

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA –BOUMERDES
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE



DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : TECHNOLOGIE DES HYDROCARBURES

Présenté par : M^{me} SAIDJ FAIZA

Ingénieur d'état en Génie Chimique

THEME

Extraction de l'huile essentielle de thym :

Thymus numidicus kabylica

Soutenu publiquement le 15 Janvier 2007 devant le jury composé de :

Pr. HAMADA Boudjemaa	Professeur (UMBB)	Président
Pr. BOUTEKEDJIRET Chahrazed	Professeur (ENP)	Examineur
Pr. NABIEV Mohamed	Professeur (UMBB)	Examineur
Dr. MIMOUN Hadj	Maître de Conférence (UMBB)	Examineur
Pr. BENTAHAR Fatiha	Professeur (USTHB)	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Phénomènes de Transfert du Département de Génie des Procédés de l'USTHB, sous la direction de Madame **Fatiha Bentahar** Professeur au sein de ce département.

Que Madame **F. Bentahar** trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Qu'elle veuille trouver ici l'assurance de ma profonde gratitude pour l'aide inestimable qu'elle m'a apportée. Ses précieux conseils, son encouragement, ainsi que son soutien permanent qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur **B. Hamada**, Professeur au Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques de l'Université de M'hamed Bougara (Boumerdes) pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame **C. Boutekedjiret**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (Alger), aussi bien pour son aide, ses remarques, que pour ses conseils tout au long de l'élaboration de ce mémoire et pour avoir voulu faire partie du jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur **M. Nabiev**, Professeur au Département Génie des Procédés chimiques et Pharmaceutiques de l'Université de M'hamed Bougara (Boumerdes) pour avoir accepté de faire part du jury, Monsieur **H. Mimoun**, Maître de Conférences au Département Génie des Procédés chimiques et Pharmaceutiques de l'Université de M'hamed Bougara (Boumerdes) pour sa disponibilité, son aide et ses encouragements et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **S.A. Rezzoug**, Maître de Conférence à l'Université de La Rochelle (France) et Madame **S. Ouafi** Chargée de Cours à la Faculté de Biologie de l'USTHB, pour leur aide et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à toutes mes amies du Laboratoire des Phénomènes de Transfert. Je remercie particulièrement Madame **N. Brahimi** pour l'aide qu'elle m'a apporté dans la partie expérimentale de ce travail sans oublier Mademoiselle **D. Hamman** notre Ingénieur du laboratoire.

Je ne saurais oublier de remercier toute ma famille, en particulier mes parents, mon mari et mon fils pour leurs sacrifices, leurs soutiens et leurs encouragements ainsi que pour l'amour qu'ils me témoignent.

Z_j^{\min}	: Niveau inférieur du paramètre j	-
ΔZ_j	: Intervalle de variation suivant l'axe des Z_j	-

LETTRES GRECQUES

ε	: Porosité du lit	
ρ_s	: Masse volumique de la matière végétale	g/cm^3
ρ_2	: Masse volumique du solvant ajouté	g/cm^3

ABREVIATIONS

BHA	Butyl hydroxyanisol	-
BHT	Butyl hydroxytoluène	-
CG/SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	-
CMI	Concentration minimale inhibitrice	$\mu\text{L/mL}$
CG	Chromatographie en phase gazeuse	-
HE	Huile essentielle	-
IR	Indice de rétention	

NOMENCLATURE

LETTRES LATINES

a_0	: Moyenne des effets	-
a_j	: Effet individuel du paramètre j	-
a_{jm}	: Effet d'interaction des paramètres j et m	-
a_{jml}	: Effet d'interaction des paramètres j, m et l	-
d	: Diamètre de la colonne	cm
DL50	: Dose entraînant la mortalité de 50% de la population d'insectes testés	%V
DL90	: Dose entraînant la mortalité de 90% de la population d'insectes testés	%V
dR_{HE}/dt	: Vitesse d'extraction	($g_{HE}/g_{Ms} \cdot min$)
dM_{HE}/dt	: Vitesse d'extraction dans le solide	($g_{HE}/g_{Ms} \cdot min$)
F1	: Fraction recueillie après 2,5 minutes	-
H	: Taux d'humidité	%
h_{lit}	: Hauteur du lit	cm
k	: Constante de vitesse	min^{-1}
M_0	: Mortalité enregistrée dans les échantillons traités	%
M_c	: Mortalité corrigée	%
M_H	: Masse humide de la matière végétale	g
M_{HE}	: Masse de l'huile essentielle recueillie	g
$M_{HE}(t)$: Masse d'huile essentielle extraite à l'instant t	g
$M_{HEs}(t)$: Masse d'huile essentielle dans le solide à l'instant t	g
$M_{HE\infty}$: Masse d'huile essentielle extraite au temps infini	g
M_s	: Masse sèche de la matière végétale	g
M_t	: Mortalité enregistrée chez le témoin	%
n	: Nombre total d'essais	-
N	: Nombre d'essais répétitifs	-
n_D^{20}	: Indice de réfraction	-
Q	: Débits de vapeur d'eau	g/min
r^2	: Coefficient de corrélation	-
R_{HE}	: Rendement en huile essentielle	g_{HE}/g_{Ms}
$R_{HE}(t)$: Rendement en huile essentielle à l'instant t	g_{HE}/g_{Ms}
$R_{HE\infty}$: Rendement en huile essentielle au temps infini	g_{HE}/g_{Ms}
S_F^2	: Variance résiduelle	-
S_y^2	: Variance relative à la dispersion	-
t	: Temps d'extraction	min
tr	: traces	-
V_r	: Degré de liberté de l'effet	-
V_y	: Degré de liberté de l'erreur pure	-
x_i	: Variable centrée réduite du paramètre i	-
Y	: Fonction polynomiale relative au rendement en huile essentielle	-
y_i	: Valeur expérimentale de la grandeur d'intérêt	-
\bar{y}	: Moyenne arithmétique des y_i	-
\hat{y}	: Valeur de la grandeur d'intérêt calculée à partir de l'équation du modèle	-
Z_j^{max}	: Niveau supérieur du paramètre j	-

INTRODUCTION GENERALE

Depuis les temps les plus anciens, l'Homme a appris à utiliser les ressources végétales que le monde lui offre pour ses besoins élémentaires; pour se nourrir, se soigner et même parfois dans ses rites religieux en ramassant tout d'abord les racines, les feuilles, les graines et les fruits sauvages, en se consacrant ensuite à la culture des espèces.

L'une des valorisations possibles de cette richesse naturelle, que sont les plantes, est l'extraction de leurs huiles essentielles; produits connus et utilisés par les égyptiens, les perses et les grecs, pour leurs propriétés aromatisantes et médicinales.

Vu sa diversité climatique ainsi que la nature de ses sols, notre pays recèle des ressources végétales inestimables. Le thym est parmi les plantes les plus répandues en Algérie et dont notre pays peut tirer profit. Cette plante est très recherchée par les industries de l'aromatization, de la parfumerie, des cosmétiques et de la pharmacologie. En effet, ses huiles essentielles ont suscité ces dernières années un intérêt particulier des chercheurs pour l'importance du rendement et l'intérêt thérapeutique qu'elle revêt.

L'étude s'est portée sur l'espèce « *Thymus numidicus kabylica* »; bien que relativement abondant et largement utilisé, elle a été peu étudiée.

Cette étude s'inscrit dans l'un des axes de recherche du Laboratoire des Phénomènes de Transferts du Département de Génie des Procédés à l'USTHB. Elle est exclusivement axée sur l'extraction de l'huile essentielle de *Thymus numidicus kabylica* de la région de Yakouren, Wilaya de Tizi Ouzou (située à 150km à l'Est d'Alger), et ce par deux modes d'extraction, à savoir, l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation.

Le présent travail s'introduit par une revue bibliographique relative à la matière végétale, sa localisation géographique dans notre pays, son utilisation et les travaux antérieurs dont elle a fait l'objet.

Des généralités sur les huiles essentielles sont rapportées, dans le chapitre II, ainsi que sur les deux procédés d'extraction envisagés et les méthodes d'optimisation entreprises. Des rappels sur les mécanismes de transfert des huiles essentielles sont présentés à la fin de ce chapitre.

Dans le chapitre III, nous décrivons les différents dispositifs expérimentaux utilisés à l'échelle laboratoire, nous détaillerons par la suite, les différentes méthodes de mesure et de calcul.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes consacrés au traitement et à l'interprétation des résultats. Cette dernière partie s'articule autour des points suivants :

- La localisation des organes de sécrétion des huiles essentielles de l'espèce étudiée ;
- La caractérisation de l'huile essentielle par ses propriétés physiques et sa composition chimique ;
- L'étude de l'influence sur le rendement en huile essentielle et la vitesse d'extraction des paramètres liés aux procédés et l'approche des conditions optimales d'extraction suite à une étude paramétrique et par plan d'expériences ;
- L'étude de la cinétique d'extraction sera entreprise pour les deux procédés, afin de déterminer la constante de vitesse et d'essayer de mettre en évidence l'influence de chaque paramètre opératoire sur cette dernière ;
- L'étude comparative entre les deux procédés sera présentée ;
- L'étude de la toxicité de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau sera entreprise dans le but de déterminer ses propriétés insecticides sur *Rhizopertha dominica*, insecte ravageur des céréales.

La synthèse de ces travaux fera l'objet de la conclusion. Des perspectives seront proposées.

Parmi les végétaux dont l'efficacité a été évaluée, les plantes aromatiques de la famille des *Labiées* se sont révélées les plus actives comme insecticides directs mais aussi comme inhibiteurs de la ponte et du développement larvaire.

Boutekedjiret et al.[51] ont extrait l'huile essentielle d'*origanum glandulosum* par entraînement à la vapeur d'eau pour étudier l'effet insecticide sur *Rhizopertha dominica* insect ravageur de denrée céréalière. Trois modes de pénétration ont été : contact, ingestion-contact et inhalation. Les résultats des essais de toxicité ont montré que cette huile possède des propriétés insecticides sur cet insecte, elle est plus toxique par contact que par les deux autres modes de toxicité. La mortalité augmente avec la dose utilisée ; pour une concentration de 15% le taux de mortalité enregistré est de 87% à 100% quelque soit le mode de pénétration.

Pavela [52] a étudié le potentiel insecticide de l'huile essentielle extraite par solvant de plusieurs plantes médicinales de la famille des *Labiées* : « *Origanum majorana*, *Ocimum basilicum*, *Cnicus benedictus*, *Marrubium vulgare*, *Hyssopus officinalis*, *Salvia splendens* Sellow, *Salvia officinalis*, *Mallissa officinalis* » sur les larves *Spodopetera littoralis*. Cinq concentrations de 0% (témoin), 0,5, 1,5 et 10% ont été testées par le mode de toxicité « ingestion ». Les résultats ont montré que toutes les huiles testées possèdent une propriété insecticide contre *Spodopetera littoralis*, la toxicité augmente avec la dose utilisée, la dose maximale de 10% donne le meilleur taux de mortalité. Parmi ces huiles, les plus toxiques sont celles de *Ocimum basilicum*, *Origanum majorana* et *Salvia officinalis* donnant des taux de mortalité de 88,8, 77,8 et 97,7% avec des doses létales pour obtenir 50% de mortalité de l'ordre de 0,17, 0,36 et 0,47 % respectivement.

Il ressort de cette synthèse bibliographique qu'à l'heure actuelle, le thym fait encore l'objet de plusieurs investigations expérimentales.

Parmi ces recherches, certaines se sont consacrées à l'extraction de ces huiles, leurs identifications ainsi qu'à leurs rendements.

D'autres études ont porté sur l'analyse de l'influence des paramètres géographiques, climatiques ainsi que la période de cueillette sur le rendement et la composition de l'huile essentielle de thym.

Les nouvelles applications de cette plante que ce soit dans le domaine pharmaceutique, de l'agro-alimentaire ou de l'industrie chimique, ont amené les chercheurs à étudier les activités : antioxydante, antimicrobienne, antibactérienne, antifongique, insecticide et conservatrice de cette plante. On remarque cependant que les études relatives, aux vitesses d'extraction, aux mécanismes de transfert et à l'activité insecticide du thym sont très rares.

L'Algérie compte un patrimoine végétal large et varié, renfermant entre autre le thym, malgré cela, très peu d'investigations concernant cette espèce sont rapportées dans la littérature. Il en résulte que d'autres travaux expérimentaux sur le thym s'avèrent nécessaires. Cela fera l'objet de notre contribution à savoir : l'étude de la composition, la cinétique d'extraction ainsi que les phénomènes de transfert de l'huile essentielle du *Thymus numidicus* de Kabylie.

acide linolique. Les essais sur les deux radicaux libres ont montré que le *Thymus rosulans* possède le potentiel antioxydant le plus élevé.

L'application des deux huiles essentielles sur le radical libre β -carotène/ acide linolique a confirmé effectivement que l'huile essentielle du *Thymus rosulans* inhibe l'oxydation de l'acide linolique à 92%. Alors que le *Thymus sipyleus* ne présente aucune activité. Ils ont conclu aussi que le taux d'inhibition de l'huile essentielle du *Thymus rosulans* est proche de celle de l'antioxydant synthétique BHT.

Quant à **Tomaino et al.** [20], ils ont étudié l'effet du chauffage sur le potentiel antioxydant des huiles essentielles de différentes espèces telles que : basilic, cumin, cannelle, noix de muscade, clous de girofle, origan et thym. L'essai sur le radical libre DPPH des huiles maintenues à la température ambiante a montré un effet antioxydant dont l'ordre d'efficacité est le suivant :

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

Ils ont montré aussi qu'une augmentation de température au-delà de 180°C n'influe pas sur le potentiel antioxydant des huiles essentielles à l'exception de la noix de muscade.

Les extraits montrent une variation dans l'efficacité antioxydante due essentiellement à la qualité des extraits naturels qui varient d'une espèce à l'autre. Par conséquent, la corrélation entre l'activité antioxydante et les composants présents dans l'huile est difficile à établir.

En outre, les huiles essentielles des espèces testées sur le α -tocophérol de l'huile d'olive montre que le thym est capable d'empêcher la détérioration du α - tocophérol à 180°C durant une période de dix minutes.

III.7- Activité insecticide

L'utilisation des plantes médicinales locales est la méthode la plus utilisée chez les petits éleveurs tandis que l'application courante des acaricides de synthèse est la méthode la plus utilisée dans les systèmes de production intensifs pour combattre les ectoparasites [45, 46]. Cependant, les conséquences sur l'homme et son environnement, la présence des souches d'acariens résistants aux acaricides ainsi que la rareté et le coût élevé des produits de bonne qualité sur les marchés locaux posent le problème de la recherche de solutions alternatives [47]. Fort de ce constat, le recours à la phytothérapie par l'utilisation des huiles essentielles des plantes naturelles semble une solution moins coûteuse avec peu, sinon pas d'impact sur l'environnement. Les huiles essentielles d'un nombre d'entre elles sont dotées de toute une gamme de propriétés biologiques (acaricide, insecticide, bactéricides, fongicide...) et ont fait l'objet d'études phytochimiques et biologiques [48, 49].

Tedonkeng et al. [50] ont étudié l'effet acaricide des huiles essentielles des feuilles de *Chromolaena odorata* King et Robins. et *Eucalyptus saligna* Smith. des Labiées, extraite par hydrodistillation, sur des tiques *Rhipicephalus lunulatus* Neumann, ectoparasite de la chèvre naine de Guinée à Dschang dans l'Ouest- Cameroun. L'étude de la toxicité des huiles essentielles a été effectuée par contact. Pour cela, quatre doses d'huile essentielle ont été préparées 0,08; 0,16; 0,31 et 0,63 μ L/cm², la cinquième dose était constituée uniquement du solvant et servait de dose témoin. Les huiles essentielles testées sont toxiques pour *Rhipicephalus lunulatus*, les pourcentages de mortalité maximale (100%) des tiques avec la plus forte dose (0,63 μ L/cm²) a été atteinte le sixième jour pour les deux huiles testées. La dose (0,31 μ L/cm²) a causé 100% et 87,5% de mortalité respectivement avec les huiles essentielles des feuilles de *Chromolaena odorata* et *Eucalyptus saligna* au sixième jour d'exposition. Les doses létales (DL50) pour obtenir 50% de mortalité observées après deux jours d'exposition étaient 0,08 μ L/cm² pour l'huile essentielle des feuilles de *Chromolaena odorata* et de 0,12 μ L/cm² pour celle d'*Eucalyptus saligna*. Ces résultats montrent que l'huile de *Chromolaena odorata* est plus toxique que celle d'*Eucalyptus saligna*.

de Chine, lavande etc., a été évaluée par **Giordani et al.** [40]. Leur étude a montré le pouvoir antifongique de ces huiles particulièrement celles contenant plus de phénol. De même, ils ont trouvé que l'effet inhibiteur de *Thymus vulgaris* chémotype thymol (thymol 63%) sur la croissance de la levure *Candida albican* permet de mesurer une synergie d'action de l'ordre de 48% avec l'amphotéricine B ; ce qui laisse espérer la possibilité d'une diminution conséquente des effets secondaires liés à l'utilisation de l'amphotéricine B dans les thérapies antimycosiques.

Haddaf et al. [4] après identification des composants contenus dans l'huile essentielle de deux plantes étudiées *Thymus vulgaris* provenant de France et le *Thymus numidicus* provenant du Nord Est algérien, ont étudié l'activité antifongique de ces huiles sur une souche de référence de *candida albican*. L'étude a montré une activité antifongique plus élevée pour l'huile de *Thymus vulgaris* bien que la teneur en phénols (thymol, carvacrol) est de 36,70% soit inférieure à celle du *Thymus numidicus* qui est de 65,87%. Ils ont conclu que d'autres constituants pourraient intervenir dans le pouvoir antifongique de cette huile.

Rassooli et Abyaneh [17] ont étudié l'effet inhibiteur des huiles essentielles du thym d'Iran (*Thymus eriocalyx* et *x-porlock*) sur les aflatoxines produites par *Aspergillus parasiticus*. Ils ont trouvé que le *Thymus eriocalyx* contenant 64,3% de thymol présente une activité antifongique et un pouvoir inhibiteur plus important que le *Thymus x-porlock* qui contient 30,7% de thymol.

III.6- Activité antioxydante

L'oxydation des lipides est la cause principale de dégradation des viandes conservées et de leurs dérivés. Elle peut conduire à la formation d'aldéhydes à chaînes courtes, de cétones et d'acides gras qui contribuent à l'altération du goût et à la formation de radicaux libres responsables du processus de vieillissement comme cité par **Benzi** [41].

Afin d'y remédier, des antioxydants phénoliques de synthèse sont utilisés depuis plus de 50 ans. Leurs rôles consistent à renforcer la stabilité des lipides dans les produits alimentaires et les huiles de façon générale. Les plus connus sont le Butyl hydroxyanisole (BHA) et le Butyl hydroxytoluène (BHT). Cependant, leur utilisation a diminué considérablement vu que les additifs alimentaires sont rejetés par les consommateurs et sont suspectés d'être dangereux pour l'organisme. Pour cette raison, plusieurs chercheurs ont été amenés à chercher des antioxydants naturels autre que la tocophérol (vitamine E) qui inhibe la peroxydation des lipides in vivo et dont l'efficacité est très limitée comparée à celle du BHA et à celle du BHT.

Dorman et al. [42] ont extrait par hydrodistillation les huiles essentielles de quatre plantes appartenant à la famille des *Labiées* : origan, romarin, sauge et thym. Ils ont identifié par chromatographie liquide à haute performance la présence du principal constituant : l'acide rosmarinique qui contribue à l'activité antioxydante. Leur étude sur les trois radicaux libres : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique acid) diammonium salt (ABTS⁺) et (OH⁻), a montré que le degré observé de l'activité antioxydante dépend de l'essai utilisé, et que le thym présente le pouvoir le plus faible comparativement aux autres. Ils ont conclu que les extraits contenant plus de composés phénoliques possèdent l'activité la plus élevée.

Sokmen et al. [43] ont étudié in vitro l'activité antioxydante du *Thymus spathulifolius* turque. Ils ont conclu que l'extrait méthanolique a un effet antioxydant sur les deux radicaux libres 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), et β -carotène/ acide linolique plus élevé que l'antioxydant synthétique BHT.

