec la surface d'échange, cependant, le rendement augmente avec la subdivision lorsque le dépôt est endogène et diminue quand il est exogène car il y a perte d'huile essentielle. [45]

**II. 10.5 L'hydromodule :**

L'hydromodulation est le rapport entre la masse végétale et le volume de solvant, le rendement augmente, en général avec l'hydromodule. [43]

**II.10.6 La teneur en humidité de la matière végétale :**

Dans le cas de l'utilisation de solvants hydrophobes, la présence de l'eau dans les cellules végétales gêne l'extraction et peut la diminuer considérablement.

Dans le cas de l'entraînement à la vapeur d'eau, elle pourrait éventuellement la faciliter, l'humidité est un facteur dont il faudrait tenir compte. [42,43]



# **Chapitre III**

## **Matières végétales**

Presque toutes les familles de plantes participent à la production des parfums. Ce sont les labiées, les ombellifères, les rutacées et les lauracées qui en fournissent le plus. [14]

En Algérie, la pratique de la médecine par les plantes a toujours existé en raison de la flore spontanée, qui est riche en plantes utiles telles que l'ortie, le thym, la menthe, la rue. Ceci est lié principalement à la diversité du climat et des sols [46]. Parmi ces plantes, nous nous sommes intéressés à la menthe et au thym.

### III.1 Les labiées :

Les labiées constituent une vaste famille (3000 espèces environ), des angiospermes dicotylédones à fleurs gamopétales irrégulières, qui regroupe surtout les plantes herbacées et sous - arbustives. Répartie dans le monde entier, mais avec une prépondérance pour les régions méditerranéennes, elles sont rares dans les régions arctiques et en hautes montagnes. Elles forment une famille exceptionnellement homogène et sont facilement aissables.

Les labiées sont caractérisées par :

- Une tige a section carrée.
- Des feuilles opposées et dentées.
- Des fleurs irrégulières : calice à cinq pétales coudés, corolle en tube se terminant par deux lèvres écartées, quatre étamines (deux grandes et deux petites) ; Ovaire à quatre loges, chacune un ovule. [47, 48]

Pour les vertus thérapeutiques que présentent les labiées, nous nous sommes intéressés à deux espèces de cette famille : la menthe et le thym

Menthe (*Mentha*) désigne un genre de dicotylédones gamopétales, de l'ordre des lamiales et de la famille des lamiacées.

### III.2 Les menthes :

Les menthes sont des plantes vivaces herbacées de 40 à 60 cm appartenant à la famille des labiées. Elles sont vigoureuses et leurs racines souterraines sont envahissantes, gênant les plantes aromatiques voisines. Les espèces de menthes s'hybrident très facilement d'où l'existence de nombreuses variétés.

Ce sont des plantes peu exigeantes et se répandent rapidement quand elles sont dans un sol sableux, humifère et frais, et peuvent former des tapis aromatiques très décoratifs. Au soleil, elles charmeront également tous les insectes butineurs. [49]

### III.2.1 Classification botanique :

La classification botanique place « *Mentha rotundifolia* » dans :

- Embranchement : phanérogames.
- Sous embranchement : Angiospermes.
- Classe : dicotylédones.
- Sous classe : gamopétales.
- Famille : labiées ou labiacées, ou lamiacées.
- Espèce : « *Mentha rotundifolia* ». [47]

### III.2.2 Description botanique :

Les menthes sont des plantes herbacées ne dépassant pas 1m, à tiges quadrangulaires, à feuilles pétiolées ou sessiles, arrondies ou ovales, plus ou moins dentées, à fleurs presque régulières mauves, roses ou blanches. Les quatre parties des fruits sont ovoïdes, parfois verruqueuses, l'odeur est forte et agréable, plus ou moins fine, à tiges fortifiées terminées par les fleurs inflorescences en tête arrondie. [48]

A partir des espèces spontanées (souvent très variables) nombreux types et hybrides ont été sélectionnés et neutralisés dans le bassin méditerranéen.

Les appellations « Menthe baume » tendent à distinguer différents types selon leur parfum et leur utilisation plutôt qu'en fonction des nomenclatures botaniques. [49]

#### **Mentha rotundifolia :**

- Plante vivace, à forte odeur de pomme, tiges dressées, petite à moyenne (80cm maxi), toujours couverte d'un duvet épais; rhizome ramifié.
- Feuilles ovales, arrondies, crépues, gaufrées, brièvement pétiolées, fleurs en épis compacts, lavées de violet (figure III.1).
- Petites fleurs blanches ou roses, en épi terminal cylindrique puis conique au sommet, serrées; corolle à 4 lobes plus ou moins égaux, calice velu à 5 dents, 4 étamines saillantes.
- Floraison de juillet à septembre
- Endroits humides, terrain vagues, jusqu'à 1300m. [48,49]



Figure (III.1) : La plante *Mentha rotundifolia*

### III.2.3 Origine et histoire :

Il en existe de nombreuses espèces de menthe, mais l'histoire de la menthe remonte à l'époque des Egyptiens, qui la cultivaient, déjà, mais les japonais connaissaient le menthol depuis plus de deux mille ans.

A l'époque gréco- romaine, on attribuait à la menthe de remarquables propriétés thérapeutiques : Hippocrate a décrit ses vertus stomatiques et diurétiques, Charlemagne a ordonné la culture de la menthe parmi les cultures des essences médicales qu'il a imposés.

L'utilisation de véritable menthe poivrée s'est cependant répandue au cours de la seconde moitié du 18<sup>ème</sup> siècle, lancée par les Anglais qui la diffusent en Europe, en Amérique et en Asie. [50]

La menthe actuellement cultivée chez nous commença en 1696 en Angleterre. On y planta en effet la menthe aquatique. Le résultat donna une plante très aromatique qui s'impose tout de suite. [51]

### III.2.4 Classification des menthes :

On distingue plusieurs espèces de menthe :

- Menthe verte « *Mentha viridis* ».
- Menthe poivrée « *Mentha piperita* ».
- Menthe pouliot « *Mentha pulegium* ».
- Menthe à feuilles rondes « *Mentha rotundifolia* »
- Menthe aquatique « *Mentha aquatica* »
- Menthe des champs « *Mentha arvensis* ».

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

- Menthe de Java « *Mentha Javanica* ».
- Menthe du Canada « *Mentha canadensis* ».
- Menthe crépue « *Mentha spicata* ».
- Menthe bergamote « *Mentha citrata* ». [52]

### III.2.5 Composition chimique :

Les principaux composants olfactifs des huiles essentielles de la menthe sont le menthol (menthe poivrée, menthe des champs) et la carvone (menthe verte). Les menthes dites « doublement » possèdent les deux composés chémotypes.

Carvone :  $C_{10}H_{14}O$

Menthol :  $C_{10}H_{20}O$

Il existe également une variété dénommée *Mentha citrata* dont les principaux composants sont le linalool et l'acétate de linalyle.

### III.2.6 Utilisation pratique de la menthe :

La menthe est une plante très utilisée dans plusieurs domaines.

#### III.2.6.1 Utilisation parfumante :

Depuis l'antiquité, on utilise la menthe pour parfumer le corps et les temples. Les grecs utilisèrent cette plante comme étant un signe de bienvenue. Elle est utilisée encore pour éloigner les insectes et comme un symbole des marchands de parfums en Inde.

#### III .2.6.2 Utilisation dans la pharmacopée traditionnelle :

- Analgésique : infusion, compression.
- Antiseptique : infusion (voies respiratoires et digestives).
- Bactéricides : utilisée pour purifier l'eau dans les pays arabes.
- Elle est utilisée contre la grippe et le rhume, contre la nausée, contre les maux de dents, piqûres d'insectes rafraîchissant.

#### III.2.6.3 Utilisation culinaire :

- Boissons : alcools, liqueurs, sirops, vinaigres.
- Condimentaire : grillades, salades, accompagnement des viandes, des légumes.
- Dessert : accompagnement des fruits, glaces, aromatise les confitures.
- Sauce : sauce à la menthe (Angleterre), légume, sauces épicées (Inde). [49]

### III.3 Le thym :

Le thym est une plante condimentaire qui appartient à la famille des Labiées. *Thymus vulgaris* est le thym des garrigues ou des jardins, qui pousse spontanément sur les coteaux arides du Méditerranée. C'est un sous-arbrisseau de 30 à 50 cm de hauteur, touffu, aux tiges très ligneuses, aux feuilles petites, sessiles. [53]

Le genre thymus comprend plus de cinquante espèces. [19]

Le thym est l'une des plantes pourvues de plus nombreuses propriétés. On l'utilise sous forme d'infusion (feuilles et sommités fleuries) ou sous forme d'huile essentielle.

C'est l'une des plantes aromatiques les plus employées en thérapeutiques depuis les temps les plus anciens.

#### III.3.1 Description botanique :

La classification botanique place «*Thymus vulgaris* » dans :

- Embranchement : Spermaphytes
- Sous-embranchement : Angiospermes
- Classe : Dicotylédones
- Ordre : Tubiflorales
- Famille : Labiées [54]

Plante ligneuse formant souvent coussinets, les rameaux blanchâtres portent des feuilles opposées, lancéolées ou linéaires, les feuilles verdâtres sur le dessus, gris blanc sur le dessous, les fleurs sont réunies en grappe à l'extrémité des rameaux, située à l'aisselle de bractées en forme de feuilles. [27,45]



**Figure (III.2) : La plante *Thymus vulgaris***

### **III.3.2 historique :**

Thymus vient du grec thumo qui signifie « je parfume ». Connu depuis la haute antiquité, les égyptiens l'utilisaient pour embaumer les corps Théophraste, au 4<sup>émé</sup> siècle avant J. C cité les deux espèces sauvages serpolet et vulgaire, qu'il appelle les thymus blanc et noir. Aetius, général Romain fin 4<sup>émé</sup> siècle ; parle de poudre de thym pour les goutteux, les douleurs de reins et de la vessie. [27]

Chamberland, le premier, en 1887, démontra l'action bactéricide de l'essence de thym (notamment vis - à - vis du bacille du charbon).

### **III.3.3 Culture extérieure :**

Le thym se multiplie au printemps par semi, par bouturage ou par division de touffes, peu exigeant au point de vue édaphique. Il s'accommode de tous les terrains même de ceux qui sont humides. Il a besoin de lumière et de la chaleur. Une plantation se refait tous les quatre ans environs. [53]

### **III.3.4 Récolte :**

La récolte des sommités et les feuilles au tout début de la période de floraison. [55]

### **III.3.5 Séchage :**

Grouper les branches jusqu'à 5 cm du sol et faire sécher la tête en bas dans un endroit chaud, sec, ombragé et bien aéré. [55]

### III.3.6 Conservation :

- Frais : On peut le conserver facilement pendant une semaine dans un sac plastique dans le bas de réfrigérateur.
- A l'huile : déposer un bouquet le thym dans un contenant et recouvrir d'huile. [55]

### III.3.7 Les différents chémotypes du thym :

On distingue six chémotypes principaux de thym vulgaire suivant leur dominance chimique :

- Thym vulgaire à carvacrol,
- Thym vulgaire à géraniol,
- Thym vulgaire à linalol,
- Thym vulgaire à thymol,
- Thym vulgaire à thujanol,
- Thym vulgaire à terpinéol.

Le thym vulgaire, selon sa constitution chimique, n'aura pas le même effet thérapeutique.

Les thymes forts dits « rouges » ont une dominance à thymol ou à carvacrol. Le chémotype à thymol présente une puissante et une saveur piquante.

Les thymes forts poussent sous des collines en bordures de la méditerranée et sont efficaces contre les maladies infectieuses et microbiennes aiguës.

Ils sont, par ailleurs légèrement dermo et hépto toxique. Les thymes doux « dits jaunes » ont une dominante à géraniol ou linalol. Leur odeur est citronnée. Ils sont bactéricides mais ne présentent aucune toxicité. [19]

### III.3.8 Caractéristiques des huiles essentielles du thym :

#### III.3.8.1 Principes actifs :

Le principe actif est dû à son essence (1 à 2.5 %) et sa richesse en phénol 30 à 40 % de Thymol et 5 à 15 % de Carvacrol. Ces phénols lui donnent ses propriétés bactéricides fongicides, vermifuges, stomachiques et carminatives. Elle est également riche en monoterpène (Cymène, Limonène, Terpinène).

Le thym possède également de tanins, des flavonoïdes, des triterpènes et des acides phénols. Il existe également du lithium à faible dose. [27]



**III.3.8.2 Propriétés générales :**

Le thym est un antiseptique puissant, considéré comme un remède efficace dans les affections dues au refroidissement (rhume, grippe, courbature, angine). En infusion, il est stimulant. Il combat les douleurs articulaires ou musculaires. Il est également antispasmodique et antirhumatismal. Il peut soigner l'asthénie physique et psychique, les toux convulsives, les affections pulmonaires et l'asthme. [31,53]

**III.3.8.3 Les indications principales :**

Le thym est toujours reconnu comme plante aromatique. Il est utilisé en cuisine pour stimuler les fonctions digestives. L'huile essentielle de thym antibactérien puissant, capable de prévenir et de détruire les infections fongiques, stimule en outre, la production de globules blancs par l'organisme et accélère la cicatrisation. C'est un remède redoutablement efficace pour traiter toutes sortes d'infection de la peau : abcès, eczémas, piqûres d'insectes, etc.).

Dans un shampooing ou un tonifiant capillaire, l'essence de thym aura une action antipelliculaire sur le cuir chevelu. En outre, elle limitera la chute des cheveux. Agissant comme un antiseptique intestinal, l'huile essentielle de thym favorise la digestion. Elle soulage les crampes ou les spasmes intestinaux, les flatulences ou les infections gastriques. Le thym est aussi un bon diurétique.

L'essence de thym agit comme un désinfectant des voies respiratoires aériennes. Elle fluidifie et facilite l'expectoration du mucus bronchique.

Le thym est fréquemment utilisé contre la coqueluche, la bronchite, l'asthme et les états grippaux. Localement, le thym est utilisé pour les douleurs rhumatismales, les surinfections et les leucorrhées.

Le thym est utilisé pour donner le courage et la volonté agissant sur le système nerveux, son huile essentielle est utile en cas d'insomnie, de maux de tête, d'épuisement et de stress.

[56]

# **Chapitre IV**

## **Travaux antérieurs**

De nombreux travaux ont été effectués sur les menthes et le thym de certains pays afin de connaître la composition chimique et les propriétés physico – chimiques de l'essence extraite.

Bien entendu pour une même plante, la composition chimique et l'utilisation de ses huiles essentielles sont très différentes. De plus, la provenance, l'espèce exacte et la variété permettent de distinguer des qualités différentes au sein d'une même espèce. La composition chimique des huiles essentielles varie considérablement selon la partie distillée. Une même plante élabore des huiles essentielles de composition différente en fonction de son origine (pays, climat, altitude, sol...). [57,58]

#### **IV.1 Travaux antérieures sur les menthes :**

Bien que la menthe soit connue d'au moins de deux mille ans ainsi qu'elle est cultivée et utilisée actuellement dans le monde entier, qu'elle occupe une place très appropriée chez les chercheurs scientifiques ainsi que chez les consommateurs.

En Inde, l'huile essentielle de *Mentha piperita* obtenue par hydrodistillation des tiges et des feuilles, et celle de *Mentha arvensis* obtenue par entraînement à la vapeur d'eau des sommités fleuries et ensuite démentholée par congélation ont les mêmes propriétés organoleptiques et presque les mêmes composés majoritaires (Menthol, Menthone).

Par contre, l'huile essentielle obtenue par distillation à la vapeur d'eau des sommités fleuries de *Mentha spicata* de Chine suivie d'une rectification, renferme les constituants majeurs : Laevo – carvone, Limonène, Terpinene 1- ol – 4 ; cela s'explique par la variabilité dans la composition chimique et les propriétés physico – chimiques, pour des raisons qui se rapportent au mode d'extraction, à la plante elle-même (partie distillée) et à l'existence de chémotypes. [59]

**Tableau (IV.1) : Description et propriétés physico- chimiques des principaux constituants de certaines espèces de menthes de certains pays**

plante		Menthe poivrée <i>Mentha piperita</i>	Menthe crepue <i>Mentha spicata</i>	Menthe arvensis <i>Mentha arvensis</i>
Lieu de production		Inde	Chine	Inde
Description	Odeur	Mentholée, montante, fraîche	Fraîche sucrée, Mentholée, verte	Mentholée
	Apparence	Liquide	Liquide mobile limpide	Liquide mobile limpide
	Couleur	Incolore à jaune pâle	Presque incolore à jaune verdâtre	Incolore à jaune pâle
Propriétés physico – chimiques	Densité à 20°c	0,900 à 0,916	0,943 à 0,957	0,890 à 0,910
	Indice de refraction	1, 457 à 1,467	1,490 à 1,498	1,456 à 1,465
	Pouvoir rotatoire	-30 ° à -10 °	62° à – 48°	-10° à -30°
Principaux constituants		Menthol, Menthone, Menthofuranne, Menthyl acetate	Laevo – carvone, Limonene, Terpinene 1 ol 4	Menthol, Menthone, Isomenthone, Neomenthol

L'analyse par CPG de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* d'Uruguay obtenue à partir de la matière végétale séchée à l'air et soumise à l'hydrodistillation dans un appareillage de Clevenger-type, a rendement moyen en huile essentielle de 1,02 %, a permis d'identifier 22 composants représentant 93 % de tout l'échantillon (Tableau IV.2). Le composé majoritaire est le l'oxyde de Pipériténone (80,8 %). [60]

**Tableau (IV.2) : Composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* d'Uruguay.**

Constituents	Teneurs relatives en (%)
$\alpha$ - Pinene	0,5
Sabinene	0,7
$\beta$ - Pinene	0,7
1 - Octene - 3 - ol	0,9
Myrcene	0,8
$\alpha$ - Terpinene	0,1
P - Cymene	0,7
Limonene	0,8
1,8 - Cineole	0,1
Z - b - Ocimene	0,8
E - b - Ocimene	0,1
(Z) - Sabinene hydrate	2,0
Octen - 3 - yl acetate	0,2
4 - Terpeneol	1,5
$\alpha$ - Terpeneol	0,2
Piperitenone oxide	80,8
$\beta$ - Longipinene	0,2
(E) - Caryophyllene	0,4
$\beta$ - Farnesene	0,8
Germacrene D	0,6
(E) - Nerolidol	0,1
Globulol	0,4

Christophe Marin [61] a effectué une étude analytique comparative concernant la composition chimique des huiles essentielles des feuilles de menthe de deux espèces ; une dite « *Mentha arvensis* » d'origine géographique de Chine, l'autre dite : « *Mentha Pipérита* » d'origine Américaine.

Les travaux de C. Marin ont conduit à un but essentiel :

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

La composition qualitative et quantitative de deux huiles essentielles de feuilles de menthe afin de pouvoir différencier entre les deux huiles essentielles d'une même plante d'origines différentes.

**Tableau (IV. 3) : Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles de feuilles de *Mentha pipérita* ( Etats-Unis ) et *Mentha arvensis* (Chine)**

Espèces botaniques	Densité	Indice de réfraction.	Pouvoir rotatoire
Huile essentielle de <i>Mentha arvensis</i> origine Chine	0,888 - 0,900	1,456 - 1,466	- 15° / - 24°
Huile essentielle de <i>Mentha pipérita</i> origine Etats-Unis	0,903 - 0,912	1,460 - 1,464	- 17° / - 28°

Les valeurs de densité, d'indice de réfraction et de pouvoir rotatoire des deux qualités d'huiles essentielles de menthe sont assez proches.

Obtenir des valeurs de cet ordre de grandeur est une condition nécessaire mais non suffisante pour identifier l'origine de ces huiles essentielles.

L'analyse chromatographique et l'identification réalisée par couplage GC / MS (et éventuellement GC / IRTF qui sont deux moyens analytiques complémentaires pour l'analyse structurale des substances volatiles), permet de différencier très rapidement la menthe type *Arvensis* Chinoise de la menthe américaine et éventuellement l'adjoint de l'une dans l'autre.

C. Marin a conclu que l'analyse par chromatographie en phase gazeuse démontre sans ambiguïté que ces deux huiles sont différentes de par la présence ou l'absence de composés caractéristiques traceurs. En effet, l'huile essentielle de menthe poivrée américaine contient du Menthofuranne et surtout du transhydrate de Sabinene qui est absents dans l'huile essentielle de *Mentha arvensis*. Par contre, cette dernière contient un ester, l'isovalerate de cis -3 - hexenyle qui est pratiquement inexistant dans l'huile de menthe poivrée américaine. Le tableau suivant reprend la composition chimique de ces deux huiles essentielles ainsi que les pourcentages relatifs de teneurs minimum et maximum à prendre en compte lors de leur évolution.

**Tableau (IV.4) : Composition qualitative et quantitative des huiles essentielles de feuilles de *Mentha piperita* (Etats-Unis) et *Mentha arvensis* (Chine).**

Composés	Teneurs relatives en (%)	
	<i>Mentha arvensis</i> de Chine	<i>Mentha piperita</i> d' Etats-Unis
$\alpha$ - Pinene	1,0 - 2,0	0,8 - 1,0
$\beta$ - Pinene	1,5 - 2,5	1,0 - 1,2
Limonene	2,0 - 3,5	1,4 - 2,0
Cineol 1- 8	0,27 - 0,5	4,0 - 5,2
Ethyl amyl carbinol	1,0 - 3,0	0,2 - 0,3
trans-Hydrate sabinene	-	$\approx$ 1,0
Menthone	21,0 - 27,0	20,0 - 22,5
Menthofuranne	-	2,2 - 3,5
Isovalérate de cis-3Hexenyle	0,5 - 0,7	0,03 maximum
Isomenthone	6,0 - 9,0	$\approx$ 3,0
Acétate de Menthyl	1,5 - 3,0	4,0 - 5,5
Neomenthol	4,0 - 6,0	3,0 - 4,0
Menthol	33,0 - 40	39,0 - 42
Pulegone	0,5 - 2,5	0,3 - 0,6

En Afrique, une étude comparative de la composition chimique a été effectuée sur les huiles essentielles de « *Mentha piperita* » cultivée au Rwanda et au Togo. [62] ; selon cette étude, la variété rwandaise est riche en Menthol (57 %), Isomenthone (15 %) et acétate de menthyl (10 %). Celle du TOGO est riche en Menthofuranne (26-35 %), en Menthol (22-27,5 %) et acétate de menthyl (14-15 %).

On constate bien que le Menthofuranne est le constituant majoritaire de la variété du TOGO alors qu'il est absent dans l'huile essentielle de la menthe rwandaise. Par contre, le constituant majoritaire de l'huile essentielle de la menthe rwandaise est le menthol, en deuxième place vient l'isomenthone qui est absent dans l'huile essentielle de la menthe du TOGO.

F. Bouzelfa a effectué une étude analytique comparative concernant la composition chimiques et les caractéristiques physico – chimiques des huiles essentielles de deux espèces de menthes (*Mentha rotundifolia* et *Mentha pulégium*), l'essence de la première espèce

contient du menthol et ses dérivés (menthol acétate, menthone ) alors que celle de la deuxième contient de la pulégone. [63]

H.Amri [64] a effectué une étude analytique concernant la composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* de Ain-Defla .

L'analyse par CPG de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* obtenue par entraînement à la vapeur d'eau a permis d'identifier les composés majoritaires suivants :

$\beta$ -Caryophyllene (49 à 73%), Eucalyptol (8 à 10%), Menthol (3 à 6%) et Menthone (2 à 6%).



## IV.2 Travaux antérieures sur le thym :

De nombreux travaux ont été réalisés sur le thym, pour connaître la composition chimique et les propriétés physico – chimiques de l'essence extraite.

L'huile essentielle de *Thymus vulgaris* poussant en Italie a été examinée par GC et GC / MS

L'essence de *Thymus vulgaris* de l'Italie est riche en Thymol (46,9 %) et en Carvacrol (20,6 %), p- Cymene (5,2%). [65]

**Tableau (IV. 5) : Composés identifiés dans l'huile essentielle de thym de l'Italie.**

Constituants	Teneurs relatives exprimé en (%)
$\alpha$ - Pinene	1,1
Comphene	0,9
Myrcene	0,7
$\alpha$ - Terpinene	1,0
p- Cymene	5,2
Terpinene	4,6
Linalool	3,3
1- Terpinene – 4 – ol	1,0
Borneol	3,8
Thymol	46,9
Carvacrol	20,6
$\beta$ - Caryophyllene	1,1

D'après les travaux de F. Slimane et A. Djaltia, les composés majoritaires de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* de Bouzghaia (située au nord de Chlef), sont le p. Cymene (46,62 %) et le Thymol (13,28 %). [66]

**Tableau (IV.6) : Composés identifiés dans l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* de l'Algérie (région de Bouzghaia, wilaya de Chlef).**

Constituants	Teneur relative en (%)	Temps de rétention (min)
Terpinene – 4 – ol	2,65	2,92
$\beta$ - Caryophyllene	0,60	4,56
Camphene	2,48	6,58
$\alpha$ - Terpeneol	0,77	7,89
Thymol	13,28	10,73
Myrcene	6,95	12,11
Sabinene	0,94	14,58
$\beta$ - pinene	0,43	17,67
Thujene	0,31	18,36
Carvacrol	0,51	20,40
Methyl chavicol	0,70	26,28
p- Cymene	46,62	29,34
1,8 Cineol	0,68	31,52
$\alpha$ - Pinene	2,86	54,52
d- linalool	1,66	62,71

La comparaison entre les résultats de (F. Slimane et A. Djhaltia) et ceux données par S. Cosentino (1999) révèle une grande différence dans la composition et dans la teneur entre les deux extraits. Cela signifie qu'une même plante poussant en des lieux distincts tant par leur situation géographique (altitude, latitude) que par la nature de leurs sols secrètera des essences très différentes. Cela explique la présence de nombreux chémotypes de thym.

L'extrait de Bouzghaia (Chlef) est : thym à p - Cymene (46,62 %) alors que l'huile de l'Italie est : thym à Thymol (46,9%).

Une étude comparative entre trois extraits obtenus par hydrodistillation des sommités fleuries de thym à thymol, thym à linalol de France et de thym rouge de l'Espagne montre des variabilités dans les propriétés physico – chimiques et la composition chimique.[59]

Tableau (IV.7) : Principaux constituants et propriétés physico – chimiques de trois chémotypes de thym

plante		Thym à thymol <i>Thymus vulgaris</i>	Thym rouge <i>Thymus vulgaris</i>	Thym à linlol <i>Thymus vulgaris</i>
Lieu de production		France	Espagne	France
Description	Odeur	Herbacée, épicée, agreste, aromatique	Agreste, aromatique, phénolique	Aromatique
	Apparence	Liquide à température ambiante	Liquide à température ambiante	Liquide à température ambiante
	Couleur	Incolore à jaune pâle	Brun à brun rougeâtre	Jaune à brun rougeâtre
Propriétés physico – chimiques	Densité à 20°c	0,907 à 0,935	0,915 à 0,935	0,875 à 0,890
	Indice de refraction	1, 492 à 1,505	1,496 à 1,505	1,461 à 1,475
	Pouvoir rotatoire	-3° à +1°	-6° à 0°	-20° à 0°
Principaux constituants		Thymol, p- Cymene, $\gamma$ -Terpinene	Thymol (36 à 55 %), p- Cymene, $\gamma$ -Terpinene, Linalool	Linalool, Terpinene 1 ol 4, p -Cymene, $\gamma$ -Terpinene

D'après les travaux de Dr Y. Hadeff [67] sur deux chémotypes de thym : *Thymus vulgaris* L de Souk-Ahras et de *Thymus numidicus* Poiret de Numidie (région de Berrahal) pendant la période de floraison (juin 2002), l'analyse de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* permis d'identifier plus de 21 constituants, dont les plus importants sont : p-Cymene (26,20%) ; Thymol(25,40%) ;  $\alpha$ -Pinene(12,00%) ; Carvacrol ( 11,30%) ; Thymo-quinone (10,42%).

- pour l'huile essentielle de *Thymus numidicus*, 11 constituants ont été identifiés, dont les plus importants sont Thymol (60,80%) ; p-Cymene (10,30%) ; Linalool (8,00%) ;  $\gamma$ -Terpinene (7,60%) et le Carvacrol (5,10%).

Au Maroc, une étude comparative de la composition chimique a été effectuée sur les huiles essentielles de cinq espèces de labiées. Cette étude montre que ses huiles essentielles ont des compositions chimiques différentes, donc des composés majoritaires différents. Le composé majoritaire de *Mentha pulégium* et le pulégone (85,4 %), pour *Orignum compotum* c'est le carvacrol (58,1%), pour *Rosmarinus officinalis* ( $\alpha$  pinène : 15,3 %, Borneol : 15,6%) et les composés majoritaires de *Thymus glandulosus* sont le thymol (43,2%) et p- Cymene (35,7 %). [68]

Tableau (IV.8) : Composition chimique (%) des huiles essentielles de cinq labiées marocaines [68]

Constituants	<i>Mentha pulegium</i> (Fliyou)	<i>Origanum compotum</i> (Zaater)	<i>Rosmarinus officinalis</i> (Azir)	<i>Salvia aegyptica</i> (Salmia)	<i>Thymus glandulosus</i> (Zaater)
$\alpha$ - Thujène	0,3	0,8	-	-	-
$\alpha$ - Pinène	0,5	0,4	15,3	5,1	0,9
Octen – 3 – ol	2,4	1,1	-	-	-
Camphène	0,2	-	3,4	0,5	0,4
$\beta$ - Pinène	0,4	0,2	0,9	0,8	0,3
Myrcène	0,7	1,2	1,3	0,4	1,5
$\alpha$ - Phellandrène	-	0,1	2,1	-	-
$\delta$ - 3 - carne	-	0,1	0,3	-	-
$\alpha$ - Terpinène	-	1,1	0,3	-	-
P – Cymène	-	11,4	2,0	0,3	35,7
1,8 – Ceneol	0,3	-	11,6	1,2	0,5
Limonène	0,6	0,3	3,8	-	0,3
$\gamma$ - Terpinène	-	7,1	0,3	0,4	2,0
Oxyde de linalool	-	0,1	-	-	-
Linalool	-	2,0	5,4	23,0	1,4
Myrtenal	-	1,9	-	-	-
Champhre	-	-	11,6	-	0,1
Borneol	-	-	15,6	-	1,5
$\delta$ - Terpeneol	-	-	-	0,3	0,2
Terpin – 4 – en-1- ol	-	-	0,9	-	-
$\alpha$ - Terpeneol	-	1,0	2,0	-	-
Verbenone	-	-	11,2	-	-
Pulegone	85,4	-	-	-	-
Piperitenone	1,0	-	-	-	-
Bornyl acetate	-	-	1,4	-	1,3
Linalyl acetate	-	-	-	51,4	-
Thymol	-	9,0	-	0,2	43,2
Carvacrol	-	58,1	-	-	1,7
$\beta$ - Caryophellène	-	1,6	0,9	0,9	0,4
Oxyde de caryophyllene	-	-	0,2	0,6	-

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »

**Deuxième partie**

**Etude expérimentale**

# **Chapitre V**

## **Extraction des concrètes et des huiles essentielles**

La partie expérimentale a été réalisée au laboratoire de chimie organique du département de biologie. Elle est consacrée à l'étude des extraits obtenus, à partir de deux espèces de labiées : La menthe à feuilles rondes (*Mentha rotundifolia*) et le thym (*Thymus vulgaris*) provenant de la région de Sendjas (située au sud de Chlef), par deux techniques différentes à savoir la distillation par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote et l'extraction par solvants volatils au niveau du laboratoire.

Dans cette étude, nous envisageons d'analyser :

- L'influence de certains paramètres sur le rendement en concrètes tels que la masse et la durée de stockage de la matière végétale à traiter, la nature et le volume du solvant utilisé.
- L'influence sur le rendement en huiles essentielles des paramètres liés à la matière végétale (durée d'extraction, durée de séchage et période récolte) et ceux liés au procédé d'extraction (masse de la matière végétale, pression de la vapeur d'eau, température d'extraction et le nombre de plateaux).
- L'évaluation des propriétés physico – chimiques des extraits obtenus (la densité, l'indice d'acide  $I_a$ , l'indice d'ester  $I_e$ , l'indice de réfraction  $I_r$ , et la miscibilité à l'éthanol).
- L'évaluation de leurs compositions chimiques par CPG, GC / MS.



### **V.1 Extraction par solvants organiques volatils :**

Notre travail a pour but d'étudier l'influence de certains paramètres sur le rendement des extraits, et donc de chercher les conditions optimales d'extraction donnant le meilleur rendement en concrète de « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* ». Pour ce faire, nous nous sommes basés sur cinq paramètres :

- La durée d'extraction,
- La masse de la matière végétale,
- La nature du solvant,
- Le volume du solvant,
- La durée du stockage et le facteur d'humidité.