De leur côté, **Tepe et al.** [44] ont comparé le potentiel antioxydant de l'huile essentielle du thym (*Thymus sipyleus* et *Thymus rosulans*) obtenus par hydrodistillation. Ils ont utilisé pour cela deux méthodes : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) et β -carotène/

Tableau III: Concentration minimale d'inhibition (CMI) des composants de l'huile essentielle des plantes

Composants de l'huile essentielle	Bactéries	CMI ($\mu\text{L}/\text{mL}$).	Références
α -Terpinéol	<i>Escherichia coli</i>	0,450->0,9	Consentino et al. [34]
	<i>Salmonella typhimurium</i>	0,225	Consentino et al. [34]
	<i>Staphylococcus aureus</i>	0,9	Consentino et al. [34]
	<i>Listeria monocytogenes</i>	>0,9	Consentino et al. [34]
	<i>Bacillus cereus</i>	0,9	Consentino et al. [34]
Carvacrol	<i>Escherichia coli</i>	0,225- 5	Kim et al. [35] ; Consentino et al. [34]
	<i>Salmonella typhimurium</i>	0,225- 0,25	Kim et al. [35] ; Consentino et al. [34]
	<i>Staphylococcus aureus</i>	0,175- 0,450	Consentino et al. [34]; Lambert et al.[36]
	<i>Listeria monocytogenes</i>	0,375- 5	Kim et al. [35] ; Consentino et al. [34] ; Pol and Smid [37]
Citral	<i>Bacillus cereus</i>	0,1875- 0,9	Consentino et al. [34]; Pol and Smid [37]
	<i>Escherichia coli</i>	0,5	Onawunmi [38] ; Kim et al. [35]
	<i>Salmonella typhimurium</i>	0,5	Kim et al. [35]
	<i>Staphylococcus aureus</i>	0,5	Onawunmi [38]
	<i>Listeria monocytogenes</i>	0,5	Kim et al. [35]
Eugenol	<i>Escherichia coli</i>	1,0	Kim et al. [35]
	<i>Salmonella typhimurium</i>	0,5	Kim et al. [35]
	<i>Listeria monocytogenes</i>	>1,0	Kim et al. [35]
Géraniole	<i>Escherichia coli</i>	0,5	Kim et al. [35]
	<i>Salmonella typhimurium</i>	0,5	Kim et al. [35]
	<i>Listeria monocytogenes</i>	1,0	Kim et al. [35]
Perillaldehyde	<i>Escherichia coli</i>	0,5	Kim et al. [35]
	<i>Salmonella typhimurium</i>	0,5	Kim et al. [35]
	<i>Listeria monocytogenes</i>	1,0	Kim et al. [35]
Thymol	<i>Escherichia coli</i>	0,225- 0,45	Consentino et al. [34]
	<i>Salmonella typhimurium</i>	0,056	Consentino et al. [34]
	<i>Staphylococcus aureus</i>	0,140 0,225	Consentino et al. [34]; Lambert et al.[36]
	<i>Listeria monocytogenes</i>	0,450	Consentino et al. [34]
	<i>Bacillus cereus</i>	0,450	Consentino et al. [34]

La CMI est donnée en $\mu\text{L}/\text{mL}$ en supposant que l'huile essentielle a la même masse volumique de l'eau.

III.5- Activité antifongique

L'accroissement des infections fongiques parmi les patients immunodéprimés et le développement de la résistance aux antifongiques nécessitent la découverte de nouveaux agents antifongiques. Pour cela, les sécrétions végétales telles que les huiles essentielles sont intéressantes en raison de leur pouvoir fongistatique.

Bhashara et al. [39] ont testé l'activité antifongique du *Thymus vulgaris* contre deux agents pathogènes : *le Botrytis cinerea* et *le Rhizopus Stolonifer* qui sont responsables de la détérioration de la fraise. Ils ont montré que le thymol et le carvacrol présents à 27% dans l'huile jouent un rôle important dans l'inhibition fongique.

Dans le cadre de la recherche d'une synergie d'action entre les substances antifongiques médicamenteuses et les produits naturels d'origine végétale, l'action antifongique de différentes huiles essentielles, d'une grande sélection de plantes aromatiques à savoir : Thym rouge d'Espagne, *Thymus vulgaris*, origan, clou de girofle, romarin, cannelle

Karaman et al. [15] ont étudié l'activité antimicrobienne du thym turque (*Thymus revolutus*) contre plusieurs bactéries. Ils ont trouvé que l'huile étudiée inhibe la croissance de la plupart des bactéries à une concentration de 0,8 et 1,6 µg/µL d'huile essentielle ; le plus sensible est le *Bacillus cereus*. Ils ont supposé que la propriété bactériostatique et fongistatique est liée à une composition élevée en carvacrol.

Valero et Salmeron [30] ont étudié l'activité de 11 huiles essentielles de plusieurs plantes dont le thym contre le *Bacillus cereus* qui pousse dans le bouillon de carotte à 16°C. Ils ont trouvé que l'addition de 5 µL d'huile essentielle de cannelle pour 100 mL de bouillon à une température inférieure à 8°C a un effet antimicrobien supérieur à celui du thym.

Faleiro et al. [16] ont étudié l'activité antimicrobienne des huiles essentielles extraites des parties aériennes du thym portugais (*Thymus camphoratus*, *lotocephalus* et *mastichina*) contre les micro-organismes (*Candida albican*, *Eschérichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogènes*, *Proleus mirabilis* et *Salmonella subsp.*,), en utilisant la méthode de diffusion à l'agar de disque « the disc agar diffusion method ». Ils ont trouvé après isolation et analyse de l'huile par CG/SM que les constituants majoritaires tels que : le 1,8-cinéole, le linalool, l'acétate de linalyl et le 1,8-cinéole/linalool, présentent une grande activité antimicrobienne, mais les différents micro-organismes testés ont une sensibilité différente. *L'Eschérichia coli* n'est pas sensible au chémotype linalool /1,8- cinéole mais elle est sensible au chémotype linalool. Contrairement au *Candida albican* dont sa sensibilité s'accroît légèrement pour le chémotype linalool/1,8- cinéole alors qu'elle diminue pour le chémotype 1,8- cinéole.

Sagdic et Özkan [31] ont étudié l'activité antimicrobienne de différents hydrosols (la solution obtenue après extraction des huiles essentielles par hydrodistillation) d'une grande sélection de plantes aromatiques dont le thym (thym noir turque). Pour cela, ils ont testé leur effet inhibiteur par la méthode de diffusion à l'agar de disque contre 15 bactéries. Ils ont trouvé que le thym possède un agent antibactérien contre la plupart des micro-organismes responsables de la détérioration des aliments lors de leur stockage, les plus sensibles sont le *Bacillus brevis* et le *Bacillus cereus*.

Comme actuellement il existe un besoin considérable d'agents antimicrobiens naturels, tels que l'huile essentielle de thym et d'origan, **Sagdic** [32] a limité son étude en comparant ces deux espèces provenant de Turquie contre quatre micro-organismes pathogéniques. Il a montré que la solution hydrosol a un effet antibactérien plus élevé comparativement à celui du thym. L'ordre d'efficacité est :

Origanum onite > *Origanum majorana* > *Origanum vulgare* > *Thymus vulgaris* > *Thymus serpyllum*.

De même des concentrations de 50 et 75mL de la solution hydrosol de l'espèce/ 100mL sont complètement inhibitrices de la croissance des quatre bactéries ; il a confirmé la possibilité d'utiliser les solutions hydrosols des espèces étudiées à une concentration précise dans la préservation des aliments et des boissons.

Baydar et al. [18] ont constaté quant à eux, que certains constituants de l'huile essentielle de thym turque (*Thymbra spicata*: thym noir) ; en l'occurrence le carvacrol, le thymol, le γ-terpinène et le p-cymène, testés contre plusieurs bactéries, en particulier le *Bacillus amyloliquefaciens* ont un pouvoir antimicrobien. Ils ont montré aussi que toutes les bactéries sont inhibées à une concentration de 0,01 µg/mL.

Burt [33] a présenté une synthèse de travaux effectués par : Consentino et al.[34]; Kim et al. [35]; Lambert et al. [36]; Pol et Smid [37]; Onawunmi [38] donnant un intervalle approximatif de la concentration minimale d'inhibition CMI des composants majoritaires qui constituent l'huile essentielle de thym contre différentes bactéries pathogéniques. Les valeurs sont rapportées dans le tableau III.

III.3- Effet du stade de développement et période de cueillette de la plante

Hudaïb et al. [21] ont souligné l'importance du choix de la période de récolte du thym pour obtenir une huile de qualité et de quantité. Ils ont trouvé que le rendement diffère d'une période à une autre. Le meilleur rendement (1,2%) est obtenu pour la plante cueillie le 24 juillet. L'huile se caractérise par une composition importante en hydrocarbures monoterpéniques (p-cymène et γ -terpinène) et en monoterpènes phénoliques (thymol et carvacrol). La plante cueillie le 5 juin, le 3 juillet et le 6 décembre donne des rendements de l'ordre de 0,52; 0,50 et 0,08% respectivement.

De même, ils ont montré l'influence de l'âge ou le stade de développement de la plante sur le rendement et la composition de l'huile. La plante de 2 ans donne un rendement de 0,5% alors que celle de 5 ans donne un rendement de 0,15% la plante étant cueillie à la même période.

D'après l'étude de **Faleiro et al.** [16] sur le thym portugais, l'origine, les conditions climatiques et la partie extraite (feuille et/ ou fleur) de l'espèce peuvent influencer sur la composition de l'huile essentielle du thym. Pour le *Thymus mastichina*, les proportions en 1,8- cinéole, constituant majoritaire, sont différentes : 42,4% dans l'huile extraite des feuilles et 46,9% dans celle extraite des fleurs.

III.4- Activité antibactérienne et/ou antimicrobienne

Empiriquement reconnue depuis des siècles. La confirmation scientifique de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles est récente. Elle ne date que du début du siècle dernier avec les travaux du Dr Gatte Fossé, le père de l'aromathérapie en France. Depuis ce temps, l'utilisation des huiles essentielles s'est développée jusqu'à devenir, ces dernières années, une sérieuse alternative à la médecine des antibiotiques infectieuse [22].

La composition, la concentration de l'huile et celle des micro-organismes ainsi que les composés phénoliques des huiles essentielles de thym dont dépend l'activité antimicrobienne, ont été rapportées par plusieurs chercheurs.

Le mode d'action du carvacrol, un des majeurs constituants de l'huile essentielle de thym et d'origan a reçu plus d'attention de la part des auteurs. Le thymol, structurellement très similaire au carvacrol (le groupe hydroxyle a une localisation différente sur la chaîne phénolique), est connu pour son pouvoir antimicrobien. Il inhibe la croissance des produits toxiques et des moisissures comme l'a montré **Akgul et Kivanc** [23].

Piccaglia et Marott [24] ont montré que le thymol à une concentration inférieure à 0,4 $\mu\text{g/mL}$ inhibe complètement la croissance de deux bactéries *Aspergillus flavus* et *Aspergillus versicolor*.

Juven et al. [25] ont examiné l'effet du thymol contre le *Salmonella typhémurium* et le *Staphylococcus aureus*. Ils ont conclu qu'il est un grand inhibiteur pour la croissance des deux bactéries à un pH variant de 5,5 à 6,5. A pH faible, il devient indissociable et très hydrophobique.

Helander et al. [26] ont trouvé que le carvacrol et le thymol sont capable de détériorer les bactéries gram-négatives alors que **Ultee et Smid** [27] ont montré le pouvoir inhibiteur du carvacrol contre le *Bacillus cereus*, existant dans les bouillons et dans les soupes, pouvant provoquer des diarrhées.

Juven et al. [25] ont souligné que le γ -terpinène ne s'oppose pas à la croissance du *Salmonella typhémurium* et d'après **Dorman et Deans** [28] le α -terpinène inhibe plusieurs bactéries telles que; *Escherichia coli*, *Salmonella typhimuriu* et *Staphylococcus aureus*.

Ultee et al. [29] ont montré que le p-cymène n'est pas un antimicrobien lors de son utilisation seul, alors que sa combinaison avec le carvacrol montre une synergie contre le *Bacillus cereus* in vitro dans le riz.

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

Auteurs	Espèces	Pays	Composants majoritaires
Kowal et Krupinska [9]	<i>Thymus pulegoide</i>	Pologne	linalool (22,3- 45,0%). carvacrol (4,9- 31,0%). thymol (1- 4%).
Kastrak et al. [10]	<i>Thymus pulegoide</i>	Ex Yougoslavie	similaire à celui de Pologne avec (6- 15%) de p-cymène.
Domokos et al. [11]	<i>Thymus pulegoide</i>	Bulgarie	néral 18,7%. géraniol 52,8%.
Senatore [12]	<i>Thymus pulegoide</i>	Italie	(γ -terpinène, p-cymène et thymol) \leq 39,1%.
Mockute et Berntiene [13]	<i>Thymus pulegoide</i>	Lithuanie	existence de deux chémotypes : - citral/géraniol. - carvacrol.
Loziene et al. [14]	<i>Thymus pulegoide</i>	Lithuanie	existence de cinq chémotypes : - linalool. - thymol. - carvacrol/ γ -terpinène/ p-cymène. - thymol/ carvacrol/ p-cymène/ γ -terpinène. - géraniol/ géraniol/ néral.
Karaman et al. [15]	<i>Thymus revolutus</i>	Turquie	carvacrol 43,13%. γ -terpinène 20,86%. p-cymène 13,94%.
Faleiro et al. [16]	<i>Thymus comphoratus</i>	Portugal	riche en 1,8- cinéole 56,7 %.
	<i>Thymus lotocephatus</i>		riche en linalool 11,4%.
	<i>Thymus mastichina</i>		1,8- cinéole 37,4%. linalool 44,4%.
Rassooli et abyaneh [17]	<i>Thymus eriocalyx</i>	Iran	riche en thymol 64,3%.
	<i>Thymus x-porlock</i>		riche en β -phellandrene 39,4%.
Baydar et al. [18]	<i>Thymbra</i>	Turquie	carvacrol 75%. γ -terpinène 11,6%. p-cymène 9,2%.
Kabouche et al. [19]	<i>Thymus numidicus</i>	Algérie	thymol 68,2%, carvacrol 16,9%, linalool 11,5%.
Haddaf et al. [4]	<i>Thymus numidicus</i>	Algérie	thymol 60,80%, carvacrol 5,10%, p-cymène 10,30%, γ -terpinène 7,60%, linalool 8,00%.
	<i>Thymus vulgaris</i>	Algérie	thymol 25,40%, carvacrol 11,30 %, p-cymène 26,20%, thymol-quinone 10,42%.
Tomaino et al. [20]	<i>Thymus vulgaris</i>	France	linalool 61,7%. thymol 45,3%.

Les composants majoritaires pour toutes les espèces confondues sont : le thymol, le carvacrol, le γ -terpinène, le p-cymène et le linalool.

Il est à souligner que le thym d'Algérie a fait l'objet de rares études dont celle de **Haddaf et al.** [4] et **Kabouche et al.** [19].

II- UTILISATION DU THYM

Il est bien connu que le thym est une plante condimentaire très appréciée, que l'on fait sécher pour des utilisations ultérieures. C'est l'un des remèdes populaires les plus utiles. Les égyptiens et sumériens de l'antiquité l'utilisaient pour embaumer leurs morts. Les romains le brûlaient pour purifier l'air et éloigner les animaux nuisibles. Ils s'en servaient aussi pour aromatiser fromages et boissons alcoolisées et les militaires en mettaient dans leur bain pour se donner de la vigueur. Au Moyen Age, les nobles portaient de petits bouquets pour se prémunir des odeurs, il était réputé pour donner du courage aux chevaliers.

De nos jours, le thym est un élément caractéristique de la flore méditerranéenne. Ses feuilles sont riches en huiles essentielles dont les propriétés sont mises à profit en phytothérapie et en médecine, comme produit vétérinaire (antiparasite, antispasmodique, antiseptique et digestif). Il possède des vertus antiseptiques utilisées pour soigner les infections pulmonaires, calmes les toux quinteuses, diminue les sécrétions nasales et soulage les problèmes intestinaux.

Le thym est une herbe aromatique servant à parfumer de nombreux plats ; il entre aussi dans la composition de produits cosmétiques. Son huile essentielle riche en thymol est couramment utilisée pour la confection de savons et d'autres produits. Il entre aussi dans l'élaboration de certaines liqueurs [5].

III- TRAVAUX ANTERIEURS

De nombreuses études se sont succédées s'intéressant à la composition chimique de l'huile extraite du thym ainsi qu'à ses propriétés antibactériennes, antimicrobiennes, antifongiques et antioxydantes. En ce qui concerne l'activité insecticide, très peu d'investigations systématiques relatives aux *Labiées* et particulièrement au thym ont été développées et publiées durant cette dernière décennie.

III.1- Techniques et procédés d'extraction

Avec l'avènement de méthodes d'extraction, autre que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation, le thym a fait l'objet de plusieurs études expérimentales.

Moyler [6] a affirmé que l'extraction par dioxyde de carbone liquide ou supercritique à faible température et haute pression est très coûteuse.

Maldao et al. [7] ont trouvé que le rendement en huile essentielle extraite par le dioxyde de carbone liquide ou supercritique est plus important comparativement à celui obtenu par entraînement à la vapeur d'eau, utilisée par les chercheurs vue sa simplicité.

Potier et al. [8] ont comparé différentes techniques chromatographiques modernes et automatiques telles que la Chromatographie Laminaire de Performance Optimale (CLPO) et le Développement Multiple Automatisé (DMA) à la Chromatographie à Couche Mince (CCM) une des techniques classiques, simple, rapide et pas chère. Par application de ces deux techniques au thym français (*Thymus vulgaris*) et ses sept chémotypes, ils ont trouvé que la technique la plus performante est la CLPO.

III.2- Composition de l'huile de thym

La composition en huile essentielle du thym comme reportée sur le tableau II est fonction du lieu géographique, géologique ainsi que des données climatiques.



Figure 2 : Morphologie générale des rameaux séchés de *Thymus numidicus kabylica*

<i>Thymus Glandulosus</i>	Lag	Très rare dans le sous secteur des Hauts Plateaux algérois	-
<i>Thymus Algériensis</i>	Boiss et Reuter	Très commun dans le sous secteur des Hauts Plateaux algérois et oranais	Djertil Zâitra
<i>Thymus Munbyanus</i>	Boiss et Reuter	Endémique dans le secteur Nord algérois	Djertil

Le *Thymus numidicus kabylica* (Figure 1 et 2), objet de notre étude, appelé « tizaâtar» en kabyle, « zaïtra» en arabe est un petit arbrisseau qui ne dépasse pas les 20 cm. Ses feuilles réunies en épis au sommet sont en général lancéolées de forme elliptique. Ses feuilles florales nettement plus larges comportent des fleurs roses sessiles ou presque pelouse. La période de floraison se situe entre le mois de mai et le mois de juin [3].



Figure 1 : Le thym : *Thymus numidicus kabylica* (Poiret)

CHAPITRE I : MATIERE VEGETALE : LE THYM

I- DESCRIPTION BOTANIQUE

Lorsqu'il s'agit de l'histoire des plantes, il est fait toujours référence à la médecine grecque, habituellement à Hippocrate (300 ans avant J.C), à Discorides (1^{er} siècle de notre ère) ou à Galien (2^e siècle de notre ère). Quoique l'histoire des plantes soit beaucoup plus ancienne; à vrai dire, elle est liée à celle de l'homme.

Dans l'antiquité, la botanique n'était qu'une branche de la médecine : les plantes n'étaient alors étudiées qu'en fonction de leurs propriétés [1]. Parmi ces plantes : le thym, il provient du mot grec « *thymos* » qui veut dire odeur. A ce titre, le thym est utilisé en qualité de plante aromatique [2].

Le thym est un petit arbrisseau, formé de touffes compactes de 10 à 30 cm de hauteur. Ses tiges sont ramifiées, sessiles, petites et étroites de forme lancéolée, de couleur bleu vert. Les fleurs réunies en épis au sommet des branches ont un calice tubuleux se terminant par deux lobes. Le lobe inférieur comporte deux dents allongées et une corolle également tubuleuse et bilabée dont la lèvre supérieure est entière et la lèvre inférieure découpée en trois petits lobes. Le fruit est formé de quatre akènes marrons et presque ronds [3].

L'Algérie est connue par sa richesse en plantes médicinales en regard de sa superficie et sa diversité bioclimatique. Le genre *thymus* de la famille des *Lamiacées* ou *Labiées*, comprend plusieurs espèces botaniques réparties sur tout le littoral et même dans les régions internes jusqu'aux zones arides [4]. Il est représenté en Algérie par de nombreuses espèces qui ne se prêtent pas aisément à la détermination en raison de leur variabilité et leur tendance à s'hybrider facilement. Sa répartition géographique est représentée dans le tableau I.

Tableau I: Localisation des principales espèces du thym en Algérie [3]

Espèces	Découverte par	Localisation	Nom local
<i>Thymus Capitatus</i>	Hoffman et Link	Rare dans la région de Tlemcen	Zaâteure
<i>Thymus Fontanasii</i>	Boiss et Reuter	Commun dans le Tell Endémique Est Algérie-Tunisie	Zaâteure
<i>Thymus Commutatus</i>	Battandier	Endémique Oran	-
<i>Thymus numidicus</i>	Poiret	Assez rare dans: Le sous secteur de l'atlas tellien La grande et la petite Kabylie De Skikda à la frontière tunisienne, Tell constantinois	Tizaâtarte
<i>Thymus Guyonii</i>	Noé	Rare dans le sous secteur des Hauts Plateaux algérois-oranais et constantinois	-
<i>Thymus Lancéolatus</i>	Desfontaine	Rare dans: Le sous secteur de l'atlas tellien (Terni de Médéa Benchicao) et dans le sous secteur des Hauts Plateaux algérois, oranais (Tiaret) et constantinois	Zaâteur
<i>Thymus Pallidus</i>	Coss	Très rare dans le sous secteur de l'Atlas Saharien, et constantinois	Tizerdite
<i>Thymus Hirtus</i>	Willd	Commun sauf sur le littoral	Djertil Hamrya

rejetée (le résidu). Cependant et dans le but de valoriser le résidu, il arrive que celui-ci subisse une extraction telles que l'extraction des protéines de tourteaux d'oléagineux ou le séchage de nombreux sous produits (le séchage peut être considéré comme un type particulier d'extraction [65]).

Certaines opérations, telles que l'extraction solide- fluide (le fluide pouvant être un liquide ou un gaz), le séchage et l'adsorption, impliquent un contact avec la matrice solide poreuse.

L'extraction solide- fluide (entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation) est par définition, le transfert d'un ou plusieurs solutés d'un solide (le végétal) vers un fluide adjacent (la vapeur d'eau ou l'eau). Dans le cas des végétaux, la vitesse d'extraction est contrôlée par la diffusion moléculaire dans le solide, elle est proportionnelle au gradient de la concentration. La diffusion moléculaire est donc un mécanisme important dans l'extraction des huiles végétales ; l'élimination de l'huile de surface par simple lavage au moyen du fluide, suivie de la diffusion de l'huile à travers des canaux vers la phase fluide [66]

Le procédé d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau ou par hydrodistillation est une opération unitaire faisant intervenir des processus complexes de transfert de matière et de chaleur. Les phénomènes régissant ce procédé sont à nos jours peu connus. En effet, une étude bibliographique a montré que très peu de travaux ont été effectués [67].

Ce dernier peut être assimilé à une extraction solide- fluide dont le transfert de matière se fait en deux étapes : de l'intérieur du solide vers l'interface, puis de l'interface vers le milieu extérieur dans le film entourant la particule solide. Selon **Mafart** [68], la courbe d'extraction des végétaux est caractérisée généralement par trois périodes successives ;

- La première période correspond à la mise en température du produit traité.
- Au cours de la seconde période, l'huile se trouvant à la surface du solide passe de la couche superficielle à la phase gazeuse par évaporation indépendamment du mécanisme par lequel elle atteint cette surface. C'est une phase à vitesse constante caractérisée par une diminution linéaire de la teneur en huile dans le solide.
- Durant la troisième période, la vitesse d'extraction dépend de la teneur en huile du produit, elle diminue en fonction du temps ; c'est la phase à vitesse décroissante. L'extraction dépend de la diffusion de l'huile dans le solide pour atteindre la surface et être vaporisée. La vitesse d'extraction de l'huile essentielle dans le solide est plus faible que la vitesse de vaporisation de l'huile en surface. Par conséquent, il y a une diminution graduelle de la vitesse d'extraction en même temps que le plan d'extraction s'éloigne de la surface extérieure.

Le mouvement de l'huile dans le solide peut être :

- Un mouvement de liquide dû à des forces capillaires ou des forces superficielles ;
- Un mouvement de la vapeur, dans les pores remplis de gaz, causé par des différences de tensions partielles des vapeurs ;
- Une diffusion du liquide due à une différence de concentration. Dans ce cas, le mouvement de l'huile dans le solide peut être décrit par la loi de diffusion de Fick. L'idée retenue est celle d'un front d'extraction s'enfonçant progressivement dans le produit et au niveau duquel les conditions de saturation subsistent. Le ralentissement de la vitesse d'extraction peut être expliqué par la distance croissante entre le front d'extraction et la surface du produit et ceci par comparaison au phénomène de séchage.

Z_j^{\max} : le niveau supérieur ;

Z_j^{\min} : le niveau inférieur ;

ΔZ_j : la limite où l'intervalle de variation suivant l'axe des Z_j .

Les coordonnées réelles Z_1, Z_2, \dots, Z_k , peuvent être transformées en coordonnées réduites X_1, X_2, \dots, X_k en utilisant la formule suivante

$$X_j = (Z_j - Z_j^{\text{moy}}) / 2 \quad \forall j=1, k \quad (\text{II.3})$$

Dans ce nouveau système, le niveau supérieur a pour valeur +1, le niveau inférieur -1, et les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées [62, 64].

Le fait d'attribuer la valeur -1 au niveau bas du facteur et +1 au niveau haut revient à réaliser un changement d'unité de mesure et un changement d'origine qui permettent de traiter tous les facteurs de la même manière. Les variables sont alors dites centrées réduites ou codées. Leur utilisation simplifie considérablement la présentation de la théorie des plans factoriels à deux niveaux qui peut être interprétés géométriquement par un cube [63].

Pour des raisons de simplification, le modèle peut être considéré comme une fonction de degré 1, et le critère d'optimalité peut s'écrire :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + \dots + a_k X_k + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + \dots + a_{1k} X_1 X_k + a_{23} X_2 X_3 + \dots + a_{2k} X_2 X_k + \dots + a_{123} X_1 X_2 X_3 + \dots + a_{12k} X_1 X_2 X_k \quad (\text{II.4})$$

avec :

a_1, a_2, a_k : effet d'interaction simple ;

$a_{12}, a_{13}, \dots, a_{1k}$: effet d'interaction double ;

a_{12k}, \dots : effet d'interaction triple ;

a_0 : moyenne des effets.

b- Interaction des paramètres

Les coordonnées de la planification factorielle des expériences 2^k peuvent être écrites suivant une matrice dont les propriétés sont telles que les effets simples et les effets d'interaction peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

$$a_j = \left(\sum_{i=1.N} X_{ji} Y_i \right) / N \quad \forall j = 1 \text{ à } k \quad (\text{II.5})$$

$$a_{jm} = \left(\sum_{i=1.N} X_{ji} X_{mi} Y_i \right) / N \quad \forall j = 1 \text{ à } k, m = 1 \text{ à } k, j \neq m \quad (\text{II.6})$$

$$a_{jml} = \left(\sum_{i=1.N} X_{ji} X_{mi} X_{li} Y_i \right) / N \quad \forall j = 1 \text{ à } k, m = 1 \text{ à } k, l = 1 \text{ à } k, j \neq m \neq l \quad (\text{II.7})$$

$$a_0 = \left(\sum_{i=1.N} Y_i \right) / N \quad (\text{II.8})$$

Où N est le nombre d'essais effectués.

IV- MECANISMES DE TRANSFERT DES HUILES ESSENTIELLES

L'extraction, issu du mot latin *extrahere* (tirer hors de), est la première opération de séparation d'un ensemble de filière de transformation. (huilerie, sucrerie, jus de fruits, boissons alcoolisées, etc.), dans laquelle l'une des phases est retenue (l'extrait) et l'autre est

Quant aux variables de sortie, elles sont de deux natures :

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

III.1- Etude paramétrique

L'étude classique ou paramétrique est fondamentale, c'est la première étape à entreprendre pour essayer d'atteindre les meilleurs résultats. Son principe consiste à faire varier un des paramètres étudiés en gardant les autres constants et à estimer l'influence de ces variations sur le système. Cette méthode est facile à réaliser mais a pour inconvénient le nombre élevé d'essais à effectuer pour atteindre les conditions optimales.

III.2- Etude par plan d'expériences

Lorsqu'on désire étudier l'influence d'un paramètre sur la réponse, il existe une stratégie efficace qui facilite l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances, minimise également le plus possible le nombre d'expériences sans sacrifier la qualité des résultats, au contraire, elle cherche la meilleure précision possible ; c'est l'étude par plan d'expériences [62]. Le plan d'expériences consiste à réaliser une série d'essais selon un programme systématique qui permet d'aboutir à un modèle mathématique moyennant le minimum d'essais [63].

a- Méthodologie

L'un des plans le plus utilisé est le plan factoriel à deux niveaux, dit aussi plan factoriel 2^k , qui trouve une application, très généralement pour l'établissement des modèles formels. Un tel plan nécessite 2^n essais correspondants au total des combinaisons des n variables. Afin de simplifier l'écriture de toutes combinaisons, on définit généralement un nouveau système de coordonnées qui a pour origine l'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable. Le domaine expérimental est alors transformé en un cube, centré à l'origine $(0,0,\dots,0)$, dont les sommets ont pour coordonnées $(\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$. Autour de l'origine, on admet que la grandeur étudiée est développable en fonction polynomiale. Les 2^n essais fournissent 2^n valeurs de la grandeur étudiée et permettent la détermination des 2^n coefficients de la fonction polynomiale qui est en fait le modèle recherché. Il existe d'autres plans où les variables occupent 3, 4 ou même m niveaux, on les désignera par des plans 3^n , 4^n ou m^n , ce qui aura pour effet de diviser le domaine expérimental en bloc, comptant chacun le même nombre d'essais.

Dans le plan factoriel 2^n , les expériences sont conduites sur deux niveaux, un niveau supérieur et un niveau inférieur. Au cours de chaque expérience, il est possible de combiner entre k variables.

Soient Z_1, Z_2, \dots, Z_k les k variables, pour simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, on définit le nouveau système de coordonnées avec :

$$Z_j^{\text{moy}} = (Z_j^{\text{max}} + Z_j^{\text{min}}) / 2 \quad \forall j=1, k \quad (\text{II.1})$$

$$\Delta Z_j = (Z_j^{\text{max}} - Z_j^{\text{min}}) / 2 \quad \forall j=1, k \quad (\text{II.2})$$

Où :

discontinu. Il est recommandé pour l'extraction des matières végétales dont les constituants de l'huile essentielle sont stables à hautes températures. Son principe consiste à placer la plante ou un organe de celle-ci dans un appareil de distillation traversé par un courant de vapeur d'eau. Les constituants volatils, peu solubles dans l'eau sont entraînés et après condensation, séparés du distillat par décantation.

Par ailleurs; durant l'entraînement à la vapeur, la matière végétale est exposée à une température élevée et l'action thermique sur les constituants de l'huile ou l'hydrolyse de certains conduisent à la formation d'artefacts.

La formation d'artefacts ainsi que la difficulté d'extraire les produits odorants peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau sont les inconvénients les plus importants de ce procédé [60].

II.2- Hydrodistillation

La matière végétale est en contact avec l'eau bouillante. Elle peut selon sa densité soit être immergée dans celle-ci, soit flotter sur celle-ci. La vapeur formée au sein de l'eau bouillante entraîne l'huile essentielle qui est recueillie après condensation et décantation. Cependant, l'hydrodistillation présente deux inconvénients majeurs :

- L'altération de certaines substances à température élevée et en présence d'eau ;
- L'obtention d'une huile exempte sinon appauvrie en certains constituants solubles dans l'eau [61].

III- MODELISATION ET OPTIMISATION DES PROCÉDES D'EXTRACTION

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

Un modèle est la représentation plus ou moins approchée d'un processus. Il est dit mathématique, lorsque le processus est soumis à l'ensemble d'équations mathématiques. Une fois établi, le modèle peut rendre compte du comportement du système. Il permet de faire des prévisions, de formuler les recommandations et il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation [62].

L'optimisation est présente partout, là où il y a nécessité de rationaliser la conception d'un système ou le déroulement d'un processus qu'il soit industriel ou autre. Elle peut être sommairement définie comme étant une opération permettant de trouver le meilleur de quelque chose (maximum de produit, de rendement, ou minimum de coût d'énergie,...).

L'optimisation peut se faire par deux méthodes complémentaires : la première est une étude classique ou paramétrique et la seconde, une planification d'expériences.

Un système chimique ou physique peut être considéré comme étant une relation entre des variables d'entrée et des variables de sortie. Etudier un tel système consiste à estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou à une variation des grandeurs d'entrée [63].

Les variables d'entrée sont de deux types :

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

I.7- Utilisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont utilisées dans plusieurs domaines d'industrie, l'industrie du parfum est le débouché principal de cette dernière. La cosmétologie et le secteur des produits d'hygiène sont également des consommateurs.

Certaines huiles essentielles sont aussi utilisées dans l'industrie pharmaceutique, en particulier dans le domaine des antiseptiques externes et plus généralement pour l'aromatisation des formes médicamenteuses destinées à être administrées par voie orale.

Les huiles essentielles trouvent également des applications dans diverses industries agro-alimentaires et les industries chimiques [55].

I.8- Conservation des huiles essentielles

La conservation des huiles essentielles est difficile, ceci est dû à l'instabilité de leurs molécules. De ce fait, les possibilités de dégradation sont nombreuses. Il est possible de limiter celles-ci en utilisant des flacons de faible volume en aluminium, en acier inoxydable ou en verre brun, entièrement remplis et fermés de façon étanche, stockés à basse température, ou conservés sous atmosphère d'azote [55].

I.9- toxicité des huiles essentielles

De nombreux ouvrages font référence à la toxicité de nombreux produits sur le marché, la plupart du temps, sous le terme de toxicité sont décrites des données expérimentales accumulées en vue d'évaluer le risque que présente leur emploi.

La toxicité chronique des huiles est assez mal connue ; contrairement au risque de toxicité aiguë lié à une ingestion massive, en particulier la neurotoxicité des huiles essentielles à thuyone (thuya, absinthe, sauge officinale, tanaïsie) ou à pinocamphone. Ces cétones induisent des crises épileptiformes et tétaniformes, des troubles psychiques et sensoriels qui nécessitent l'hospitalisation. Cette toxicité non négligeable conduit à adopter une attitude prudente face aux pratiques telles que l'aromathérapie lorsqu'elles utilisent des huiles essentielles pures et à fortes doses, par voie orale et à fortiori en mélange. Elle oblige à employer un matériel de qualité à bon escient. C'est-à-dire sur un diagnostic bien posé et selon les posologies parfaitement adaptées à l'état et à la physiologie propre à chaque patient [55].

II- PROCÉDES D'EXTRACTION

Le procédé d'obtention d'une essence végétale intervient de façon déterminante dans la nature du produit d'extraction. Plusieurs procédés d'extraction des principes végétaux sont connus et utilisés à ce jour. L'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation sont les deux procédés utilisés pour l'extraction des huiles essentielles auxquelles nous nous intéressons.

II.1- Entraînement à la vapeur d'eau

L'extraction des huiles essentielles contenant la majeure partie des arômes d'une plante est pratiquée selon une technologie ancienne et inchangée à ce jour dans son principe : l'entraînement à la vapeur d'eau. Bien que relativement ancien, ce procédé est couramment utilisé pour l'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux. Sa mise en œuvre simple et l'utilisation de la vapeur d'eau, disponible et à bas prix, constituent ses principaux avantages. Ce mode d'extraction est basé sur le fait que la plupart des composés odorants volatils contenus dans les végétaux sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. L'entraînement à la vapeur d'eau peut être réalisé aussi bien en continu qu'en

I.5.1.2- Les sesquiterpènes

Les mêmes familles chimiques rencontrées dans la série des monoterpènes se trouvent dans cette série : les carbures (β -bisabolène, β -caryophyllène), les alcools (farnésol, carotol,...), les cétones (nootkatone, β -vétivone...), les aldéhydes (sinensals...), les esters (acétate de cédryle...).

I.5.2- Les composés aromatiques

Les composés aromatiques dérivés du phénylpropane ($C_3 - C_6$) sont beaucoup moins fréquents que les précédents. Ce sont très souvent des allyl- et propénylphénols, parfois des aldéhydes, caractéristique de certaines huiles essentielles d'*Apiacées* (anis, fenouil, persil...) : anéthole, anisaldéhyde apiole, méthyl-chavicol..., mais aussi de celles de girofle, de la muscade, de l'estragon, de l'acore, des cannelles..., (eugénol, myristicine, asarones, cinnamaldéhyde,...). Des composés en $C_1 - C_6$ comme la vanilline ou l'antranilate de méthyle peuvent être également rencontrés dans les huiles essentielles [55].

I.5.3- Les composés d'origines diverses

Selon le mode de récupération utilisé, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydrodistillation : carbures (linéaires et ramifiés, saturés ou non), acides ($C_3 - C_{10}$), alcools, aldéhydes, esters acycliques, lactones. Dans les concrètes, il n'est pas rare de trouver les produits de masse moléculaire plus importante, non entraînés à la vapeur d'eau : homologues des phénylpropanes, diterpènes coumarines etc. [55].

I.6- Facteurs de variabilité des huiles essentielles

Une huile essentielle est très variable dans sa composition, sur laquelle intervient un nombre de paramètres d'origine extrinsèque et intrinsèque.

I.6.1- Paramètres intrinsèques

I.6.1.1- Existence des chimotypes

Les chimotypes sont très fréquents chez les plantes à huiles essentielles. L'un des exemples le plus démonstratif est celui du thym (*thymus vulgaris*) qui présente sept chimotypes : six dans les garrigues du sud de la France et un en Espagne. Le même phénomène s'observe pour d'autres espèces du genre *Thymus* mais aussi pour d'autres *Labiées* [55].

I.6.1.2- Influence de l'âge et du cycle végétatif

Hudaïb et al. [21], l'âge et le cycle végétatif d'une espèce donnée influent sur le rendement et sur la composition des différents constituants de l'huile essentielle.

I.6.1.3- Influence des paramètres écologiques

Les caractéristiques écologiques et les facteurs environnementaux ont des effets déterminants sur la composition des huiles essentielles : facteurs géographiques (l'altitude, nature du sol, conditions climatiques).

I.6.2- Paramètres extrinsèques

Les perturbations les plus importantes se manifestent lors de l'hydrodistillation. Les compositions du produit obtenu par ce mode d'extraction sont souvent différentes de celles du mélange de constituants initialement présents dans les organes sécréteurs du végétal. En particulier, l'effet de l'eau, l'acidité et la chaleur induit l'hydrolyse des esters mais aussi des réarrangements, des isomérisations, des racémisations, des oxydations etc. [55].

I.3- Fonction des huiles essentielles

La fonction biologique des terpénoïdes des huiles essentielles demeure le plus souvent obscure. Il est toutefois vraisemblable qu'ils ont un rôle écologique. Le rôle de certains d'entre eux a été établi expérimentalement aussi bien dans le domaine des interactions végétale (comme agents allélopathiques, notamment inhibiteurs de germination) que dans celui des interactions végétales – animales : protection contre les prédateurs (insectes, champignons) et attraction des pollinisateurs [55].

I.4- Propriétés physiques

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

Très rarement colorées à jaune pâle à quelque exception telle l'huile essentielle de camomille de couleur bleue claire et celle de bouleau de couleur noire. Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau ; les huiles essentielles de sassafras, de girofle ou de cannelle constituent une exception. Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévient la lumière polarisée. Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles, entraînable à la vapeur d'eau, très peu solubles dans l'eau [55].

D'une odeur caractéristique qui explique leur utilisation dans les parfums, leur point d'ébullition se situe entre 60 et 240°C [53].

I.5- Composition chimique

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables de constituants qui appartiennent de façon quasi-exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phényl propane (beaucoup moins fréquent) d'autre part [55].

I.5.1- Les terpénoïdes

Rencontrés dans les huiles essentielles, ce sont les terpènes qui sont les plus volatils c'est-à-dire ceux dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée : ce sont les mono et sesquiterpènes.

I.5.1.1- Les monoterpènes

Les carbures monoterpéniques sont presque toujours présents, ils peuvent être acycliques (myrcène, ocimène...), monocycliques (α et γ - terpène, p- cymène...) ou bicycliques (pinène, camphène, sabinène...). Ils constituent parfois plus de 90% de l'huile essentielle (citrus, térébenthine).

En plus de ces carbures, plusieurs molécules fonctionnalisées sont rencontrées telles que :

-Les alcools : ils peuvent être acycliques (géraniol, linalool...), monocycliques (menthols, α terpinène-4-ol...), bicycliques (bornéol, fenchol...);

-Les aldéhydes : le plus souvent ils sont acycliques (géraniol, néral, citronellal...);

-Les cétones : acycliques (tagétone), monocycliques (menthone, carvone...);

-Les esters : pouvant être acycliques (acétate ou propionate de linalyle, acétate de citronellyle); monocycliques (acétate de menthyle...), bicycliques (acétate d'isobornyle);

-Les éthers : cinéole (appelé également eucalyptol);

-Les peroxydes : ascaridole;

-Les phénols : thymol, carvacrol.

définitivement de la plante le contenu de la cellule sécrétrice. A l'état frais, la cellule est pratiquement pleine d'huile essentielle [57].

b)- Poils sécréteurs

Les poils sécréteurs sont des émergences de l'épiderme (sites exogènes) dont certaines cellules sécrètent des huiles essentielles ou des résines. La partie non-sécrétrice du poil est le pédicelle et la partie sécrétrice la tête qui peut être unie, bi ou pluricellulaire (2 à 12 cellules). Chez les labiées, les cellules sécrétrices s'obtiennent par cloisonnement répété de la cellule-mère à l'aide de cloisons verticales se coupant à angle droit. L'huile sécrétée par les cellules de tête, traverse la paroi cellulosique et se collecte dans une cavité que crée la cuticule en se soulevant ; elle se distend et persiste [57]. Les poils ont une origine épidermique. Cependant, on classe dans les poils sécréteurs ces émergences de cellules parenchymateuses qui prennent une forme capitée et se séparent finalement de la cellule-mère par une paroi transversale, en bordure de lacunes aérifères (sites endogènes) [57]. De tels poils sécréteurs, dits «internes», sont caractéristiques de certaines fougères [58].