Dans cette partie de notre étude, nous avons utilisé l'extracteur de type Soxhlet pour l'extraction de l'essence de nos plantes.

L'extraction a été réalisée par les solvants suivants : l'éther de pétrole, le n - hexane et le chloroforme.

Ces solvants ont été choisis selon leur disponibilité au niveau du laboratoire, qu'en fonction de leur polarité, sélectivité, point d'ébullition, solubilité dans l'eau et non toxicité.

#### **V.1.1 Les plantes utilisées :**

- La menthe à feuilles rondes (*Mentha rotundifolia*).
- Le thym vulgaire (*Thymus vulgaris*).

Nous avons utilisé la partie aérienne de la plante (feuilles + fleurs).

#### **V.1.2 Le matériel utilisé :**

- Un appareil de type soxhlet comprend (un ballon de 500 ml, extracteur et réfrigérant),
- Evaporateur rotatif, (Annexe II.1)
- Plaque chauffante (chauffe ballon),
- Balance analytique,
- Bain marie,
- Eprouvette graduée,
- Papier filtre.

**V.1.3 Propriétés des solvants volatils utilisés :**

Les propriétés des solvants utilisés sont réunies dans Le tableau (V.1)

**Tableau (V. 1) : Propriétés des solvants volatils utilisés.**

<b>Solvants</b> <b>Propriétés</b>	<b>Chloroforme</b>	<b>n – hexane</b>	<b>Ether de pétrole</b>
<b>Formule brute</b>	CHCl <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>n</sub>	/
<b>d<sub>20</sub></b>	1,489	0,66	0,65
<b>T<sub>eb</sub>(°C)</b>	60 – 62	68 – 69	40 – 65
<b>Polarité</b>	Polaire	Apolaire	Apolaire
<b>S à 20°C g/100ml</b>	0,82	-	0,036
<b>Danger de manipulation</b>	Irritant	Inflammable	Inflammable

**V.1.4 Description de l'appareillage :**

Le soxhlet comprend essentiellement trois parties (ballon, réacteur ou extracteur et un réfrigérant), (figure V.1.b, Annexe II.1).

- Le ballon de 500ml sert à contenir le solvant pur au début de l'opération et comme récipient de récupération de l'extrait en fin de l'extraction.
- Le réacteur joue le rôle d'extracteur, c'est dans celui-ci que se passe l'extraction proprement dite, par le contact matière végétale – solvant.
- Le réfrigérant situé en haut du réacteur, sert à condenser les vapeurs du solvant acheminées par le tube d'alimentation de solvant.

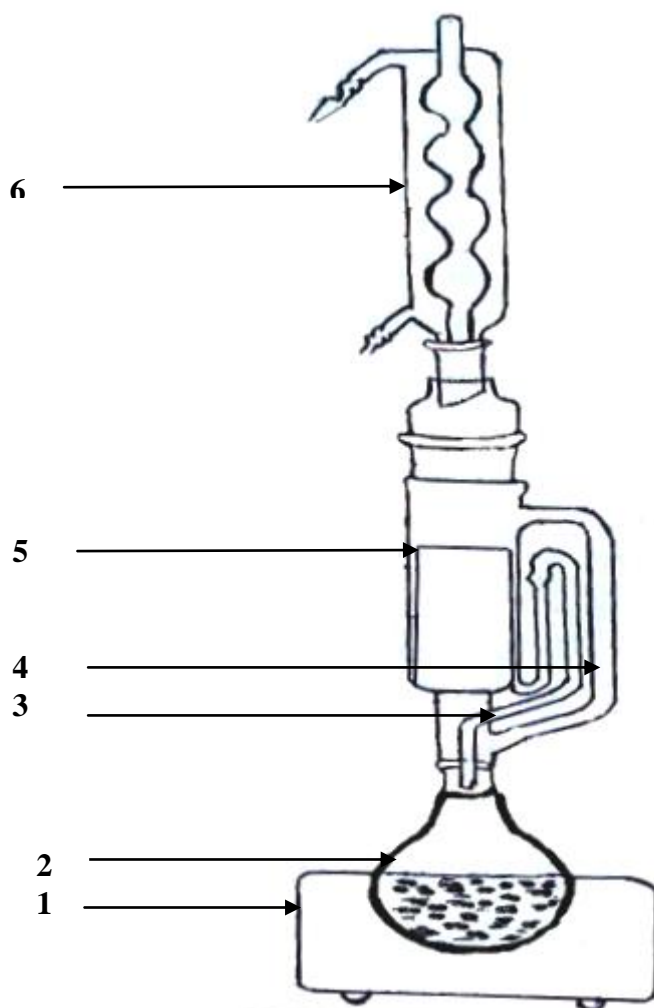


Figure (V.1.a) : Schéma descriptif de l'installation d'extraction par solvant volatil.

**Légende :**

- |                                 |                                   |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Chauffe ballon               | 4. Tube d'alimentation de solvant |
| 2. Ballon                       | 5. Extracteur                     |
| 3. Tube de vidange de l'extrait | 6. Réfrigérant                    |

**V.1.5 Paramètres intervenant dans le procédé :**

**V.1.5.1 Rendement en concrète :**

On définit le rendement en concrète  $R_C$  comme étant le rapport entre la masse de concrète  $M_C$  et la masse de la matière végétale  $M_{MV}$ .

Il est exprimé en pourcentage par la relation suivante :

$$R_C (\%) = \frac{M_C}{M_{MV}} \cdot 100$$

**V.1.5.2 La vitesse d'extraction :**

Elle est définie comme la tangente du rendement totale de concrète. Elle est exprimée en (%/heure) ou (%/minute). Elle est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{\Delta R_C}{\Delta t}$$

**V.1.6 Influence de certains paramètres sur l'extraction par solvant :****V.1.6.1 Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction :**

Nous avons procédé à l'extraction des concrètes de matière végétale dans les conditions opératoires suivantes :

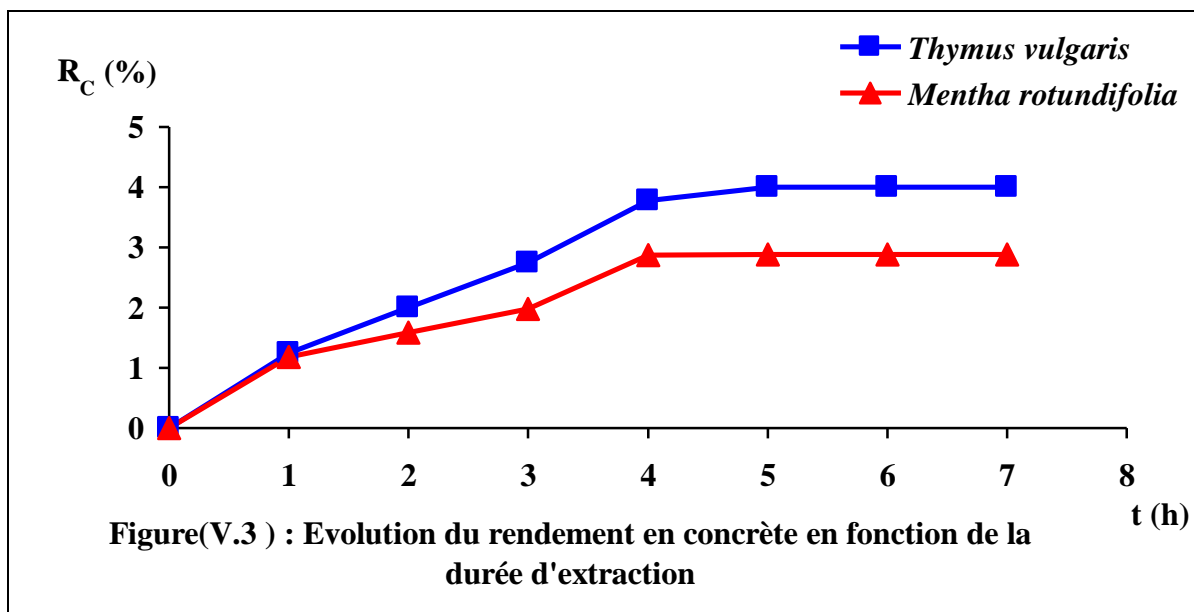
- Solvant utilisé : n- Hexane,
- Taux d'humidité :  $H_{MR} = 69\%$ ;  $H_{TV} = 67\%$ ,
- Masse de la matière végétale :  $M_{MV} = 10g$ ,
- Volume du solvant :  $V = 100ml$ .

Ces conditions sont appliquées pour chaque plante étudiée.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (V.2) et illustrés par la figure (V.3).

**Tableau (V.2) : Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction.**

t (h)	0	1	2	3	4	5	6
<b><i>R<sub>C</sub> Mentha rotundifolia</i></b> (%)	0	1,18	1,58	1,98	2,87	2,88	2,88
<b><i>R<sub>C</sub> Thymus vulgaris</i></b> (%)	0	1,25	2,00	2,75	3,78	4,00	4,00



D'après la figure (V.3), nous observons que les deux courbes ont la même allure. Plus nous augmentons le temps d'extraction, plus le rendement en concrète augmente jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum.

La figure (V.3) montre que :

- pour *Mentha rotundifolia*, le rendement maximal est atteint après quatre heures d'extraction.
- pour *Thymus vulgaris*, le rendement maximal est atteint après cinq heures d'extraction.

Nous interprétons ce phénomène par l'extraction graduelle des concrètes qui existent sur la surface de la plante par solvant, et après avoir atteint le temps d'extraction optimal, le solvant extrait toutes les concrètes qui existent dans la plante, au delà du temps d'extraction optimal, le rendement demeure constant. Ceci peut être interprété par le fait que l'extraction est un phénomène de diffusion.

On en conclut que l'extraction par solvant est une méthode lente et douce, par conséquent le solvant aura assez de temps pour pénétrer et diffuser dans les tissus cellulaires, afin d'atteindre les molécules cibles pour enfin effectuer une solubilisation plus complète.

### V.1.6.2 Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en concrète :

Le but recherché dans cette partie est l'étude de l'effet de la masse de la matière végétale sur le rendement en concrète.

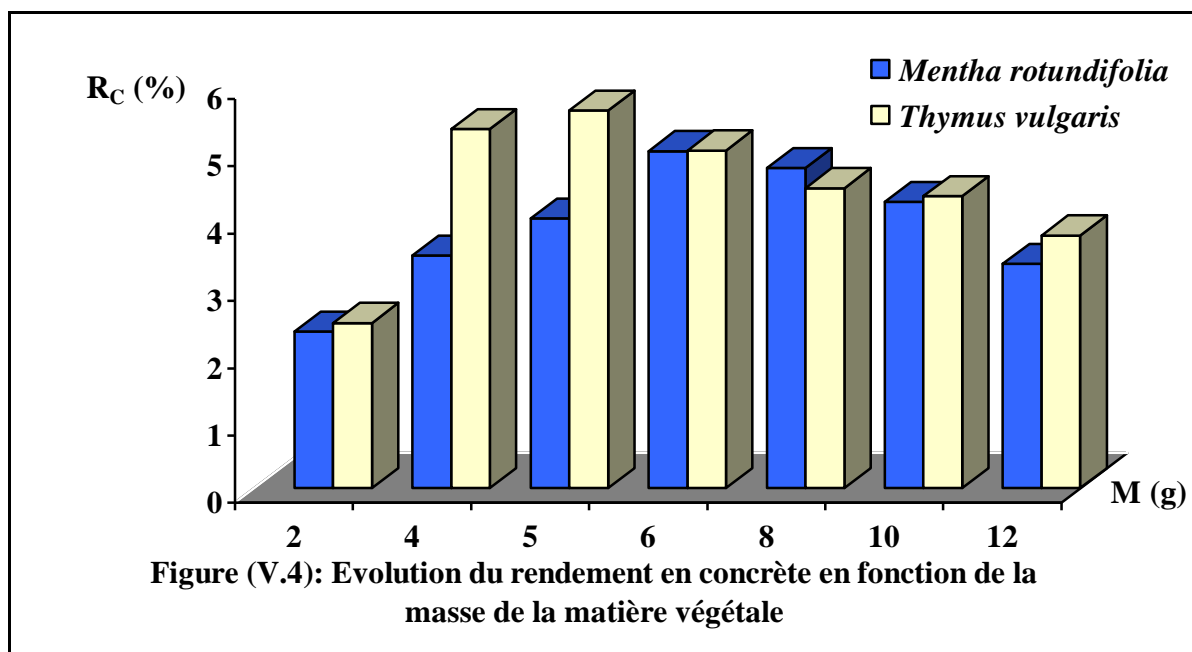
Sept essais ont été effectués pour sept masses différentes de la matière végétale avec les mêmes conditions opératoires suivantes :

- Le temps d'extraction optimal pour chaque plante,
- Solvant utilisé : n- hexane,
- Le taux d'humidité :  $H_{MR} = 40\%$ ,  $H_{TV} = 35,2\%$ ,
- Volume du solvant :  $V = 100\text{ml}$ .

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (V.3) et illustrés par la figure (V.4).

**Tableau (V.3) : Influence de la masse de la matière végétale sur le rendement en concrète**

$M_{MV}$ (g)	2	4	5	6	8	10	12
$R_C$ <i>Mentha rotundifolia</i> (%)	2,32	3,45	4,00	5,00	4,75	4,25	3,33
$R_C$ <i>Thymus vulgaris</i> (%)	2,45	5,33	5,60	5,01	4,45	4,33	3,75



On constate que le meilleur rendement est obtenu pour une masse optimale de *Thymus vulgaris* égale à 5 g et pour *Mentha rotundifolia*, elle est égale à 6 g.

La figure (V.4) montre que plus nous augmentons la masse de la matière végétale plus le rendement en concrète augmente jusqu'à ce que nous arrivions à la masse optimale où le rendement est maximal, puis il diminue. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que lorsque la hauteur de lit de la matière végétale est élargie, l'écoulement du solvant se fait facilement, ce qui permet un meilleur contact entre la plante et le solvant, par conséquent la quantité d'extrait est plus importante.

Mais lorsque nous augmentons la masse de la matière végétale, la hauteur sera élevée et le tassement de la plante à l'intérieur de la colonne est plus important donc l'écoulement du solvant se fait difficilement et le contact entre les deux phases est alors amoindri ce qui explique la diminution du rendement en concrète.

### V.1.6.3 Influence de volume du solvant :

Le temps d'extraction et la masse optimale pour chaque plante sont fixés et nous varions le volume du solvant.

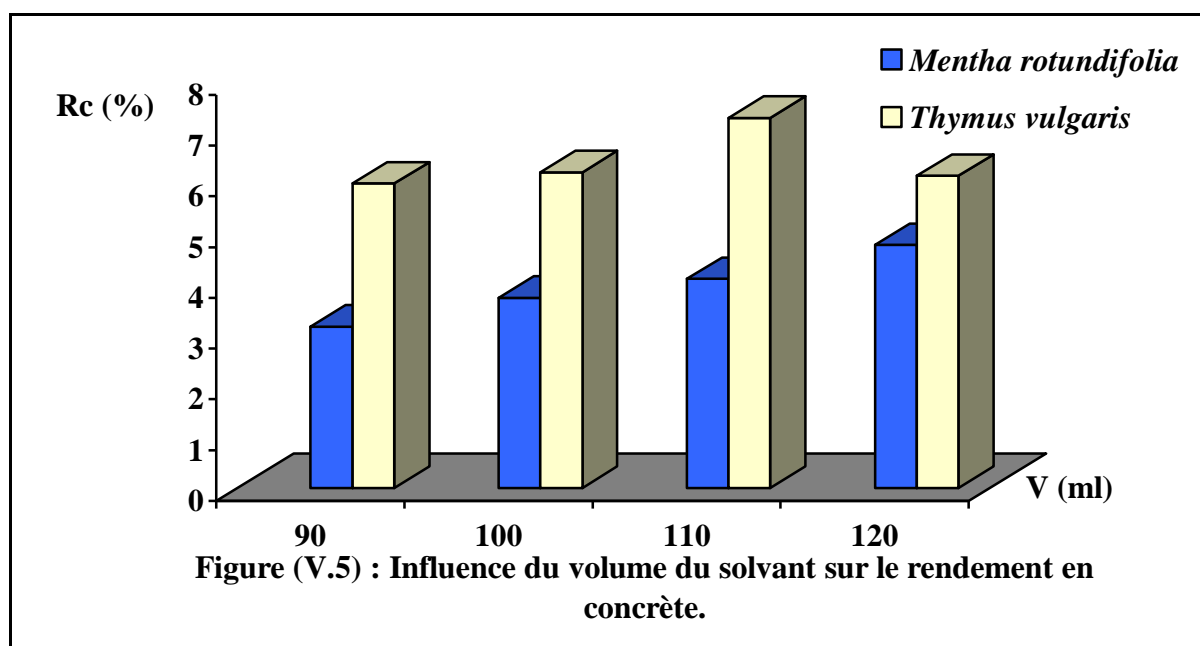
- $t = 4$  h pour *Mentha rotundifolia*
- $t = 5$  h pour *Thymus vulgaris*
- $M_{MR} = 6$  g
- $M_{TV} = 5$  g
- Solvant utilisé : n - hexane.

Quatre essais ont été effectués pour quatre valeurs différentes de volume du solvant.

Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau (V.4) et illustrés par la figure (V.5).

**Tableau (V.4) : Influence de volume du solvant sur le rendement en concrète**

V (ml)	90	100	110	120
<b>R<sub>C</sub> <i>Mentha rotundifolia</i> (%)</b>	3,18	3,75	4,12	4,79
<b>R<sub>C</sub> <i>Thymus vulgaris</i> (%)</b>	6,00	6,22	7,29	6,15



Le volume optimal donnant le meilleur rendement pour *Mentha rotundifolia* est égal à 120 ml.

Le volume optimal donnant le meilleur rendement pour *Thymus vulgaris* est égal 110 ml.

Nous constatons que le meilleur rendement est obtenu en utilisant une quantité plus importante du solvant. Cela est dû essentiellement à un phénomène bien connu ; la solubilité.

Le phénomène de dissolution intervient comme un facteur essentiel, du fait que les concrètes seront beaucoup plus solubles dans de volumes importants de solvants. Ce qui retardera la saturation.

Toutefois, il est utile de noter qu'une augmentation, excessive du volume du solvant, peut prolonger la durée de traitement qui a comme conséquence les dépenses d'énergies importantes.

#### V.1.6.4 Influence de l'humidité :

L'humidité est un facteur déterminant dans l'extraction, ainsi que la composition de l'extrait.

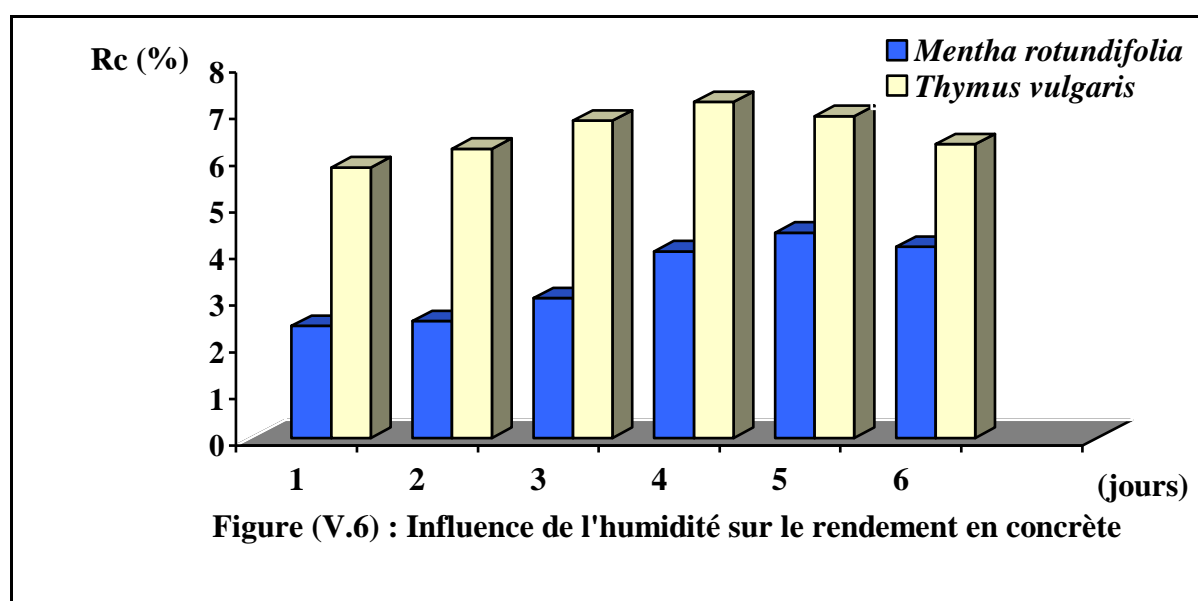
Afin de visualiser l'effet de l'humidité sur le rendement en concrète, nous avons effectué des extractions sur la matière végétale ayant des humidités relatives différentes dans les conditions expérimentales optimales trouvées (le temps d'extraction, la masse de la matière végétale et le volume du solvant).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (V.5) et illustrés par la figure (V.6).



Tableau (V.5) : Variation du rendement en concrète en fonction de l'humidité

Durée de stockage (jours)	1	2	3	4	5	6
$H_{MR}$ (%)	75,6	68,5	54,9	44,8	44,0	43,5
$R_C$ <i>Mentha rotundifolia</i> (%)	2,4	2,5	3,0	4,0	4,4	4,1
$H_{TV}$ (%)	73,1	69,0	58,0	56,0	54,0	53,7
$R_C$ <i>Thymus vulgaris</i> (%)	5,8	6,2	6,8	7,2	6,9	6,3



Nous constatons que l'utilisation de la matière végétale sèche donne un meilleur rendement en concrète par rapport à la matière fraîche.

On conclut que la diminution du taux d'humidité de la plante améliore le rendement en concrète. Ce résultat traduit le fait que l'eau, contenu dans le tissu végétal, de par sa non miscibilité dans le n - Hexane, constitue un obstacle au cheminement du solvant au sein du solide et freine donc la diffusion.

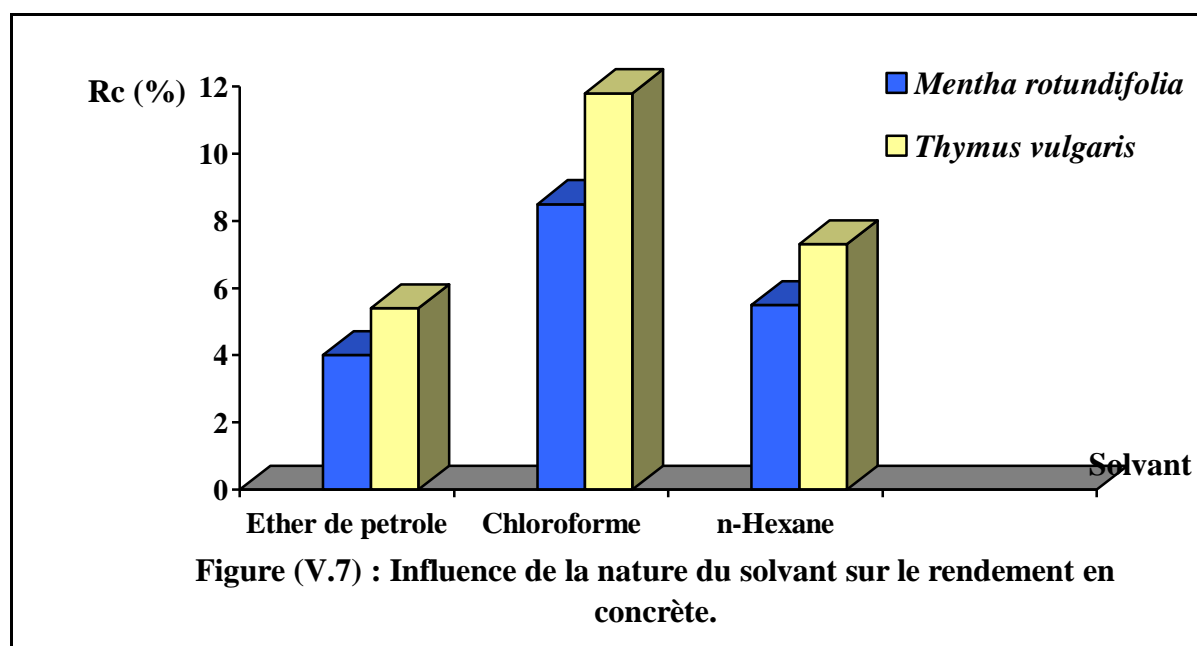
#### V.1.6.5 Influence de la nature du solvant :

Dans le but d'évaluer l'influence de ce paramètre, des essais ont été menés dans les conditions opératoires optimales, selon le protocole expérimental précédemment décrit en utilisant le chloroforme, le n - hexane et l'éther de pétrole.

Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau (V.6) et présentés par la figure (V.7)

Tableau (V.6) : Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète

Solvant utilisé	Ether de pétrole	Chloroforme	n – Hexane
<b>R<sub>C</sub> <i>Mentha rotundifolia</i></b> (%)	4,0	8,5	5,5
<b>R<sub>C</sub> <i>Thymus vulgaris</i></b> (%)	5,4	11,8	7,3



Selon les résultats obtenus, le chloroforme s'avère le solvant donnant le meilleur rendement pour les deux plantes, puis vient en deuxième lieu le n – Hexane puis l'éther de pétrole.

Mais, nous ne pouvons pas nous baser sur le rendement en concrète pour pouvoir affirmer que tel ou tel solvant est meilleur pour l'extraction, car d'autres paramètres entrent également en jeu, tels que l'odeur et la couleur.

De ce fait, malgré que le chloroforme solubilise bien les matières grasses sous l'influence de la chaleur, l'odeur fraîche de deux plantes disparaît et les principes odorants sont décomposés à un tel point d'ébullition qu'il est impossible de reconnaître la nature véritable du parfum.

Cependant, il est préférable de travailler d'abord avec les solvants apolaires (généralement sélectifs donc de qualité meilleure) par exemple l'éther de pétrole.

### V.1.6.6 La cinétique d'extraction :

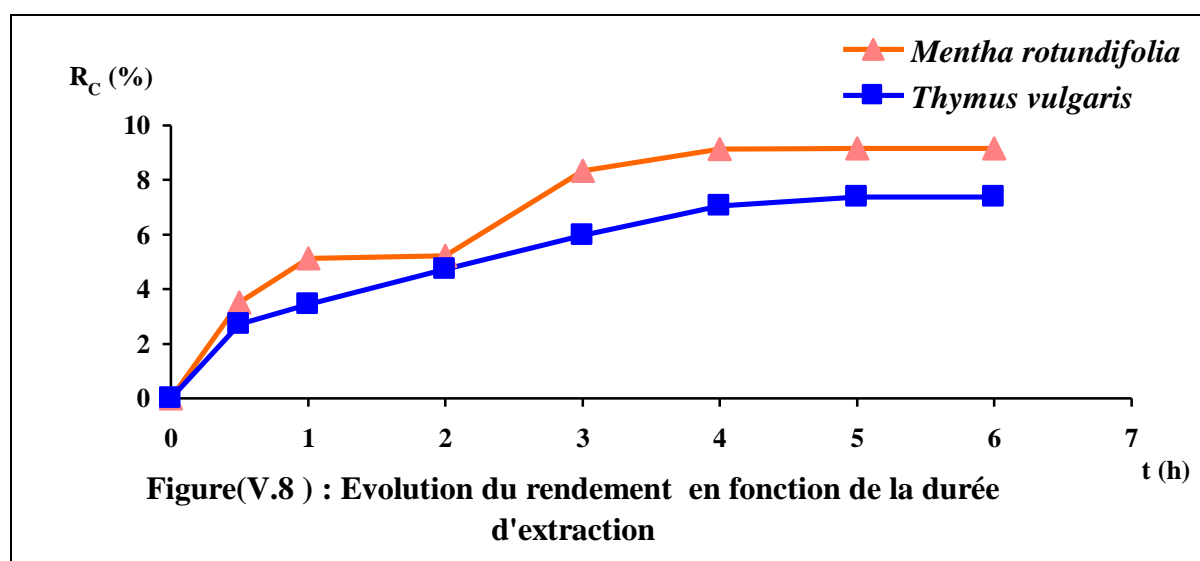
Dans cette partie, nous avons suivi l'évolution des rendements  $R_C$  en concrète en fonction de la durée d'extraction. Nous prélevons des fractions de distillat à des intervalles de temps choisis. Nous utilisons les conditions opératoires optimales de chaque plante.

- Pour *Mentha rotundifolia* :  $t = 4$  h,  $M_{MR} = 6$  g,  $V = 120$  ml
- Pour *Thymus vulgaris* :  $t = 5$  h,  $M_{TV} = 5$  g,  $V = 110$  ml
- Le solvant utilisé : le chloroforme.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.7) et illustrés par la figure (V.8).

**Tableau (V.7) : Evolution du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction :**

t (h)	1/2	1	2	3	4	5	6
$R_C$ <i>Mentha rotundifolia</i> (%)	3,52	5,12	5,22	8,33	9,13	9,15	9,15
$R_C$ <i>Thymus vulgaris</i> (%)	2,71	3,44	4,72	5,98	7,05	7,38	7,38

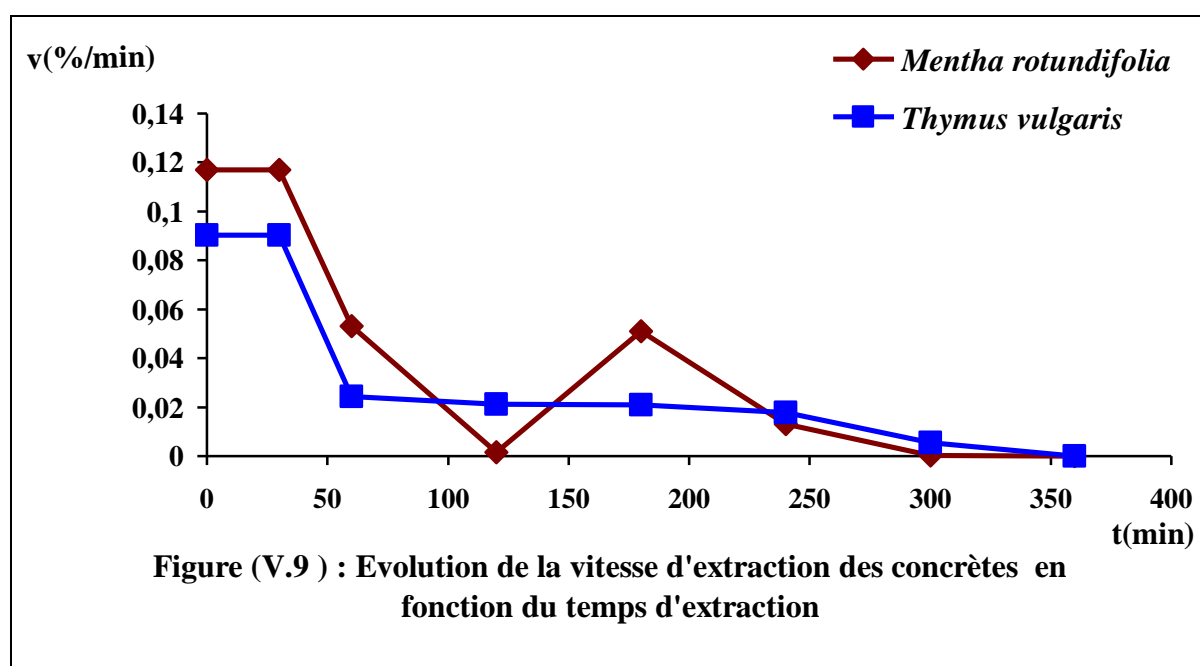


L'étude de l'évolution du rendement  $R_C$  en fonction du temps montre que celui-ci augmente progressivement dans le temps pour atteindre un palier au bout de quatre heures pour *Mentha rotundifolia* et cinq heures pour *Thymus vulgaris*, après ces valeurs, il reste constant ce qui montre l'épuisement total de la matière végétale.

Pour bien visualiser la variation de ce rendement au cours du temps, nous avons tracé les tangentes de chaque point de la courbe du rendement en fonction de la durée d'extraction. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.8) et illustrés par la figure (V.9).

**Tableau (V. 8) : Evolution de la vitesse d'extraction des concrètes en fonction du temps d'extraction.**

t (min)	0	30	60	120	180	240	300	360
$(v \cdot 10^2)$ <i>Mentha rotundifolia</i> (%/min)	11,70	11,70	5,30	0,16	5,10	1,33	0,033	0
$(v \cdot 10^2)$ <i>Thymus vulgaris</i> (%/min)	9,03	9,03	2,43	2,13	2,10	1,78	0,55	0



La figure (V.9) met bien en évidence 2 étapes :

Une première étape à vitesse très importante et constante d'une durée de 30min, suivie d'une deuxième étape à vitesse décroissante jusqu'à la fin du processus.