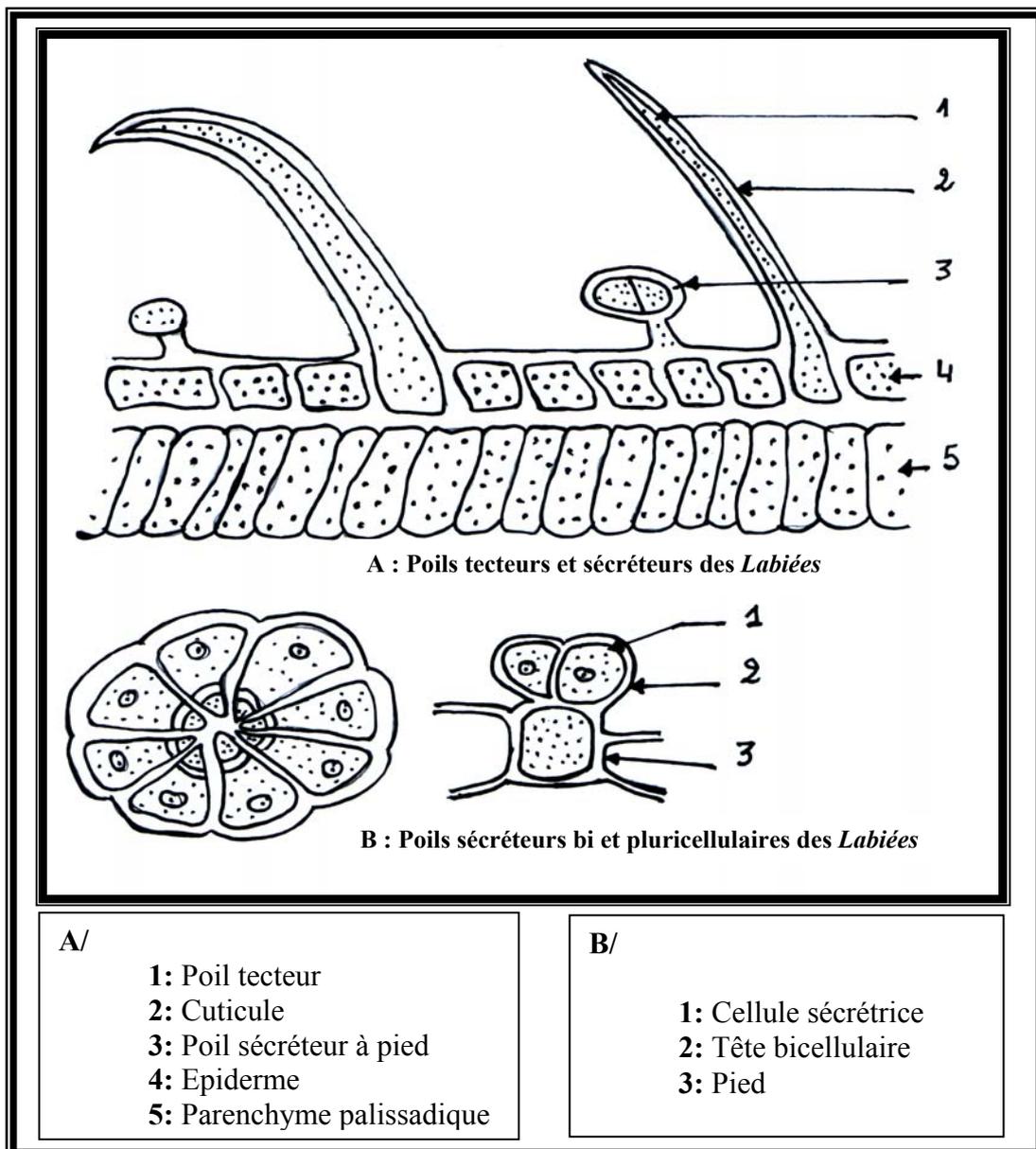


Figure 3 : Schéma des poils sécréteurs des *Labiées* [59]

CHAPITRE II : EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DE THYM

I- GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES

I.1- Définition des huiles essentielles

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

Le terme « huile », quant à lui, souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances, le terme « essentielle » comme caractéristique principale de la plante à travers ses exhalations [53].

Selon Naves [54], les huiles essentielles ne sont que des mélanges de divers produits issus d'une espèce végétale. Cette définition est restrictive car elle ne tient pas compte des produits obtenus par expression à froid du péricarpe ou zeste de fruit de citrus.

D'après la 8^e édition de la pharmacopée française en 1965, l'huile essentielle est définie comme étant un produit de composition généralement assez complexe des principes volatils contenus dans les végétaux. Depuis la 9^e édition en 1972, la pharmacopée n'utilise plus que le terme : huile essentielle.

Quant à la norme AFNOR NF T 75-006, elle la définit comme étant le produit obtenu, soit par entraînement à la vapeur d'eau de la matière première végétale, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicerpe des citrus, soit par distillation à sec. Elle sera séparée par la suite de la phase aqueuse par des procédés physiques [55].

Les huiles essentielles occupent une place considérable sur le marché de la pharmacie des produits d'hygiène, de la parfumerie, de l'industrie cosmétique ainsi que de nombreux secteurs de l'agro-alimentaire.

I.2- Localisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs, presque toutes les familles des plantes participent à leur production, en particulier les *Labiées* qui en fournissent le plus [56]. Elles se rencontrent dans toutes les parties de la plante : fleurs (bergamotier, tubéreuse...), mais aussi feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier...) et moins dans les écorces (cannelier), les bois (bois de rose, santal...), les racines (vétiver), les rhizomes (curcuma, gingembre...), les fruits (toutes-épices, anis...), les grains (muscade...).

L'huile est souvent localisée sur ou à proximité de la surface de la plante : cellules à huiles essentielles des *Lauracées* ou de *Zingiberacées*, poils sécréteurs des *Labiées* (figure 3), poche sécrétrice des *Myrtacées* ou de *Rutacées*, canaux sécréteurs des *Apiacées* ou des *Astracées*. La composition de l'huile essentielle peut varier selon sa localisation dans les organes d'une même espèce [55].

Dans un individu déterminé, les cellules sécrétrices ne forment pas un tissu au sens strict du mot : elles n'ont pratiquement jamais d'origine commune ; il n'y a pas entre elles de continuité morphologique. Seule la fonction physiologique identique de ses éléments permet de définir un tissu sécréteur.

a)- Cellules sécrétrices isolées

Au niveau de l'appareil végétatif, les cellules sécrétrices d'huile essentielle peuvent se différencier dans tous les parenchymes. On en trouve plus rarement au niveau de l'épiderme. Elles sont généralement isolées et réparties irrégulièrement dans les tissus. Leur forme est habituellement arrondie. Leur paroi cellulosique est mince, mais elle est très souvent revêtue intérieurement de lamelles de subérine, minces également, qui ont pour effet d'isoler

valeur 6,28 en probit. De là, nous déduisons la DL90. Le tableau IV donne la transformation des pourcentages de mortalité en probit.

Tableau IV: Table de transformation des pourcentages de mortalité en probit

%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		2,67	2,95	3,12	3,25	3,36	3,45	3,52	3,59	3,66
10	3,72	3,77	3,82	3,87	3,92	3,96	4,01	4,05	4,08	4,12
20	4,16	4,19	4,23	4,26	4,29	4,33	4,36	4,39	4,42	4,45
30	4,48	4,50	4,53	4,56	4,59	4,61	4,64	4,67	4,69	4,72
40	4,75	4,77	4,80	4,82	4,85	4,87	4,90	4,92	4,95	4,97
50	5,00	5,03	5,05	5,05	5,10	5,13	5,15	5,18	5,20	5,23
60	5,25	5,28	5,31	5,31	5,36	5,39	5,41	5,44	5,47	5,50
70	5,52	5,55	5,58	5,58	5,64	5,67	5,71	5,74	5,77	5,81
80	5,84	5,88	5,92	5,92	5,99	6,04	6,08	6,13	6,18	6,23
90	6,28	6,34	6,34	6,41	6,55	6,64	6,75	6,88	7,05	7,33
	0,00	0,10	0,10	0,20	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
99	7,33	7,33	7,37	7,41	7,51	7,58	7,75	7,75	7,88	

Exemples de calcul :

25% de mortalité correspondent à un probit de 4,33 ;

99% correspondent à un probit de 7,33 ;

99,40% correspondent à un probit de 7,51.

Nous procédons par interpolation linéaire lorsque nous devons déterminer des valeurs situées entre celles données dans la table.

II.9.3- Préparation du matériel entomologique

Rhizopertha dominica provient d'un élevage de masse réalisé au laboratoire dans une étuve réglée à 33°C et une humidité relative de 70 à 80%. Les adultes étaient sélectionnés en vue de leur utilisation pour les essais.

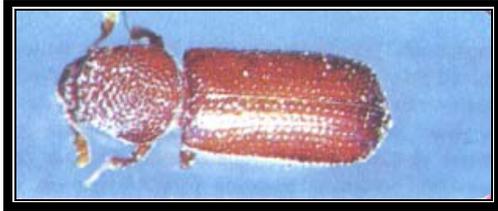
II.9.4- Evaluation de la toxicité par contact de l'huile essentielle de thym

Après plusieurs tests préliminaires, les doses ont été choisies de telle sorte que chaque concentration soit le double de la précédente selon une progression géométrique de raison de 2. Pour chacune des huiles obtenues, trois doses ont été préparées en diluant chaque fois dans 5mL d'acétone les volumes respectifs 156,25 ; 312,5 et 625µL d'huile essentielle. La solution était homogénéisée par agitation. Chacune des solutions ainsi préparées était uniformément répandue sur une rondelle de papier filtre type Watman de 9cm de diamètre (63,6cm²) posée dans une boîte de Pétri de même diamètre pour obtenir respectivement après évaporation complète du solvant les doses de 2,4567, 4,9135, 9,8270µL/cm² d'huile essentielle. La quatrième dose était constituée uniquement d'acétone et servait de dose témoin.

Chaque boîte recevait 20 insectes. Cinq répétitions étaient effectuées pour chaque dose d'huile essentielle et pour le témoin. Après 24 heures d'exposition, les insectes sont transférés dans des boîtes contenant 10g de blé et placés dans l'étuve à 33°C. Le taux de mortalité des insectes est évalué six jours après traitement en utilisant la formule d'Abbot.

II.9- Etude de l'activité insecticide des huiles essentielles

L'un des objectifs de ce travail est d'étudier l'effet insecticide de l'huile essentielle des rameaux de *thymus numidicus kabylica*, extraite par entraînement à la vapeur d'eau sur l'insecte "*Rhizopertha dominica*" (figure7); Coléoptère de la famille des Bostrychides, appelé plus communément capucin des grains ou ravageur des céréales [69]; et ce par le mode de toxicité par contact.



(a): vue dorsale



(b): vue de profil

Figure 7a et 7b: *Rhizopertha dominica*

II.9.1- Définition de la toxicité

Les pesticides sont des produits toxiques, mais cette notion de toxicité est une notion relative. On peut donc considérer qu'est toxique toute substance qui après pénétration dans un organisme en une ou plusieurs fois très rapprochées provoque un trouble de façon passagère ou durable. Une substance toxique n'est pas forcément mortelle [70].

II.9.2- Evaluation de la toxicité

Pour évaluer la toxicité sur un déprédateur, il faut pratiquer des essais de toxicité appelée essais biologiques. Ces essais permettent de mesurer l'effet du pesticide sur le déprédateur et ont pour but de mesurer l'effet du stimulus et de traduire son intensité en critères biologiques exploitables.

a- Correction de la mortalité

L'efficacité d'un produit biocide est évaluée par la mortalité. Cependant, le nombre d'individus dénombré morts dans une population traitée par un toxique n'est pas le nombre réel d'individus tués par ce dernier. Il existe, en fait, dans toute population une mortalité naturelle qui vient s'ajouter à la mortalité provoquée par ce toxique. Aussi les pourcentages de mortalité doivent être corrigés.

La formule d'Abott [71] donne les valeurs corrigées de la mortalité exprimée en pourcentage en fonction des mortalités des échantillons traités et celle du témoin.

$$M_C = \frac{M_0 - M_t}{100 - M_t} \quad (\text{III.7})$$

avec :

M_C : mortalité corrigée, en % ;

M_t : mortalité enregistrée chez le témoin, en % ;

M_0 : mortalité enregistrée dans les échantillons traités, en %.

Afin de déterminer la DL90, il nous faut tracer les droites de régression. Les valeurs des pourcentages de mortalité sont transformées en probit. Ces nouvelles valeurs seront tracées en fonction du logarithme népérien des doses ; 90% de la mortalité correspond à la

Temps de scan : 1s.

L'identification des composés a été faite par comparaison des indices de rétention, puis par comparaison des spectres de masse avec ceux contenus dans les bibliothèques (Nist, Wiley, tr). Le pourcentage de chaque composé est calculé par la méthode de normalisation interne.

II.7- Rendement en huile essentielle

Le rendement en huile essentielle a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$R_{HE} (\%) = \frac{M_{HE}}{M_s} \cdot 100 \quad (III.5)$$

avec :

R_{HE} : le rendement en huile essentielle en (%), (g_{HE} / g_{Ms});

M_{HE} : la masse de l'huile essentielle recueillie en (g) ;

M_s : la masse sèche de la matière végétale en (g) ;

tel que :

$$M_s = (1-H) \cdot M_H \quad (III.6)$$

avec :

M_H et H représentent respectivement la masse humide de la matière végétale et le taux d'humidité.

II.8- Etude histologique : élaboration des coupes anatomiques

Pour mieux localiser les structures sécrétant des huiles essentielles de l'espèce étudiée, des coupes histologiques ont été réalisées au Laboratoire de Biologie Végétale, Faculté des Sciences Biologiques de l'USTHB.

Pour ce faire, les parties de la plante (tiges et feuilles) sont conservées dans des flacons d'alcool à 70°; ces derniers sont fermés hermétiquement pour éviter l'évaporation et toute contamination avec l'air.

Il est nécessaire d'effectuer des coupes en section transversales pour les tiges et les feuilles. Pour cela, nous prenons un fragment de végétal frais entre le pouce et l'index d'une main et nous procédons à des coupes à main levée à l'aide d'une lame de rasoir, le mouvement doit être rapide, les coupes doivent être aussi minces que possible et le plan de coupe doit être perpendiculaire au grand axe de l'organe pour les sections transversales. Seules les coupes minces sont retenues. Les coupes récupérées sont immergées par la suite dans différents bains :

Bain 1 : hydrochlorite de sodium (eau de javel à 12°) pendant 15 à 20 min, dans le but de vider les cellules de leurs contenus.

Bain 2 : eau distillée pendant 5min pour rincer l'eau de javel.

Bain 3 : acide acétique à 5% pendant 5min en vue de préparer les coupes à la coloration et éliminer toute trace de d'hydrochlorite de sodium.

Bain 4 : colorant (vert de méthyle à 1% dans l'acide acétique) pendant 15min, il colore en vert les parois lignifiées.

Bain 5 : eau distillée pendant 5min, permet de rincer les coupes.

Bain 6 : colorant (rouge de Congo à 1% dans l'ammoniac) pendant 15min, il colore directement la cellulose en rose.

Bain 7 : les coupes sont rincées abondamment avec de l'eau distillée une dernière fois.

Plusieurs coupes ont été observées sous un microscope photonique de type (Zeiss MC36). Les observations microscopiques seront détaillées dans le chapitre IV.

II.6.1.1- Densité relative à 20°C (NF T 75-111)

La densité relative « d_{20}^{20} » est le rapport d'un certain volume d'huile essentielle à 20°C, à la masse d'un volume égal d'eau distillée à 20°C. Cette densité est calculée par l'équation suivante :

$$d_{20}^{20} = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \quad (\text{III.4})$$

Où :

M_0 : masse du pycnomètre vide (g) ;

M_1 : masse du pycnomètre rempli d'eau distillée (g) ;

M_2 : masse d'huile essentielle (g).

II.6.1.2- Indice de réfraction (NF T 75-112)

Les rayons lumineux voient leur vitesse et direction changer en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé 'Réfraction'.

L'indice de réfraction « n_D^{20} » est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un milieu donné, c'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence " i " et le sinus de l'angle de réfraction " r " d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. Cette propriété physique a été déterminée au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre L'ABBE « HERGESTELLTINDER ».

II.6.2- Identification des constituants de l'huile essentielle

La chromatographie en phase gazeuse (CG) est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative d'un mélange. En effet, la composition complexe des huiles essentielles nécessite le développement des techniques de séparation de grande efficacité.

Dans le but d'identifier les constituants composant l'huile essentielle de *Thymus numidicus kabylica*, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été utilisée pour son analyse dans les conditions opératoires suivantes :

- **Chromatographie en phase gazeuse :**

Colonne : Capillaire (nature : silice fondue ; longueur : 30m ; diamètre intérieur 0,25mm ; épaisseur du film 0,25 μ m) ;

Phase stationnaire : CP Sil 8 ;

Température de la colonne :

Température initiale : 60°C, pendant 10min ;

Température finale : 250°C, puis isotherme pendant 20min. ;

Vitesse de chauffe : 2°C/min ;

Température de l'injecteur : 220°C ;

Température du détecteur : 250°C ;

Quantité injectée : 0,1 μ L ; Split 1/30

Gas vecteur : Hélium avec un débit de 0,8mL/min.

- **Spectrométrie de masse:**

Mode d'ionisation : impact électronique ;

Tension d'ionisation : 70eV ;

Balayage automatique : 40m/z à 650m/z ;

Courant du filament : 10 μ A ;

Pour ce faire, nous avons rempli le ballon de capacité de 2L avec de l'eau, tout en réglant le chauffe ballon à une position de chauffe fixe. Après un instant t, les vapeurs d'eau condensées de volume V sont récupérées dans une éprouvette. Nous avons refait l'essai trois fois et calculé le débit moyen correspondant à cette position de chauffe.

En utilisant la notion de la conservation de la matière, le débit de vapeur d'eau traversant la plante est égal au débit massique du distillat recueilli après condensation de ces vapeurs

II.4- Taux d'humidité

Le taux d'humidité a été déterminé en utilisant l'appareil de Dean et Starck avec du toluène (200mL) comme solvant et 20g de feuilles de thym. Le mode opératoire est décrit en annexe I.

II.5- Masse volumique du végétal et porosité du lit

La masse volumique de la matière végétale « ρ_s » a été mesurée par la méthode pycnométrique en appliquant la relation suivante :

$$\rho_s = \frac{M_{\text{solide}}}{V_1 - V_2} \quad (\text{III.1})$$

où :

M_{solide} : est la masse de feuilles de thym en (g) ;
 V_1 et V_2 sont les volumes respectifs du pycnomètre vide et du solvant ajouté exprimés en cm^3 . Le volume V_2 était déterminé ainsi :

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho_2} \quad (\text{III.2})$$

où :

M_2 et ρ_2 sont respectivement la masse et la masse volumique du liquide ajouté afin de combler le vide existant entre les particules solides.

La porosité du lit a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{4M_{\text{solide}}}{\rho_s \pi d^2 h_{\text{lit}}} \quad (\text{III.3})$$

où:

d et h_{lit} sont respectivement le diamètre de la colonne et la hauteur du lit de particules.

La méthode pour la détermination de la masse volumique du solide ainsi que la porosité du lit, est donnée en annexe II.

II.6- Analyse de l'huile essentielle

II.6.1- Caractéristiques physiques de l'huile essentielle

La valeur commerciale d'une huile essentielle est la plupart du temps estimée d'après ses qualités organoleptiques (l'odeur en particulier) auxquels s'ajoutent un certain nombre de constantes appelées « Indices », déterminés à partir de normes établies parmi lesquelles nous pouvons citer les normes AFNOR. Ces normes définissent deux types d'indices : les indices physiques (densité relative, pouvoir rotatoire, indice de réfraction,...) et les indices chimiques (indice d'acide, indice d'ester,...). Dans le cadre de notre travail, nous avons pu déterminer seulement la densité et l'indice de réfraction, en se basant sur les normes AFNOR.

L'opération de décantation, représentée par la figure 6, a été effectuée à l'échelle laboratoire à l'aide d'une ampoule à décanter, dans laquelle nous versons de l'éther diéthylique sur le mélange des deux phases. Nous laissons par la suite le mélange hétérogène décanter jusqu'à l'obtention de deux phases distinctes; la phase supérieure dite organique comporte le solvant ainsi que l'huile essentielle et la phase inférieure est la phase aqueuse.

La phase organique est récupérée dans un tube, une fois que l'eau est rejetée. Nous laissons à l'air libre le tube ouvert 24 à 48 h pour l'évaporation du solvant.

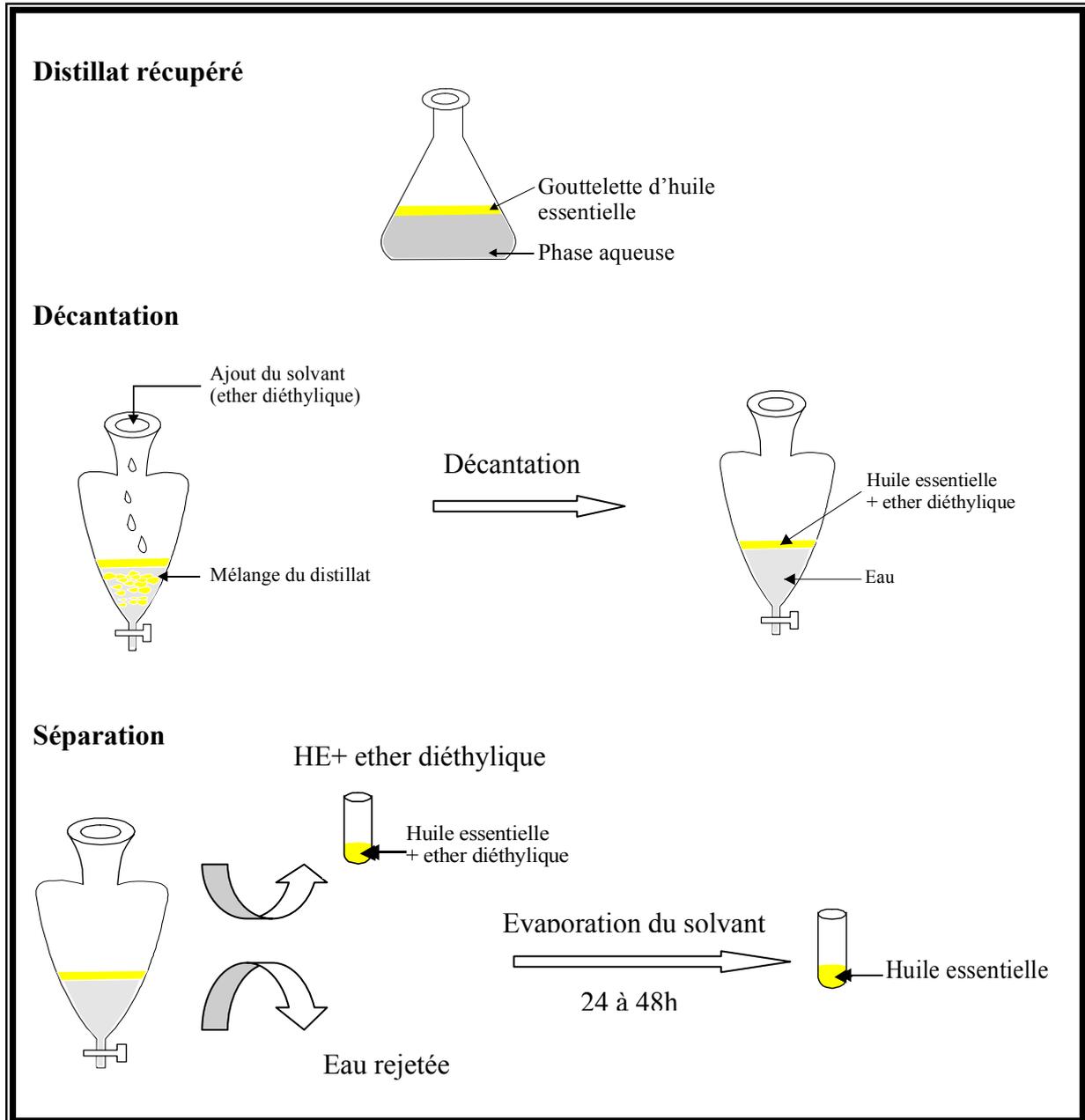


Figure 6 : Différentes étapes pour la récupération de l'huile essentielle

II.3- Débit de vapeur d'eau

Différents débits de vapeur d'eau « Q » ont été déterminés expérimentalement à l'échelle laboratoire, sur les deux montages expérimentaux de l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation.

I.2- Hydrodistillation

L'hydrodistillation à l'échelle laboratoire a été réalisée à l'aide du dispositif schématisé par la figure 5. Celui-ci comprend un ballon (2) de capacité de deux litres contenant de l'eau bouillante en contact direct avec la matière végétale (3). Ce ballon est relié à un réfrigérant (6) qui sert à condenser la vapeur d'eau contenant l'huile essentielle extraite, le distillat est récupéré dans un ballon de recette ou erlen (5).

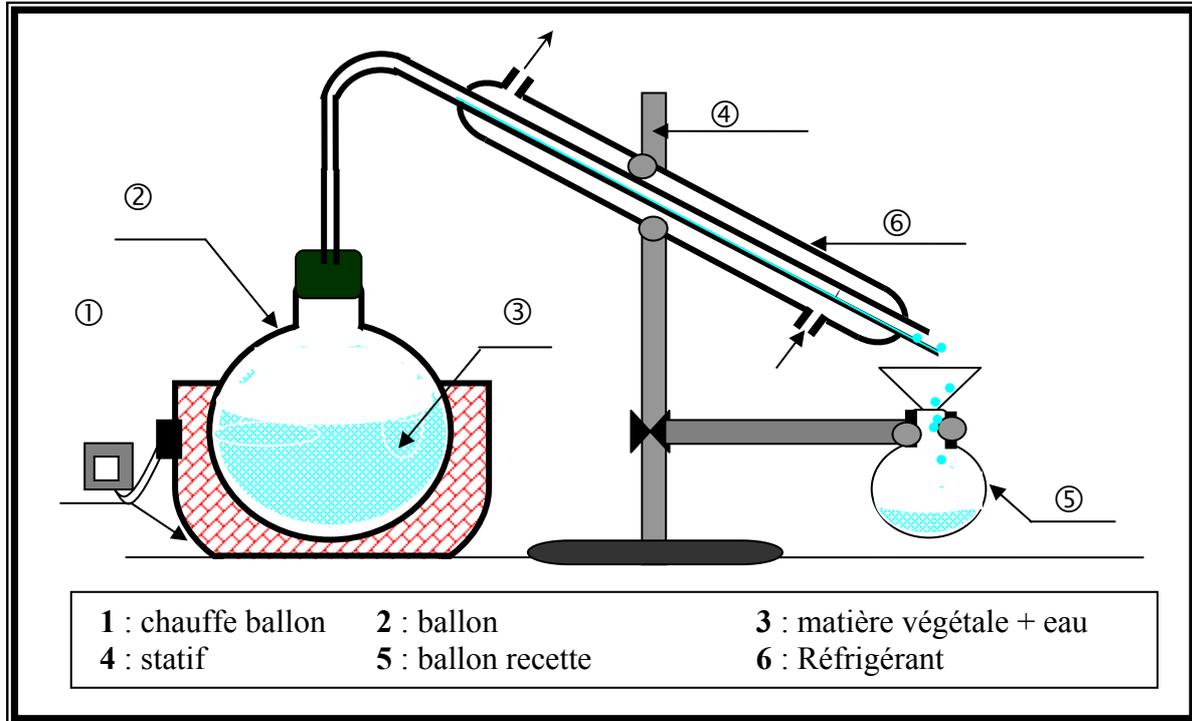


Figure 5 : Dispositif de l'extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation

II- METHODES DE MESURE ET DE CALCUL

II.1- Echantillonnage par quartage

Il se trouve que cette méthode manuelle est très ancienne. Elle consiste à étaler le lot de plante sous forme de carré qui sera par la suite partagé en quatre sous-lots de forme triangulaire, les triangles opposés seront retenus pour former le nouvel échantillon. Ce dernier sera étalé et partagé en quatre nouveaux triangles jusqu'à l'obtention de plusieurs échantillons homogènes.

II.2- Récupération de l'huile essentielle

Le distillat récupéré comporte deux phases, une phase aqueuse majoritaire qui contient des constituants hydrosolubles, sur laquelle surnagent quelques gouttes d'huile essentielle représentant la deuxième phase.

Si nous récupérons les gouttelettes surnageant par simple décantation, nous obtenons une huile dite primaire. La récupération de l'huile essentielle ou des constituants hydrosolubles existant dans la phase aqueuse, nécessite une extraction liquide-liquide au moyen de l'éther diéthylique, nous obtenons une huile essentielle dite secondaire.

Il arrive souvent que la récupération de l'huile essentielle primaire s'avère très difficile, vu sa présence en quantité faible, pour cela nous rajoutons un peu d'éther diéthylique comme solvant avant d'effectuer la décantation.

CHAPITRE III : INSTALLATIONS EXPERIMENTALES – METHODES DE MESURE ET DE CALCUL

L'étude expérimentale portera sur deux procédés d'extraction à savoir : l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation. Pour ce faire, deux appareillages ont été utilisés pour extraire l'huile essentielle de *Thymus numidicus kabylicas*.

I- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I.1- Entraînement à la vapeur d'eau

Le dispositif expérimental que nous avons monté au laboratoire, est représenté sur la figure 4. Il comprend un ballon (2) de capacité de deux litres servant à produire de la vapeur d'eau. Ce ballon repose sur un chauffe ballon (1) surmonté d'une colonne (3) en verre (d=3 cm, L=50cm) contenant la matière végétale « *Thymus numidicus kabylica* », reliée à un réfrigérant (6) servant à condenser la vapeur contenant l'huile essentielle. Des ballons de recette ou des erlens (5) sont utilisés pour récupérer le distillat.

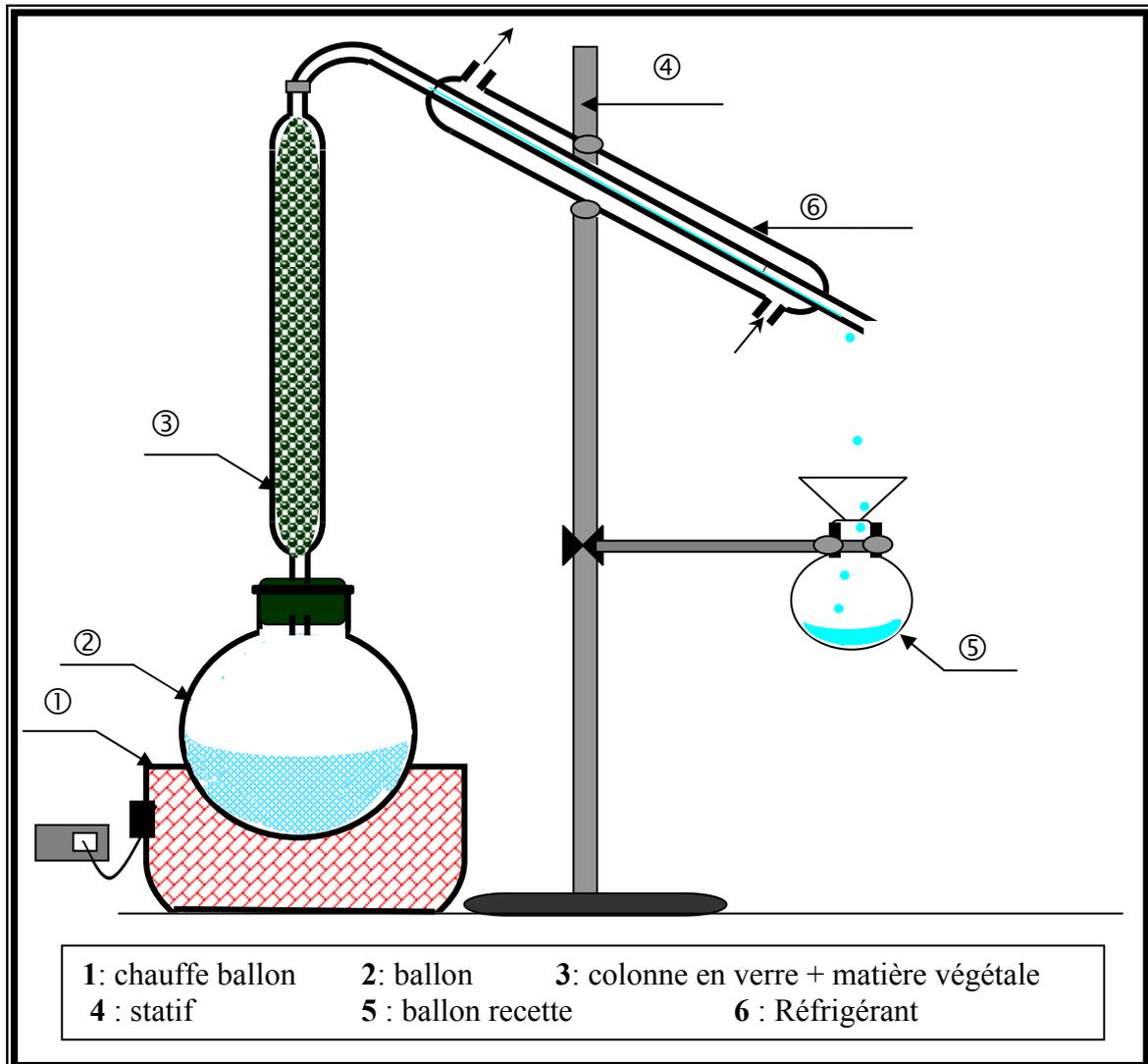


Figure 4 : Dispositif de l'extraction de l'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau

II.5.1- Influence du débit de vapeur sur la constante de vitesse

Le tableau XVII regroupe les différents résultats obtenus pour les cinq débits opératoires.

Tableau XVII : Constantes de vitesse pour différents débits

Constante de vitesse k (min^{-1}) de l'étape	Débit (g/min) avec : $M_H=35\text{g}$, $\varepsilon=0,8850$				
	4,2	5,0	6,3	7,3	8,3
Première	$0,213 \pm 0,010$	$0,179 \pm 0,021$	$0,201 \pm 0,013$	$0,207 \pm 0,022$	$0,236 \pm 0,015$
Deuxième	$0,043 \pm 0,004$	$0,070 \pm 0,012$	$0,039 \pm 0,004$	$0,094 \pm 0,005$	$0,070 \pm 0,006$

Nous remarquons que les constantes de vitesse de la première étape sont supérieures à celles de la deuxième étape. Elles sont de même ordre de grandeur pour une même étape, nous constatons que celles-ci n'est pas très influencé par la variation du débit.

II.5.2- Influence de la masse du végétal sur la constante de vitesse

Les constantes de vitesses relatives aux essais effectués pour trois masses de matière végétale sont regroupées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII: Constantes de vitesse pour différentes masses

Constante de vitesse k (min^{-1}) de l'étape	Masse humide (g) avec : $Q= 6,3\text{g/min}$, $\varepsilon= 0,8850$		
	17,50	26,25	35,00
Première	$0,179 \pm 0,004$	$0,272 \pm 0,012$	$0,293 \pm 0,012$
Deuxième	$0,092 \pm 0,002$	$0,068 \pm 0,004$	$0,063 \pm 0,063$

Au vu des résultats obtenus, nous remarquons que la vitesse de la première étape est supérieure à celle de la deuxième étape et ceci quelque soit la masse traitée. De même, la constante de vitesse augmente avec l'augmentation de la masse pour la première étape.

II.5.3- Influence de la porosité du lit sur la constante de vitesse

Le tableau XIX regroupe les différents résultats obtenus pour les trois porosités du lit traitées.

Tableau XIX: Constantes de vitesse pour différentes porosités du lit

Constante de vitesse k (min^{-1}) de l'étape	Porosité du lit avec : $M_H= 26,25\text{g}$, $Q= 6,3\text{g/min}$		
	0,8126	0,8850	0,9155
Première	$0,199 \pm 0,006$	$0,272 \pm 0,012$	$0,147 \pm 0,003$
Deuxième	$0,078 \pm 0,009$	$0,0684 \pm 0,004$	$0,0683 \pm 0,005$

Les résultats des constantes de vitesses montrent quelles sont très influencées par la répartition du lit. En effet, pour une faible et grande porosité, les constantes de vitesses sont faible par rapport à celle de la porosité moyenne. A cette porosité, le contact entre la vapeur d'eau et le végétal est meilleur, ainsi l'huile provenant des sites exogènes est extraite à une grande porosité.

$$-\ln \left[1 - \frac{R_{HE}(t)}{R_{HE\infty}} \right] = k t \quad (IV.20)$$

avec:

- $R_{HE}(t)$: le rendement en huile essentielle à l'instant t (%);
- $R_{HE\infty}$: le rendement en huile essentielle au temps infini (%);
- k : la constante de vitesse (temps^{-1}).

L'ordre 1 de la réaction a été justifié par la représentation de l'équation (IV.20), où nous avons obtenu une droite. De même, la figure 21, a mis en évidence l'existence de deux étapes du processus de l'entraînement à la vapeur d'eau. Les valeurs des constantes de vitesses sont regroupées dans le tableau XVI.

Tableau XVI: Constantes de vitesse de l'extraction de l'huile essentielle de thym par entraînement à la vapeur d'eau

Etape	Première	Deuxième
Constante de vitesse k (min^{-1})	0,293	0,063
Coefficient de corrélation	0,974	0,983

La valeur de la constante de vitesse relative à la première étape est nettement supérieure à celle obtenue pour la deuxième étape. La première étape est rapide et courte par rapport à la seconde, elle correspond probablement à un processus ne faisant intervenir que le lavage des sites superficiels.

Nous évaluerons l'influence des paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse.

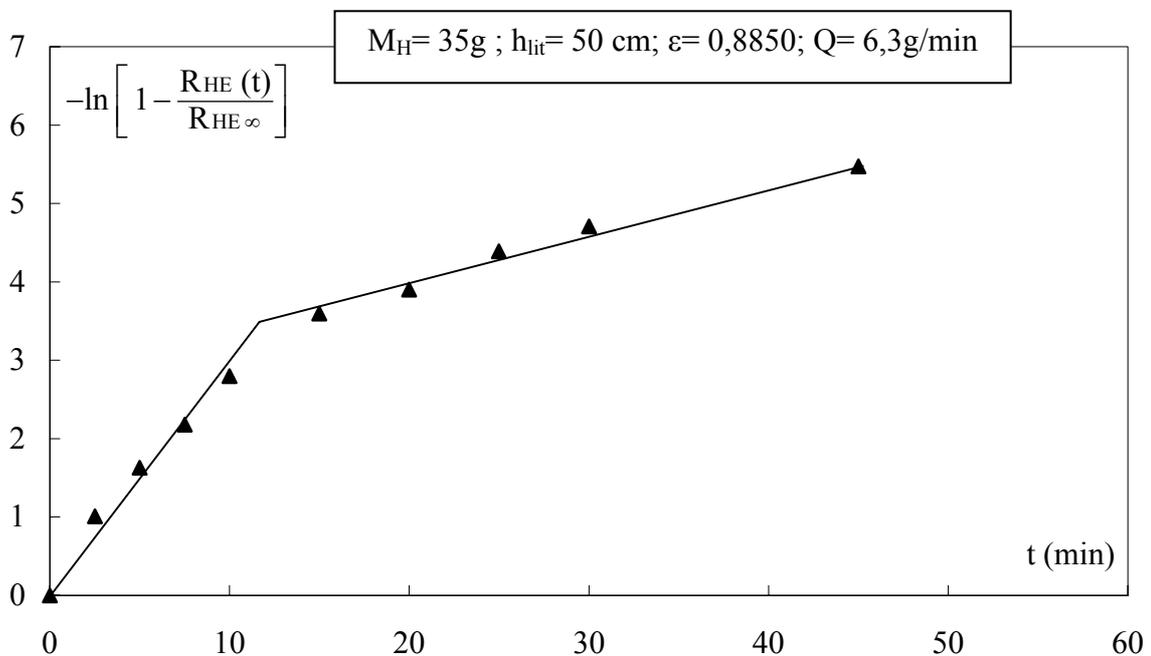


Figure 21: Variation de $-\ln \left[1 - \frac{R_{HE}(t)}{R_{HE\infty}} \right]$ au cours du temps

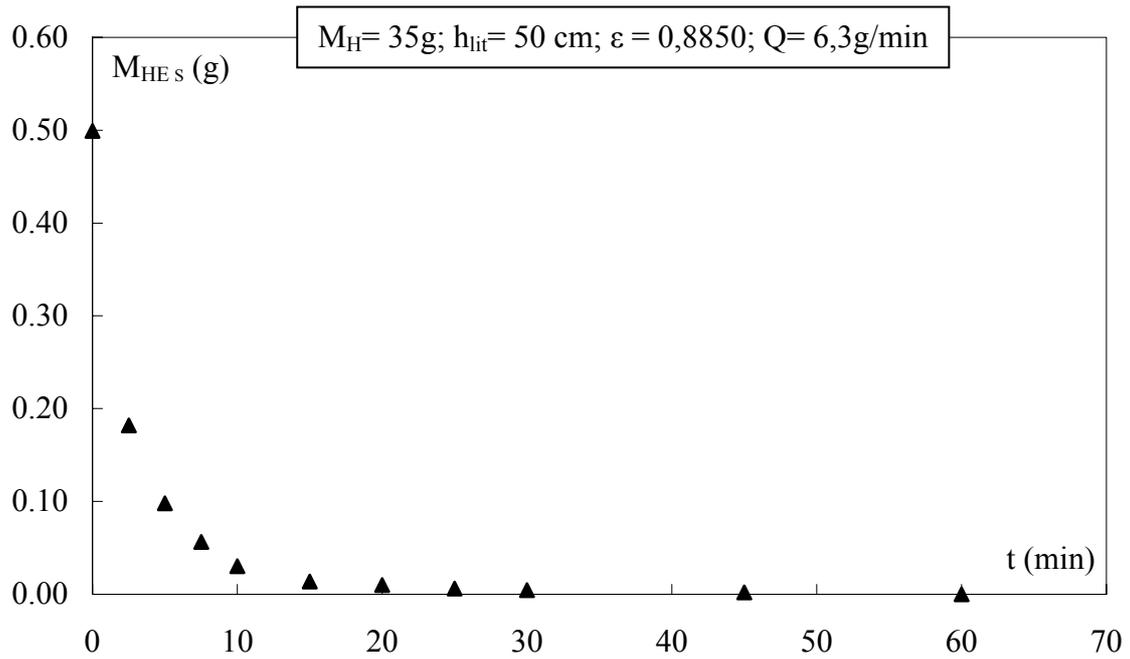


Figure 19: Evolution temporelle de la quantité d'huile essentielle dans le végétal