La première étape correspondrait probablement à l'extraction de la concrète située à la surface de la plante et serait régie par des simples phénomènes de transfert de matière en phase liquide (convection et diffusion externe).

Durant la deuxième étape, c'est la concrète emmagasinée dans les sites endogènes qui est récupérée. Dans ce cas, le transfert de l'intérieur du solide vers le solvant se ferait par diffusion.

**Conclusion :**

L'objectif de cette partie de travail était d'étudier l'extraction des composés odorants de *Mentha rotundifolia* et de *Thymus vulgaris* par solvants organiques volatils. Pour chacune des plantes, nous avons établi un bilan quantitatif et comparé ainsi les résultats obtenus.

L'étude cinétique de l'extraction par solvant organique volatil démontre que le rendement maximal est atteint au bout de quatre et cinq heures d'extraction pour les deux plantes respectivement.

On peut constater que ces résultats font apparaître un faible effet des paramètres opératoires, l'influence de la nature du solvant étant prépondérante. Le meilleur solvant de point de vue quantitatif semble être le chloroforme, mais à des produits peu appréciés, à cause de l'entraînement simultané d'un grand nombre de composés végétaux non odorants.

## V.2 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau :

La mise en œuvre de l'extraction des produits naturels en général, et des huiles essentielles en particulier, est confrontée à un certain nombre de problèmes, qui sont le plus souvent:

- La faible teneur de l'huile essentielle dans la matière végétale.
- Les contraintes de récoltes saisonnières du matériel végétal qui posent le problème de son stockage.
- La qualité de l'huile essentielle en conformité avec les normes internationales.

Par conséquent, des solutions technologiques, permettant la récupération, aussi complète que possible, d'une huile de bonne qualité, sont à rechercher même s'il s'agit du plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux à savoir l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

Dans ce contexte, nous avons effectué l'extraction à l'échelle semi – pilote par entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* ».

Parmi les paramètres liés à la matière végétale nous, avons étudié l'influence sur le rendement en huile essentielle de la durée d'extraction, durée de stockage et de la période de récolte.

Quant aux paramètres liés au procédé et expérimentalement accessibles, nous avons étudié l'influence de la masse de la matière végétale à traiter et sa répartition dans l'alambic, la température d'extraction et la pression de la vapeur d'eau.

### V. 2.1 Description de l'installation et de la charge :

L'obtention des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau est le procédé le plus utilisé. Pour cette raison et du fait de l'existence d'une installation semi – pilote d'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau au niveau de l'université Hassiba Benbouali de Chlef, nous nous sommes intéressé à ce procédé.

Le schéma de principe de cette installation est représenté dans la figure (V.10)

L'appareil à distiller se compose de trois récipients : la génératrice de vapeur ou chaudière, le distillateur ou alambic et le condenseur.

### **V.2.1.1. La chaudière et le distillateur :**

Ils forment un seul récipient de forme cylindrique de hauteur égal à 800 mm et d'un diamètre de 300 mm fabriqué en acier inox à double enveloppe, et sont séparés entre eux par une plaque perforée.

- **La chaudière :**

La chaudière a une hauteur égale à son diamètre (300 mm). Le niveau d'eau dans la chaudière est contrôlé par un tube en verre fixé le long de la paroi latérale du bac. La vapeur produite à l'aide d'un chauffage électrique s'échappe par un trou situé au centre de la plaque supérieure qui sépare la chaudière du distillateur. La chaudière est munie d'un robinet de purge à sa partie inférieure.

- **Le distillateur :**

C'est un bac cylindrique d'une hauteur de 500 mm et de diamètre 300 mm. Sur le fond, est placé un support constitué de plusieurs trous afin d'homogénéiser la vapeur d'eau reçue de la chaudière.

L'alambic cylindrique se termine à sa partie supérieure par un couvercle, sur lequel est fixé un manomètre pour contrôler la pression qui règne à l'intérieur de l'enceinte, et une vanne commandant la sortie de la vapeur d'eau saturée d'huiles essentielles. Le distillateur est surmonté d'une soupape de sécurité, une fois la pression atteinte 2,5 bars. Cette dernière s'ouvre automatiquement.

La vapeur d'eau qui circule (de bas en haut) à travers la matière végétale en extrait les huiles essentielles puis s'échappe par un tube fixé au sommet du récipient.

### **V.2.1.2 Le condenseur :**

C'est un échangeur de chaleur servant à transformer toute vapeur en liquide. Le condenseur est un bac de forme cylindrique constitué d'une base de 400 mm de diamètre et de hauteur de 600 mm fabriqué en plaques d'acier rempli d'eau froide.

A l'intérieur de ce bac, baigne un long tube en cuivre en forme de serpentin. La température du bac d'eau est contrôlée par un thermomètre et maintenue constante par ajouts de blocs de glace.

### **V.2.1.3 La charge :**

Les plantes étudiées proviennent de la région de Soudjias (situé au sud de Chlef).

Nous avons utilisé la partie aérienne de la plante (tige + feuilles + fleurs).

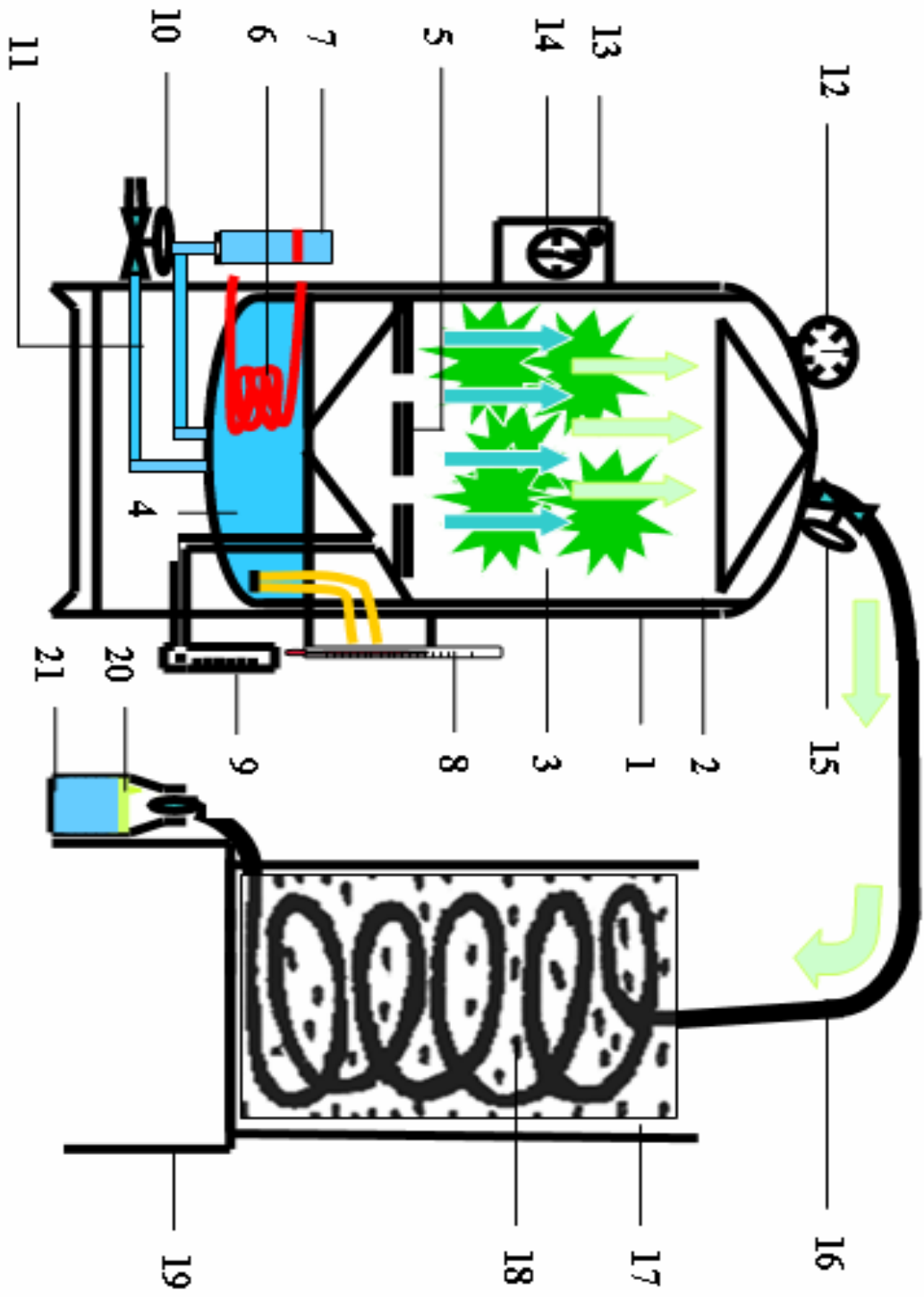


Figure (V.10) : Schéma descriptif de l'installation semi – pilote d'entraînement à la vapeur d'eau



**Légende :**

1-corps extérieur de l'appareil	13-lampe témoin
2-corps intérieur de l'appareil	14-interrupteur
3-distillateur	15-vanne de sortie
4-chaudière	16-serpentin
5-fond intérieur perforé	17-bac d'eau
6-chauffage électrique	18-eau
7-indicateur de niveau	19-support du condenseur
8-thermomètre	20-huile essentielle
9-thermostat	21-eaux de distillation
10-vanne de tuyau de décharge	22-flacon de récupération
11-tuyau de décharge	23-eau
12-indicateur de pression	

**V.2.2 Protocole expérimental :**

Nous avons procédé dans les conditions opératoires optimales, telles que la pression, la température d'extraction et la masse de la charge, déterminées expérimentalement par H.Amri [64].

A l'aide d'un chauffage électrique, la chaudière remplie d'eau distillée dégage une vapeur qui s'achemine à travers un tube débouchant à la base du distillateur. Celui-ci est rempli de plantes aromatiques (tiges+feuilles). La vapeur d'eau qui circule à travers ces végétaux de bas en haut en extrait les principes aromatiques puis s'échappe par un second tube placé au sommet du distillateur. La vapeur enrichie d'huile essentielle circule ensuite dans un long tube en forme de serpentin qui baigne dans un récipient d'eau froide appelé condenseur.

Les vapeurs d'eau se condensent, ce qui entraîne une séparation de l'eau et des huiles essentielles sont à quelques exceptions près, plus légers que l'eau, elles s'accumulent à la partie supérieure du vase récepteur appelé l'essencier.

Les eaux de distillation s'accumulent dans la partie inférieure de l'essencier.

### V.2.3 Paramètres intervenant dans le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau :

- **Rendement en huiles essentielles :**

On définit le rendement en huile essentielle  $R_{HE}$  comme étant le rapport entre la masse de l'huile essentielle ( $M_{HE}$ ) obtenue et la masse de matière végétale ( $M_{MV}$ ).

Il est exprimé en pourcentage et donc donné par la relation suivante :

$$R_{HE}(\%) = \frac{M_{HE}}{M_{MV}} \cdot 100$$

- **Durée d'extraction :**

En pratique, l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau est arrêtée au moment où l'on n'observe plus de gouttes d'huile essentielle dans le receveur du distillat. C'est un paramètre important de l'entraînement à la vapeur d'eau, il renseigne sur des informations sur la localisation de l'huile essentielle à l'intérieur de la plante.

### V.2.4 Influence de certains paramètres, liés à la matière végétale sur le rendement en huiles essentielles :

- 1- Durée d'extraction ;
- 2- Durée de stockage de la matière végétale ;
- 3- Période de récolte.

#### V.2.4.1 Durée d'extraction :

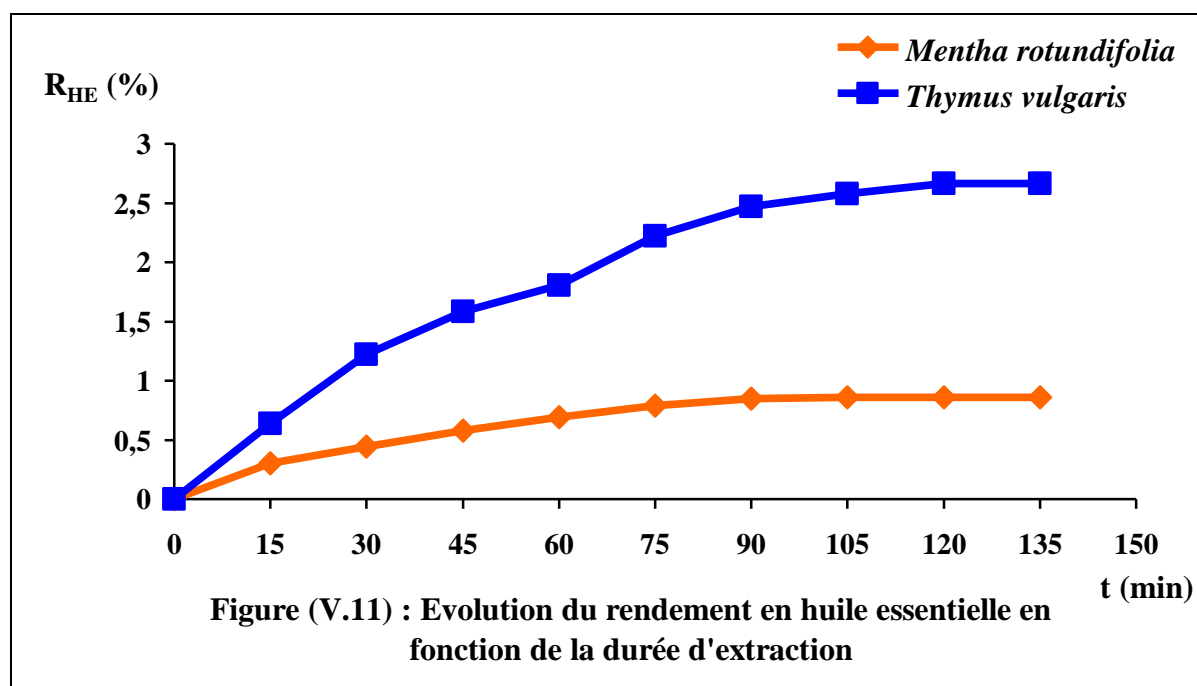
Nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielles de « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* » dans les conditions opératoires suivantes :

- M=360 g (Masse de la matière végétale)
- P=1,2 bar (Pression de vapeur d'eau)
- T= 90 °C (Température d'extraction)
- T= 20 °C (Température de distillation)
- $N_p = 1$  (Nombre de plateaux)
- $H_{MR} = 36.4 \%$  (taux d'humidité de *Mentha rotundifolia*)
- $H_{TV} = 54 \%$  (taux d'humidité de *Thymus vulgaris*)

Les expériences ont été menées jusqu'à la fin du processus d'extraction. Le rendement est évalué toutes les 15 minutes. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (V.9) et illustrés par la figure (V.11).

**Tableau (V.9) : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'extraction.**

t (min)	15	30	45	60	75	90	105	120	135
<b>R<sub>HE</sub> Mentha rotundifolia (%)</b>	0.30	0.44	0.58	0.70	0.79	0.85	0.86	0.86	0.86
<b>R<sub>HE</sub> Thymus vulgaris (%)</b>	0.64	1.22	1.58	1.80	2.22	2.47	2.58	2.66	2.66



**Interprétation :**

L'examen de la figure (V.11) montre que les deux courbes ont la même allure, c'est à dire le rendement augmente en fonction du temps jusqu'à 90 min pour *Mentha rotundifolia* et deux heures pour *Thymus vulgaris*. Cette augmentation diffère d'une plante à une autre. Elle est faible pour les deux courbes pendant la première demi - heure, puis elle devient importante pendant la deuxième heure, puis les deux courbes prennent l'allure d'un palier où l'augmentation est négligeable.

Donc cette figure met bien en évidence deux parties :

La première partie au cours de la première heure concerne l'extraction de l'huile essentielle situé à la surface de la matière végétale (l'huile superficielle) par phénomène de diffusion des huiles essentielles à partir des poils sécréteurs de la matière végétale (dépôt

exogène de l'huile essentielle), où la vitesse d'extraction est élevée et constante jusqu'à l'épuisement de l'huile superficielle.

La seconde partie pendant la deuxième heure où la vitesse d'extraction relativement lente et l'extraction des huiles essentielles serait due au phénomène d'osmose des huiles essentielles à l'intérieur des cellules de la matière végétale (les tissus endogènes de la plante), puis les deux courbes prennent l'allure d'un palier où l'augmentation est négligeable ; c'est l'épuisement de l'huile essentielle de la matière végétale.

**Conclusion :**

La durée d'extraction est un paramètre très important pour analyser l'intérêt du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau. Il fournit des informations sur la localisation de l'huile essentielle à l'intérieur de la plante. Ainsi, les plantes dans lesquelles l'huile essentielle est située dans les glandes exogènes auront un temps d'extraction relativement court, tandis que les plantes dans lesquelles l'huile essentielle est située dans des glandes endogènes auront un temps d'extraction plus long.

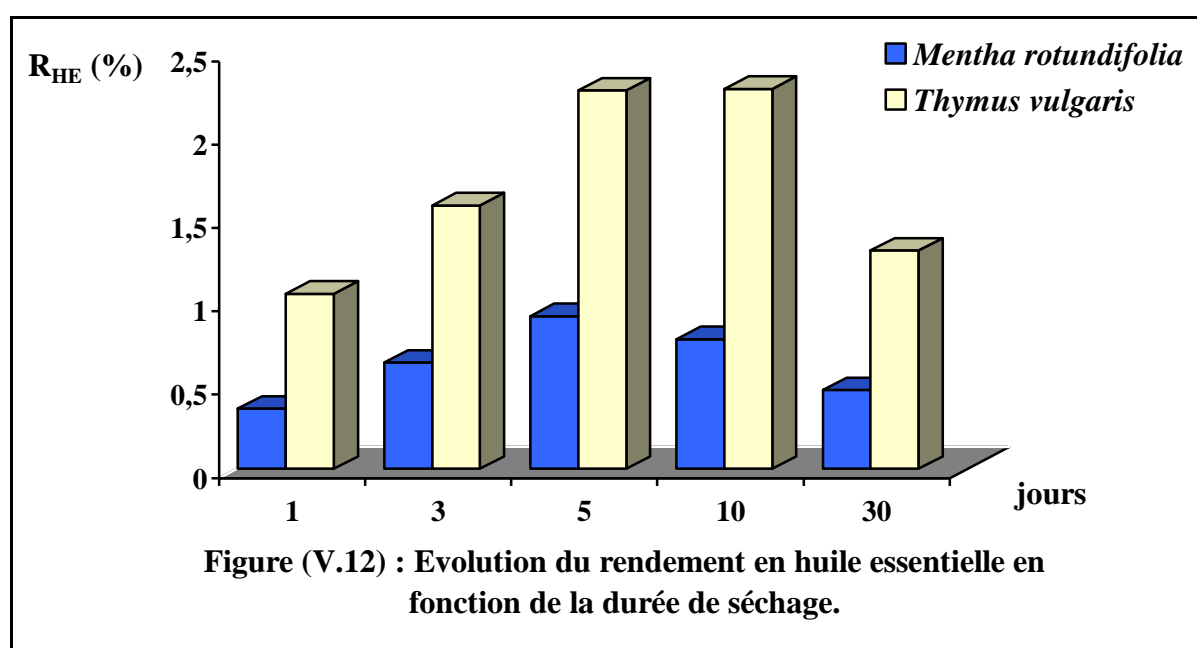
**V.2.4.2 Influence de la durée de stockage de la matière végétale sur le rendement en huile essentielle :**

Pour étudier l'influence de la durée de stockage de la matière végétale sur le rendement en huiles essentielles, nous avons effectué des extractions sur la partie aérienne de la plante stockée sous forme étalée et séchée à l'ombre.

Nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielles du « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* » dans les mêmes conditions opératoires précédemment définies. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.10).

Tableau (V.10) : Influence de la durée de séchage sur le rendement en huiles essentielles.

Durée de stockage (jours)	1	3	5	10	30
H <sub>MR</sub> (%)	66,2	38,8	34,0	33,0	32,8
R <sub>HE</sub> <i>Mentha rotundifolia</i> (%)	0,36	0,64	0,91	0,78	0,47
H <sub>TV</sub> (%)	72,0	63,3	53,8	53,0	52,0
R <sub>HE</sub> <i>Thymus vulgaris</i> (%)	1,05	1,58	2,27	2,28	1,31



**Interprétation :**

D’après la figure (V.12), on remarque que le rendement augmente avec la durée de stockage des plantes durant cinq jours de conservation de *Mentha rotundifolia* et dix jours de conservation de *Thymus vulgaris*. Cette augmentation laisse supposer que la plante continue à produire de l’huile essentielle, mais après ces durées de stockage, le rendement commence à diminuer, car à notre avis, l’évaporation de l’eau intercellulaires et des constituants volatils s’effectuent lentement.

Des observations similaires ont été rapportées pour d’autres plantes par E. Guéogouiev et C. Boutekjiret [69]. Ce phénomène est dû au fait que les cellules sécrétrices continuent à

produire des terpènes grâce à l'assimilation et au métabolisme des glucosides contenus dans le tissu végétal.

Cette fonction particulière des cellules sécrétrices de l'huile essentielle est appelée respiration terpénique.

#### **V.2.4.3 Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle**

Des travaux effectués sur d'autres espèces végétales ont montré que l'influence de la période de végétation sur le rendement en huile essentielle est très importante.

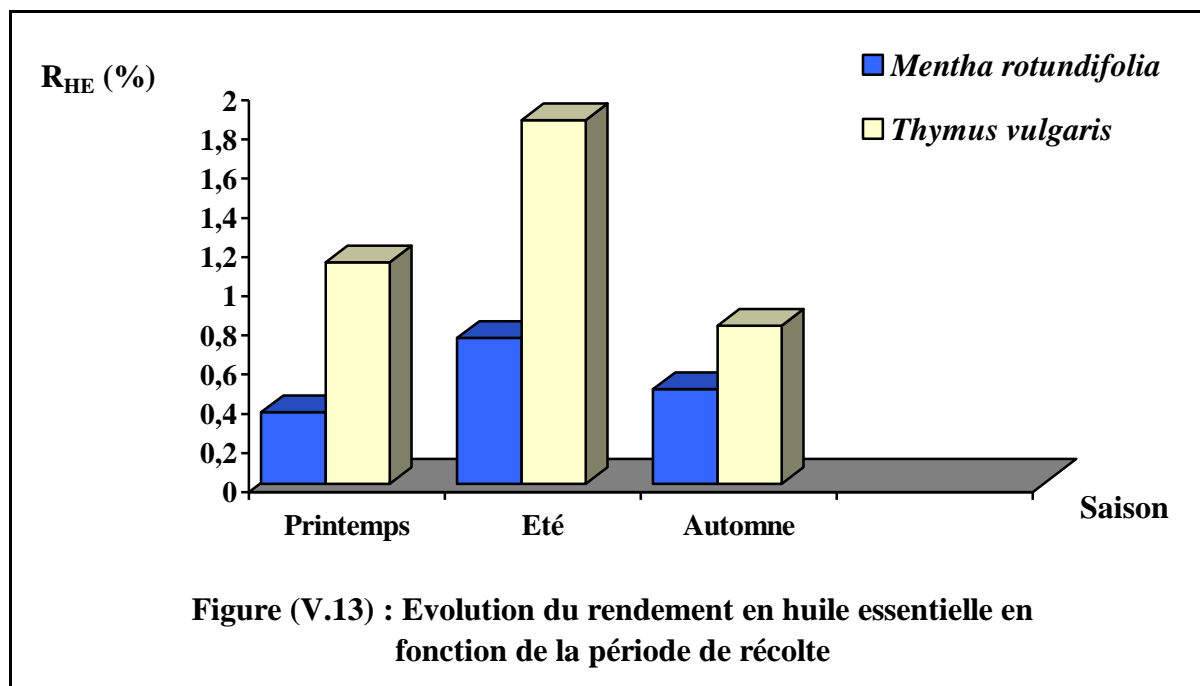
En effet, le rendement varie selon que la plante soit jeune en période de bourgeonnement de bouton, fleurie ou après floraison.

Nous avons évalué ces variations en procédant à l'extraction de l'huile de plante cueillie à différentes périodes de son cycle végétal. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (V.11.a), et illustrés par la figure (V.13)

**Tableau (V.11.a) : Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle**

<b>Saison</b>	<b>R<sub>HE</sub> <i>Mentha rotundifolia</i> (%)</b>	<b>R<sub>HE</sub> <i>Thymus vulgaris</i> (%)</b>
<b>Printemps</b>	0,367	1,131
<b>Eté</b>	0,746	1,855
<b>Automne</b>	0,484	0,808

Le tableau (V.11.b) représente l'influence de la période de récolte sur le rendement en huiles essentielles des deux plantes. (Annexe III.2)



Les résultats de la figure (V.13) représentent l'influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle de deux espèces de labiées.

Les résultats obtenus en été sont meilleurs que ceux du printemps et d'automne, ceci est dû au fait que la plante est plus jeune et elle est en phase de production et de croissance donc elle produit plus d'huile essentielle. Au contraire, à l'automne les fleurs tombent et les feuilles jaunissent alors la plante vieillit et la production de l'huile est réduite.

#### **Conclusion :**

La meilleure période de récolte est l'été, et particulièrement au cours du mois de juin pour *Thymus vulgaris* et de juillet pour *Mentha rotundifolia* (lorsque les fleurs sont bien formées et prêtent à s'ouvrir).

### **V.2.5 Influence de certaines paramètres, liés au procédé, sur le rendement en huiles essentielles de « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* » :**

Le but visé est l'étude de l'influence de certains paramètres sur le rendement en huiles essentielles en l'occurrence la masse de la matière végétale, sa répartition dans l'alambic, la pression de vapeur d'eau et la température d'extraction.

#### **V.2.5.1 Principe de la méthodologie des plans d'expériences :**

La stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation doit faciliter l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances. Elle doit également minimiser le plus possible le nombre d'expériences mais elle ne doit pas sacrifier la qualité des résultats. Au contraire, on recherche la meilleure précision possible.

L'étude d'un phénomène peut se résumer à l'intérêt d'une grandeur, par exemple le rendement d'un processus donné, grandeur qui, généralement, dépendra d'un grand nombre de variables.

Sous une forme mathématique, on peut écrire que la grandeur d'intérêt **Y**, que nous appellerons également **réponse** par la suite, est une fonction de plusieurs variables **X<sub>i</sub>** (variables que nous appellerons aussi **facteurs** par la suite)

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_K)$$

L'étude du phénomène se ramène alors à la mesure de la réponse en fonction des différentes valeurs que l'on peut donner aux facteurs.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour résoudre le problème. [70]

#### **A- La méthode classique :**

On fixe le niveau de toutes les variables sauf une et l'on mesure la réponse **Y** en fonction de plusieurs valeurs de la variable non fixée **X<sub>1</sub>**. Si l'on veut étudier toutes les variables, il faut recommencer le même calcul pour chacune d'elles. Si l'on désire étudier simplement quatre facteurs et que l'on décide de prendre cinq points expérimentaux par variable, il faut réaliser  $5^4 = 625$  expériences.

Ce qui nécessite, selon le nombre de variables et le nombre de points expérimentaux à réaliser, un travail qui peut dépasser les limites du faisable.

#### **B- 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.



Le fait de faire varier tous les facteurs à la fois n'est pas un inconvénient en soi mais au contraire offre de nombreux avantages parmi lesquels :

- Diminution du nombre des essais,
- Nombre de facteurs étudiés très grand,
- Détection des interactions entre facteurs,
- Meilleure précision sur les résultats,
- Modélisation des résultats,
- Optimisation des résultats.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à une valeur raisonnable, c'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des **facteurs influents**.

C'est par la réalisation d'un plan factoriel complet que l'on peut, en un minimum d'expériences, quantifier les différents effets des facteurs étudiés. [71]

Rappelons que si l'on étudie l'influence des facteurs sur une réponse  $Y$ , en considérant les réponses  $Y_i (1 < i < p)$  fonction de  $n$  facteurs  $X_1, X_2, \dots, X_n$  de valeurs  $X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{in}$ , on peut définir une fonction de réponse telle qu'on ait pour les  $p$  expériences :

$$Y_i = f(X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{in}) + e_i$$

Où  $e_i$  représente l'erreur expérimentale liée à la détermination de  $Y_i$ .

Si l'on suppose la fonction continue et indéfiniment dérivable, on peut alors effectuer un développement de Taylor au voisinage d'un centre d'intérêt :

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j X_{ij} + \sum_{j=1}^n \beta_{jj} X_{ij}^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_{jk} X_{ij} X_{ik} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \beta_{jkl} X_{ij} X_{ik} X_{il} + \sum_{j=1}^n \beta_{jjj} X_{ij}^3 +$$

$$\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_{jkj} X_{ij}^2 X_{ik} + \dots + e_i$$

avec :  $j \neq k \neq l$  (équation I)

Ce polynôme constitue en général un bon modèle pour la fonction de réponse. On peut faire une interpolation linéaire, mais on ne peut pas effectuer d'extrapolation. Dans un grand domaine, on sera conduit à utiliser un modèle avec un degré élevé et, par conséquent, à rechercher plusieurs constantes en réalisant de nombreuses expériences.

Pour un modèle du premier degré pour chacun des facteurs, la relation (I) devient :

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j X_{ij} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_{jk} X_{ij} X_{ik} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \beta_{jkl} X_{ij} X_{ik} X_{il} + \dots + e_i$$

avec :  $j \neq k \neq l$

L'équation du modèle donné par la relation (I) établie à partir de l'exploitation du plan d'expériences comprend tous les termes calculés. Cependant certains, faibles, ne sont peut être pas significatifs et doivent donc être éliminés du modèle.

Pour décider quels sont les termes à conserver dans le modèle, il faut calculer la variance des coefficients du modèle  $S(b)^2$ .

- **Cas d'un plan factoriel répété N fois :**

Pour estimer la variance de l'expérience No j, on peut utiliser :

$$S^2(j) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [y_j(i) - \bar{y}_j]^2$$

Estimateur à (N-1) degrés de liberté.

Un estimateur de la variance de la réponse expérimentale à partir de l'ensemble des résultats est donc :

$$S^2 = \frac{1}{2^k} \sum_{j=1}^{2^k} S^2(j).$$

Estimateur à  $2^k(N-1)$  degrés de liberté.

L'estimateur de la variance pour chaque effet ou interaction est alors :

$$S(b)^2 = \frac{1}{N \cdot 2^k} S^2 \quad [72]$$

- **Cas d'un plan factoriel unique :**

Le nombre d'expériences réalisées dans ce cas étant égal au nombre de coefficients du modèle, aucune information sur l'erreur expérimentale n'est directement accessible.

Toutefois, il arrive fréquemment que certains coefficients du modèle – correspondant généralement à des interactions d'ordre élevé – soient négligeables vis-à-vis des autres. On peut alors les assimiler au « bruit » et estimer la variance d'un effet ou d'une interaction comme suit.

Admettons que, sur les  $(2^k - 1)$  coefficients correspondant à des effets principaux ou interactions, on puisse avec une QUASI - CERTITUDE en supprimer L, vues leurs faibles valeurs.

Appelons  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_L$  les coefficients b à éliminer.

On peut estimer la variance de chaque effet ou interaction jugé influant à priori par :

$$S(b)^2 = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L c_i^2 \quad \text{Estimateur à L degrés de liberté. [72]}$$

### V.2.5.2 Etude du degré de signification des effets et interactions pris en compte par le modèle :

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer si une interaction ou un effet principal est véritablement influant ou non.