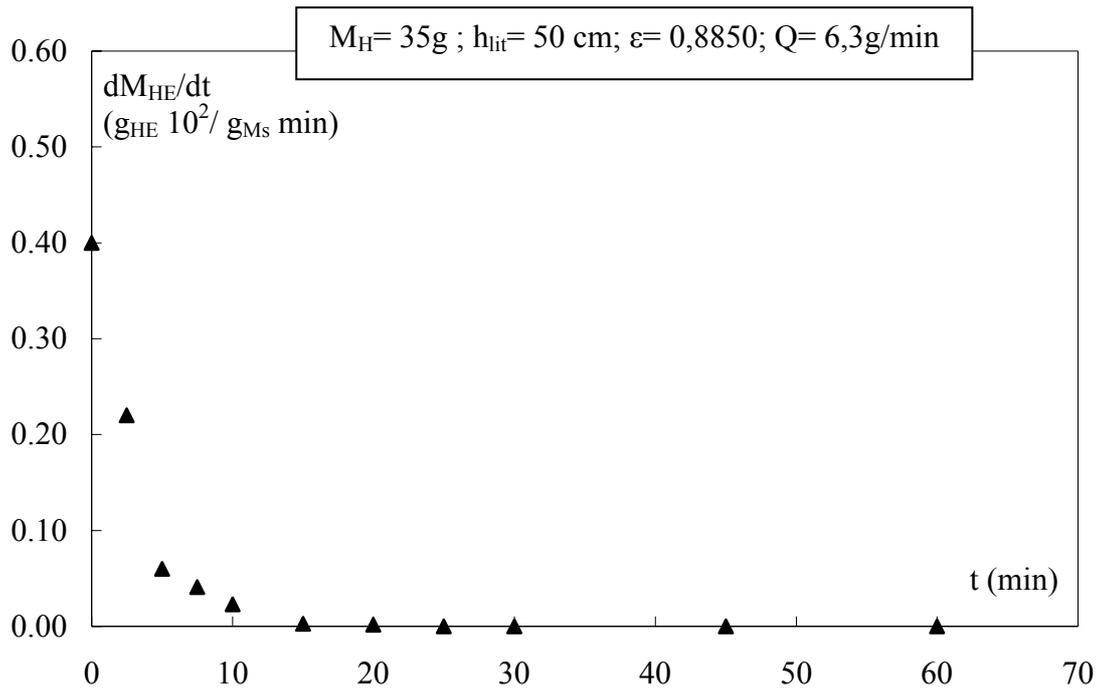


Figure 20: Evolution de la vitesse d'extraction au cours du temps

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

Nous remarquons que la valeur du rendement obtenue par la méthode du simplex est similaire à celle obtenue par la méthode par plan d'expériences.

II.5- Etude de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Lors du suivi de l'évolution temporelle de la quantité d'huile dans le végétal M_{HES} et la vitesse d'extraction dM_{HES}/dt , 35g de plante d'humidité de 3,25% ont été répartis dans la colonne en maintenant une porosité de 0,8850 et soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau, en fixant un débit moyen de 6,3g/min. La quantité d'huile contenue dans le solide est calculée selon l'équation suivante :

$$M_{\text{HES}}(t) = M_{\text{HE}\infty} - M_{\text{HE}}(t) \quad (\text{IV.19})$$

avec:

$M_{\text{HE}\infty}$: la quantité d'huile extraite par entraînement à la vapeur d'eau au temps infini, g.

$M_{\text{HE}}(t)$: la quantité d'huile extraite par entraînement à la vapeur d'eau à l'instant t, g.

Nous supposons qu'au temps infini, toute l'huile contenue dans le solide est extraite par la vapeur d'eau. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XV.

Tableau XV: Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de Thym par entraînement à la vapeur d'eau

Temps (min)	Masse de l'HE extraite M_{HE} (g)	Masse de l'HE dans le solide M_{HES} (g)
0	0,0000	0,4991
2,5	0,3173	0,1818
5	0,0839	0,0979
7,5	0,0414	0,0565
10	0,0261	0,0304
15	0,0167	0,0137
20	0,0036	0,0101
25	0,0039	0,0062
30	0,0017	0,0045
45	0,0024	0,0021
60	0,0021	0,0000

L'évolution de la quantité d'huile dans le végétal représentée par la figure 19, présente deux étapes distinctes : la première, au cours de laquelle la quantité d'huile diminue rapidement et la seconde, où la diminution de la quantité d'huile est plus lente. L'étape relative à la mise en contact n'est pas visible dans notre cas.

De même, la figure 20 montre l'évolution temporelle de la vitesse instantanée d'extraction de l'huile essentielle. Elle présente une allure caractérisée par une forte diminution de la vitesse durant les dix premières minutes qui peut s'expliquer par l'entraînement massif par la vapeur d'eau de l'huile essentielle située à la surface. Par la suite, la vitesse tend à s'annuler, ceci correspondrait à l'épuisement de l'huile essentielle emmagasinée dans les sites de l'organe végétal.

II.4.5- Application à l'huile essentielle de thym extraite par entraînement à la vapeur d'eau

Nous avons effectué le test statistique de Fisher afin de vérifier la validité du modèle mathématique établi, Le tableau XIV regroupe les valeurs expérimentales et calculées du rendement en huile essentielle.

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

Essai	y_i	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2 / V_r$	$(y_i - \bar{y})^2 / V_y$
1	1,2273	1,2274	$5 \cdot 10^{-9}$	0,0027
2	1,2340	1,2340	0	0,0020
3	1,1756	1,1758	$2 \cdot 10^{-8}$	0,0107
4	1,1127	1,1128	$5 \cdot 10^{-9}$	0,0276
5	1,3587	1,3586	$5 \cdot 10^{-9}$	0,0063
6	1,2935	1,2936	$5 \cdot 10^{-9}$	0,0002
7	1,3862	1,3862	0	0,0115
8	1,3797	1,3796	$5 \cdot 10^{-9}$	0,0101
9	1,3213	1,2710	$13 \cdot 10^{-4}$	0,0001
10	1,3014	1,2710	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0001

Le nombre N d'essais répétitifs, le nombre n total des essais et les degrés de liberté V_1 et V_2 sont respectivement :

$$\begin{aligned} N &= 2 ; \\ n &= 10 ; \\ V_r &= 2 \text{ et } V_y = 1. \end{aligned}$$

Les variances S_r^2 et S_y^2 ont été estimées à :

$$\begin{aligned} S_r^2 &= 0,0017 ; \\ S_y^2 &= 0,0712. \end{aligned}$$

Leur rapport F a été évalué à 0,0242. La valeur F tabulée par un seuil de confiance $\alpha=0,05$ est égal à 200. Nous constatons que :

$$F(V_1, V_2) < F_{\alpha}^t(V_1, V_2)$$

Par conséquent, la condition de Fisher est vérifiée et le modèle est valable.

II.4.6- Optimisation du rendement en huile essentielle de thym par la méthode du simplex

Dans l'industrie chimique on fait appel aux méthodes d'optimisation qui permettent de trouver les valeurs des variables qui rendent optimale une fonction réponse, appelée fonction objective (l'équation du rendement (IV,11)). Parmi les méthodes existantes, notre choix c'est porté sur la méthode de simplex en raison de sa simplicité. La méthode ainsi que les calculs sont détaillés en annexe V.

Nous avons constaté que le rendement maximal fourni par la méthode des plans d'expériences, est de l'ordre de 1,3862% correspondant aux variables réduites :

$$x_1 = +1, x_2 = -1 \text{ et } x_3 = -1.$$

Lors de l'application de la méthode de simplex, nous avons fixé le paramètre x_3 (porosité du lit) dans un domaine qui varie entre -1 et $+1$ en maintenant un pas égal à 0,5, le rendement a atteint la valeur maximale qui est de l'ordre de 1,3946% pour :

$$x_1 = +0,7070, x_2 = -0,7070 \text{ et } x_3 = -1.$$

- Le modèle mathématique est inadéquat lorsqu'il ne tient pas compte d'un paramètre influençant fortement la grandeur d'intérêt ou lorsque le degré du polynôme choisi est insuffisant ou excessif.
- L'erreur expérimentale est importante. Dans ce cas, il est nécessaire d'estimer la qualité de l'approximation donnée par le modèle, celle-ci, exprimée par la variance résiduelle S_r^2 , qui doit être comparée à la variance S_y^2 , relative à la dispersion des résultats autour de leur valeur moyenne [78].

Les variances S_r^2 et S_y^2 sont calculées par les relations (IV.12) et (IV.13), leur détermination nécessite respectivement un certain nombre « N » essais répétitifs et « n » essais totaux.

$$S_r^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y})^2}{V_r} \quad (IV.12)$$

$$S_y^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \bar{y})^2}{V_y} \quad (IV.13)$$

où :

- y_i représente les valeurs expérimentales de la grandeur d'intérêt ;
- \hat{y} , les valeurs de la grandeur d'intérêt calculées à partir de l'équation du modèle ;
- \bar{y} , la moyenne arithmétique des y_i obtenue à partir de la relation :

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (IV.14)$$

V_r et V_y désignent les degrés de liberté de l'effet et de l'erreur pure, elles sont estimées par les équations :

$$V_r = n - k \quad (IV.15)$$

$$V_y = N - 1 \quad (IV.16)$$

k est le nombre de coefficient du modèle mathématique.

La validité du modèle est vérifiée par le test de Fisher [79] qui permet d'apprécier l'écart entre S_r^2 et S_y^2 . Ce test consiste à comparer la valeur du rapport F à la valeur critique $F_{\alpha}^t(V_1, V_2)$ tabulée correspondante à un seuil de confiance α et aux degrés de liberté V_1 et V_2 , ces derniers représentent respectivement le degré de liberté de l'effet et de l'erreur pure V_r et V_y . Le tableau de Fisher- Snedecor $F(V_1, V_2)$ est donné en annexe IV.

avec :

$$F = S_r^2 / S_y^2 \quad (IV.17)$$

Le modèle n'est valable que si la condition suivante est satisfaite :

$$F(V_1, V_2) < F_{\alpha}^t(V_1, V_2) \quad (IV.18)$$

Dans le cas où le modèle ne satisfait pas le test de Fisher, il ya lieu de corriger sa structure, soit en éliminant les termes les moins significatifs soit en introduisant d'autres. La variable du modèle corrigé doit être à son tour vérifiée par le test de Fisher [78].

conjugués de deux paramètres, nous remarquons que celui du débit de vapeur d'eau et de la porosité du lit est le plus important. Le rendement est également affecté par l'interaction des trois paramètres.

Le traitement mathématique des résultats obtenus, nous a permis de suivre l'évolution des effets individuels conjugués de deux paramètres étudiés et l'effet d'interaction triple avec la durée d'extraction dans le domaine étudié. Nous représentons ces évolutions sur la figure 18.

Le comportement des effets en fonction de la durée d'extraction montre que : l'effet simple de la masse de la matière végétale, et du débit de vapeur sur le rendement en huile essentielle évoluent positivement contrairement à l'effet de la porosité, mais d'une importance moindre pour la masse. Nous remarquons aussi que l'allure présente un maximum à cinq minutes d'extraction puis elle décroît.

Les effets conjugués masse- débit, débit- porosité sur le rendement en huile essentielle sont positifs alors que l'effet conjugué masse- porosité et l'effet d'interaction triple sur le rendement en huile essentielle sont négatifs, ils sont pratiquement nuls à partir de trente minutes. De manière générale, les résultats obtenus montrent, aux erreurs d'expériences près, qu'au-delà de cette durée d'extraction, les effets sont pratiquement constants. Ceci nous amène à penser que l'optimisation des paramètres opératoires concernerait les trente premières minutes d'extraction. En plus, ces résultats permettent de conclure qu'il est intéressant d'extraire de l'huile par entraînement à la vapeur d'eau en tenant compte des interactions entre les paramètres opératoires.

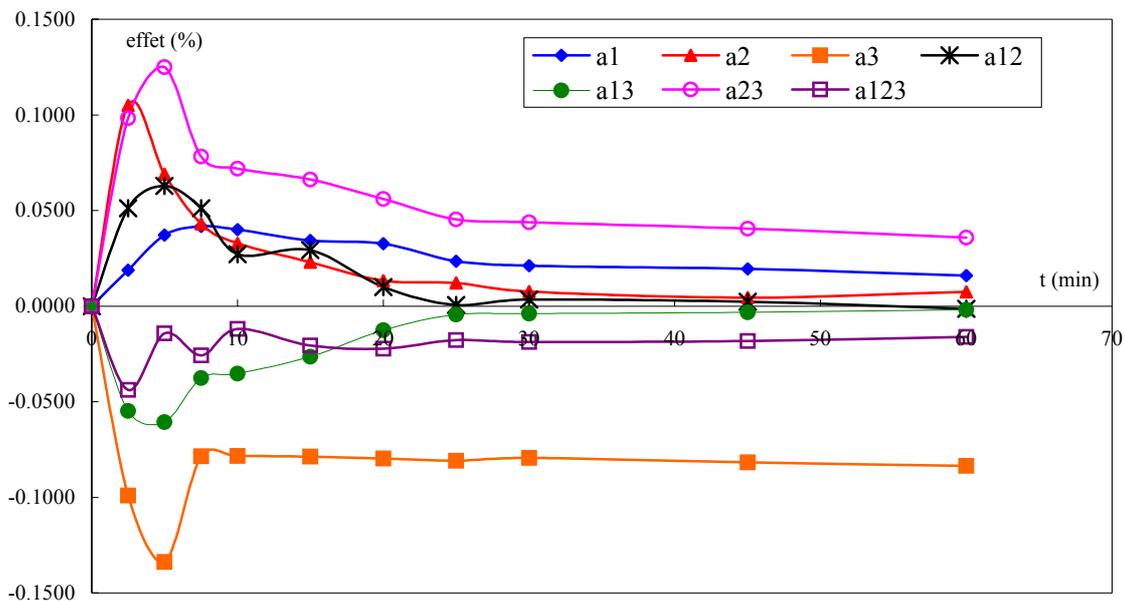


Figure 18 : Variation temporelle des effets simples et d'interactions, de la masse de matière végétale, du débit de vapeur d'eau et de la porosité du lit

II.4.4- Estimation de la validité du modèle

Un modèle mathématique ne peut être utilisé que s'il est adéquat. Nous devrions donc vérifier que les valeurs d'intérêt, calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement.

Des différences peuvent apparaître, en effet, pour deux raisons [77] :

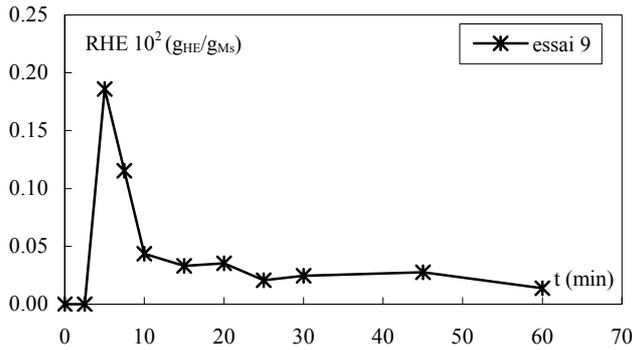


Figure 17i : Courbe de distillation (0, 0, 0)

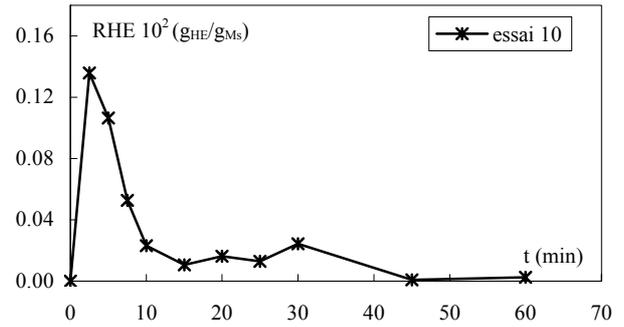


Figure 17j : Courbe de distillation (0, 0, 0)

II.4.3- Détermination de l'équation du rendement

L'équation (IV. 10) exprimant la variation du rendement Y en fonction de x_1 , x_2 et x_3 a été déterminée en calculant ses différents coefficients. Les résultats sont regroupés dans le tableau XIII.

Tableau XIII: Effets individuels et d'interactions des paramètres

Effets		a_{ij}	Equations	Résultats
Individuel	moyen	a_0	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 Y_i$	1,2710
	masse	a_1	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} Y_i$	0,0160
	débit de vapeur d'eau	a_2	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} Y_i$	0,0074
	porosité du lit	a_3	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{3i} Y_i$	-0,0835
Interaction de deux paramètres	masse- débit	a_{12}	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} Y_i$	-0,0014
	masse- porosité	a_{13}	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{3i} Y_i$	-0,0019
	débit- porosité	a_{23}	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{2i} X_{3i} Y_i$	0,0358
Interaction de trois paramètres	masse- débit- porosité	a_{123}	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 X_{1i} X_{2i} X_{3i} Y_i$	-0,0160

L'équation mathématique du rendement Y en fonction de x_1 , x_2 et x_3 pour le domaine expérimental étudié s'écrit alors :

$$Y = 1,2710 + 0,0160 x_1 + 0,0074 x_2 - 0,0835 x_3 - 0,0014 x_1 x_2 - 0,0019 x_1 x_3 + 0,0358 x_2 x_3 - 0,0160 x_1 x_2 x_3 \quad (IV.11)$$

Les résultats obtenus nous ont permis d'évaluer l'influence des paramètres individuels et leurs interactions. Nous notons que l'effet simple de la porosité du lit est plus dominant par rapport aux effets simples de la masse et du débit de vapeur d'eau. Concernant les effets

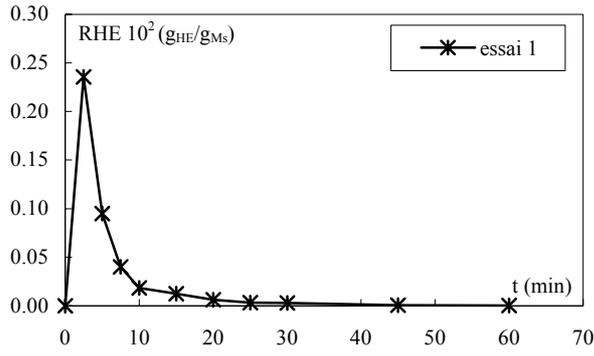


Figure 17a : Courbe de distillation (+1,+1,+1)

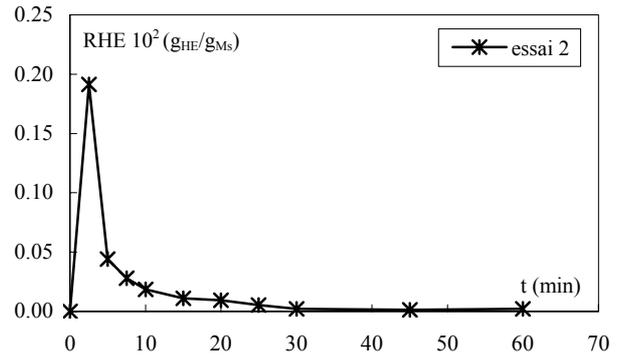


Figure 17b: Courbe de distillation (-1,+1,+1)

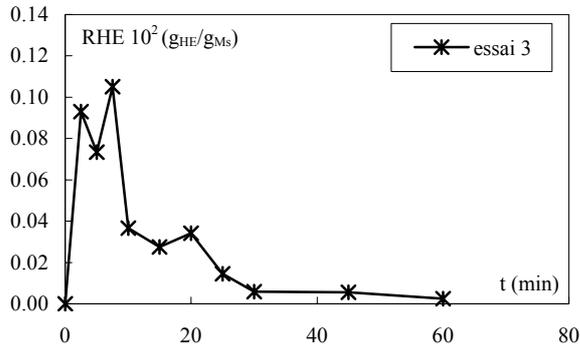


Figure 17c : Courbe de distillation (+1,-1,+1)