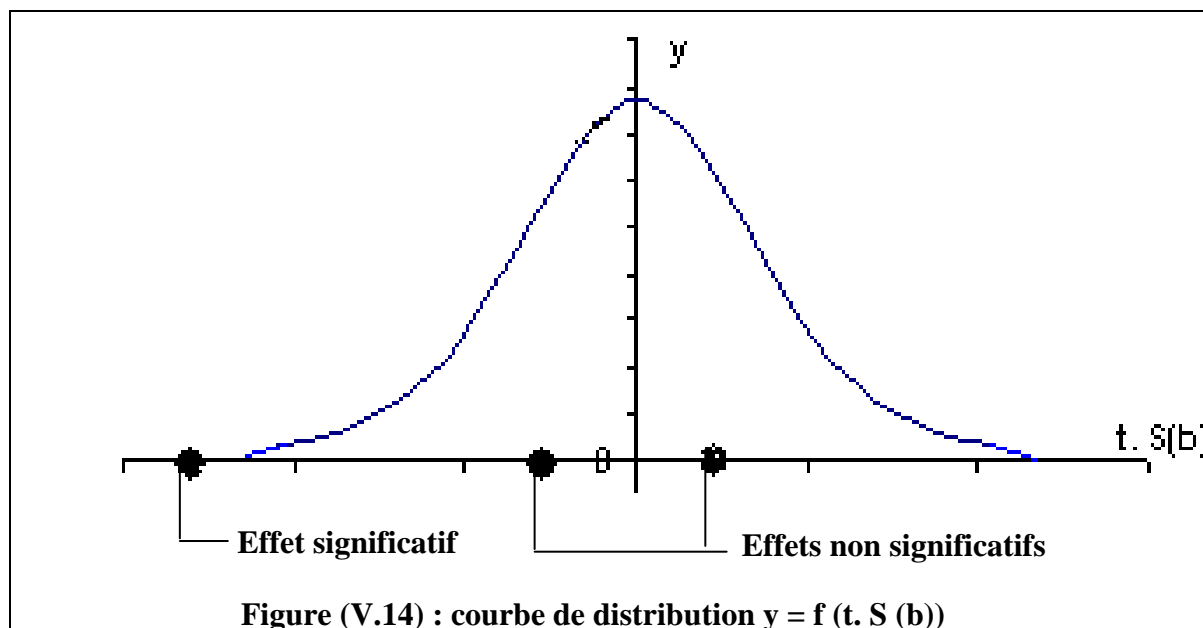
Nous envisagerons plus particulièrement ici une méthode de comparaison à une loi de Student dérivée d'un test paramétrique d'hypothèse. [72]

#### Comparaison à une loi de Student :

Le test paramétrique d'hypothèse classique sera réalisé ici en comparant la distribution des estimateurs des paramètres du modèle à la loi de Student (encore appelée distribution t) à ETA degrés de liberté.

La démarche à suivre est la suivante :

- Evaluer, à l'aide de la table ci – jointe, les ordonnées de la loi de Student à ETA degrés de liberté correspondant aux abscisses.
- Faire un changement d'abscisses :  $t \rightarrow t.S(b)$ .
- Tracer la courbe de distribution  $Y = f(t.S(b))$  et porter sur l'axe des abscisses les valeurs b des paramètres estimés.



Si une valeur  $b$  est située sous la « cloche » qui forme la distribution  $t$ , on conclut alors que l'effet ou l'interaction correspondante n'est pas significative. Dans le cas contraire, l'effet doit être retenu comme étant très probable. [72]

### V.2.5.3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau :

Les études préliminaires que nous avons effectuées nous ont permis de mettre en évidence quatre facteurs influents importants :

- la masse de la matière végétale (désigne par  $M$ ),
- la pression de la vapeur d'eau (désigne par  $p$ ),
- la température d'extraction (désigne par  $T$ ),
- le nombre de plateaux (désigne par  $N_p$ ).

Cette modélisation nous a permis de connaître les effets significatifs et non significatifs de l'ensemble de ces paramètres sur la performance de l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau. Les effets principaux et les effets d'interaction du premier ordre des quatre facteurs retenus ont été également mis en évidence.

Les réponses relatives à l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau sont exprimées par :

- *le rendement en huiles essentielles de Mentha rotundifolia* :

$$Y_1(\%) = \frac{M_{HE}}{M_{MV}} \cdot 100$$

- le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris* :

$$Y_2 (\%) = \frac{M_{HE}}{M_{MV}} \cdot 100$$

Avec :  $M_{HE}$  : masse en gr de l'huile essentielle extraite,

$M_{MV}$  : masse en gr de la matière végétale à traiter.

### V.2.5.3.1 Choix du domaine expérimental :

Le choix du domaine expérimental est très important, car il doit être raisonnable vis – à – vis des facteurs ayant une influence sur l'extraction des huiles essentielles.

Des études préliminaires relatives au procédé d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote (paragraphe V.2.1) nous ont permis de considérer comme valeurs supérieures et valeurs inférieures de la masse de la matière végétale les valeurs respectives 1500 gr et 200 gr. Les valeurs supérieure et inférieure de nombre de plateaux sont prises respectivement égales 3 et 1.

Concernant les valeurs des pressions de la vapeur d'eau, nous avons retenu respectivement les valeurs de 1,6 bar pour le niveau supérieur et 1bar pour le niveau inférieur. Pour la température d'extraction de 95 °C pour le niveau supérieur et de 80°C pour le niveau inférieur ont été retenues.

Le tableau (V.12) rassemble toutes les valeurs des paramètres à étudier pour l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau.

**Tableau (V.12) : Domaines de variation des facteurs étudiés.**

Facteurs	Unité	Symbole	Niveau inférieur (-)	Niveau supérieur (+)
Masse de la matière végétale	gr	M	200	1500
Pression de la vapeur d'eau	bar	P	1	1,6
Température d'extraction	°C	T	80	95
Nombre de plateaux	-	$N_p$	1	3

### V.2.5.3.2 Construction de la matrice d'expériences :

Pour réaliser un plan factoriel complet à quatre facteurs à 2 niveaux, il faut effectuer de  $2^4 = 16$  expériences. Ces 16 expériences permettent d'aller aux bornes du système pour chaque facteur pris séparément.

Tout d'abord, il est nécessaire de coder les valeurs naturelles des quatre facteurs par les valeurs [+] au niveau supérieur et [-] au niveau inférieur de chaque facteur.

La matrice d'expériences (tableau V.13) permet de déterminer les effets principaux et tous les effets d'interactions de chacun des facteurs.

Chaque ligne de cette matrice d'expériences définit une expérience correspondant à une combinaison des niveaux supérieur et inférieur de chacun des quatre facteurs.

**Tableau (V.13) : Construction de la matrice du modèle d'expériences.**

Essai N°	M	P	T	N <sub>p</sub>
1	-	-	-	-
2	-	-	-	+
3	-	-	+	-
4	-	-	+	+
5	-	+	-	-
6	-	+	-	+
7	-	+	+	-
8	-	+	+	+
9	+	-	-	-
10	+	-	-	+
11	+	-	+	-
12	+	-	+	+
13	+	+	-	-
14	+	+	-	+
15	+	+	+	-
16	+	+	+	+

Dans le tableau (V.14), nous avons présenté les paramètres de chaque essai.

Tableau (V.14) : Conditions opératoires pour le plan factoriel complet 2<sup>4</sup>

Essai N°	M (gr)	P (bar)	T (°C)	N <sub>P</sub>
1	200	1	80	1
2	200	1	80	3
3	200	1	95	1
4	200	1	95	3
5	200	1,6	80	1
6	200	1,6	80	3
7	200	1,6	95	1
8	200	1,6	95	3
9	1500	1	80	1
10	1500	1	80	3
11	1500	1	95	1
12	1500	1	95	3
13	1500	1,6	80	1
14	1500	1,6	80	3
15	1500	1,6	95	1
16	1500	1,6	95	3

**V.2.5.3.3 Résultats expérimentaux :**

Le tableau (V.15) représente les valeurs des réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$  :

$Y_1$  : rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia*,

$Y_2$  : rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris*.

Tableau (V.15) : Valeurs des réponses de  $Y_1$  et  $Y_2$ 

Essai N°	$Y_1$ (%)	$Y_2$ (%)
1	0,81	2,60
2	0,55	1,40
3	0,60	4,10
4	0,85	3,45
5	0,45	2,00
6	0,73	1,70
7	0,55	2,75
8	0,41	4,00
9	0,22	0,60
10	0,10	0,66
11	0,13	0,66
12	0,05	0,73
13	0,24	0,61
14	0,11	0,96
15	0,25	0,37
16	0,06	0,50

Les différents effets principaux et les différents effets d'interactions calculés sont rassemblés dans le tableau (V.16). L'analyse de la variance nous a permis de déterminer si les valeurs trouvées sont significatives ou non.



Tableau (V.16) : Valeurs des effets et conclusion de test.

Facteurs	Effets		Conclusions	
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
M	-0,299	-1,119	S	S
P	-0,031	-0,081	S	NS
T	-0,018	0,376	S	S
N <sub>P</sub>	-0,024	-0,018	S	NS
MN <sub>P</sub>	-0,041	0,094	S	NS
MT	-0,003	-0,448	NS	S
MP	0,052	0,056	S	NS
TN <sub>P</sub>	0,004	0,118	NS	NS
PN <sub>P</sub>	0,001	0,196	NS	S
PT	-0,012	-0,083	NS	NS
MPT	0,026	-0,020	S	NS
MPN <sub>P</sub>	-0,016	-0,153	S	NS
PTN <sub>P</sub>	-0,063	0,048	S	NS
TN <sub>P</sub> M	-0,006	-0,144	NS	NS
MPTN <sub>P</sub>	0,051	-0,076	S	NS
B <sub>0</sub>	0,380	1,693		
S (b)	± 0,0044	± 0,065		

Il est intéressant de connaître la variance des coefficients  $S(b)^2$ .

On peut alors écrire les modèles conduisant aux réponses Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>.

Un exemple de calcul de la signification des effets est donné en (Annexe II.3).

- **Rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* :**

$$Y_1 = 0,380 - 0,299 M - 0,031 P - 0,018 T - 0,024 N_P - 0,041 MN_P + 0,052 MP + 0,026 MPT - 0,016 MPN_P - 0,063 PTN_P + 0,051 MPTN_P .$$

$$\text{Variance des coefficients } S(b) = \pm 0,0044$$

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

- Rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris* :

$$Y_2 = 1,693 - 1,119 M + 0,376 T - 0,448 MT + 0,196 N_P.$$

Variance des coefficients  $S(b) = \pm 0,065$

#### V.2.5.4 Effets principaux et effets d'interaction :

##### Résultats et discussions :

A partir de l'analyse des effets principaux (Tableau (V.16)), nous pouvons faire ressortir quelques points importants.

- **La masse de la matière végétale désignée par M :**

Elle a un effet négatif (- 0,299) sur le rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* ainsi que sur le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris* (- 1,119).

- **La pression de la vapeur d'eau désignée par P :**

Elle a un effet négatif faible (- 0,031) sur le rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* ainsi que sur le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris* (- 0,081).

- **La température d'extraction désignée par T :**

Elle a un effet négatif faible (- 0,018) sur le rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia*, et un effet positif (0,376) sur le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris*.

- **Le nombre de plateaux désigné par  $N_P$  :**

Il a un effet négatif faible (- 0,025) sur le rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia*. De même, il a un effet négatif faible sur le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris* (-0,018).

La contribution des effets principaux et des effets d'interaction sur le rendement en huiles essentielles des deux plantes peut être représentée à l'aide des diagrammes d'interactions entre deux facteurs pris séparément.

Dans chaque cadran, est rapportée la moyenne des résultats obtenus pour les deux facteurs considérés à chaque combinaison de niveau possible (+, +) ; (+, -) ; (-, +) et (-, -).

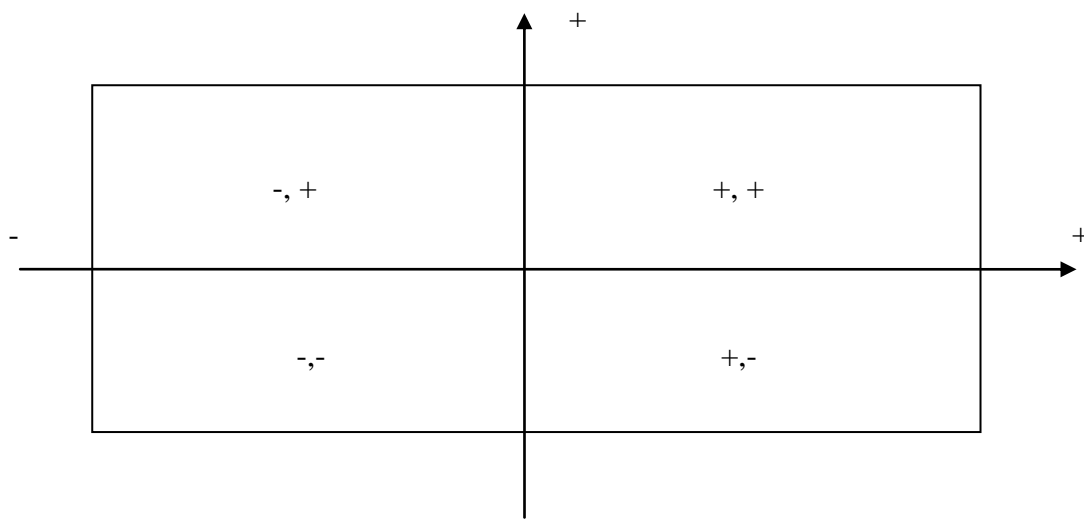


Figure (V.15) : Diagramme d'interaction entre deux facteurs pris séparément.

A titre d'exemple, nous avons développé le cas du rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris*.

**- Influence des effets principaux et d'interactions du premier ordre des facteurs M, P, T et N<sub>P</sub> sur le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris***

L'interaction TN<sub>P</sub> ne va pas dans le même sens que les effets principaux qui leurs sont associés.

MP = 0,055	M = -1,119	P = - 0,081
MT = -0,44	M = - 1,119	T = 0,376
MN <sub>P</sub> = 0,094	M = - 1,119	N <sub>P</sub> = - 0,018
PT = - 0,083	P = -0,081	T = 0,376
PN <sub>P</sub> = 0,196	P = - 0,081	N <sub>P</sub> = - 0,018
TN <sub>P</sub> = 0,118	T = 0,376	N <sub>P</sub> = -0,018

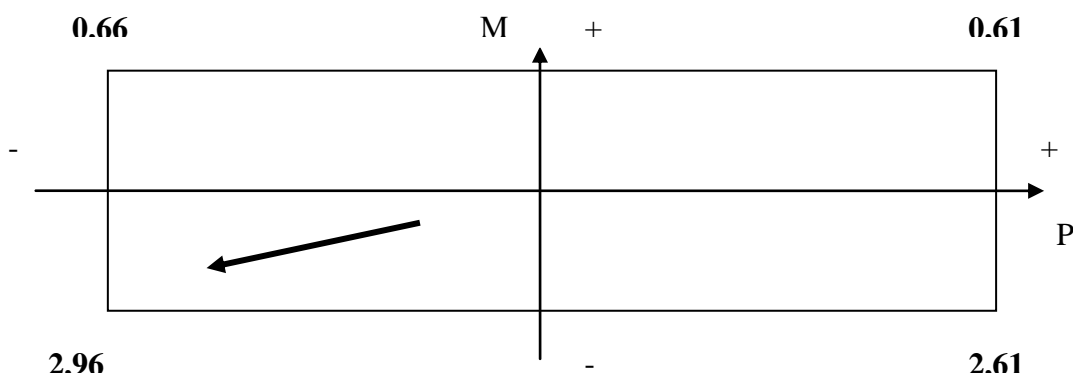


Figure (V-a) : Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale (M) et de la pression de la vapeur d'eau (P)

- Exemple de calcul de l'interaction correspondant à la combinaison M (-).P (-)=2,96.

A partir de tableau (V.15), nous avons pour la combinaison M (-).P (-) les valeurs Y du rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris* qui sont :

N°	M (-)	P (-)	% Y
1	200	1	2,60
2	200	1	1,40
3	200	1	4,10
4	200	1	3,75

Ce qui donne la valeur de l'interaction correspondant à la combinaison

$$M(-).P(-) = \frac{\sum \%Y}{4} = \frac{11,85}{4} = 2,96$$

L'interaction de la masse de la matière végétale (M) et la pression de la vapeur d'eau (P), (MP = 0,055) va dans le même sens que chacun des deux facteurs (M = - 1,119 ; P = - 0,081). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure a) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). P (-) : 2,96.

Les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,61 et (+, -) : 0,66 étant pratiquement identiques, ainsi que les niveaux (-, -) : 2,96 et (-, +) : 2,61, on peut dire que le facteur dominant est la masse de la matière végétale (M).

Quelque soit le niveau du facteur P, une diminution du facteur M entraîne une augmentation du rendement en huiles essentielles (passant de 0,66 % à 2,96 % au niveau inférieur de P et de 0,61 % à 2,61% au niveau supérieur de P).

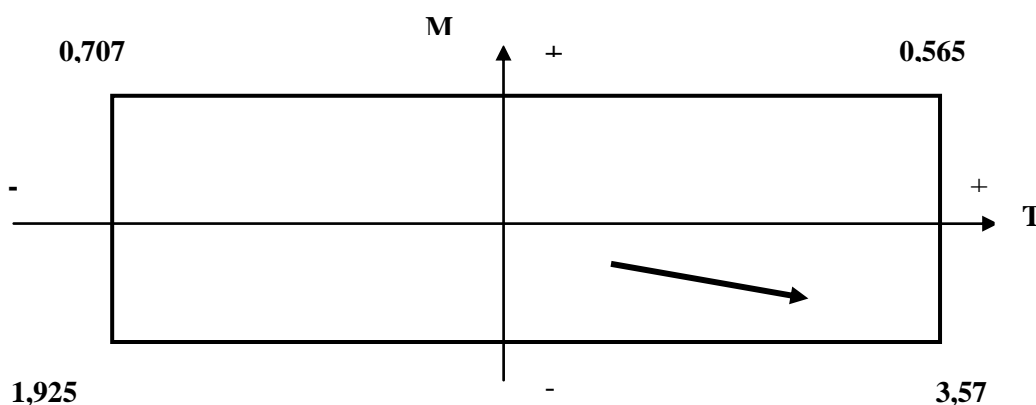
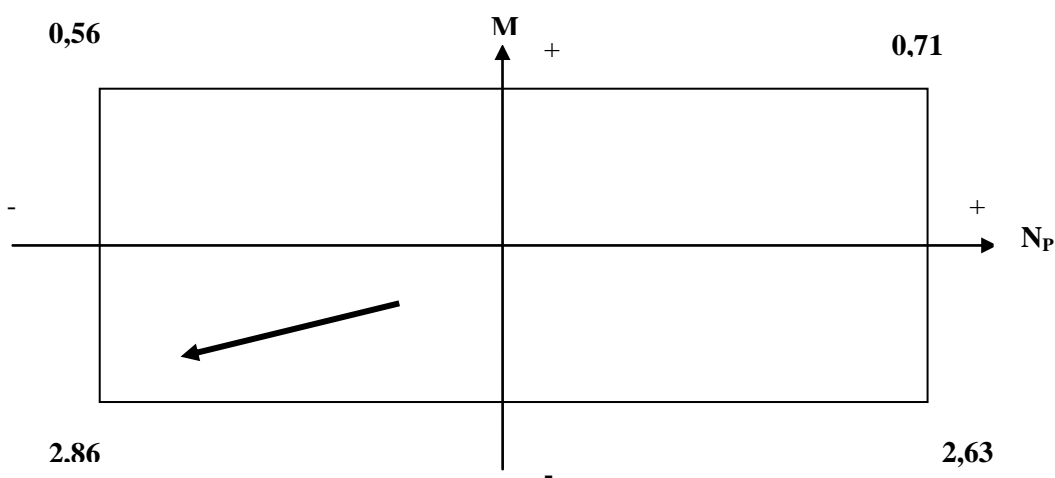


Figure (V-b) : Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale (M) et de la température d'extraction (T)

L'interaction de la masse de la matière végétale (M) et la température d'extraction (T), ( $MT = - 0,44$ ) va dans le même sens que les effets principaux de chacun des deux facteurs ( $M = - 1,119$  ;  $T = 0,376$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure b) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). T (+) : 3,57.

De même, on constate que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,56 et (+, -) : 0,70 sont pratiquement égales, ainsi que celles des niveaux (-, -) : 1,925 et (-, +) : 3,57. Ceci signifie que la masse de la matière végétale (M) est le facteur dominant.

Pour un même niveau de T, une diminution du facteur (M) entraîne une augmentation du rendement en huiles essentielles.

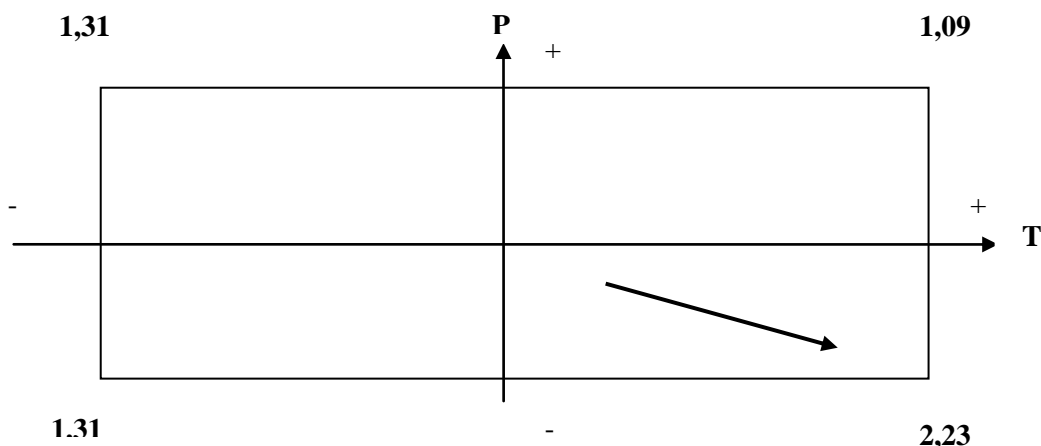


**Figure (V-c) : Diagramme d'interaction de la masse de la matière végétale (M) et de nombre de plateaux (N<sub>p</sub>)**

L'interaction de la masse de la matière végétale (M) et du nombre de plateaux (N<sub>p</sub>), ( $MN_p = 0,094$ ) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $M = - 1,119$  ;  $N_p = - 0,018$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure c) par une moyenne supérieure pour la combinaison M (-). N<sub>p</sub> (-) : 2,86.

De même, on constate que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 0,71 et (+, -) : 0,56 sont pratiquement égales, ainsi que celles des (-, -) : 2,86 et (-, +) : 2,63, on peut dire que le facteur (M) apparaît comme le facteur dominant.

Il ressort que cette interaction  $MN_p$  que pour un même niveau du facteur N<sub>p</sub>, une diminution du facteur M, entraîne une amélioration de la quantité des huiles essentielles de *Thymus vulgaris*.

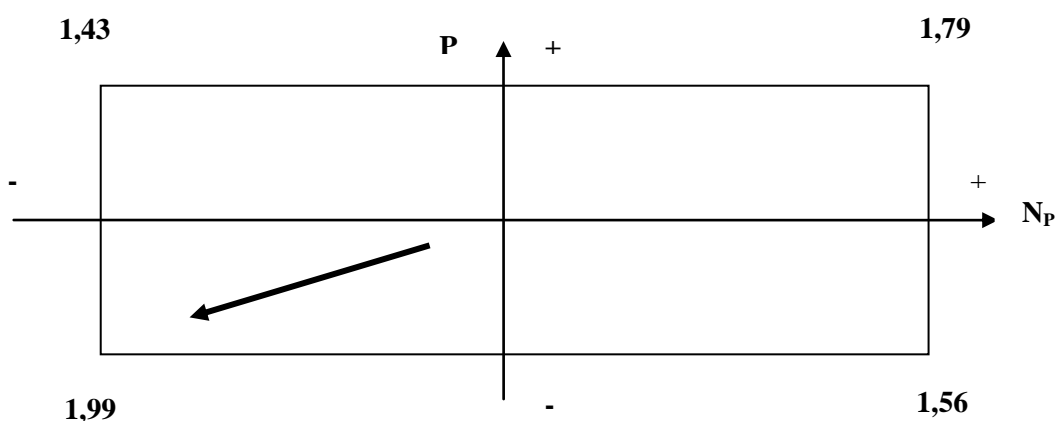


**Figure (V-d) : Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et la température d'extraction (T)**

L'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et de la température d'extraction (T), ( $PT = - 0,083$ ) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $P = - 0,081$ ;  $T = 0,376$ ). Ceci se traduit par une moyenne supérieure pour la combinaison P (-). T (+) : 2,235 sur le diagramme d'interaction correspondant (figure d).

Etant donné que les valeurs moyennes au niveau (+, -) : 1,317 et (-, -) : 1,315 sont pratiquement identiques, on peut dire que le facteur dominant dans ce cas est la température d'extraction (T).

Pour le niveau inférieur du facteur P, une diminution du facteur T, entraîne une diminution du rendement passant de 2,235 % à 1,315 %, par contre pour le niveau supérieur du facteur P, une diminution du facteur T entraîne une amélioration du rendement passant de 1,09 % à 1,317 %.

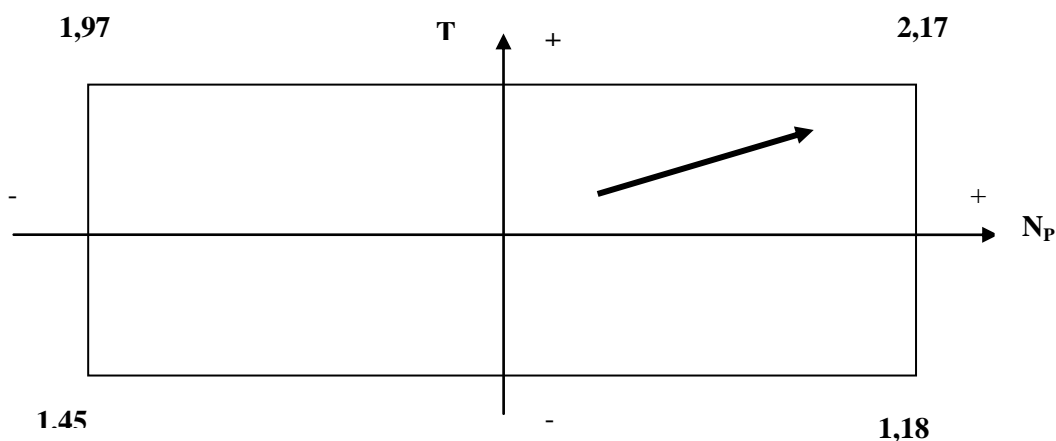


**Figure (V-e) : Diagramme d'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et le nombre de plateaux (N<sub>p</sub>)**

L'interaction de la pression de la vapeur d'eau (P) et du nombre de plateaux ( $N_P$ ), ( $PN_P = 0,196$ ) va dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $P = - 0,081$  ;  $N_P = - 0,018$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure e) par une moyenne supérieure pour la combinaison P (-).  $N_P$  (-) : 1,99

On remarque que les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 1,79 et (-, +) : 1,56 sont pratiquement égales, on peut dire que le facteur dominant dans ce cas est le nombre de plateaux ( $N_P$ ).

Pour le niveau inférieur du facteur (P), une diminution du facteur  $N_P$ , entraîne une amélioration du rendement en huiles essentielles passant de 1,56 % à 1,99 %, par contre pour le niveau supérieur du facteur (P), une diminution du facteur  $N_P$  entraîne une diminution du rendement en huiles essentielles passant de 1,79 % à 1,43 %.



**Figure (V-f) : Diagramme d'interaction de la température d'extraction (T) et le nombre de plateaux ( $N_P$ )**

L'interaction de la température d'extraction (T) et du nombre de plateaux ( $N_P$ ), ( $TN_P = 0,118$ ) ne va pas dans le même sens que les effets principaux qui lui sont associés ( $T = 0,376$  ;  $N_P = - 0,018$ ). Ceci se traduit sur le diagramme d'interaction correspondant (figure f) par une moyenne supérieure pour la combinaison T (+).  $N_P$  (+) : 2,17.

On remarque que les valeurs moyennes aux niveaux (-, -) : 1,45 et (-, +) : 1,15 sont pratiquement égales, il en est de même pour les valeurs moyennes aux niveaux (+, +) : 2,17 et (+, -) : 1,97. Ceci nous amène à conclure donc que la température d'extraction (T) est le facteur dominant.

Pour un même niveau de facteur  $N_P$ , une diminution du facteur (T), améliore très peu le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris*.

D'après ces diagrammes d'interactions, les rendements les plus élevés des huiles essentielles de *Thymus vulgaris* sont obtenus au niveau inférieur de la masse de la matière végétale ( $M = 200$  gr), au niveau supérieur de la température d'extraction ( $T = 95$  °C), ainsi qu'au niveau inférieur de la pression de la vapeur d'eau ( $P = 1$  bar) et au niveau inférieur du nombre de plateaux ( $N_p = 1$ ).

**Conclusion :**

Compte tenu de l'étude de l'influence des effets principaux et des effets d'interactions du premier ordre des facteurs M, P, T et  $N_p$  sur :

- le rendement en huiles essentielles de *Mentha rotundifolia*,
- le rendement en huiles essentielles de *Thymus vulgaris*.

On en conclut que pour l'obtention d'une quantité élevée d'huile essentielle à partir des deux plantes, le choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et  $N_p$  se résume comme suit (Tableau V. 17)

**Tableau (V.17) : Choix des niveaux supérieur (+) ou inférieur (-) des facteurs M, P, T et  $N_p$**

	Niveaux des facteurs			
	M	P	T	$N_p$
<b><math>R_{HE}</math> <i>Mentha rotundifolia</i> (%)</b>	↘	↘	↘	↘
<b><math>R_{HE}</math> <i>Thymus vulgaris</i> (%)</b>	↘	↘	↗	↘

D'après le tableau (V.17), on peut tirer les conclusions suivantes :

- le fait que l'utilisation d'une hauteur de lit de matière végétale plus importante ne favorise pas l'entraînement de l'huile essentielle à cause de la mauvaise circulation de la vapeur d'eau à l'intérieur de l'autoclave qui renferme la plante.
- le fait d'augmenter la pression de la vapeur d'eau, les particules de la matière végétale s'approchent les unes aux autres de façon à former une couche peu compacte traversée par la vapeur d'eau selon certains chemins ce qui réduit la surface de contact de cette dernière avec la matière végétale (agglutination de la charge végétale sous l'effet de la vapeur d'eau).



- le fait que l'utilisation d'une température plus importante à l'intérieur de l'autoclave présente d'une part, la dégradation de l'essence et la perte de composés volatils (cas de terpènes) et d'autre part favorise l'entraînement des composés lourds qui demandent des températures plus élevées (cas de phénols).
- la mauvaise répartition de la matière végétale à l'intérieur du distillateur ne favorise pas l'entraînement de l'huile essentielle, à cause de la circulation d'une partie de la vapeur d'eau sans contact avec la matière végétale.

L'utilisation de la méthode de planification des expériences a permis d'évaluer l'influence sur le rendement de l'huile des effets individuels et conjugués des paramètres étudiés.

# **Chapitre VI**

## **Etude Analytique**

**Introduction :**

Afin d'évaluer la qualité et la composition des extraits des deux plantes, des analyses ont été effectuées, tout d'abord en déterminant les caractéristiques organoleptiques, propriétés physico – chimiques, puis des analyses qualitatives et quantitatives par CPG et GC / MS.

**VI.1. Caractéristiques organoleptiques :**

Chaque extrait est caractérisé par ces propriétés organoleptiques telles que l'odeur, l'aspect et la couleur.

- *L'odeur :*

L'odorat est un sens chimique très sensible et l'habileté des parfumeurs à classer et à caractériser des substances chimiques parviennent à doser les produits naturels et leur perception peut aller jusqu'au dix millionième de grammes par litre d'air.

- *La couleur :*

La coloration d'une huile essentielle dépend des produits qui le constituent. Certains solvants ont le pouvoir d'extraire beaucoup de pigments, ce qui intensifie la couleur d'une huile donnée.

- *L'aspect :*

L'aspect d'un extrait dépend des produits qui le constituent, lesquels peuvent se présenter sous forme solide, liquide ou bien solide- liquide.

### VI.1.1 Propriétés organoleptiques des extraits obtenus :

Les caractéristiques organoleptiques des extraits obtenus sont réunies dans les tableaux (VI.1), (VI.2).

**Tableau (VI.1) : Propriétés organoleptiques des concrètes de *Mentha rotundifolia* et *Thymus vulgaris***

	Solvant	n – Hexane	Chloroforme	Ether de pétrole
	Caractéristiques			
<i>Mentha rotundifolia</i>	Aspect	Pâteux	Pâteux	pâteux
	Odeur	Altéré	Altéré	Propre à la matière végétale
	Couleur	Vert clair	Vert foncé à noir	Jaune verdâtre
<i>Thymus vulgaris</i>	Aspect	Pâteux	Pâteux	Pâteux
	Odeur	Altéré	Altéré	Propre à la matière végétale
	Couleur	Vert foncé	Vert foncé à noir	Vert clair

**Tableau (VI.2) : Propriétés organoleptiques des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* et *Thymus vulgaris***

Caractéristiques	<i>Mentha rotundifolia</i>	<i>Thymus vulgaris</i>
Aspect	Liquide	Liquide
Odeur	Propre à la matière végétale	Agréable, épicée
Couleur	Jaune foncé	Brun rougeâtre

D'après le tableau (VI.1), du point de vue olfactif, notons que l'éther de pétrole reflète fidèlement l'odeur de la matière végétale. Par contre, le n – Hexane et le chloroforme représentent une sorte de déformation de l'odeur.

Tous les solvants donnent des concrètes d'aspect pâteux.

Les extraits obtenus par le chloroforme sont de couleur verte foncée à noire, ce qui se traduit par le taux élevé des pigments tel que la chlorophylle.

Pour l'éther de pétrole, la couleur est plus vive d'un vert clair indiquant la présence considérable des huiles essentielles.

A la lumière de ces observations, nous pouvons conclure que l'éther de pétrole est le solvant le plus favorable vu qu'il restitue plus fidèlement les caractéristiques du substrat végétal initial.

D'après le tableau (VI.2), on remarque que les huiles essentielles sont des liquides d'une odeur propre à la matière végétale pour *Mentha rotundifolia* et agréable pour *Thymus vulgaris*, d'une couleur jaune foncée et brun rougeâtre pour les deux plantes respectivement.

### VI.2. Détermination des propriétés physico-chimiques :

Cette étude comprend la détermination des propriétés physico-chimiques telles que la densité, l'indice d'acide, l'indice d'ester, l'indice de réfraction, la miscibilité à l'éthanol selon les normes A.F.N.O.R.

Les méthodes de détermination sont décrites en annexe III.1.

**Tableau (VI.3) : Caractéristiques physico – chimiques des extraits de *Mentha rotundifolia* et de *Thymus vulgaris***

	Huile essentielle de <i>Mentha rotundifolia</i>		Huile essentielle de <i>Thymus vulgaris</i>		Concrète de <i>Mentha rotundifolia</i>	Concrète de <i>Thymus vulgaris</i>
	[63]	Résultats obtenus	Norme AFNOR	Résultats obtenus	Résultats obtenus	Résultats obtenus
<b>Densité à 20 °C</b>	0,942	0,930	0,905 – 0,950	0,912	0,949	0,931
<b>Indice d'acide</b>	1,91	1,78	/	3,330	3,24	5,180
<b>Indice d'ester</b>	76,63	71,12	/	39,65	64,23	36,78
<b>Indice de réfraction</b>	1,5031	1,5416	1,491 – 1,510	1,467	1,5015	1,570
<b>Miscibilité à l'éthanol</b>	à 90 % 1,9 V	à 90 % 2 V	/	à 90 % 2,4 V	à 90 % 3 V	à 90 % 4V

On remarque une légère différence entre les caractéristiques physico – chimiques des concrètes et celles des huiles essentielles.

L'examen du tableau (VI.3) montre que l'indice d'ester des extraits de *Mentha rotundifolia* est supérieur à celui de *Thymus vulgaris*, ceci est dû à la nature odorante des esters, ainsi on remarque qu'il y a une légère différence entre les quatre indices physico-chimiques, ce qui peut être dû à la composition des fractions contenant particulièrement des composés volatils.

Ce tableau révèle que les caractéristiques physico – chimiques des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* et de *Thymus vulgaris* sont conformes aux travaux de F. Bouzefa [63] et aux normes AFNOR [73] respectivement.

### **VI.3 Analyse par CPG et GC / MS :**

La chromatographie est l'une des meilleures techniques que nous utilisons pour identifier les constituants de l'huile essentielle. Une fois correctement utilisée, on peut facilement identifier tous les composants de l'huile essentielle et elle donne quelques indications sur sa qualité et sur son authenticité. [74]

La CPG est devenue une méthode de choix pour l'analyse d'un mélange complexe de produits volatils (volatilisables).

Les produits très complexes des substances odorantes peuvent être identifiés et quantifiés dans un temps relativement court.

L'analyse par CPG et GC/MS a été effectuée au niveau du laboratoire de chimie générale et de chimie organiques à la faculté des sciences agronomiques de Gembloux de Belgique.

Dans notre étude, on a utilisé le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (GC/MS).

#### **VI.3.1 Conditions opératoires de l'analyse des extraits de nos plantes et résultats :**

Les constituants des fractions volatiles des extraits de nos plantes ont été identifiés par (CPG) et par (GC/MS) dans les conditions opératoires suivantes :

##### **- Analyse GC :**

L'analyse des extraits est effectuée par un HP GC 6890A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, en utilisant une colonne capillaire 5% Phenyl Methyl Siloxane et a les caractéristiques suivantes (30 m\* 0,25mm\* 0,25µm épaisseur du film) ; la température de la colonne est programmée linéairement de 40°C (1min) à 200°C à raison de 6°C/min, 200-280°C à 30°C/min, 280°C (2min). La température de l'injecteur est de 280°C; la température du détecteur est de 300°C, mode d'injection, split; volume injecté 1µl d'huile. Le débit d'hélium est 1 ml/min.

##### **- Analyse GC/MS:**

Le spectromètre de masse, Agilent 5973 à quadripole est couplé à un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890. La colonne utilisée est identique à celle employée en analyse chromatographique simple. Les conditions opératoires sont : température de l'injecteur split-splitless à 250°C (mode Splitless). Energie d'ionisation 70 eV ; programmation de

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

température: de 40°C à 250°C à raison de 6°C min<sup>-1</sup>, phase mobile: He à 1 ml.min<sup>-1</sup>. Les températures de la source et du quadripole sont fixées à 230 °C et 150 °C respectivement.

L'identification des composants est effectuée en se basant sur les indices de Kovats et par comparaison des spectres de masse données de la littérature. Pour les sesquiterpènes hydrocarbonés, diverses confirmations sont obtenues par comparaison des spectres de masse donnés par la littérature [75, 76].

### **VI.3.2 Identification des constituants des concrètes de *Mentha rotundifolia* et *Thymus vulgaris* :**

Les analyses par CPG et GC/MS des concrètes obtenus à partir des deux plantes par trois solvants différents, nous ont permis de déterminer les profils chromatographiques, d'identifier les différents constituants et de mesurer leurs concentrations dans les fractions volatiles à analyser.

Les résultats obtenus, pour chaque solvant, sont représentés par les chromatogrammes suivants :

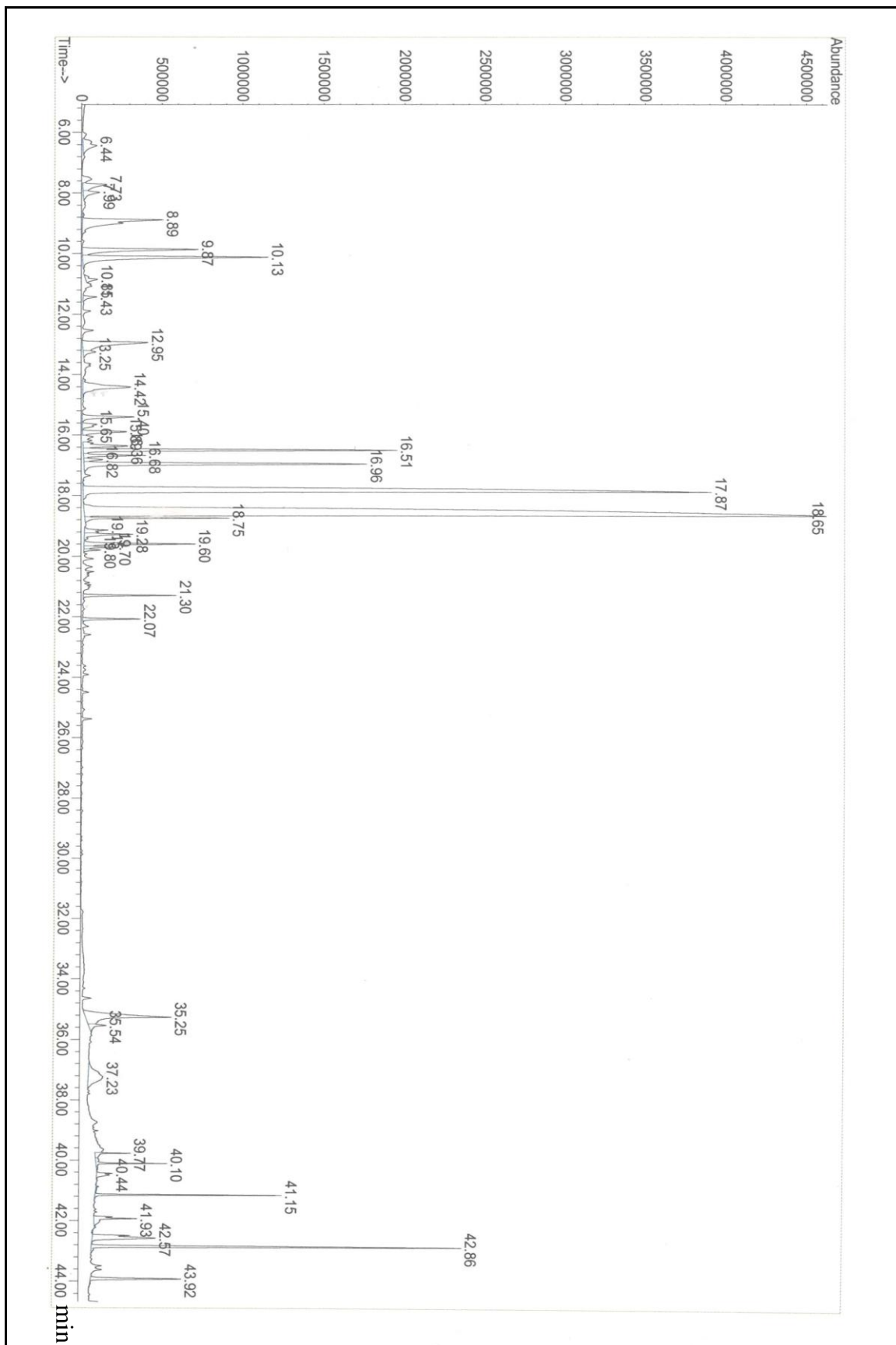


Figure (VI.1) : Chromatogramme de la concrète de *Mentha rotundifolia* obtenue par l'éther de pétrole.



**Tableau (VI.4) : Composition chimique de la concrète de *Mentha rotundifolia* obtenue par l'éther de pétrole**

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	6,44	$\alpha$ - Pinène	0,460
2	7,33	1 - Octen - 3 - ol	0,721
3	7,99	$\beta$ - Myrcène	0,427
4	8,89	p- Cymène	1,507
5	9,87	$\gamma$ - terpinène	2,326
6	10,13	cis - Sabinène hydrate	3,634
7	12,95	Borneol	2,028
8	14,42	Furane, 2 - methyl - 5 (-3 methyl -1,3 butadinyll)	1,631
9	15,40	Piperitone	0,899
10	16,51	2- Undécانون	4,073
11	16,68	Thymol	0,802
12	16,96	Carvacrol	4,701
<b>13</b>	<b>17,87</b>	<b>Pipériténone</b>	<b>17,251</b>
<b>14</b>	<b>18,65</b>	<b>Oxyde de pipériténone</b>	<b>33,488</b>
15	18,75	2,3 - dihydroxy - 4- methyl acetophenone	1,260
16	19,28	cis jasmone	0,728
17	19,60	Inconnu	1,409
18	21,30	Inconnu	0,387
19	22,07	BHT	0,604
20	35,25	11, 14,17 Eicosatrinone acide methyl ester	2,672
21	35,54	Ethyl linoleolate	0,283
22	37,23	Tricosane	0,698
23	39,77	Inconnu	0,237
24	40,10	Acide benzène carboxyl	0,418
25	40,44	Eicosane	0,107
26	41,15	Inconnu	2,128
27	42,57	Inconnu	1,130
28	42,86	Inconnu	4,213
29	43,92	Inconnu	0,401



**Tableau (VI.5) : Composition chimique de la concrète de *Mentha rotundifolia* obtenue par le chloroforme**

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	9,00	Limonène	1,085
2	11,11	cis – Sabinène hydrate	4,753
3	11,90	allo Ocimène	0,860
4	12,93	Borneol	1,413
5	14,41	Furane, 2 – methyl – 5 (-3 methyl -1,3 butadinyl)	1,402
6	15,40	Pipéritone	2,128
7	15,89	Inconnu	1,033
8	16,34	Butenyl theophène	0,829
9	16,86	Carvacrol	0,877
<b>10</b>	<b>17,82</b>	<b>Pipériténone</b>	<b>30,059</b>
<b>11</b>	<b>18,53</b>	<b>Oxyde de pipériténone</b>	<b>42,195</b>
12	19,26	cis jasmone	0,685
13	19,78	$\beta$ - Caryophellène	2,379
14	20,87	$\beta$ - Cubenène	0,868
15	21,31	Garmacène D	1,050
16	22,07	BHT	1,593
17	22,32	cis Calamenène	0,666
18	40,10	Benzene acide dicarboxyl	0,494
19	41,14	Eicosane	0,820
20	42,85	Heptadeane	2,896
21	43,92	Docosane	0,780

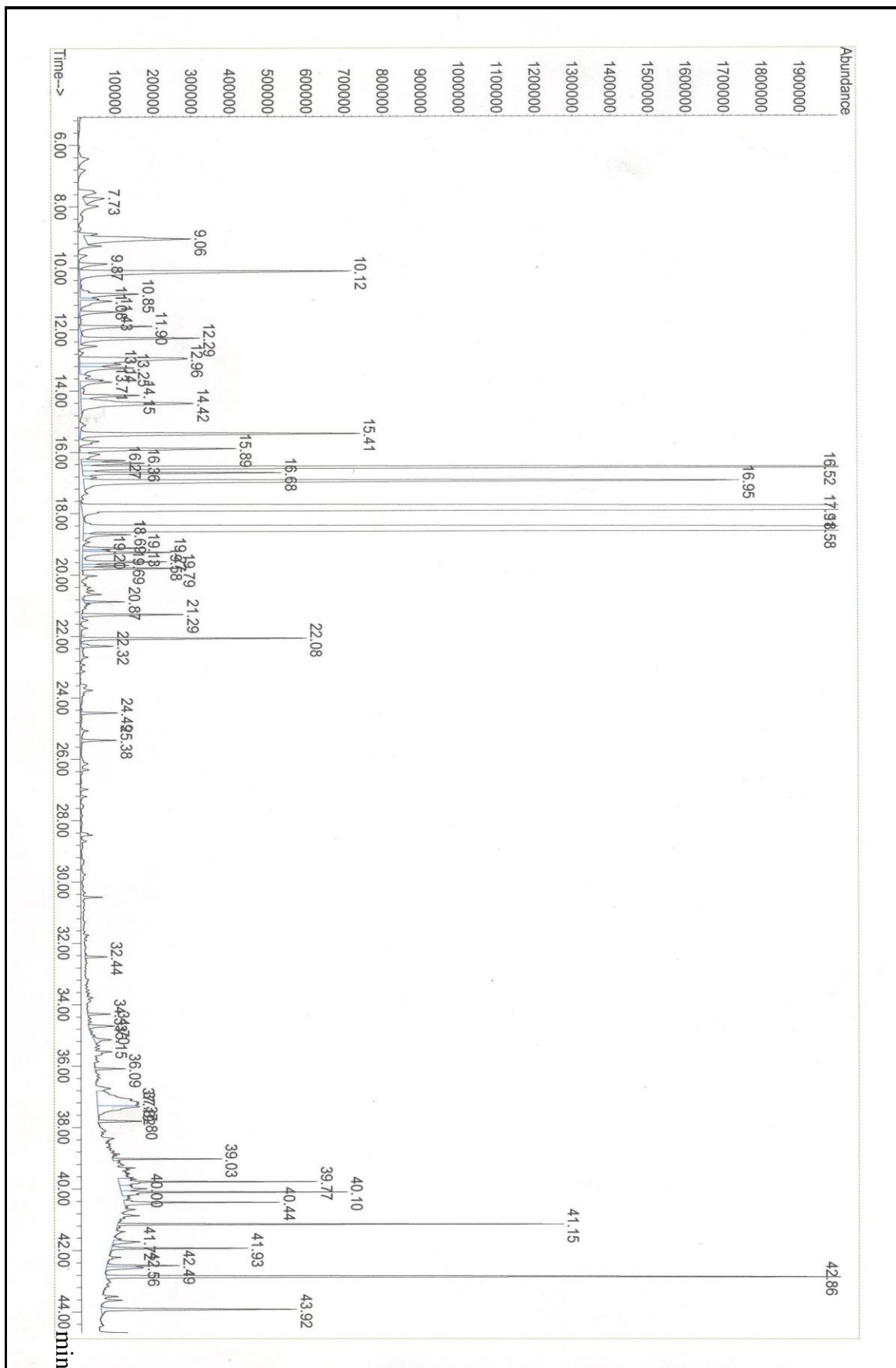


Figure (VI.3) : Chromatogramme de la concrète de *Mentha rotundifolia* obtenue par le n – hexane.

**Tableau (VI.6) : Composition chimique de la concrète de *Mentha rotundifolia* obtenue par le n – hexane**

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	9,06	1,8 – cineol	1,429
2	10,12	cis – Sabinene hydrate	2,639
3	10,85	2-Nonanone	0,667
4	11,90	allo Ocimène	0,572
5	12,29	Camphor	0,949
6	12,96	Borneol	1,612
7	13,25	Terpinène - 4 – ol	0,578
8	14,42	Inconnu	0,309
9	15,41	Pipéritone	2,284
10	15,89	Inconnu	1,308
11	16,36	1 – Butenyl thiophene	0,510
12	16,52	2 – Undécanone	7,060
13	16,68	Thymol	1,177
14	16,95	Carvacrol	5,615
<b>15</b>	<b>17,91</b>	<b>Pipériténone</b>	<b>27,023</b>
<b>16</b>	<b>18,58</b>	<b>Oxyde de pipériténone</b>	<b>23,189</b>
17	19,13	Inconnu	0,368
18	19,27	cis jasmone	0,154
19	19,79	Inconnu	0,677
20	20,87	Bicyclosesquiphellendrene	0,191
21	21,29	Inconnu	0,567
22	22,08	BHT	1,149
23	24,48	Cadinene -1,4 – dienne	0,193
24	25,38	$\alpha$ - Cadinol	0,194
25	32,44	Inconnu	0,116
26	36,09	Docosane	0,147
27	37,79	Tricosane	0,235
28	39,03	Tetracosane	0,345
29	39,77	Eicosane	0,822
30	40,10	Acide benzène dicarboxylique	0,284
31	40,44	Inconnu	0,794
32	41,15	Inconnu	0,665
33	41,93	Inconnu	0,382
34	42,86	Inconnu	6,018

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

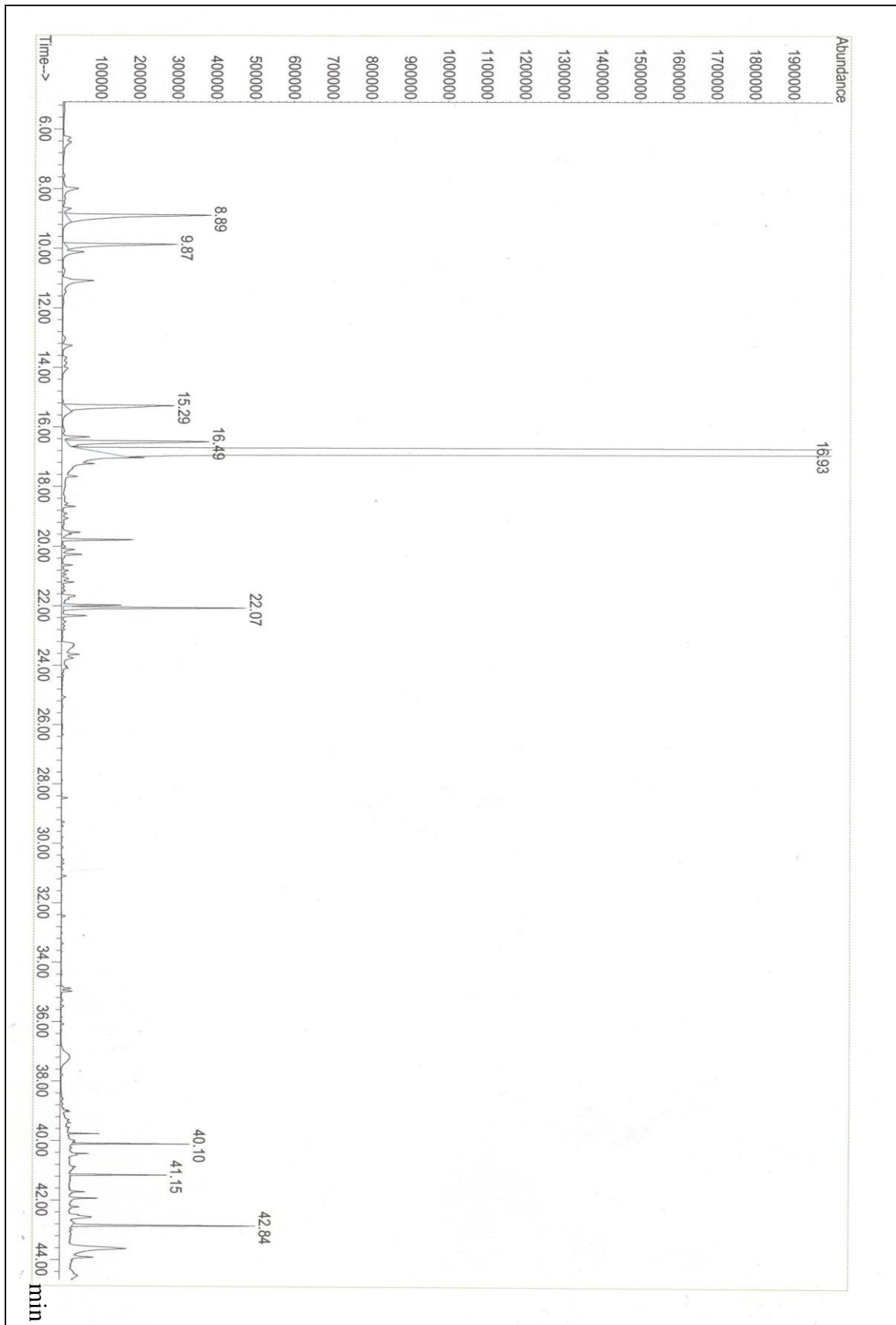


Figure (VI.4) : Chromatogramme de la concrète de *Thymus vulgaris* obtenue par l'éther de pétrole.

**Tableau (VI.7) : Composition chimique de la concrète de *Thymus vulgaris* obtenue par l'éther de pétrole**

N° de pic	Temps de rétention en (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	8,89	p- Cymène	3,623
2	9,87	$\gamma$ -Terpinène	2,212
3	15,29	cis Ocimène	2,527
4	16,49	Thymol	2,853
<b>5</b>	<b>16,93</b>	<b>Carvacrol</b>	<b>83,660</b>
6	19,78	$\beta$ - Caryophellène	0,418
7	21,98	$\beta$ - Bisabolène	0,313
8	22,07	BHT	2,065
9	40,10	1,2 – Benzeno acide dicarboxilique	0,685
10	41,15	Octadecane	0,688
11	42,84	Inconnu	1,687

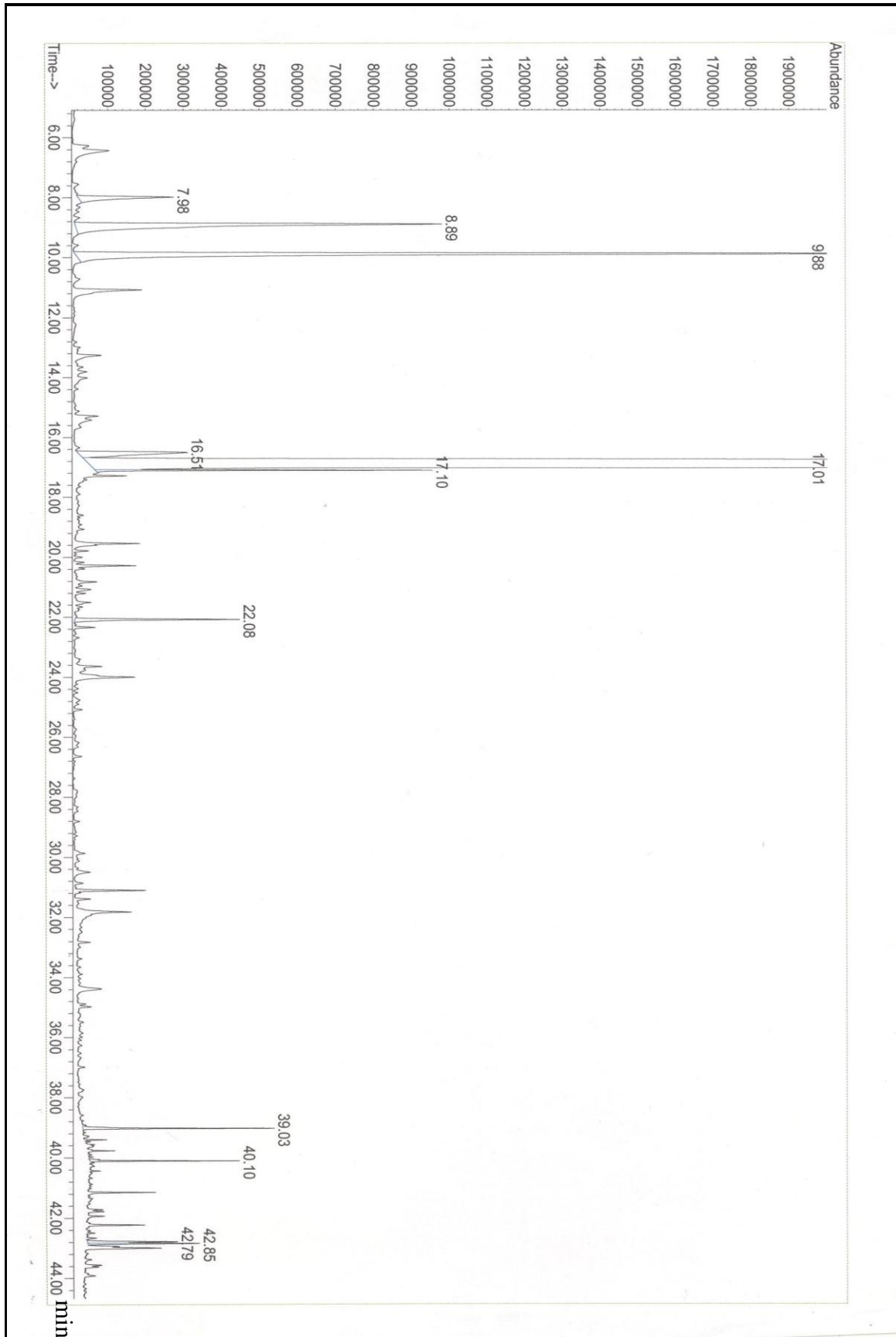


Figure (VI.5) : Chromatogramme de la concrète de *Thymus vulgaris* obtenue par le chloroforme.



**Tableau (VI.8) : Composition chimique de la concrète de *Thymus vulgaris* obtenue par le chloroforme**

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	6,44	$\alpha$ - Pinène	0,501
2	7,98	$\beta$ - Myrcène	1,369
3	8,89	p - Cymène	6,322
4	9,88	$\gamma$ - Terpinène	10,823
<b>5</b>	11,08	$\alpha$ -Terpinène	0,735
6	16,51	Thymol	1,979
<b>7</b>	<b>17,01</b>	<b>Carvacrol</b>	<b>74,149</b>
8	17,10	Ascidole	1,114
9	17,28	Carvacryl ethyl ether	0,392
10	19,54	$\alpha$ - Gurjunène	0,485
11	20,28	Aromadendrène	0,461
12	22,08	BHT	1,234
13	23,99	1,2 Benzène acide dicarboxilique	0,472
14	39,03	Dimethyl adepate	0,925
15	40,10	3 – Nitrophtalate acid	0,562
16	42,79	Inconnu	0,557
17	42,85	Octadecane	0,666

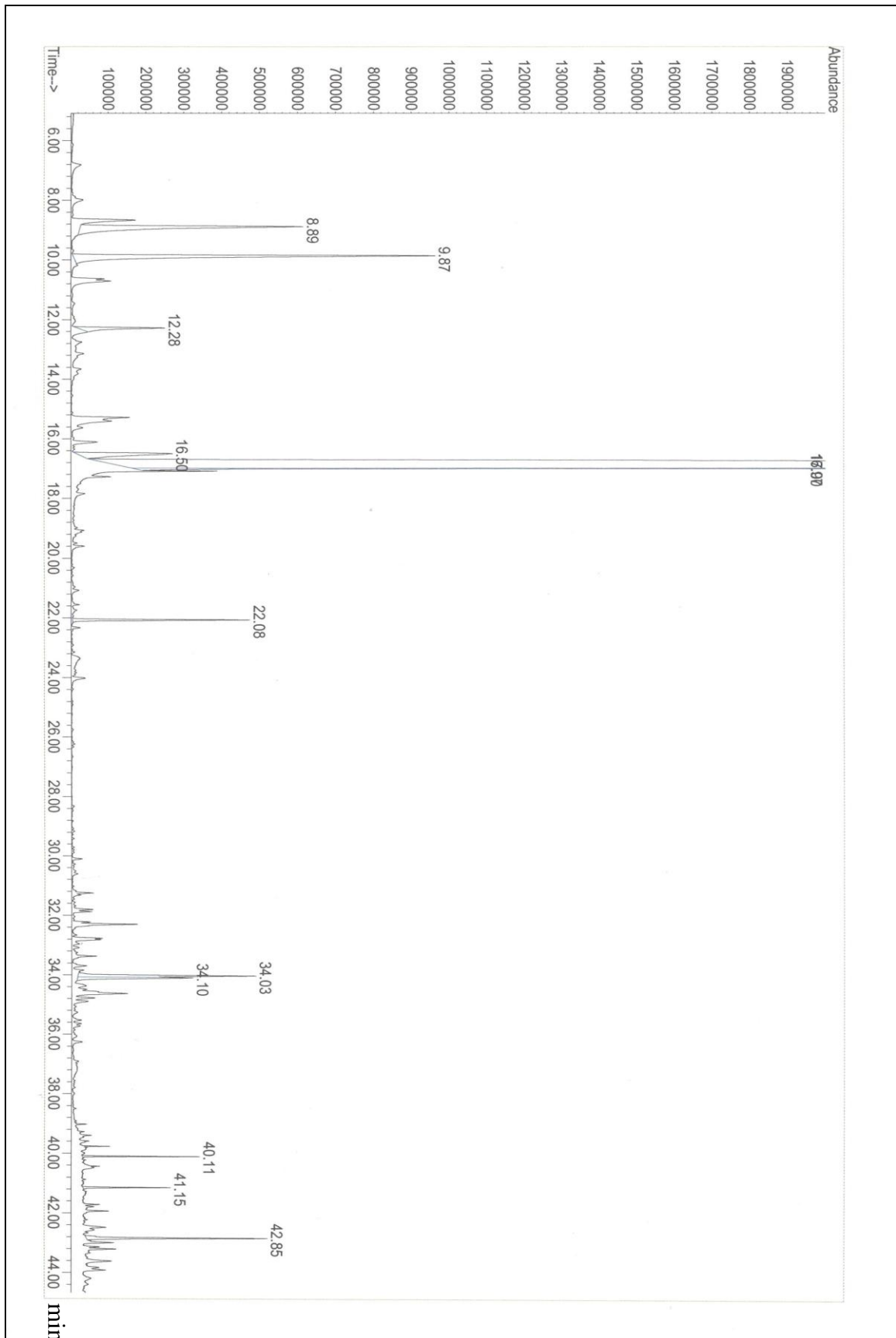


Figure (VI.6) : Chromatogramme de la concrète de *Thymus vulgaris* obtenue par le n – hexane.

**Tableau (VI.9) : Composition chimique de la concrète de *Thymus vulgaris* obtenue par le n - hexane**

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	8,67	$\alpha$ - Terpinène	0,592
2	8,89	p- Cymène	4,006
3	9,87	$\gamma$ -Terpinène	5,561
4	10,71	$\alpha$ - Terpinolène	0,585
5	12,28	Camphor	1,041
6	16,50	Thymol	1,811
<b>7</b>	<b>16,97</b>	<b>Carvacrol</b>	<b>72,645</b>
8	17,00	Inconnu	8,409
9	22,08	BHT	1,309
10	34,03	Inconnu	1,758
11	34,10	Inconnu	1,172
12	40,11	1,2 Benzene acide dicarboxilique	0,493
13	41,15	Eicosane	0,441
14	42,85	Octadecane	1,362

**Résultats obtenus :**

L'analyse des concrètes obtenues par GC/MS et GC a permis d'identifier :

- plus de 20 constituants représentant plus de 70 % de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* et plus de 11 constituants représentant plus 20 % de graisses et les acides gras.
- Plus de 7 constituants représentant plus de 90% de l'huile essentielle de la concrète de *Thymus vulgaris* et plus de 4 constituants représentant plus de 5 % des acides gras et les grasses.