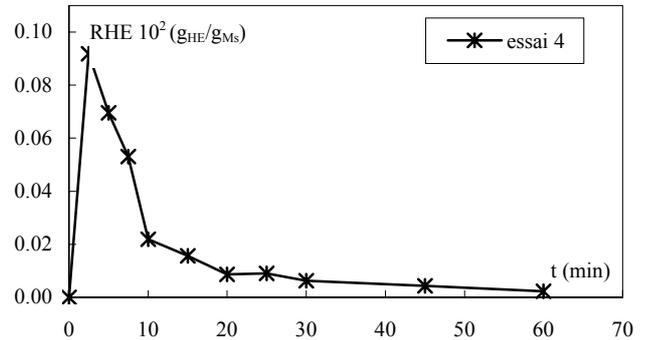


Figure 17d : Courbe de distillation (-1,-1,+1)

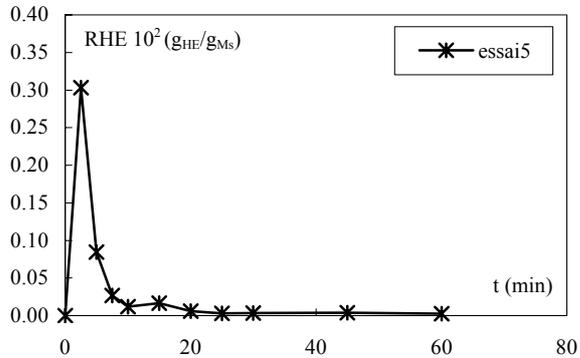


Figure 17e : Courbe de distillation (+1,+1,-1)

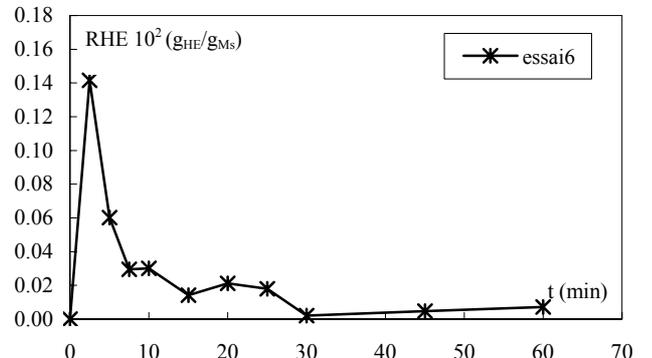


Figure 17f : Courbe de distillation (-1,+1,-1)

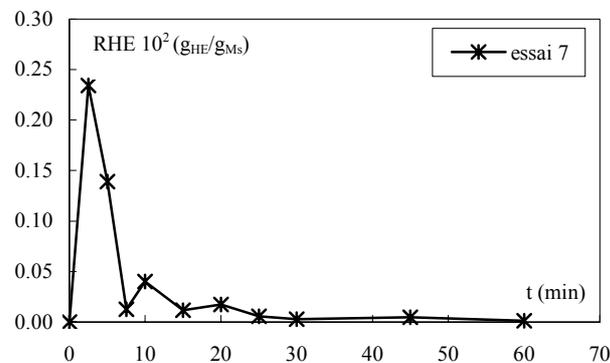


Figure 17g: Courbe de distillation (+1,-1,-1)

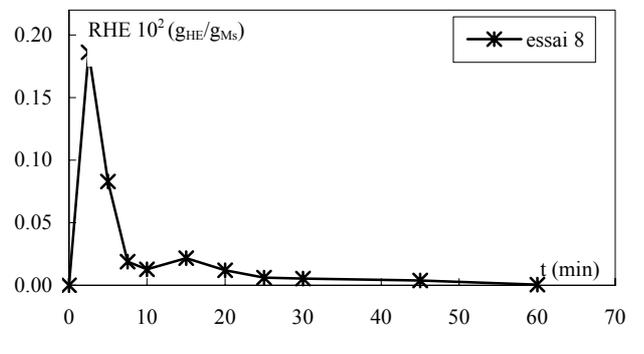


Figure 17h : Courbe de distillation (-1,-1,-1)

a_{12} , a_{13} et a_{23} : les effets d'interaction de deux paramètres;
 a_{123} : l'effet d'interaction des trois paramètres.

II.4.2- Résultats de l'étude par plan factoriel 2^3

Les essais de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du thym programmés par le plan factoriel 2^3 , ont été effectués dans les conditions opératoires regroupées dans le tableau XII.

Tableau XII: Conditions opératoires du plan factoriel 2^3

Essai	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites			R_{HE} (%)
	M(g)	Q(g/min)	ϵ	x_1	x_2	x_3	
1	35,000	8,30	0,8850	+1	+1	+1	1,2273
2	26,250	8,30	0,8850	-1	+1	+1	1,2340
3	35,000	4,20	0,8850	+1	-1	+1	1,1756
4	26,250	4,20	0,8850	-1	-1	+1	1,1127
5	35,000	8,30	0,8125	+1	+1	-1	1,3587
6	26,250	8,30	0,8125	-1	+1	-1	1,2935
7	35,000	4,20	0,8125	+1	-1	-1	1,3862
8	26,250	4,20	0,8125	-1	-1	-1	1,3797
9	30,625	6,30	0,8488	0	0	0	1,3213
10	30,625	6,30	0,8488	0	0	0	1,3014

Ces derniers, nous ont fourni différents rendements en huile essentielle, le rendement optimal étant obtenu pour l'essai sept qui correspond aux conditions suivantes :

- en coordonnées réduites : (+1, -1, -1).
- en coordonnées réelles :
 - Masse de matière végétale à traiter : 35g ;
 - Débit de vapeur d'eau : 4,2 g/min ;
 - Porosité du lit : 0,8125.

En comparant les rendements des essais réalisés pour lesquels deux des paramètres sont identiques alors que le troisième varie, nous arrivons aux conclusions suivantes :

- La variation de la masse influe peu sur le rendement en huile essentielle.
- Le rendement en huile essentielle est beaucoup plus affecté par les variations du débit de vapeur que la matière végétale.
- La répartition de la matière végétale (tiges et feuilles) dans la colonne influe sur le rendement en huile essentielle.
- Le débit de vapeur d'eau interagit avec la répartition de plante dans la colonne.

Par ailleurs, nous avons tracé et examiné les courbes de distillation pour chacun des essais. L'allure des courbes est représentée sur les figures 17. Nous remarquons que les courbes ont presque la même allure et présentent un maximum prononcé en début de distillation précisément à deux minutes et demie, cette augmentation rapide du rendement est due probablement à l'entraînement de l'huile superficielle existant dans des sites exogènes des rameaux de thym, à l'exception de la courbe irrégulière relative à l'essai 3 qui représente un rendement plus important à sept minutes et demi probablement en raison des fluctuations du débit de vapeur.

Certaines courbes représentent une légère augmentation en huile essentielle au milieu et fin du processus telles que les essais 3, 6, 7, 8, 9 et 10, due probablement à la création de chemins préférentiels.

II.4.1- Définition du domaine expérimental

L'étude a été menée à l'échelle laboratoire sur un lot de plante ayant un taux d'humidité de 3,25%. Le domaine expérimental de variation des paramètres a été fixé en se basant sur les résultats de l'étude paramétrique. Celui-ci est résumé dans le tableau XI.

Tableau XI: Domaine de variation des paramètres pour l'étude par plan factoriel 2³

Paramètres étudiés	Niveau inférieur	Niveau supérieur	Coordonnées du centre
Masse de la plante : M _H (g)	26,250	35,000	30,625
Débit de vapeur d'eau: Q(g/min)	4,20	8,30	6,30
Porosité du lit : ε	0,8126	0,8850	0,8488

Les variables réelles sont remplacées par les variables centrées réduites, en utilisant les relations suivantes :

x_1 : variable centrée réduite correspondant à la masse M de matière végétale à traiter

$$x_1 = (M - M_{\text{moy}}) / \Delta M \quad (\text{IV.1})$$

x_2 : variable centrée réduite correspondant au débit Q de vapeur d'eau

$$x_2 = (Q - Q_{\text{moy}}) / \Delta Q \quad (\text{IV.2})$$

x_3 : variable centrée réduite correspondant à la porosité du lit ε

$$x_3 = (\varepsilon - \varepsilon_{\text{moy}}) / \Delta \varepsilon \quad (\text{IV.3})$$

avec :

$$M_{\text{moy}} = (M_{\text{inf}} + M_{\text{sup}}) / 2 = (35 + 26,25) / 2 = 30,625 \quad (\text{IV.4})$$

$$Q_{\text{moy}} = (Q_{\text{inf}} + Q_{\text{sup}}) / 2 = (8,30 + 4,20) / 2 = 6,30 \quad (\text{IV.5})$$

$$\varepsilon_{\text{moy}} = (\varepsilon_{\text{inf}} + \varepsilon_{\text{sup}}) / 2 = (0,8126 + 0,8850) / 2 = 0,8488 \quad (\text{IV.6})$$

et :

$$\Delta M_{\text{moy}} = (M_{\text{sup}} - M_{\text{inf}}) / 2 = (35 - 26,25) / 2 = 4,375 \quad (\text{IV.7})$$

$$\Delta Q_{\text{moy}} = (Q_{\text{sup}} - Q_{\text{inf}}) / 2 = (8,30 - 4,20) / 2 = 2,05 \quad (\text{IV.8})$$

$$\Delta \varepsilon_{\text{moy}} = (\varepsilon_{\text{sup}} - \varepsilon_{\text{inf}}) / 2 = (0,8850 - 0,8125) / 2 = 0,0362 \quad (\text{IV.9})$$

Le domaine expérimental est alors décrit par un cube centré à l'origine des axes d'un repère orthonormé à trois dimensions correspondant aux variables réduites x_1 , x_2 , x_3 . Le nombre des essais se réduit à neuf essais, huit essais dans les conditions correspondantes aux sommets du cube décrit et un correspondant au centre du cube. Le dixième essai représente la reproductibilité de l'essai du centre.

Le rendement en huile essentielle obtenu pour chaque expérience est exprimé par une fonction polynomiale de x_1 , x_2 et x_3 de la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{IV.10})$$

Où :

x_1, x_2 et x_3 : sont les variables centrées réduites définies précédemment;
 a_1, a_2, a_3 : les effets individuels des paramètres étudiés ;

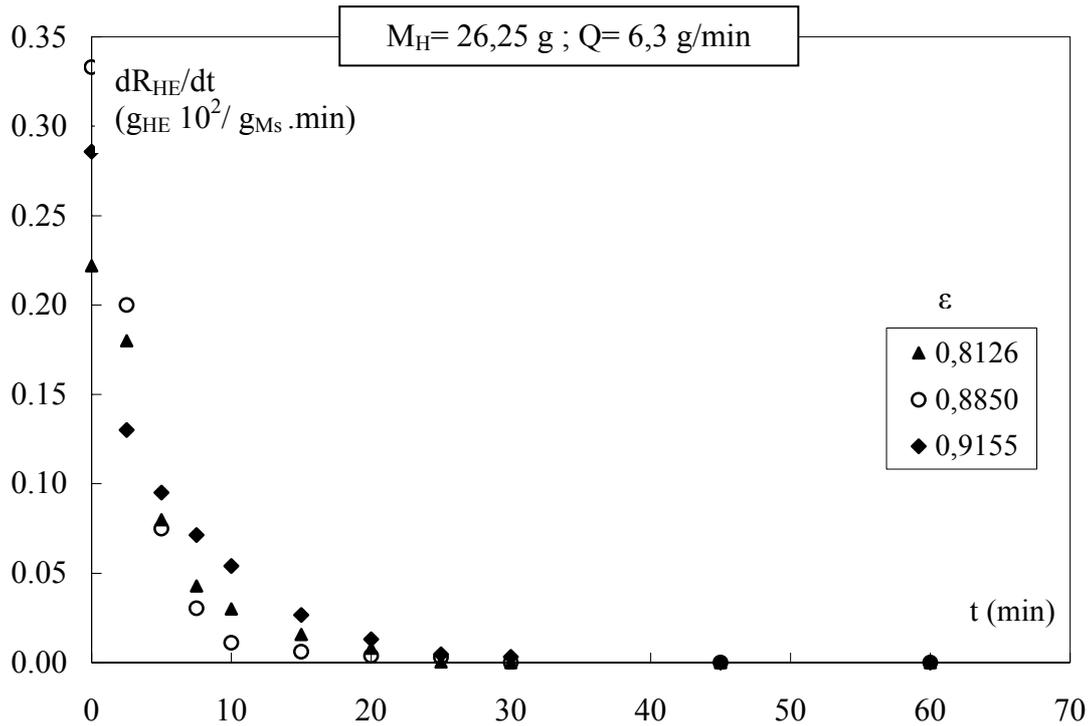


Figure 16b: Influence de la porosité sur la vitesse d'extraction

Sur la base des résultats obtenus par l'étude paramétrique, pour un temps de traitement d'une heure, nous pouvons préconiser les conditions opératoires optimales suivantes :

- Débit de vapeur d'eau : 6,3g/min ;
- Masse de matière végétale humide : 26,25g ;
- Porosité du lit : 0,9155.

Ces conditions sont valables pour le domaine expérimental étudié.

Rappelons que cette méthode d'optimisation permet d'atteindre l'effet individuel de chacun des paramètres sur le rendement sans tenir compte des interactions entre eux. Or, en réalité, les paramètres ne sont pas indépendants et afin d'évaluer leurs effets conjugués et d'approcher ainsi cette manière les conditions assurant le meilleur rendement en huile essentielle, nous avons eu recours à une optimisation par planification des expériences.

II.4- Etude par le plan d'expériences

La planification des expériences a été réalisée en adoptant le plan factoriel à deux niveaux des trois variables étudiées 2^3 . La méthode consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des paramètres et à programmer huit essais correspondants au nombre total de combinaisons des deux niveaux des trois variables. Le domaine expérimental est délimité par les arrêtes d'un cube dont chacun des sommets correspond aux conditions expérimentales d'un essai.

II.3.3- Influence de la porosité du lit « ϵ »

Les essais ont été réalisés en fixant à 26,25g la masse de la matière végétale à traiter (à 3,25% de taux d'humidité), à 6,3g/min le débit de vapeur d'eau et en répartissant la plante dans la colonne de manière à avoir trois porosités différentes. Nous représentons sur les figures 16a et 16b les évolutions respectives du rendement en huile essentielle et des vitesses d'extraction en fonction du temps pour les différentes porosités.

D'après les résultats des essais effectués, nous constatons que l'augmentation de la porosité affecte positivement le rendement en huile essentielle. En effet, ce dernier croît quand la porosité du lit augmente, le maximum étant obtenu pour une porosité de 0,9155. Cela pourrait s'expliquer par le fait que pour une faible porosité, donc un lit tassé, le passage de la vapeur d'eau entre le végétal formant le lit est difficile; le contact intime végétal- vapeur d'eau est réduit d'où une extraction d'huile plus faible. Pour une porosité plus élevée, le lit est aéré, la circulation de la vapeur d'eau entre le végétal contenant l'huile essentielle est améliorée et facilitée. Cela permet d'atteindre tous les sites contenant l'huile essentielle et d'obtenir les meilleurs rendements. Nous remarquons que la porosité moyenne est caractérisée par une vitesse initiale d'extraction plus importante que dans les autres cas. Nous remarquons aussi que pour une porosité moyenne, la vitesse initiale d'extraction est plus importante que dans les autres cas.

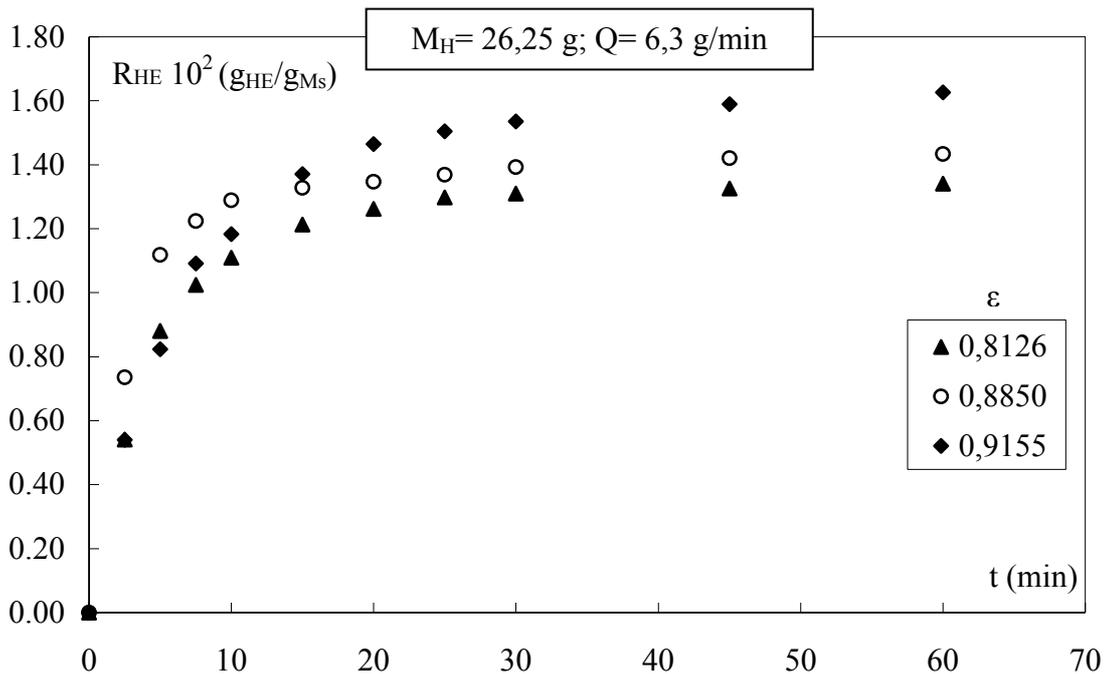


Figure 16a: Evolution temporelle du rendement en huile essentielle pour différentes porosités

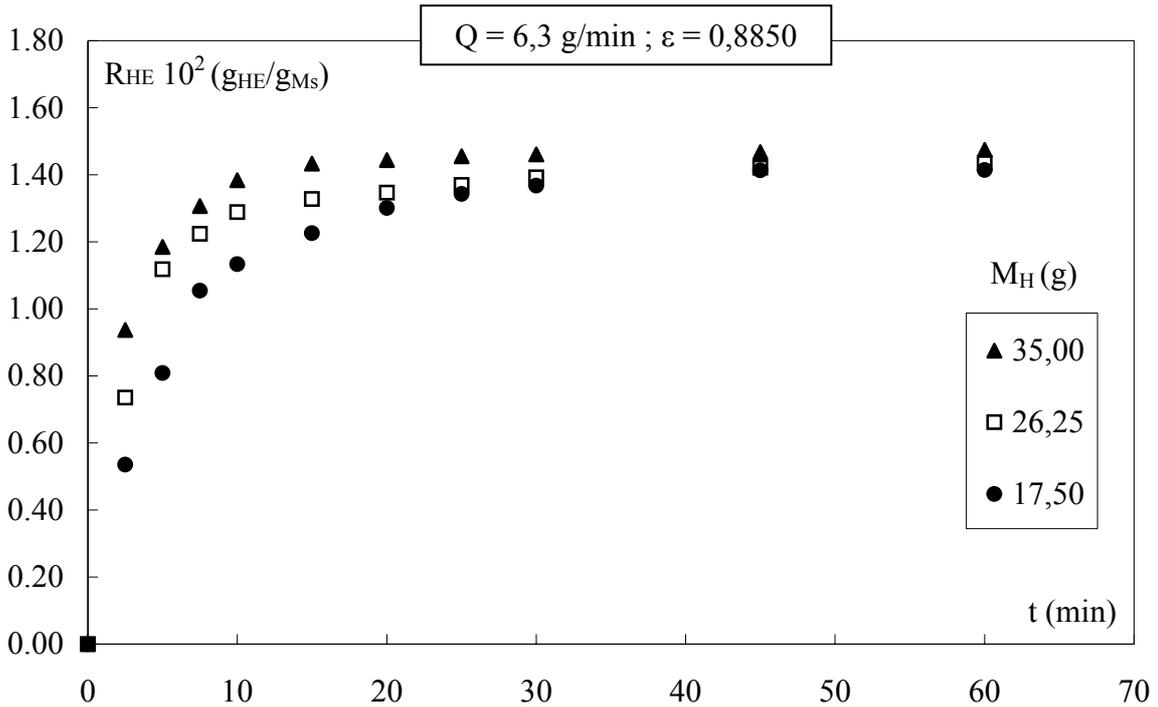


Figure 15a: Evolution temporelle du rendement en huile essentielle pour différentes masses