Les composés majoritaires identifiés pour *Mentha rotundifolia* sont :

Pipériténone (17 – 30 %), Pipériténone oxide (23 – 42 %)

---

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

Les composés majoritaires identifiés pour *Thymus vulgaris* sont :

Le Carvacrol (72,64 – 83,66 %), le p- Cymène (3,62 – 6,32 %) et le  $\gamma$ - Terpinène (2,21 – 10,82 %).

Le meilleur solvant de point de vue quantitative est le n – Hexane vue le grand nombre des constituants déterminés dans l'extrait.

Le meilleur solvant du point de vue qualitatif est l'éther de pétrole pour *Thymus vulgaris* (83,66 % du Carvacrol).

Le meilleur solvant du point de vue qualitatif pour *Mentha rotundifolia* est le chloroforme (30,05 % de Pipériténone, 42,19 % d'oxyde de Pipériténone).

Donc, il est impossible d'affirmer qu'un tel ou tel solvant est meilleur, car il existe plusieurs paramètres influençant notre choix, mais il est préférable de travailler avec les solvants apolaires afin de réduire l'altération des constituants et d'éviter l'entraînement des constituants non odorantes tels que les cires et les pigments.

### **VI.3.3 Identification des constituants des huiles essentielles de *Mentha rotundifolia* et *Thymus vulgaris* :**

L'analyse par CPG de l'huile essentielle de chaque plante (*Mentha rotundifolia* et *Thymus vulgaris*) a confirmé leurs composition différentes.

Ils nous ont permis de repérer les constituants majoritaires et d'avoir accès à leurs teneurs relatives (tableau (VI.10), tableau (VI.11)).

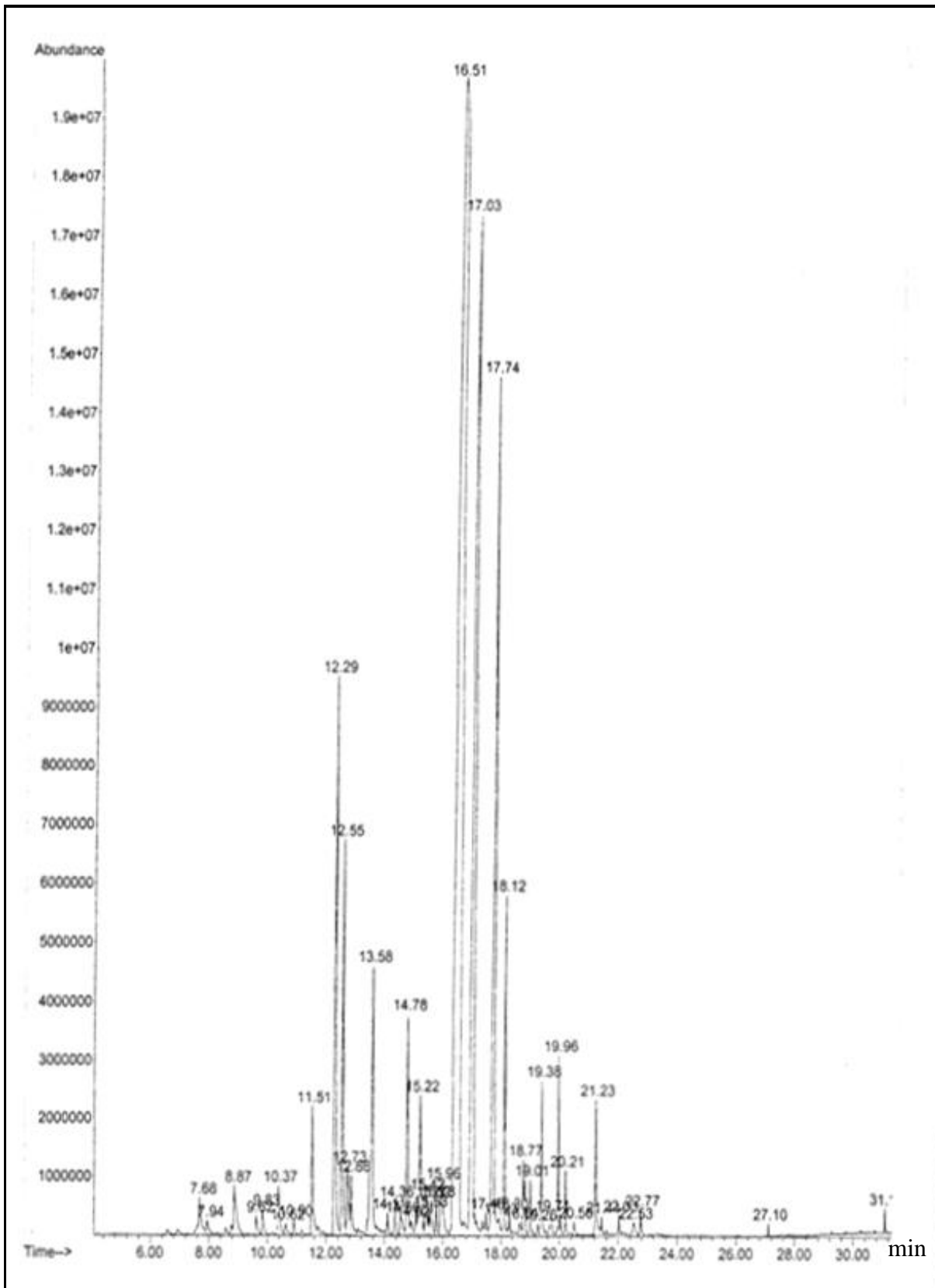


Figure (VI.7) : Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de *Mentha rotundifolia*

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »

Tableau (VI.10): Composition chimique de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia*

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	7,68	1 – Octene - 3 - ol	0,593
2	8,87	Limonène	0,871
3	9,62	$\gamma$ -Terpinène	0,227
4	9,82	cis - Sabinène hydrate	0,306
5	10,37	p - Cymenyl	0,596
6	10,62	trans - Sabinène hydrate	0,142
7	10,90	1- Octen – 3 - yl acétate	0,131
8	11,51	allo Ocimène	1,326
9	12,29	Borneol	5,625
10	12,55	Terpinène - 4 - ol	3,254
11	12,73	p - Cymène - 8 - ol	0,853
12	12,86	cis - Ocimène	0,577
13	13,58	Furan, 2 - methyl - 5 (3 methyl -1,3 butadinyl)	3,369
14	14,36	Piperitone	0,317
15	15,08	Bornyl acetate	0,214
16	15,22	2 - Undecanone	1,575
<b>17</b>	<b>16,51</b>	<b>Pipériténone</b>	<b>38,468</b>
<b>18</b>	<b>17,03</b>	<b>Oxyde de pipériténone</b>	<b>15,987</b>
19	17,16	$\alpha$ - Copaène	0,143
20	17,37	$\beta$ - Bourbonène	0,105
21	17,48	$\beta$ - Elemène	0,165
22	17,74	Inconnu	9,701
23	17,93	$\alpha$ - Gurjunène	0,207
24	18,12	$\beta$ - Caryophyllène	2,160
25	18,29	$\beta$ - Cubenène	0,123
26	18,77	trans $\beta$ - Farnacène	0,443
27	18,81	$\alpha$ - Humulène	0,300
28	19,38	Germacrène	1,04
29	20,21	cis - Calamenène	0,408
30	21,23	$\alpha$ - Caryophyllène alcool	1,138
31	21,44	Oxyde de caryophyllène	0,128
32	22,77	$\alpha$ - Cadinol	0,211

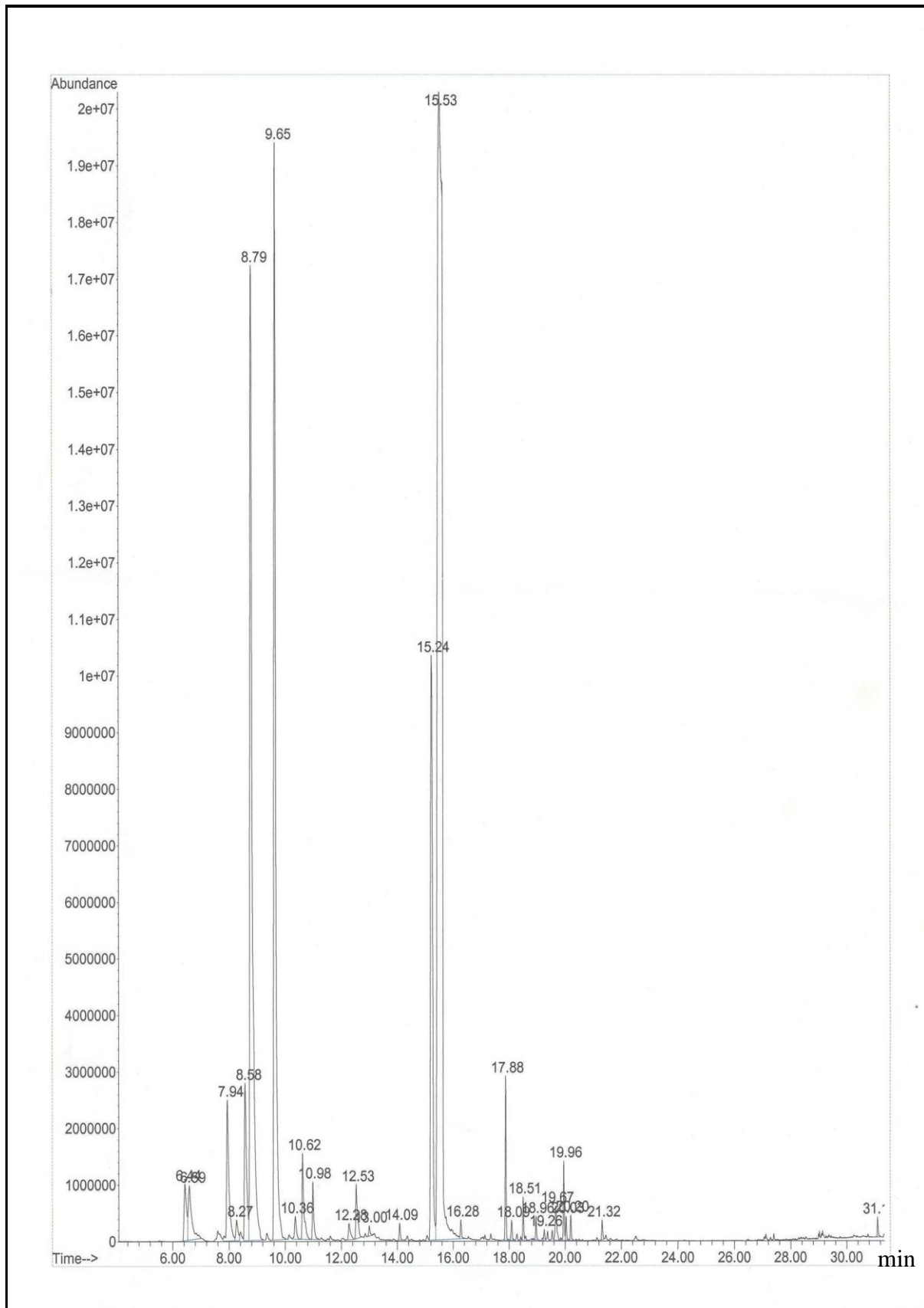


Figure (VI.8) : Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de *Thymus vulgaris*

Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »

Tableau (VI.11) : Composition chimique de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris*

N° de pic	Temps de rétention (min)	Nom du composé identifié	Teneur en (%)
1	6,44	$\alpha$ - Thujène	1,023
2	6,59	$\alpha$ - Pinène	1,429
3	7,94	$\beta$ - Myrcène	2,501
4	8,58	$\alpha$ - Terpinène	2,491
<b>5</b>	<b>8,79</b>	<b>p - Cymène</b>	<b>18,047</b>
<b>6</b>	<b>9,65</b>	<b><math>\gamma</math> - Terpinène</b>	<b>15,704</b>
7	10,62	Linalool	1,140
8	10,98	6 - Methyl - 3,5 heptadien - 2 - one	0,636
9	12,53	Terpinène – 4 - ol	0,713
10	14,09	Carvacrol methyl ether	0,147
<b>11</b>	<b>15,24</b>	<b>Thymol</b>	<b>9,353</b>
<b>12</b>	<b>15,53</b>	<b>Carvacrol</b>	<b>42,076</b>
13	16,28	Bicycloelemène	0,179
14	17,88	$\alpha$ - Gurjunène	1,061
15	18,51	Aromandendrène	0,357
16	21,32	Spathulenol	0,154

L'examen du tableau (VI.10), nous a permis de constater tout d'abord la présence dans les échantillons de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* de certain nombre de composés identiques. D'une manière générale, ils contiennent plus de composés mono et sesquiterpéniques alors que les cétones monoterpéniques (pipériténone 38,468 %, oxyde de pipériténone 15,987%) comptent parmi les constituants majoritaires. Par contre l'huile essentielle obtenue de la plante de *Thymus vulgaris* contient une forte proportion des composés monoterpéniques (p – Cymène : 18,047 %,  $\gamma$ -Terpinène : 15,704 %), des phénols (Thymol : 9,353 %, Carvacrol : 42,076 %) et peu de cétones.



#### VI.4 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau :

L'analyse par CPG des fractions de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* et de *Thymus vulgaris* extraites toutes les 30 minutes, a permis de constater et d'évaluer la variation de la composition et de la teneur des constituants de l'huile au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, les chromatogrammes sont donnés en annexe III.3.

Les tableaux (VI.12) et (VI.13) regroupent les teneurs relatives de certains des constituants appartenant aux différentes classes chimiques.

**Tableau (VI.12) : Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.**

Constituants	Teneur relative en (%)		
	30 min	60 min	90 min
Limonène	1,185	1,579	1,000
cis - Sabinène hydraté	2,836	-	-
Borneol	1,003	-	-
Terpinène - 4 – ol	0,898	0,576	-
Furane, 2 - methyl - 5 (3 méthyl -1,3 butadinyll)	0,764	5,461	5,343
<b>Piperitenone</b>	<b>26,263</b>	<b>21,975</b>	<b>14,936</b>
<b>Oxyde de piperitenone</b>	<b>59,117</b>	<b>10,275</b>	<b>5,587</b>
Inconnu	2,099	25,248	25,906
$\beta$ - Caryophyllène	1,474	2,784	2,970
Cis – Calamenène	0,650	1,344	1,298
Oxyde de caryophyllène	1,377	2,236	1,962
trans - $\beta$ - Farnesène	-	1,165	1,183

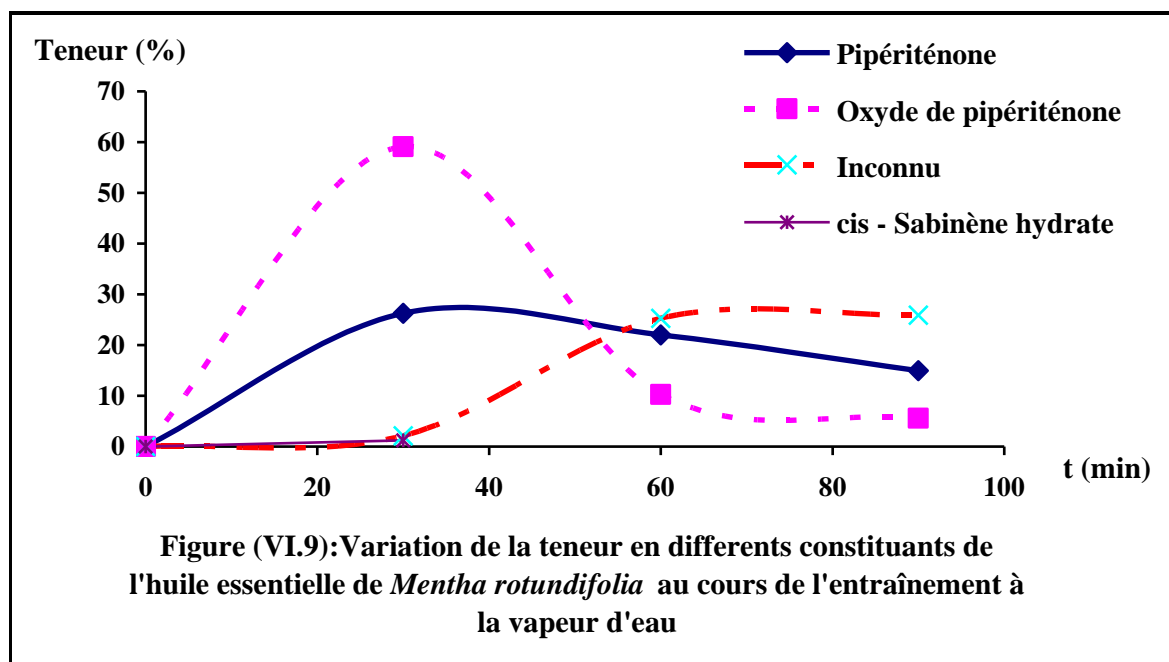
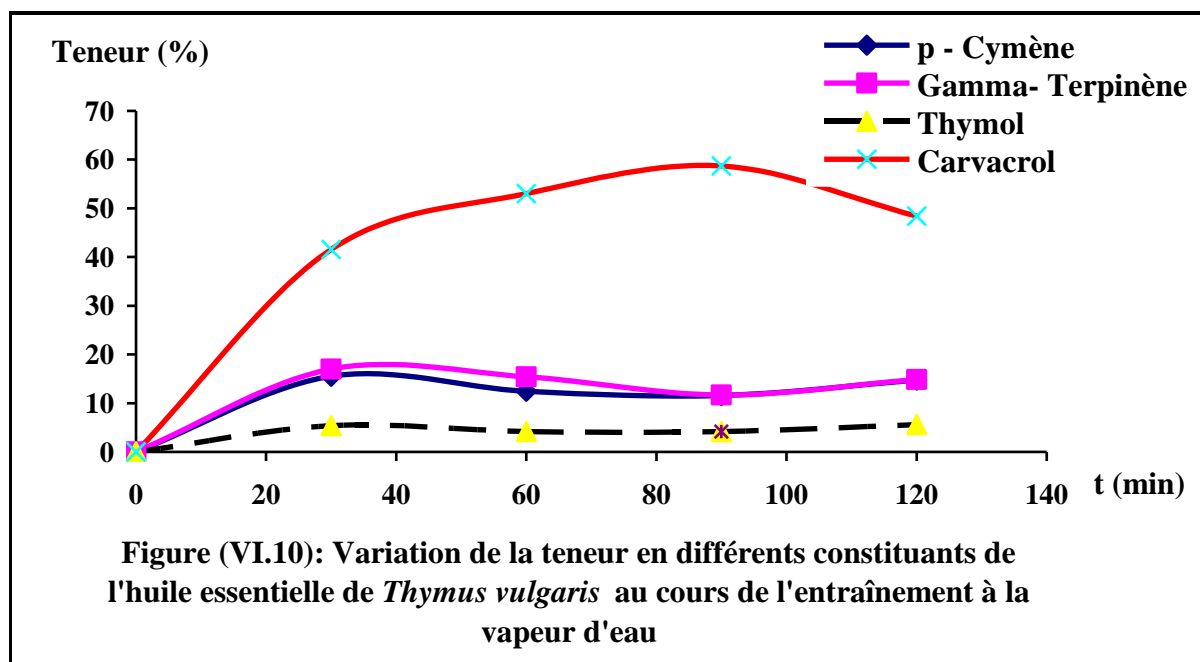


Tableau (VI.13) : Teneurs relatives en différents constituants de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Constituants	Teneur relative en (%)			
	30 min	60 min	90 min	120 min
$\alpha$ - Thujène	2,575	1,645	1,277	1,420
$\alpha$ - Pinène	2,177	1,332	0,982	1,070
$\beta$ - Myrcène	3,625	2,442	2,070	2,655
$\alpha$ - Terpinène	2,947	2,320	1,784	2,113
<b>P - Cymène</b>	<b>15,538</b>	<b>12,442</b>	<b>11,568</b>	<b>14,728</b>
$\gamma$ - Terpinène	<b>16,993</b>	<b>15,407</b>	<b>11,670</b>	<b>14,857</b>
Linalool	0,796	1,133	0,932	1,216
<b>Thymol</b>	<b>5,398</b>	<b>4,153</b>	<b>4,172</b>	<b>5,570</b>
<b>Carvacrol</b>	<b>41,567</b>	<b>53,027</b>	<b>58,695</b>	<b>48,384</b>



Les courbes représentées aux figures (VI.9, VI.10), illustrent la cinétique d'entraînement de chacun de ces constituants.

L'examen de la figure (VI.9) montre que, la teneur en la pipériténone et en oxyde de pipériténone atteint son maximum dans la fraction recueillie en 30 min puis, elle diminue.

D'autre part, le cis - Sabinène et le Borneol sont entraînés totalement pendant la 1<sup>ère</sup> demi-heure, par contre le trans -  $\beta$ - Farnesène commence à être entraîné après 30 min d'extraction. Cela s'explique par sa température d'ébullition élevée par rapport à celle du cis - Sabinène hydrate et le Borneol.

La figure (VI.10) montre que la teneur du Thymol atteint son maximum dans la fraction de 120 min, le Carvacrol est entraîné après 90 min d'extraction.

Pour le p - Cymène et le  $\gamma$ - Terpinène, leurs teneurs atteignent leurs maximums dans l'intervalle de 30 min, alors que leurs températures d'ébullition sont inférieures à celles du Thymol et Carvacrol.

En tenant compte de ce résultat, il est supposé que l'hydrodiffusion est le phénomène qui régit la cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau de la pipériténone de *Mentha rotundifolia* ; le carvacrol de *Thymus vulgaris*, et d'envisager la possibilité de trouver ces constituants en grande proportion non pas dans les glandes exogènes de la plante, mais dans les dépôts endogènes.

En effet, Denissova et Coll [77], constatent une différence dans la composition de l'huile essentielle renfermée dans les glandes exo et endogènes d'un même végétal. Ainsi

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :**  
**« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

certaines constituants se forment et s'accumulent de préférence dans les glandes endogènes, tel pourrait être le cas du Carvacrol dans l'huile essentielle de *Thymus vulgaris*.

Les résultats de cette étude présentent un intérêt pratique. Cette manière de mener l'extraction offre en effet la possibilité d'obtenir de l'huile de différentes qualités, particulièrement enrichie en certains constituants. Par ailleurs, elle peut être utilisée à des fins analytiques et éviter des traitements supplémentaires de l'huile essentielle (déterpénation, rectification).

#### **VI.5 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la durée de séchage de la plante :**

Dans cette étude, nous avons analysé l'huile essentielle extraite des échantillons séchés pendant différentes durées de stockage.

L'extraction de l'huile essentielle de chacun de ces échantillons a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires.

Les échantillons des huiles essentielles ont été analysés par CPG. Les chromatogrammes sont présentés en annexe III.3.

Les teneurs relatives en certains constituants ont été déterminées, les quelles sont regroupées dans les tableaux (VI.14), (VI.15).

L'examen des chromatogrammes, nous a permis d'observer également une variation de la composition de l'huile essentielle, et plus précisément une évolution de la teneur de ses constituants au cours de la durée de séchage de la plante.

**Tableau (VI.14): Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* en fonction de la durée de séchage.**

Constituants	Teneur relative en (%)				
	1 jour	3 jours	5 jours	10 jours	30 jours
Limonène	7,881	2,901	5,753	2,119	1,495
cis - Sabinène hydrate	-	0,214	-	-	0,552
Borneol	1,639	2,917	1,195	3,379	2,294
Terpinène - 4 - ol	3,117	2,546	2,441	2,491	2,007
Furane, 2 - methyl - 5 (3 methyl -1,3 butadinyl)	2,189	2,343	2,570	2,566	2,110
<b>Piperitenone</b>	<b>35,643</b>	<b>19,337</b>	<b>34,848</b>	<b>35,570</b>	<b>27,365</b>
<b>Oxyde de piperitenone</b>	<b>7,757</b>	<b>17,188</b>	<b>13,922</b>	<b>7,192</b>	<b>36,538</b>
Inconnu	8,513	12,444	10,438	11,818	5,196
$\beta$ - Caryophyllène	4,104	3,591	3,700	5,595	2,767
cis - Calamenène	1,217	1,087	1,466	0,792	1,183
Oxyde de caryophyllène	2,460	2,775	2,482	2,372	2,084
trans - $\beta$ - Farnesène	0,862	0,789	1,121	0,644	0,862

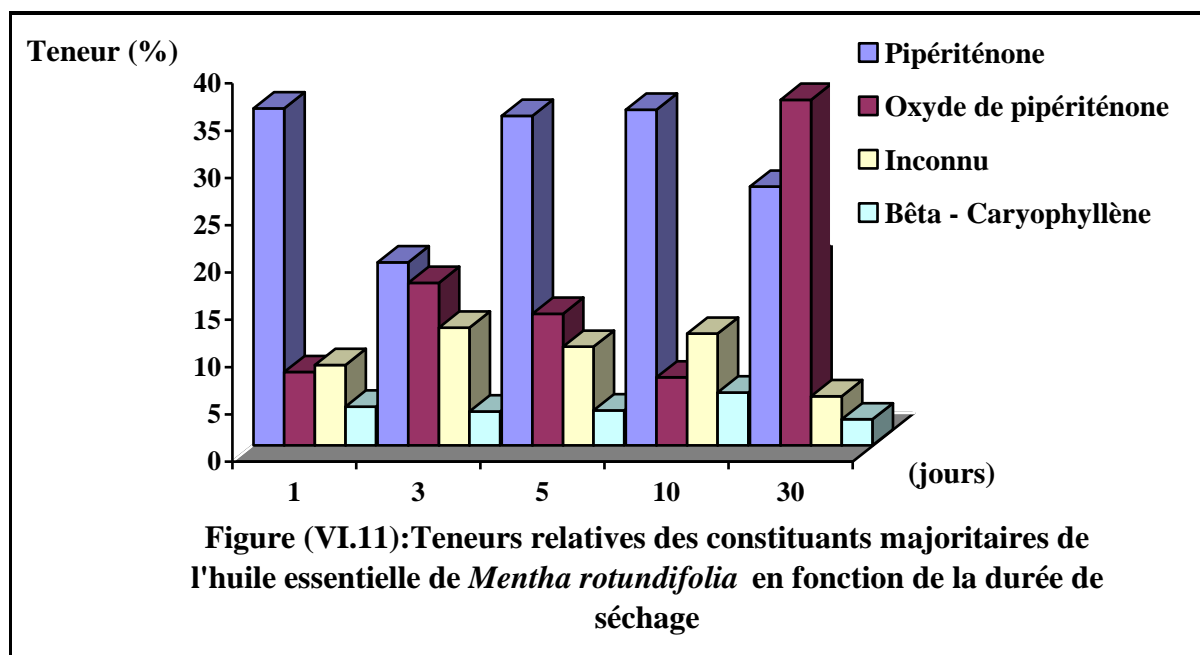
**Tableau (VI.15) : Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* en fonction de la durée de séchage.**

Constituants	Teneur relative en (%)				
	1 jour	3jours	5 jours	10 jours	30 jours
$\alpha$ - Thujène	1,113	0,515	0,512	0,514	0,340
$\alpha$ - Pinène	0,842	0,416	0,405	0,406	0,264
$\beta$ - Myrcène	1,899	0,867	0,821	0,874	0,491
$\alpha$ -Terpinène	1,702	0,709	0,633	0,753	0,345
<b>p - Cymène</b>	<b>11,634</b>	<b>7,310</b>	<b>6,386</b>	<b>6,544</b>	<b>3,861</b>
$\gamma$ - Terpinène	<b>11,520</b>	<b>4,482</b>	<b>3,768</b>	<b>8,313</b>	<b>1,595</b>
Linalool	0,120	0,606	0,629	0,899	0,078
<b>Thymol</b>	<b>6,704</b>	<b>7,920</b>	<b>4,230</b>	<b>7,528</b>	<b>10,692</b>
<b>Carvacrol</b>	<b>59,321</b>	<b>74,745</b>	<b>77,111</b>	<b>68,827</b>	<b>48,961</b>

Dans les tableaux (VI.14), (VI.15), sont données les teneurs relatives en (%) des constituants des huiles essentielles des deux plantes séchées pendant différentes durées.

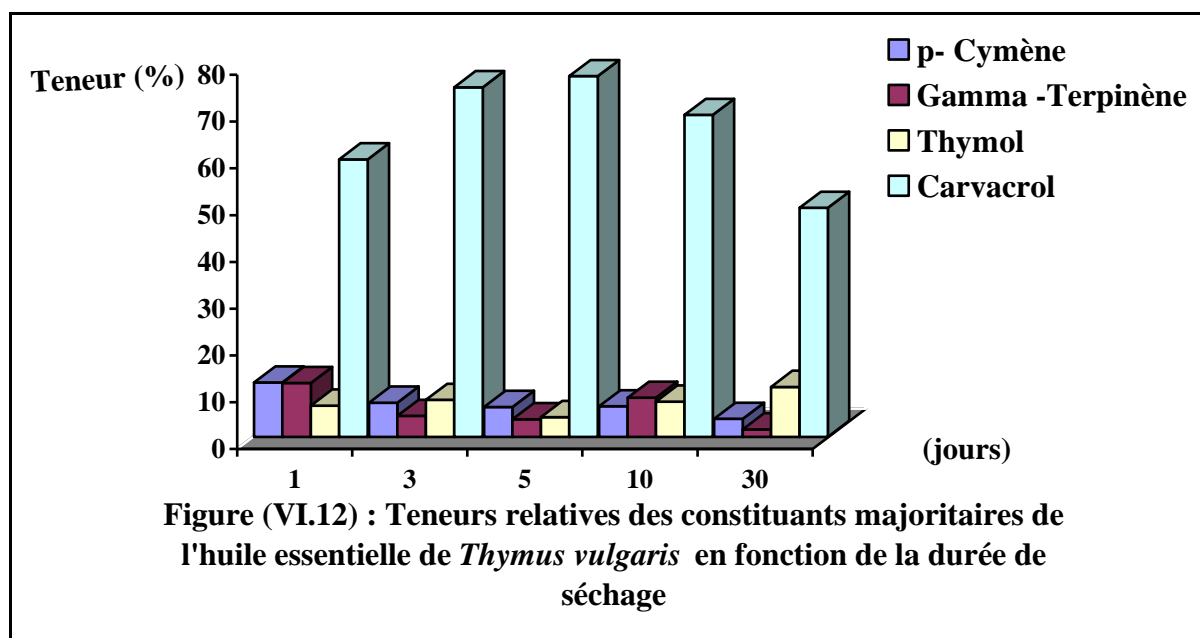
Il est noté tout d'abord, que pour *Mentha rotundifolia*, la pipériténone et de l'oxyde de pipériténone sont les constituants prépondérants dans l'huile obtenue de la plante, du début de la cueillette jusqu'au séchage de 30 jours.

On remarque que durant les dix premiers jours de séchage, le composé majoritaire est la pipériténone, après 30 jours de stockage, le composé majoritaire devient l'oxyde de pipériténone



Pour *Thymus vulgaris*, on constate que la teneur du composé majoritaire, le Carvacrol, augmente en fonction de la durée du séchage jusqu'à cinq jours où elle atteint sa teneur maximale (77,111%), puis elle diminue.

Donc la durée maximale de séchage de *Thymus vulgaris* est de cinq jours, les teneurs de p - Cymène et  $\gamma$ -Terpinène atteignent leurs maximums au 1<sup>er</sup> jour de séchage puis elles diminuent.



De telles variations de la composition de l'huile essentielle reflètent les changements importants qui se produisent dans la plante au cours de son séchage.

En conséquence, le séchage de la plante en vue de l'extraction de son huile essentielle se fait pendant une durée précise, selon la qualité recherchée. Dans ce cas, un compromis entre la composition et le rendement de l'huile doit être envisagé.

### VI.6 Etude de la variation de la composition de l'huile essentielle pendant la période de récolte :

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'huile essentielle extraite des échantillons récoltés dans la région de Sendjas à différentes périodes de son cycle végétal.

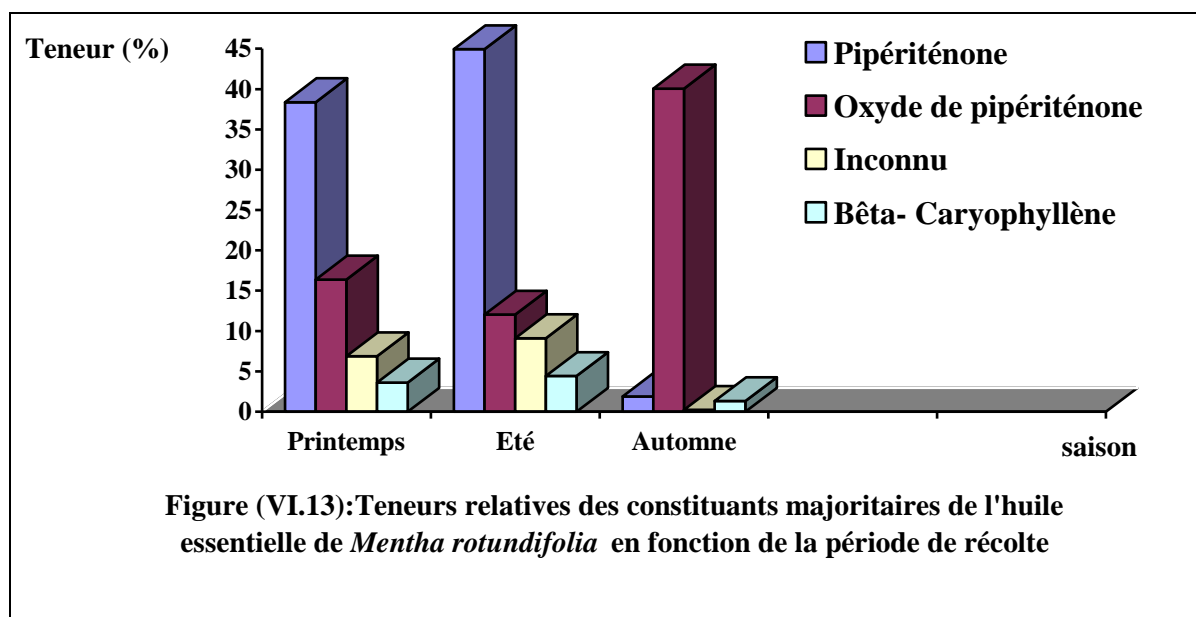
L'extraction de l'huile essentielle de chacun de ces échantillons a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires optimales. Les échantillons de l'huile ont été analysés par CPG.

Les chromatogrammes sont représentés en annexe III.3. Les teneurs relatives des constituants sont regroupées dans les tableaux (VI.16), (VI.17).

**Tableau (VI.16): Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* en fonction de la période de récolte.**

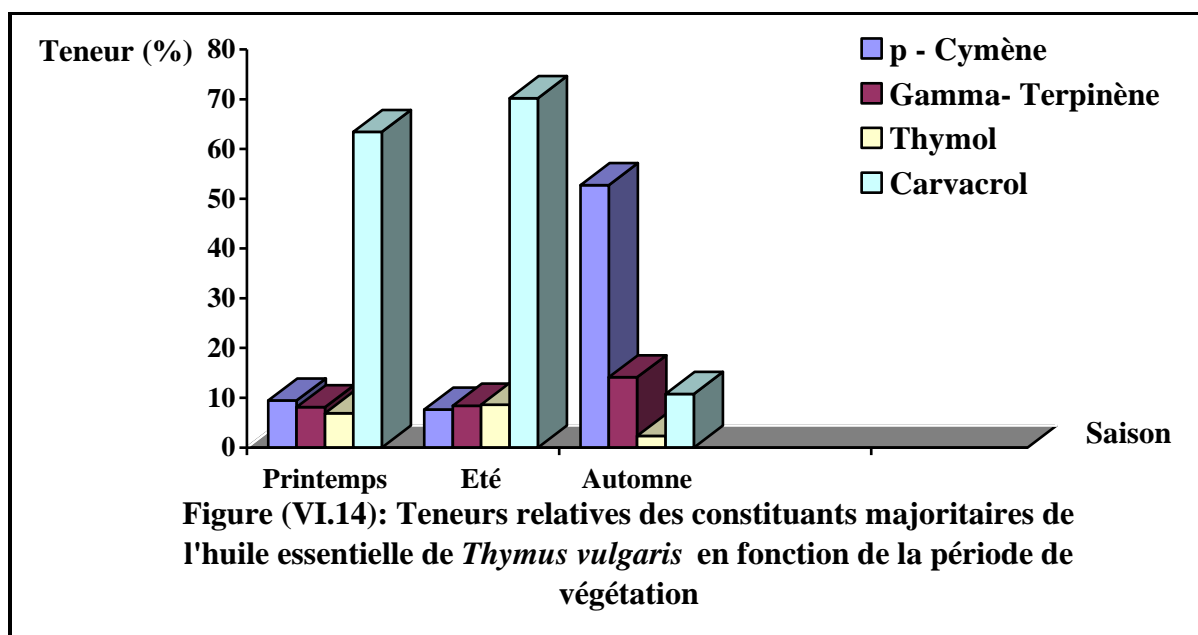
Constituants	Teneur relative en (%)		
	Printemps	Eté	Automne
Limonène	5,120	1,071	0,594
cis - Sabinène hydraté	0,297	1,159	-
Borneol	1,385	1,068	0,869
Terpinène - 4 - ol	3,207	1,922	0,658
2 - Undécanone	-	-	45,990
Furane , 2 - methyl - 5 (-3 methyl -1,3 butadinyl)	1,735	1,113	-
<b>Pipériténone</b>	<b>38,380</b>	<b>14,525</b>	<b>1,894</b>
<b>Oxyde de pipériténone</b>	<b>16,380</b>	<b>57,185</b>	<b>40,058</b>
Inconnu	6,884	3,708	0,233
$\beta$ - Caryophyllène	3,611	2,574	1,322
cis – Calamenène	1,370	-	0,244
Oxyde de caryophyllène	2,370	0,876	0,361
trans $\beta$ - Farnasène	1,232	1,273	0,367





**Tableau (VI.17) : Teneurs relatives en différents constituants de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* en fonction de la période de récolte**

Constituants	Teneur relative en (%)		
	Printemps	Eté	Automne
$\alpha$ - Thujène	0,453	0,723	2,245
$\alpha$ - Pinène	0,454	0,560	3,931
$\beta$ - Myrcène	0,918	1,203	3,298
$\alpha$ - Terpinène	0,990	1,424	2,326
<b>p - Cymène</b>	<b>9,464</b>	<b>7,633</b>	<b>52,744</b>
<b><math>\gamma</math> - Terpinène</b>	<b>8,095</b>	<b>8,402</b>	<b>14,113</b>
Linalool	1,149	0,988	0,422
<b>Thymol</b>	<b>6,908</b>	<b>8,617</b>	<b>2,355</b>
<b>Carvacrol</b>	<b>63,435</b>	<b>70,216</b>	<b>10,759</b>



L'examen de la figure (VI.13), nous a permis de constater tout d'abord que la teneur de la pipériténone est très importante en début de floraison (38,380 %), puis elle diminue en pleine floraison à (14,525%) elle n'est que de 1,894% en fin de floraison.

La teneur de l'oxyde de pipériténone atteint son maximum en pleine de période de floraison (57,525 %), puis elle diminue enfin de floraison (40,058%).

D'autre part, on constate que la fraction recueillie pendant l'automne donne une quantité importante de nouveau composé majoritaire, c'est le 2 – Undécanone (45,99 %).

A partir de la figure (VI.14), il est noté tout d'abord, que la teneur du carvacrol varie d'une manière différente pendant le cycle végétal. Sa teneur étant de (63,435 %) pendant la période du début de floraison (printemps), elle augmente pour atteindre son maximum (70,216%) en pleine période de floraison (été). Elle n'est que de (10,759 %) en fin de floraison.

La teneur du thymol atteint son maximum en pleine période de floraison (8,617%), cependant elle n'est que (2,355 %) en fin de floraison.

D'autre part, la teneur en hydrocarbures monoterpéniques (p-Cymène,  $\gamma$ -Terpinène) est très importante pendant la fin de floraison (52,774 %, 14,113 %) respectivement.

Une remarque très importante s'impose en examinant les deux tableaux. Le constituant majoritaire de l'huile essentielle n'est pas toujours le même pendant la période de végétation de la plante.

### **VI.7 Etude de la composition de l'huile essentielle en fonction des conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau :**

Les échantillons de l'huile essentielle obtenus lors des essais de la planification des expériences ont fait l'objet de cette étude. Rappelons que chacun de ces échantillons a été obtenu dans des conditions bien précises concernant la masse de la matière végétale à traiter, la pression, la température d'extraction et la répartition de la matière végétale (nombre de plateaux).

Les extraits obtenus ont été analysés par CPG. Les teneurs relatives en constituants de l'huile essentielle ont été évaluées, les chromatogrammes obtenus sont présentés en annexe III.3.

Dans les tableaux (VI.18), (VI.19), sont données les teneurs relatives de quelques constituants des huiles analysées.

**Tableau (VI.18) : Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Mentha rotundifolia* extraite dans différentes conditions opératoires.**

Constituants	Teneurs relatives en %															
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15	Essai 16
Limonène	1,054	3,612	-	2,965	2,570	0,354	2,667	3,456	0490	1,261	3,349	5,330	5,486	3,870	1,020	0,852
cis – Sabinène hydrate	0,522	1,056	0,616	0,317	0,297	0,244	-	2,266	0,501	-	0,407	0,305	-	0,445	0,429	1,650
Borneol	3,720	1,559	4,308	1,096	2,785	4,095	1,676	1,817	3,251	3,457	1,276	1,496	2,437	1,427	3,678	1,147
Terpinène – 4 –ol	2,984	3,557	4,042	1,782	3,025	2,710	3,792	2,255	2,664	2,592	2,414	3,318	2,869	2,774	2,872	2,133
Furane, 2 – methyl – 5 (-3 methyl – 1,3butadienyl)	2,016	2,723	2,221	3,368	2,806	2,404	1,333	2,450	1,465	4,453	2,428	1,846	2,470	1,583	1,965	1,419
Pipériténone	45,28	45,62	47,62	23,54	17,62	51,67	17,82	24,29	38,53	33,33	17,34	38,64	12,26	38,41	44,80	10,90
Oxyde de <b>ninériténone</b>	19,01	12,05	22,15	22,86	25,59	16,87	21,37	31,58	22,37	7,752	20,56	16,49	16,70	13,41	18,06	8,937
Inconnu	6,925	9,727	8,317	13,42	9,322	8,892	2,734	8,003	6,096	14,82	1,048	6,973	12,88	7,717	6,665	4,213
β- Caryophyllène	4,330	4,502	2,312	4,889	6,591	1,476	0,996	3,073	1,86	5,597	3,544	9,778	6,855	1,525	4,110	5,357
cis – Calamenène	1,158	1,340	0,387	1,935	1,611	0,246	0,965	1,217	0,203	0,917	1,436	1,233	2,122	3,668	1,047	2,145
Oxyde de caryophyllène –	2,916	2,394	1,268	2,954	2,769	0,851	0,772	1,940	0,906	0,297	3,718	2,575	5,169	1,113	2,516	4,571
trans - β- Farnesène	0,828	1,209	0,475	1,851	2,71	0,252	0,245	0,563	0,220	1,283	0,428	0,833	1,778	1,113	0,618	0,467

**Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales de :  
« *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* »**

**Tableau (VI.19) : Teneurs relatives de certains constituants de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* extrait dans différentes conditions opératoires.**

Constituants	Teneurs relatives en %															
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15	Essai 16
$\alpha$ - Thujène	0,627	1,254	1,186	1,558	0,904	0,900	0,902	0,602	1,435	1,617	0,503	0,534	1,751	2,032	1,454	2,949
$\alpha$ - Pinène	0,672	1,479	1,337	1,636	0,780	0,772	0,875	0,390	1,349	1,361	0,375	0,471	1,378	1,698	1,160	2,800
$\beta$ - Myrcène	1,096	1,863	2,416	2,631	1,625	1,588	1,502	1,167	1,931	2,715	0,763	1,114	2,575	3,177	2,418	2,298
$\alpha$ - Terpinène	0,998	2,133	2,561	2,665	0,935	1,730	1,346	1,401	1,940	2,455	0,749	1,153	2,482	2,626	2,380	3,295
<b>p - Cymène</b>	6,120	11,279	12,031	13,158	10,074	9,77	12,623	7,326	11,942	16,773	4,982	7,544	12,206	19,141	12,712	22,524
<b><math>\gamma</math> - Terpinène</b>	7,921	19,912	22,191	23,278	10,691	10,483	8,978	10,221	10,940	15,491	4,518	8,313	17,338	14,747	16,584	19,372
Linalool	0,844	1,240	0,861	1,280	1,017	1,000	0,789	0,732	0,951	1,198	0,778	0,899	1,90	1,179	1,109	1,000
<b>Thymol</b>	12,050	2,240	6,297	2,150	11,516	21,128	5,360	29,902	15,736	5,730	6,131	7,528	5,731	6,705	4,354	3,381
<b>Carvacrol</b>	63,843	51,983	43,798	43,654	49,075	49,121	63,998	45,142	45,614	47,826	78,867	68,327	51,018	44,124	53,884	35,040

L'examen des tableaux (VI.18), (VI.19) montre que les teneurs relatives en différents constituants de l'huile varient dans un intervalle assez large, selon les conditions opératoires de son extraction.

L'analyse des 16 extraits du plan d'expériences dans les différentes conditions opératoires, montre que la composition chimique des huiles essentielles des deux plantes varie d'un essai à un autre.

- Pour *Mentha rotundifolia* :

L'essai N° 6 donne le meilleur rendement en pipériténone (51,679 %), il est obtenu dans les conditions suivantes :

$$M = 200 \text{ gr}, P = 1,6 \text{ bar}, T = 80 \text{ °C et } N_P = 3.$$

L'essai N° 8 donne le meilleur rendement en oxyde de pipériténone (31,581 %), il est obtenu dans les conditions suivantes :

$$M = 200 \text{ gr}, P = 1,6 \text{ bar}, T = 90 \text{ °C et } N_P = 3.$$

- Pour *Thymus vulgaris* :

L'essai N° 11 donne le meilleur rendement en Carvacrol (78,86 %), il est obtenu dans les conditions suivantes :

$$M = 1500 \text{ gr}, P = 1 \text{ bar}, T = 95 \text{ °C et } N_P = 1.$$

On conclut que les différents paramètres liés aux procédés d'extraction influent considérablement sur la composition de l'huile essentielle.

Pour étudier les effets principaux et les effets d'interactions sur la qualité (% de composé majoritaire), nous avons utilisé la méthode des plans d'expériences (voir chapitre V)

### **VI.8 Influence de certains paramètres liés au procédé sur les teneurs des composés majoritaires des huiles essentielles des deux plantes :**

Pour étudier l'influence des conditions opératoires sur la teneur des constituants majoritaires, nous avons utilisé la méthode de plan factoriel  $2^4$  citée précédemment (chapitre V).

Le tableau (VI.20) représente les valeurs des réponses  $Y_3, Y_4, Y_5$  :

$Y_3$  : Teneur relative de la Pipériténone (%).

$Y_4$  : Teneur relative de l'oxyde de Pipériténone (%).

$Y_5$  : Teneur relative du Carvacrol (%).

Tableau (VI.20) : Valeurs des réponses de Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub> et Y<sub>5</sub>

Essai N°	Y <sub>3</sub> (%)	Y <sub>4</sub> (%)	Y <sub>5</sub> (%)
1	45,28	19,01	63,84
2	45,62	12,05	51,98
3	47,62	22,15	43,80
4	23,54	22,86	43,65
5	17,62	25,59	49,07
6	51,68	16,87	49,12
7	17,82	21,37	63,99
8	24,29	31,58	45,14
9	38,54	22,37	45,61
10	33,33	7,75	47,82
11	17,34	20,56	78,86
12	38,65	16,49	68,33
13	12,26	16,71	51,02
14	38,41	13,41	44,12
15	44,88	18,065	53,88
16	10,90	8,94	35,04

Les différents effets principaux et les différents effets d'interactions calculés sont rassemblés dans le tableau (VI.21). L'analyse de la variance nous a permis de déterminer si les valeurs trouvées sont significatives ou non.

Tableau (VI.21) : Valeurs des effets et conclusion de test.

Facteurs	Effets			Conclusions		
	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
M	-2,515	-3,002	0,817	S	S	NS
P	-4,508	0,590	-3,281	S	NS	S
T	-3,610	1,754	1,881	S	NS	S
N <sub>P</sub>	1,570	-2,253	-4,053	NS	S	S
MN <sub>P</sub>	-0,526	-1,635	-0,203	NS	NS	NS
MT	2,254	-1,278	4,061	S	NS	S
MP	1,824	-1,849	-3,788	NS	S	S
TN <sub>P</sub>	-5,346	1,945	-1,992	S	S	S
PN <sub>P</sub>	2,525	0,886	-1,512	S	NS	NS
PT	0,841	-0,833	-1,290	NS	NS	NS
MPT	1,771	-0,423	-6,205	NS	NS	S
MPN <sub>P</sub>	-5,506	-0,103	-0,662	S	NS	NS
PTN <sub>P</sub>	-5,606	-0,309	-1,863	S	NS	S
TN <sub>P</sub> M	1,153	-1,356	-1,095	NS	NS	NS
MPTN <sub>P</sub>	-5,211	-1,739	1,963	S	NS	S
B <sub>0</sub>	31,729	18,473	52,202			
S (b)	± 0,701	± 0,593	± 0,618			

Il est également intéressant de connaître la variance des coefficients  $S(b)^2$ .

On peut alors écrire les modèles conduisant aux réponses Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub> et Y<sub>5</sub>

Un exemple de calcul de la signification des effets est donné en annexe (II.3).

- Teneur relative de la Pipériténone (%):

$$Y_3 = 31,729 - 2,515M - 4,508P - 3,610T + 2,254MT - 5,346TN_P + 2,525PN_P - 5,506MPN_P - 5,606PTN_P - 5,211MPTN_P$$

$$\text{Variance des coefficients } S(b) = \pm 0,701$$



- Teneur relative de l'oxyde de Pipériténone (%) :

$$Y_4 = 18,473 - 3,002M - 2,253N_P - 1,849MP + 1,945TN_P.$$

Variance des coefficients  $S(b) = \pm 0,593$

- Teneur relative de Carvacrol (%) :

$$Y_5 = 52,202 - 3,281P + 1,881T - 4,053N_P + 4,061MT - 3,788MP - 1,992TN_P - 6,205MPT - 1,863PTN_P + 1,963MPTN_P.$$

Variance des coefficients  $S(b) = \pm 0,618$

On conclut que pour l'obtention d'une teneur élevée en constituant majoritaires à partir des deux plantes, le choix des niveaux supérieurs ou inférieurs des facteurs M, P, T,  $N_P$  se résume comme suit (Tableau VI.22)

**Tableau (VI.22) : Choix des niveaux supérieur ou inférieur des facteurs M, P, T,  $N_P$**

	Niveaux des facteurs			
	M	P	T	$N_P$
<b>Teneur en Pipériténone</b>	↘	↘	↘	↗
<b>Teneur en Oxyde de pipériténone</b>	↘	↘	↗	↘
<b>Teneur en Carvacrol</b>	↗	↘	↗	↘

# **Conclusion**

Ce travail effectué bien que modeste vu le temps imparti et les moyens disponibles, est axé sur la récupération des extraits de deux plantes aromatiques et médicinales « *Mentha rotundifolia* & *Thymus vulgaris* » par deux méthodes (extraction par solvants organiques volatils et par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote).

Au cours de ce travail, nous avons tenté de nous rapprocher des conditions optimales des deux méthodes pour les deux plantes.

Nous avons constaté que l'extraction par solvants volatils nous a donné des rendements élevés en extraits. Cela revient à la présence des composés indésirables tels que les pigments, les cires, les lipides...etc.

La cinétique de l'extraction par solvant démontre que le rendement maximal est atteint au bout de cinq heures d'extraction.

Le meilleur solvant de point de vue quantitatif semble être le chloroforme, mais de point de vue qualitatif, la couleur vert foncé à noir et l'odeur altérée des concrètes extraites montre leur mauvaise qualité à cause de la dégradation thermique et l'entraînement simultané d'un grand nombre de composés végétaux non odorants, donc indésirables tels que : pigments, sucres, lipides...

De point de vue olfactif le meilleur solvant est l'éther de pétrole car il reflète fidèlement l'odeur et la couleur de la matière végétale.

Donc, Il est impossible d'affirmer qu'un tel ou tel solvant est meilleur, car il existe plusieurs paramètres influençant notre choix tels que les caractéristiques organoleptiques, la toxicité, la polarité... etc.

Pour l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, les résultats montrent que le rendement en huile essentielle est influencé par l'état de la matière végétale (fraîche ou sèche) et la période de récolte. L'optimisation de quatre paramètres, expérimentalement accessibles, en l'occurrence la masse de la matière végétale à traiter, sa répartition à l'intérieur de l'alambic sur des plateaux, la pression de la vapeur d'eau et la température d'extraction, a été menée selon la méthode de planification factorielle des expériences du type  $2^4$ .

L'utilisation de cette méthode a permis d'évaluer l'influence sur le rendement de l'huile des effets individuels et conjugués des paramètres étudiés.

Cependant, la planification des expériences nous a offert la possibilité d'établir un modèle mathématique pouvant décrire le comportement du système étudié (d'entraînement à la vapeur d'eau) en fonction de quatre paramètres considérés. Cependant, il est à noter que ce

modèle ne peut être généralisé, car il ne tient compte que des paramètres technologiques. Or l'étude de l'influence sur le rendement de quelques paramètres liés à la matière végétale, a montré que ceux - ci est considérable.

Les caractéristiques organoleptiques et physico chimiques des extraits obtenus ont été déterminées et sont conformes aux normes AFNOR.

L'analyse des concrètes obtenues par CPG et GC / MS montre que la composition chimique varie d'un solvant à un autre.

La piperitenone (17 – 30 %) et l'oxyde de Piperitenone (23 – 42 %) étaient les principaux composants dans la concrète de *Mentha rotundifolia*, tandis que le carvacrol (72 – 83 %) était le composé majoritaire dans la concrète de *Thymus vulgaris*.

L'analyse des huiles essentielles obtenues par CPG et GC/MS a permis l'identification de plus de 30 constituants représentant 90% de l'huile de *Mentha rotundifolia*, et plus de 15 constituants représentant 97% de l'huile de *Thymus vulgaris*.

L'étude de la composition des huiles essentielles par CPG a révélé une variation appréciable au cours de la durée de séchage de la plante, et pendant son cycle végétatif.

L'analyse des fractions recueillies à des intervalles réguliers de temps pendant l'extraction de l'huile a permis d'atteindre en partie la cinétique de l'entraînement de quelques uns de ces constituants appartenant aux différentes classes chimiques et ayant des températures d'ébullition différentes. Les résultats de cette étude ont montré que l'ordre de sortie des constituants est apparemment dicté par leur température d'ébullition ou éventuellement par la localisation préférentielle de certains constituants dans les dépôts exo ou endogènes. Cette dernière hypothèse reste à vérifier.

Enfin, l'analyse des échantillons obtenus dans différentes conditions opératoires, a montré que celles – ci affectent la composition de l'huile essentielle.

Les variations du rendement et de la composition de l'huile essentielle constatées au cours de ce travail, nous amènent à la conclusion qu'il y a lieu d'envisager un compromis entre le rendement et la composition de l'huile essentielle, et en fonction de cela, faire un choix approprié concernant d'une part la matière végétale (durée de séchage, période de récolte) et d'autre part les paramètres du procédé (durée d'extraction, pression de la vapeur d'eau, température d'extraction, masse de la matière végétale à traiter et sa répartition).

Ce travail n'est qu'une contribution à la recherche de nouvelles ressources des extraits aromatiques et mérite d'être approfondie afin de permettre une éventuelle valorisation de « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* » en Algérie.

On recommande une exploitation approfondie des résultats obtenus, la mise en évidence des sites producteurs des extraits à l'aide d'un microscope électronique à balayage afin d'appréhender les mécanismes mise en jeu de l'extraction des extraits aromatiques.

Il est souhaitable d'exploiter ces plantes à l'échelle pilote par entraînement à la vapeur d'eau.

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- [1] : M. S. Bineau, Aromathérapie, 2002, [http:// www. Biogassendi.com](http://www.Biogassendi.com).
- [2] : P. J. Teisseire, « chimie des substances odorantes », éd. Technique et documentation, Lavoisier, 1991.
- [3] : I. Gaucher, J. Lusson, « projet génie agro – alimentaire, industries alimentaires et biologiques », 2001, [http : // www. Perso. Wanadoo. Fr / JI / GIA / index. Html](http://www.Perso.Wanadoo.Fr/JI/GIA/index.Html).
- [4] : E. Guildemeister, F.R. Hoffman, « les huiles essentielles », éd. Schimmel et Cie, tome1, 1910
- [5] : R. R. Paris, H. Moyses, « Matière médicale », éd. Masson, Paris, 1976.
- [6] : H. Viaud, « Distillateur – thérapeutiques naturelles », éd. Gnoma, 1993.
- [7] : A. Andre, « Les huiles essentielles », éd. Mourite, 1998.
- [8] : I. Huard, D. Huard, « les huiles essentielles et l'aromathérapies », éd. Québcot, 1999
- [9] : M. Feseau, « Les huiles essentielles »,éd. Bordas,2000.
- [10]: K. Othmer, « Encyclopaedia of chemical technology », Volume 16, éd. M.G.Hill, 1983.
- [11]: H. Kamel, Z. Abdelkrim, « Valorisation du potentiel aromatique du romarin et du pin d'Alep », PFE, Université de Blida, 1998.
- [12]: G. Planck, « Caractéristiques des principaux composés actifs des produits » polycopie, bibliothèque Québécoise, 1999.
- [13]: H. Fluck, « Herbes médicinales » petit guide panoramique, éd. Delachaux et Nestlé SA, Paris, 1977.
- [14]: J. Brunton, « Pharmacognosie photochimie, plantes médicinales », 2<sup>ème</sup> éd., Lavoisier, Paris, 1993.
- [15]: T. Bernard et Col, « Extraction des huiles essentielles : chimie et technologie », Information chimie, N°298,1988
- [16]: J. M. Clement, « Larousse agricole », éd. Larousse, 1981.
- [17]: [http:// membres. Lycos. fr / chimie / rosa. Html](http://membres.Lycos.fr/chimie/rosa.Html).
- [18]: Les huiles essentielles de A à Z <http://www.SOLUTQUE.com>
- [19]: B. Berigaud, « Aromathérapie », éd. Parades, 2002.
- [20]: U. Luttge, M. Rluge, G. Bauer, « Botanique : Traité fondamental » ; éd. Lavoisier, Paris, 2002.
- [21]: [http://perso.wanadoo.fr/f.salin/info\\_these.htm](http://perso.wanadoo.fr/f.salin/info_these.htm).
- [22]: J. L Guignard, « Phytochimie », éd. Masson, Paris, 1985.
- [23]: P. Rebereau Gayon, « les composés phénoliques des végétaux », éd. Dunod, 1981

- [24]: D.L. Pavia, G. M.Lampman, G.S.Kriz, « Introduction to organic laboratory Techniques », PP 567 – 573, W.B. Sanders, Philadelphia, 1976.
- [25]: W. Judd, E. A. Campbell, P. Kellogg, « Botanique et systématique : une perspective phylogénétique », 1<sup>ère</sup> éd. de Boeck, 2002.
- [26]: M. Paris, M. Hurabielle, « Abrégé de Matière Médicale pharmacognosie », tome 1, éd, Masson, 1981.
- [27]: S. Robert, Notes de cours. Chimie organiques 1, département de chimie–biologie, université de Québec, 1994.
- [28]: P. Depoers, F. Leoux, P. Meurin, « La phytothérapie entre la science et tradition », éd. Amyris et Inspire, 2002.
- [29]: J. Carnero, « phytothérapie », ed. S.Wiley 15, 19, 1985.
- [30]: <http://www.labogravier.com/huile/page2.htm>
- [31]: A.F.N.O.R, « les huiles essentielles », analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire chirale méthode générale T75- 425, Mai 1997.
- [32]: M. F. Muller, « Aromathérapie », éd. Anne la fay, Fabienne vaslet, Hachette livre, 2003.
- [33]: [http://www.aromalium.com/boutique\\_huiles\\_essentielles](http://www.aromalium.com/boutique_huiles_essentielles).
- [34]: A. Shereves, « chemical industries », éd. M. G. Hill, 1985.
- [35]: Y. Boumghar, « Technique d'extraction appliquée aux espèce florestières, le cèdre, Analyse chromatographique de l'extrait », mémoire de Magister, génie chimique, ENP, 1989.
- [36]: M. C. Martini, M. Seiller, « Actifs et additifs en cosmétologie », éd. Techniques et documentation, éd. Lavoisier, Paris, 1992.
- [37]: L.Ganou, « contribution à l'étude de mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles », thèse de Doctorat, institut national polytechnique, Toulouse, 1993.
- [38]: C.V. Rechenberg, « Théorie der gewinnung und trennung der atherichen ole durch distillation », Miltitz Bei Leizzig. Selbsverlag. Von Schimmel et Coll, 1910.
- [39]: H. Tatu, « Industrie moderne des parfums » ; Actualités scieentifiques et industrielles, éd. J. B. Baillère, 1932.
- [40]: H. Fouquet, « La technique moderne et les formules de la parfumerie » ; éd. Paris et Liège, 1952.
- [41]: O. H. Angeledis, « Revue des oléagineux », N° 8, 9 août, septembre, 1968
- [42]: Y.R. Naves, « Technologie des parfums naturels », éd. Masson, 1974.
- [43]: Berg; « physical and chemical methods », éd. M. G. Hill, New York, 1963.
- [44]: [http : // www. Aromathérapie. Arbre à Baumes. Html.](http://www.Aromathérapie.ArbreàBaumes.Html)
- [45]: F. Bianchini et F. Carbeta, « Atlas Des plantes Médicinales », éd. Fernand Nathan, Paris, 1975.



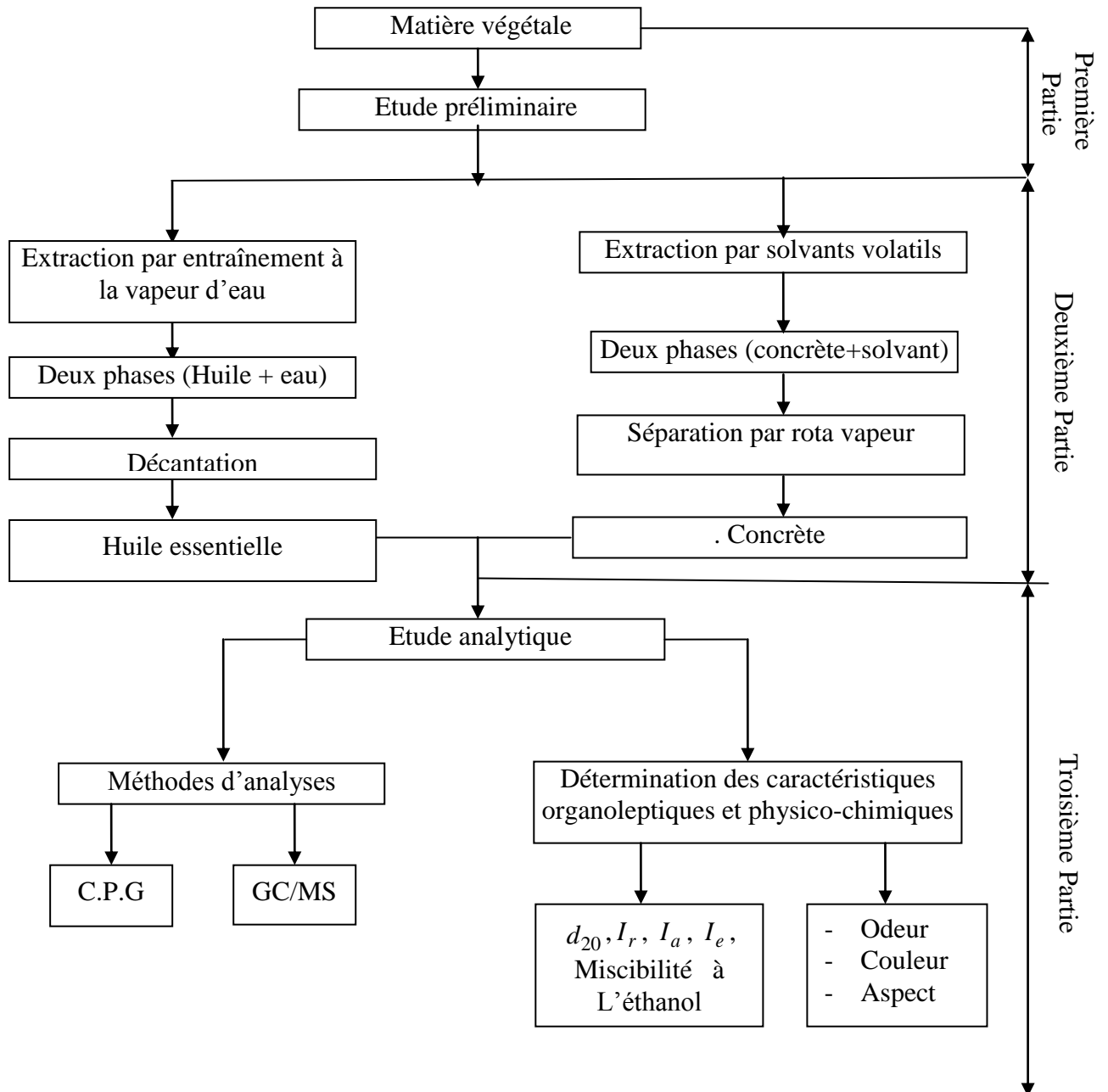
- [46]: J. Tatai, « Plantes médicinales et aromatiques perspective et développement, laboratoire ressource photogénétique » ; 1<sup>er</sup> salon Agropartenariat, Annaba, 1995.
- [47]: P. Iserin, M. Masson, J.P. Restellini, « Encyclopédie des plantes médicinales, identification, préparation, soin », Larousse – Bordas, 1997.
- [48]: B. Beauquesne, M. Pinkas, M .Torik, F.Tortin, « Plantes médicinales des régions tempérées », éd. Maloine, 1980.
- [49] : M. Page et W.T Stearn, « plantes aromatiques », éd. Bornemann, Paris, 1990.
- [50]: N .Jorek, « Épices et plantes aromatiques », Guide point vert ; Mars, 1983.
- [51]: H. Roques, « Précis de botanique pharmaceutique » ; phanérogame, librairie Maloine. S. A. Paris, 1959.
- [52]: <http://www.plantnames.unimelb.edu.au/Sorting/Mentha.html>. 2005.
- [53]: J.Goust, « Thyum et sarriette », éd. Par Actes Sud, collection Chroniques du potager, 1999.
- [54]: A. Beloued, « plantes médicinales d'Algérie », office des publications universitaires, 1998.
- [55]: Anonyme, « Saveurs du monde / thym historique », 1998.
- [56]: N. Purchon, « La bible de l'aromathérapie » éd. M. Marabout, 2002
- [57]: C. Jacques, G. Paltz, « Le fascinant des huiles essentielles », 1999.
- [58]: D. Valnet, « Aromathérapie » éd. Maloine, 1999.
- [59]: <http://www.chez.com/phine/Parfum/fabrication.htm>
- [60]: Bigo de Grosso, M. and Moyna, P. Composición química de las esencias de Mentha del Uruguay. *An. Real Acad. Farm.*, 51, 333-338, 1985.
- [61]: C. Marin, laboratoire centrale d'analyse, V. Mane, pharमारome, 2000.
- [62]: L. Ntezurubanka, K. H. Koumaglo et K. Dotse; Faculté des sciences, université de Bénin ; Lomé TOGO, G. Collin ; F. X. GARNEAU ; Université de Québec à Chicoutimi Canada ; 8<sup>eme</sup> journées scientifique de l'université de Bénin lomé du 11 au 15 mai 1994.
- [63]: F. Bouzelfa, « contribution à l'étude de l'extraction des huiles essentielles de deux espèces de menthes : Mentha rotundifolia et Mentha pulégium par entraînement à la vapeur d'eau ». P.F.E, U.Blida, 2000.
- [64]: H. AMRI, « optimisation d'un équipement d'extraction des huiles essentielles de la « Mentha rotundifolia par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi – pilote » mémoire de magister, université de Blida, 2001
- [65]: S. Cosentino et al, « Composition and activity of thymus oils», *Revue letters in applied Microbiology* 29, 125 – 135, 1999.

- [66]: F. Slimane, A. Djaltia, « Contribution à l'étude de l'extraction et l'action antimicrobienne des huiles essentielles de *Thymus vulgaris* » ; mémoire de fin d'étude UHBC. 2003.
- [67]: Y. Hadeff, « 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, (08-09 décembre 2004).
- [68]: Disponible en ligne [www. Sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), « journal of Ethnopharmacology 89 (2003) 165 – 169.
- [69]: C. Boutekdjiret, « Etude de procédé d'extraction, par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation, détente instantanée contrôlée et par solvant organique volatil, application à la récupération des extraits de romarin, transfert de matière et modélisation », Thèse de doctorat d'état, ENP, 1999.
- [70]: J. Goupy, « La méthode des plans d'expériences », éd. Dunod, Paris, 1988
- [71]: D. Achour, « Contribution à l'étude du traitement d'effluents agro – industriels par extraction liquide - liquide mise au point d'un procédé continu de séparation des acides tartrique et lactique » , thèse de doctorat, INP, Toulouse, 1994.
- [72]: P. Ozil et J.P. Caire, « Initiation aux plans d'expériences », Notes de cours, INP de Grenoble, 1984.
- [73]: AFNOR, « les huiles essentielles », Recueil des normes française, 1985.
- [74]: A.a. Clifford « extraction des produits naturels avec de l'eau surchauffé » dans: Les démarches du GVC-Fachauschss 'génie chimique à haute pression ', troublent 3-5 1999, Karlsruhe, Allemagne, 1999
- [75]: Joulain D and König WA, «The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons», E.B. - Verlag Hambourg, 1998.
- [76]: Adams RP, «Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy». Allured Publishing Co., Carol Stream, IL 2001.
- [77]: G. A. Denissova, L. M. Beleaievskaya, Papiers du 2<sup>ème</sup> symposium sur les problèmes actuels de l'étude des plantes aromatiques et des huiles essentielles, Kamianev, URSS, 1970.
- [78] : AFNOR, « les huiles essentielles », 1994, NFT75 – 104 juin 1982
- [79]: NFT 75 – 112 Août 1977.
- [80]: [http:// www.chez.com /Delmeyda/cours/ spectre de masse.](http://www.chez.com/Delmeyda/cours/spectre%20de%20masse)

# **Annexes**

## Annexe I.1 :

Les principales étapes qu'on a suivies dans toute notre étude sont schématisées selon l'organigramme suivant :



## ***Annexe I.2 :***

### **Détermination du taux d'humidité de la matière végétale :**

Pour la détermination de l'humidité, on a pris un échantillon de masse bien déterminée  $M_0$ , puis on la laisse à l'air libre pour sécher, on le pèse chaque jour et on note la masse  $M_i$ . On continue la même opération après chaque jour, jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $M$ .

La différence entre  $M_0$  et  $M$  sera la quantité d'eau contenue dans la matière végétale.

Le calcul de taux d'humidité est calculé comme suit :

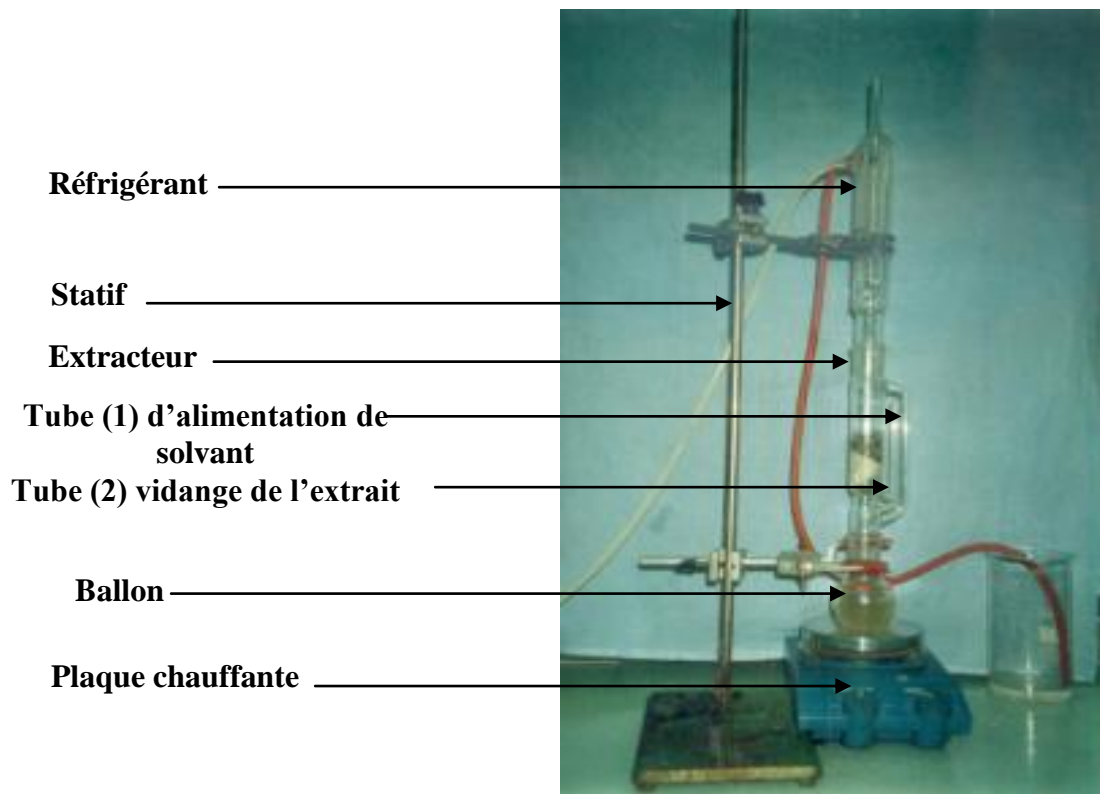
$$H(\%) = \frac{M_i}{M_0} \cdot 100$$

On note que :

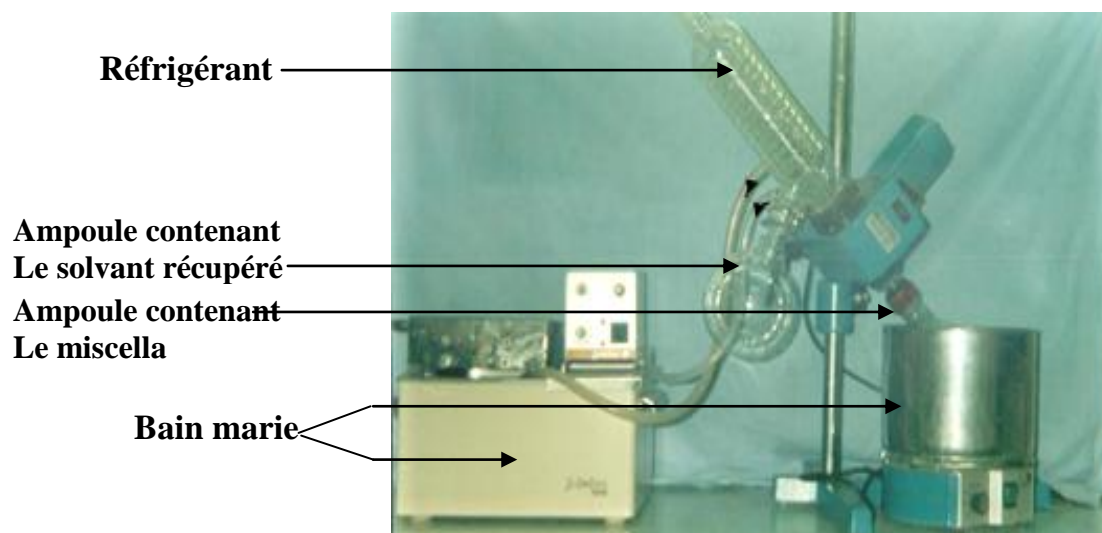
$M_i$  : La masse végétale mesurée chaque jour.

$M_0$  : La masse de la matière végétale fraîche.

*Annexe II.1 :*



**Figure V.1.b : Montage du SOXHLET**



**Figure V. 2 : Evaporateur rotatif.**

## **Mode opératoire :**

### **Etape 1 :**

Après avoir préparé la matière végétale, on pèse une quantité bien déterminée à l'aide d'une balance analytique.

### **Etape 2 :**

On place dans le réacteur un papier filtre afin d'éviter l'entraînement de la matière végétale avec le solvant, puis on introduit la matière végétale pesée précédemment dans le réacteur.

### **Etape 3 :**

Le solvant contenu dans le ballon est porté à sa température d'ébullition ; après un certain temps, il y a apparition des vapeurs qui passent par une dérivation (qui montent dans le tube de Soxhlet), correspondant au temps initial d'extraction ( $t_0=0$ ), ces vapeurs sont condensées dans le réfrigérant et retombent à l'état liquide (goutte à goutte) au niveau du réacteur c'est-à-dire sur la matière végétale), immergeant progressivement celle-ci. Après immersion totale, le solvant chargé en extrait aromatique s'écoule dans le ballon de départ.

### **Etape 4 :**

Le processus se poursuit en continu ; le liquide dans le ballon étant de plus en plus chargé en extrait ; cependant les vapeurs montantes vers le réacteur sont uniquement constituées du solvant pur en raison de la différence des points d'ébullition entre les extraits végétaux et le solvant.

### **Etape 5 :**

Le mélange qui contient le solvant et l'extrait obtenu est soumis à une séparation par un évaporateur rotatif (figure V.2), afin de récupérer d'une part la concrète et d'autre part le solvant organique, ce traitement s'effectue à la température d'ébullition de chaque solvant, pendant une durée la plus courte possible, afin d'éviter les dégradations thermiques des composés volatils.

A l'issue de cette opération, on récupère d'une part la concrète et d'autre part le solvant organique avec un rendement de récupération de 70 à 75 % selon la nature de ce dernier qui sera recyclé dans l'extraction suivante.

La concrète est ensuite pesée et conservée, dans des flacons, dans un réfrigérateur.

*Annexe II.2 :*

**Tableau (V.11.b) : Influence de la période de récolte sur le rendement en huile essentielle de « *Mentha rotundifolia* » et « *Thymus vulgaris* »**

Saison	Date d'extraction	R <sub>MR</sub>	R <sub>MRmoy</sub>	R <sub>TV</sub>	R <sub>TVmoy</sub>
<b>Printemps</b>	23. 05. 2004	0,282	<b>0,367</b>	0,818	<b>1,131</b>
	29. 05. 2004	0,331		0,933	
	05. 06. 2004	0,385		0,982	
	13. 06. 2004	0,412		1,225	
	24. 06. 2004	0,425		1,70	
<b>Eté</b>	30. 06. 2004	0,562	<b>0,746</b>	<b>2,27</b>	<b>1,855</b>
	03. 07. 2004	0,630		2,206	
	11. 07. 2004	0,711		2,056	
	21. 07. 2004	<b>0,895</b>		1,874	
	01. 08. 2004	0,866		1,783	
	09. 08. 2004	0,804		1,554	
	12. 09. 2004	0,757		1,25	
<b>Automne</b>	26. 09. 2004	0,616	<b>0,484</b>	1,092	<b>0,808</b>
	02. 10. 2004	0,571		0,953	
	10. 10. 2004	0,508		0,874	
	06. 11. 2004	0,394		0,612	
	10. 11. 2004	0,332		0,515	



### Annexe II.3 :

**Etude du degré de signification des effets et interaction pris en compte par le modèle : [72]**

**Exemple de calcul (*Thymus vulgaris*)**

**1<sup>ère</sup> étape :** Détermination des estimateurs des coefficients du modèle.

**2<sup>ème</sup> étape:** Estimation de la variance de la réponse expérimentale et de la variance des estimateurs des coefficients.

Huit interactions supprimées  $\Rightarrow$  huit degrés de liberté d'où l'estimateur de la variance du réponse :

$$S(b)^2 = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^l c_i^2$$

$$S(b)^2 = \frac{1}{8} \cdot [(-0,081)^2 + (-0,018)^2 + (0,094)^2 + (0,055)^2 + (-0,083)^2 + (-0,020)^2 + (0,048)^2 + (-0,076)^2]$$

$$S(b)^2 = 0,00426 \Rightarrow S(b) = \pm 0,065 \text{ (Écart- type).}$$

**3<sup>ème</sup> étape :** Etude du degré de signification des effets et interactions.

Pour savoir si un effet ou une interaction est significatif – c'est-à-dire distinct du « bruit », on peut alors comparer la distribution des paramètres estimés et la loi de Student.

**1<sup>ère</sup> phase :**

Ordonner les divers effets comme suit :

<b>Effet</b>	<b>Estimateur</b>	<b><math>\pm</math> Ecart - type</b>	<b>Conclusions</b>
<b>M</b>	-1,119	$\pm 0,065$	S
<b>P</b>	-0,081	$\pm 0,065$	NS
<b>T</b>	0,376	$\pm 0,065$	S
<b>N<sub>P</sub></b>	-0,018	$\pm 0,065$	NS
<b>MN<sub>P</sub></b>	0,094	$\pm 0,065$	NS
<b>MT</b>	-0,448	$\pm 0,065$	S
<b>MP</b>	0,056	$\pm 0,065$	NS
<b>TN<sub>P</sub></b>	0,118	$\pm 0,065$	NS
<b>PN<sub>P</sub></b>	0,196	$\pm 0,065$	S
<b>PT</b>	-0,083	$\pm 0,065$	NS
<b>MPT</b>	-0,020	$\pm 0,065$	NS
<b>MPN<sub>P</sub></b>	-0,153	$\pm 0,065$	NS
<b>PTN<sub>P</sub></b>	0,048	$\pm 0,065$	NS
<b>TN<sub>P</sub>M</b>	-0,144	$\pm 0,065$	NS
<b>MPTN<sub>P</sub></b>	-0,076	$\pm 0,065$	NS

On pourrait évidemment s'arrêter à ce stade et conclure que les interactions ( $P$ ,  $N_P$ ,  $MN_P$ ,  $MP$ ,  $PT$ ,  $MPT$ ,  $PTN_P$ ,  $MPTN_P$ ) sont très improbables, vus les ordres de grandeur respectifs des coefficients et de l'écart – type estimés.

Mais en toute rigueur, on devrait passer à une deuxième phase qui est la suivante.

**2<sup>ème</sup> phase :**

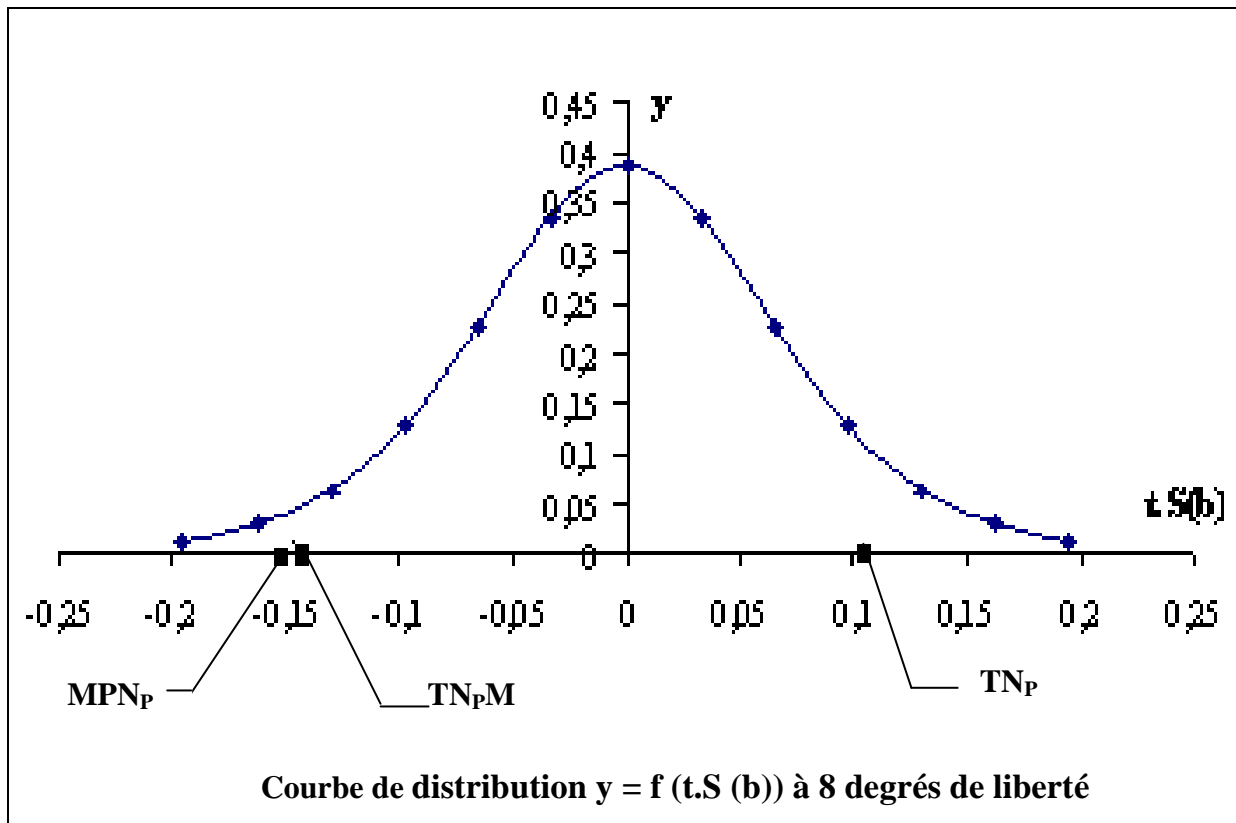
Les coefficients du modèle sont supposés suivre des lois normales de distribution ayant même variance estimée par  $S(b) = \pm 0,065$  avec 8 degrés de liberté.

On peut alors former le tableau suivant à l'aide de la table des ordonnées de la distribution t à 8 degrés de liberté.

**Table des ordonnées de la distribution t à 8 degrés de liberté**

<b>t</b>	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
<b>y</b>	0,387	0,337	0,228	0,127	0,062	0,029	0,013
<b>t. S (b)</b>	0	0,032	0,065	0,097	0,130	0,162	0,195

Traçons à présent la courbe  $y = f(t.S(b))$  et plaçons sur l'axe des abscisses les paramètres estimés



Parmi ces paramètres. Ceux correspondant aux interactions (**P**, **N<sub>P</sub>**, **MN<sub>P</sub>**, **MP**, **PT**, **PTN<sub>P</sub>**, **TN<sub>P</sub>**, **MPT**, **MPN<sub>P</sub>**, **TN<sub>P</sub>M**, **MPTN<sub>P</sub>**) sont situés sous la cloche. Ces interactions ne sont donc pas significatives.

**Table des ordonnées de la distribution t à  $\nu$  degrés de liberté [72]**

$\nu$	Valeur de t												
	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00
1	0.318	0.300	0.255	0.204	0.159	0.124	0.098	0.078	0.064	0.053	0.044	0.037	0.032
2	0.354	0.338	0.296	0.244	0.193	0.149	0.114	0.088	0.068	0.053	0.042	0.034	0.027
3	0.368	0.353	0.313	0.261	0.207	0.159	0.120	0.090	0.068	0.051	0.039	0.030	0.023
4	0.375	0.361	0.322	0.270	0.215	0.164	0.123	0.091	0.066	0.049	0.036	0.026	0.020
5	0.380	0.366	0.328	0.276	0.220	0.168	0.125	0.091	0.065	0.047	0.033	0.024	0.017
6	0.383	0.369	0.332	0.280	0.223	0.170	0.126	0.090	0.064	0.045	0.032	0.022	0.016
7	0.385	0.372	0.335	0.283	0.226	0.172	0.126	0.090	0.063	0.044	0.030	0.021	0.014
8	0.387	0.373	0.337	0.285	0.228	0.173	0.127	0.090	0.062	0.043	0.029	0.019	0.013
9	0.388	0.375	0.338	0.287	0.229	0.174	0.127	0.090	0.062	0.042	0.028	0.018	0.012
10	0.389	0.376	0.340	0.288	0.230	0.175	0.127	0.090	0.061	0.041	0.027	0.018	0.011
11	0.390	0.377	0.341	0.289	0.231	0.176	0.128	0.089	0.061	0.040	0.026	0.017	0.011
12	0.391	0.378	0.342	0.290	0.232	0.176	0.128	0.089	0.060	0.040	0.026	0.016	0.010
13	0.391	0.378	0.343	0.291	0.233	0.177	0.128	0.089	0.060	0.039	0.025	0.016	0.010
14	0.392	0.379	0.343	0.292	0.234	0.177	0.128	0.089	0.060	0.039	0.025	0.015	0.010
15	0.392	0.380	0.344	0.292	0.234	0.177	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.015	0.009
16	0.393	0.380	0.344	0.293	0.235	0.178	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.015	0.009
17	0.393	0.380	0.345	0.293	0.235	0.178	0.128	0.089	0.059	0.038	0.024	0.014	0.009
18	0.393	0.381	0.345	0.294	0.235	0.178	0.129	0.088	0.059	0.037	0.023	0.014	0.008
19	0.394	0.381	0.346	0.294	0.236	0.179	0.129	0.088	0.058	0.037	0.023	0.014	0.008
20	0.394	0.381	0.346	0.294	0.236	0.179	0.129	0.088	0.058	0.037	0.023	0.014	0.008
22	0.394	0.382	0.346	0.295	0.237	0.179	0.129	0.088	0.058	0.036	0.022	0.013	0.008
24	0.395	0.382	0.347	0.296	0.237	0.179	0.129	0.088	0.057	0.036	0.022	0.013	0.007
26	0.395	0.383	0.347	0.296	0.237	0.180	0.129	0.088	0.057	0.036	0.022	0.013	0.007
28	0.395	0.383	0.348	0.296	0.238	0.180	0.129	0.088	0.057	0.036	0.021	0.012	0.007
30	0.396	0.383	0.348	0.297	0.238	0.180	0.129	0.088	0.057	0.035	0.021	0.012	0.007
35	0.396	0.384	0.348	0.297	0.239	0.180	0.129	0.088	0.056	0.035	0.021	0.012	0.006
40	0.396	0.384	0.349	0.298	0.239	0.181	0.129	0.087	0.056	0.035	0.020	0.011	0.006
45	0.397	0.384	0.349	0.298	0.239	0.181	0.129	0.087	0.056	0.034	0.020	0.011	0.006
50	0.397	0.385	0.350	0.298	0.240	0.181	0.129	0.087	0.056	0.034	0.020	0.011	0.006
60	0.399	0.387	0.352	0.301	0.242	0.183	0.130	0.086	0.054	0.032	0.018	0.009	0.004

### **Annexe III.1 :**

## **Les méthodes de détermination de constantes physico-chimiques et les méthodes d'analyses.**

### **1- La densité :**

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile essentielle sur la masse d'un égal volume d'eau distillée à la température de 20°C.

On pèse 2 ml de chaque huile étudiée à l'aide d'un pycnomètre taré, puis on calcule la densité en appliquant la formule suivante :

$$d_{20} = \frac{m_1 - m}{m_2 - m}$$

$m_1$  : Poids du pycnomètre avec l'huile essentielle.

$m_2$  : Poids du pycnomètre avec l'eau distillée.

$m$  : Poids du pycnomètre à vide.

### **2- L'indice de réfraction :**

C'est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le milieu étudié. Il peut être défini par rapport à une surface plane exposée au vide.

Ainsi l'indice de réfraction est une fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente et de la température.

On note  $\eta_D^\theta$  l'indice de réfraction d'un corps gras tel que :

$\theta$  : La température à laquelle la substance soit liquide :

- 20°C pour les huiles.
- 40°C ou 60°C pour les graisses concrètes.
- 80°C pour les cires.

$D$  : La raie de sodium (de longueur d'onde 589,6 nm).

L'appareil qui sert à mesurer l'indice de réfraction des liquides est le réfractomètre ABBE qui a un usage assez recommandé.

Pour calculer l'indice de réfraction  $\eta_D^{20}$ , on applique la relation suivante :

$$\eta_D^{20} = \eta_D^\theta + (\theta - 20).0,0035$$

Tels que :

$\theta$  : Température de laboratoire.

$D$  : La raie de sodium.

0,0035 : La variation d'indice de réfraction quand la température varie de 1°C.

### **3- L'indice d'acidité :**

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme d'huile essentielle.

#### **Méthode de détermination :**

On pèse avec précision 0,5 g d'huile essentielle et on les dissout dans 2 ml d'éthanol, puis on ajoute 3 gouttes de phénophtaléine, ensuite neutraliser le liquide avec la solution de KOH (0,1 N).

L'indice d'acide est donc donné par la formule :

$$I_a = \frac{5,61.V}{m}$$

Où :

$V$  : Le volume en millilitre de la solution de KOH utilisé.

$m$  : La masse en gramme de la prise d'essai.

### **4- L'indice d'ester :**

C'est le nombre de milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libérés par l'hydrolyse des esters contenus dans un gramme de l'huile essentielle.

#### **Méthode de détermination :**

- Introduire dans un ballon 0,5g d'huile essentielle.
- Ajouter à l'aide d'une burette 6,5 ml de KOH (0,5 N) et des fragments de pierre ponce ou de porcelaine.
- Adapter le réfrigérant et placer le ballon sur le bain d'eau bouillante et le laisser pendant une durée précise.
- Laisser refroidir, démonter le réfrigérant et ajouter 0,5 ml d'eau puis 3 gouttes de la solution phénophtaléine.
- Titrer l'excès de KOH avec HCl (0,5 N).
- Parallèlement, on effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions et utilisant les mêmes réactifs.

L'indice d'ester est donné par la formule:

$$I_e = \frac{28,05}{m} \cdot (V_0 - V_1) - I_a$$

$V_0$  : Volume de HCl utilisé pour l'essai à blanc (ml).

$V_1$  : Volume de HCl utilisé pour la détermination.

$m$  : Masse de prise d'essai (g).

$I_a$  : Indice d'acide déterminé. [78]

#### ***5- Miscibilité à l'éthanol :***

Une huile essentielle est dite miscible à  $V$  volume et plus d'éthanol de titre alcoométrique, déterminé à la température de 20°C, lorsque le mélange de 1 volume de l'huile essentielle considérée avec  $V$  volume de cet éthanol est limpide, et le reste après addition graduelle d'éthanol de même titre jusqu'à un total de 20 volumes. [79]

## ***Annexe III.2 :***

### **Analyse par CPG et CG/SM**

#### **1- Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) :**

La CPG est devenue une méthode de choix pour la séparation d'un mélange complexe de produits volatils. Grâce à son introduction dans les laboratoires analytiques des universités ou dans ceux des industries.

Beaucoup de secrets de la nature concernant la composition chimique de tels mélanges ont été dévoilés.

A l'aide de la CPG, les produits très complexes des substances odorantes peuvent être séparés, identifiés et quantifiés dans un temps relativement court .

#### **1-1- principe de la CPG :**

Elle est basée sur les différentes affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases mobile (gaz) et stationnaire (support) où l'échantillon est introduit à l'aide d'une seringue dans une enceinte pour être vaporisé puis entraîné par le courant de gaz vecteur en traversant la colonne où les molécules du mélange introduit restent en partie dans la phase mobile et la phase stationnaire.

Après, les constituants arrivent au détecteur d'une façon individuelle d'abord les moins retenus ensuite les autres. A ce moment là, ils sont ionisés par une flamme pour libérer enfin des radicaux -OH- qui réagissent avec l'oxygène de la combustion en donnant des ions  $\text{CHO}^+$ . Le collecteur baignant dans la flamme capte les étalons libérés par la formation de ces derniers en donnant un courant qui actionne un oscillographe. Enfin on obtient le chromatogramme de l'échantillon.

#### **1-2- l'analyse :**

En général, cette analyse répond à deux objectifs essentiels :

- Découvrir de quels éléments se compose l'échantillon.
- Mesurer la concentration de l'un ou des éléments composant l'échantillon.

La CPG reste une technique insuffisante pour l'identification de l'ensemble des composés d'un mélange organique aussi complexe qu'une huile essentielle car le nombre d'étalons à injecter est théoriquement illimitée vue le grand nombre de pics que donne une CPG, d'où la nécessité de son couplage à des techniques complémentaires telle que la spectroscopie de masse ; spectroscopie Infrarouge, résonance magnétique nucléaire.

Dans notre étude, on a utilisé le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (CG/SM).

## **2- l'analyse par (GC/MS) :**

Lorsqu'une molécule est introduite dans le spectromètre de masse, son ionisation produit plusieurs types d'ions. On obtient alors un spectre de masse qui est constitué des abondances de ces ions (en ordonnée), en fonction de leur rapport masse/charge (en abscisses).

Le couplage CG/SM permet l'analyse de composés thermiquement stables, de masse moléculaire inférieure à 1000u.

Le spectromètre de masse réalise un balayage de masse de 10u jusqu'à 1000u en 2 à 3s. Le signal obtenu est en trois dimensions :

- Intensité (I).
- Temps de rétention (tr).
- Masse (m) sur charge (z).

Si l'on supprime l'axe des masses, on obtient un chromatogramme, qui est constitué du temps en abscisse et chaque pic représente un constituant. **[80]**