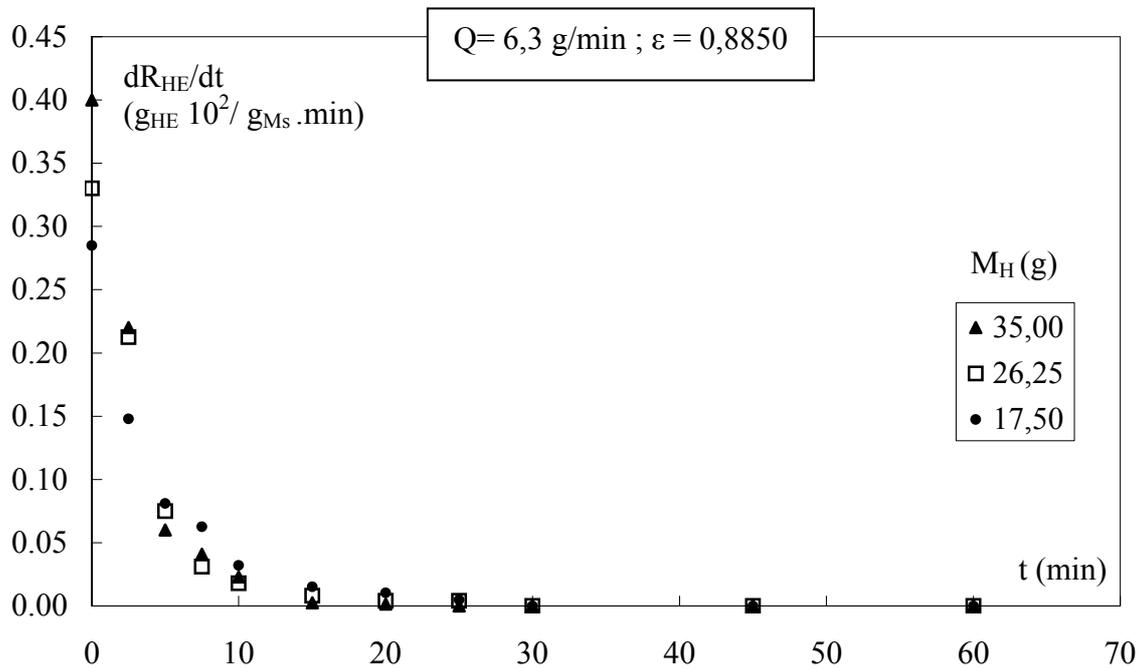


Figure 15b: Influence de la masse sur la vitesse d'extraction

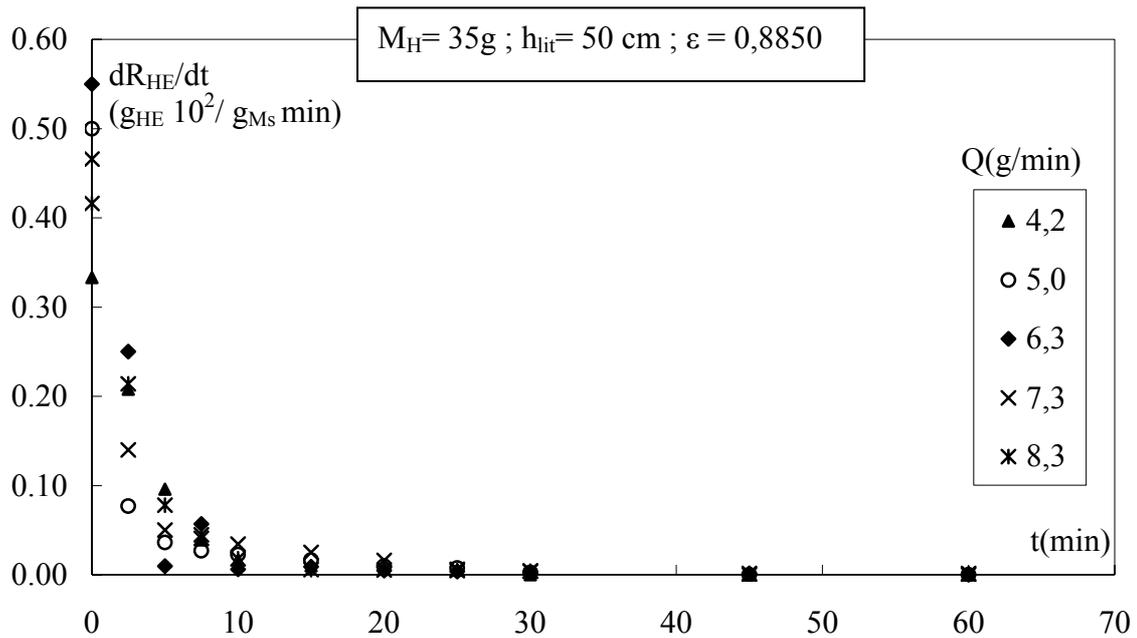


Figure 14b: Influence du débit de vapeur d'eau sur la vitesse d'extraction

L'évolution temporelle du rendement en huile essentielle pour les différents débits, montre que le maximum d'huile est obtenu pour un débit modéré de 6,3g/min caractérisé par une plus grande vitesse d'extraction initiale. Par contre, nous obtenons un rendement plus faible pour le débit de 4,2g/min. A ce débit, la vitesse d'extraction initiale est la plus faible. Ceci est dû éventuellement aux faibles quantités de vapeur d'eau pour extraire l'huile de toute la masse végétale. Ce même rendement en huile essentielle est observé pour le plus fort débit considéré (8,3g/min). En effet, les forts débits peuvent créer des chemins préférentiels qui peuvent court-circuiter une partie du végétal et donc une extraction en huile essentielle plus réduite. A des débits intermédiaires de 5,0 et 7,3g/min, la quantité d'huile extraite est comprise entre les deux cas extrêmes avec des vitesses d'extraction initiales plus importantes.

Il en résulte que pour une masse de 35g (une hauteur du lit 50cm), un débit moyen de 6,3g/min, pourrait être éventuellement le plus efficace.

II.3.2- Influence de la masse du végétal « M_H »

Afin d'étudier l'influence de la masse, nous représentons sur les figures 15a et 15b les évolutions respectives du rendement en huile essentielle et des vitesses d'extraction pour trois masses de matière végétale d'humidité de 3,25%. Les essais ont été menés en fixant le débit ainsi que la porosité du lit à 6,3g/min et 0,8850 respectivement.

Nous constatons qu'une augmentation de la masse de matière végétale a entraîné une augmentation du rendement en huile essentielle, la valeur maximale étant obtenue pour une masse de 35g. Plus la masse du végétal à extraire est élevée, plus la vitesse d'extraction est importante. En effet, l'existence de poils tecteurs et sécréteurs exogènes dans le végétal fait que la vitesse initiale d'extraction contrôle la cinétique d'extraction.

II.3- Etude paramétrique

Dans le cadre de cette étude, les paramètres opératoires choisis sont ceux qui nous étaient facilement accessibles, en l'occurrence : la masse du thym à traiter, le débit de vapeur d'eau ainsi que la porosité du lit. Le domaine de variation de chaque paramètre est limité par l'installation d'extraction. Le principe de cette méthode consiste à faire varier un des paramètres étudiés en gardant les autres constants et à estimer son influence sur le rendement en huile essentielle et sur la cinétique d'extraction. Cette étude a pour inconvénient le nombre élevé d'essais à effectuer pour atteindre les conditions optimales. Par ailleurs, les paramètres opératoires sont supposés indépendants c'est à dire que leurs interactions n'influent pas sur l'évolution du système étudié, ce qui n'est pas le cas. D'autre part, afin d'éliminer l'influence sur le rendement de l'huile essentielle de thym autre que le paramètre étudié, nous avons utilisé pour chaque série d'essais un lot de plante d'origine, de période de végétation et de taux d'humidité identique, conservé dans les mêmes conditions. Le domaine de variation des paramètres étudiés est donné dans le tableau X.

Tableau X : Conditions opératoires de l'étude paramétrique

Masse de la plante humide « M_H » (g)	17,50- 26,25- 35,00
Débit de vapeur d'eau « Q » (g/min)	4,2- 5,0- 6,3- 7,3- 8,3
Porosité du lit « ϵ »	0,8126- 0,8850- 0,9155

II.3.1- Influence du débit de vapeur d'eau « Q »

Pour étudier l'influence du débit de vapeur sur le rendement en huile essentielle, nous avons effectué une série d'essais sur un lot de plante ayant un taux d'humidité de 14,97%. Nous représentons sur les figures 14a et 14b, les évolutions respectives du rendement et des vitesses d'extraction en fonction du temps pour cinq débits.

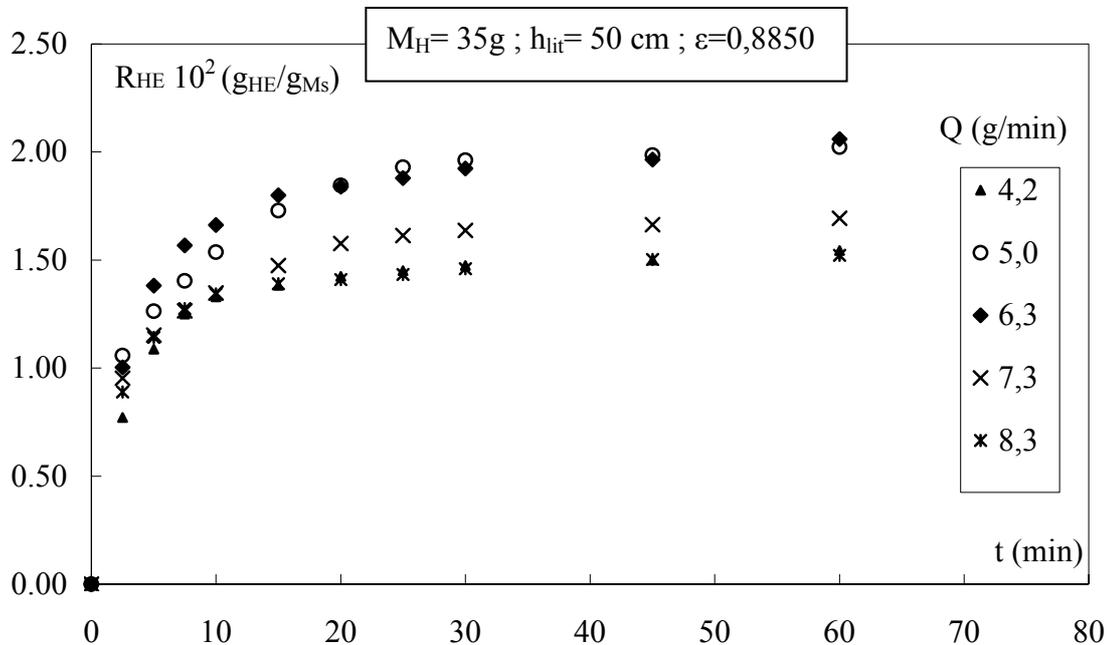


Figure 14a: Evolution temporelle du rendement en huile essentielle pour différents débits

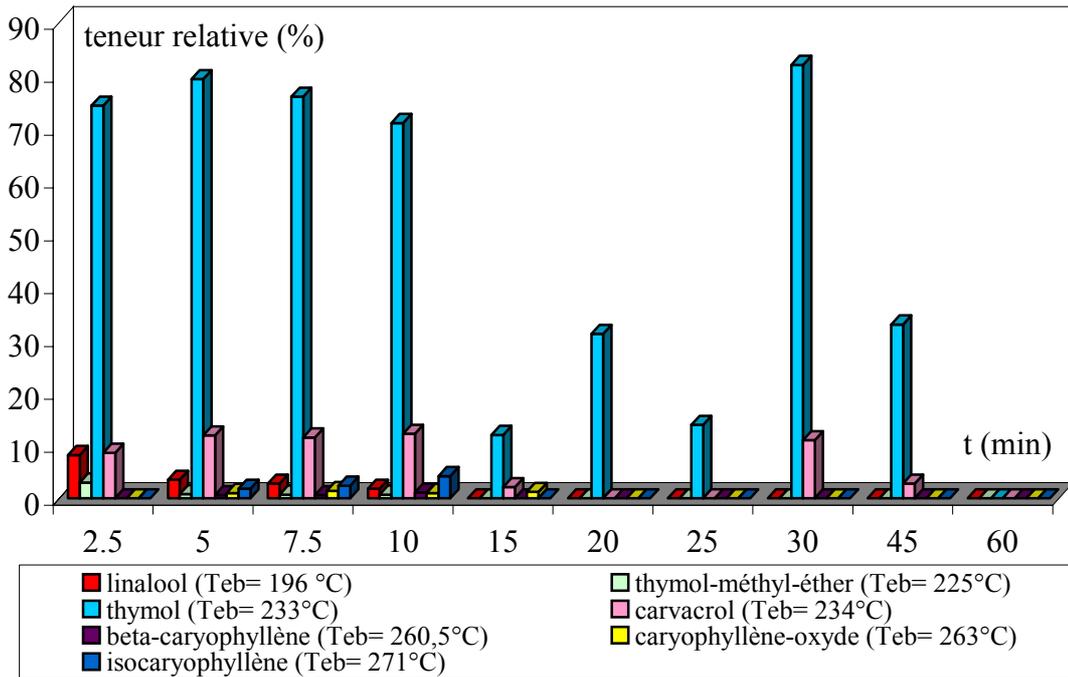


Figure 12 : Evolution temporelle de la teneur des composés majoritaires de l'huile essentielle

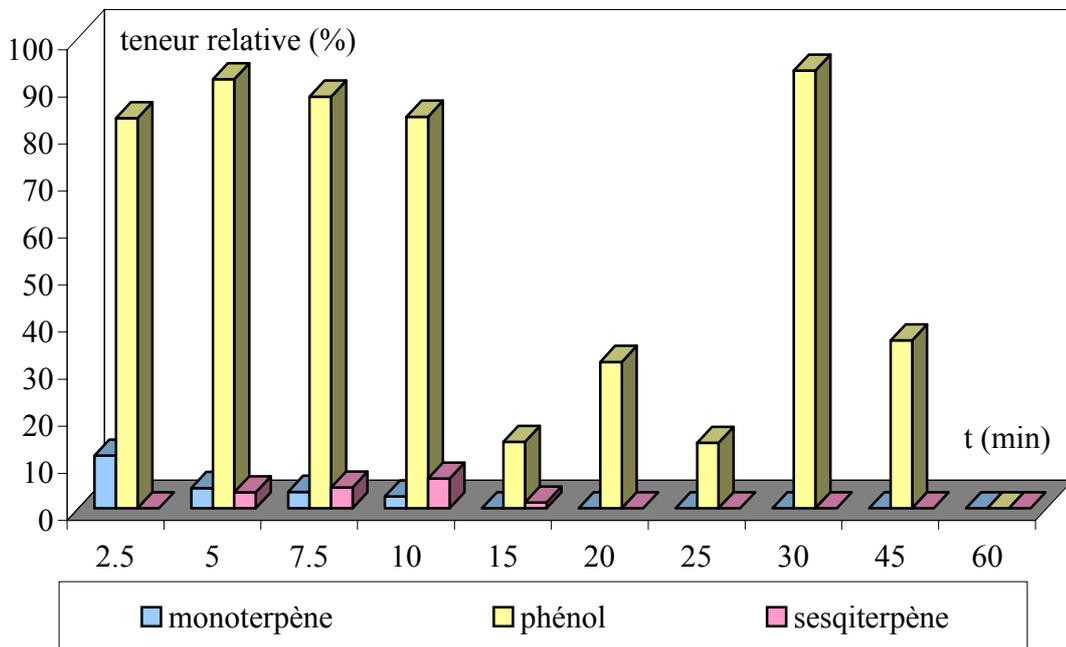


Figure 13 : Variation des teneurs relatives des principales classes chimiques au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau

La variation des teneurs relatives des différentes classes chimiques montre que la plus grande proportion en monoterpènes est récupérée après 2,5 minutes. Les monoterpènes de phénols atteignent 91,2% après 5 minutes ; cette teneur diminue puis réaugmente pour atteindre 93% après 30 minutes d'extraction. Quant aux sesquiterpènes, leur teneur atteint 6,3% après 10 minutes et diminue par la suite.

7,5	linalool: 1,8 thymol-méthyl-éther: 0,7	thymol: 76,0 carvacrol: 11,5	isocaryophyllène : 2,4
	Total : 2,5	Total : 87,5	Total : 2,4
10	Linalool: *tr thymol-méthyl-éther: tr	thymol: 71,0 carvacrol: 12,2	isocaryophyllène : 4,2
	Total : tr	Total : 83,2	Total : 4,2
15	linalool: tr thymol-méthyl-éther: tr	thymol: 12,0 carvacrol: 2,1	isocaryophyllène : 0,0
	Total :	Total : 14,1	Total : 0,0
20	linalool: tr thymol-méthyl-éther: tr	thymol: 31,1 carvacrol: tr	isocaryophyllène : 0,0
	Total : tr	Total : 31,1	Total : 0,0
25	linalool: tr thymol-méthyl-éther: tr	thymol: 13,9 carvacrol: tr	isocaryophyllène : 0,0
	Total : tr	Total : 13,9	Total : 0,0
30	linalool: tr thymol-méthyl-éther: tr	thymol: 82,0 carvacrol: 11,0	isocaryophyllène : 0,0
	Total : tr	Total : 93,0	Total : 0,0
45	linalool: 0,0 thymol-méthyl-éther: tr	thymol: 32,9 carvacrol: 2,8	isocaryophyllène : 0,0
	Total : tr	Total : 35,7	Total : 0,0
60	linalool: 0,0 thymol-méthyl-éther: 0,0	thymol: tr carvacrol: 0,0	isocaryophyllène : 0,0
	Total : 0,0	Total : tr	Total : 0,0

*tr : traces < 0,05%

L'examen de ce tableau montre que les constituants considérés sont récupérés dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition. En effet, le linalool est récupéré en premier suivi du thymol-méthyl-éther. Ces deux composés atteignent leur teneur maximale (8,2%) et (3,0%) respectivement dans la fraction récupérée après 2,5 minutes. Vient ensuite le thymol, qui atteint une teneur maximale (79,3%) au bout de 5 minutes. Quant au carvacrol, sa teneur augmente pour atteindre (12,2%) dans la fraction récupérée après 10 minutes d'extraction. Les teneurs en thymol et carvacrol diminuent par la suite pour réaugmenter et atteindre des valeurs de (82,0%) et (11,0%) respectivement. Ceci pourrait s'expliquer par l'extraction des sites n'ayant pas encore été atteint par la vapeur d'eau. Enfin, la teneur maximale en isocaryophyllène, augmente pour atteindre (4,2%) respectivement dans la fraction récupérée après 10 minutes d'extraction pour diminuer par la suite.

Les résultats de cette étude présentent un intérêt pratique. En effet, le fractionnement lors de l'extraction offre la possibilité d'obtenir une huile essentielle de différente qualité, particulièrement enrichie en certains constituants

essais. Le calcul d'erreur sur le rendement en huile essentielle est, quant à lui, donné en annexe III.

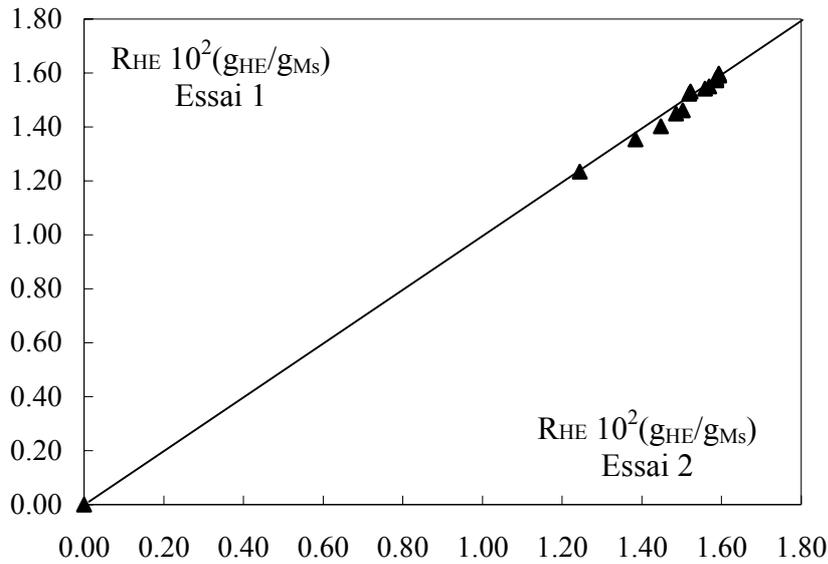


Figure 11: Reproductibilité des résultats

Nous constatons qu'en répétant la même expérience, nous obtenons des résultats identiques aux premiers qui se confondent avec la première bissectrice.

II.2.2- Influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle

Pour suivre l'influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau, les fractions d'huiles recueillies à des intervalles de temps réguliers ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) dans les conditions déjà citées.

Nous avons pu suivre l'évolution temporelle de la teneur des constituants appartenant aux différentes familles chimiques. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IX et représentés respectivement par les figures (12 et 13).

Tableau IX : Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile en fonction du temps

Fraction (min)	Teneurs relatives des différentes classes chimiques (%)		
	Monoterpènes	Monoterpènes phénoliques	Sesquiterpènes
2,5	linalool: 8,2 thymol-méthyl-éther: 3,0	thymol: 74,3 carvacrol: 8,6	Isocaryophyllène :0,0
	Total : 11,2	Total : 82,9	Total : 0,0
5	Linalool: 3,5 thymol-méthyl-éther: 0,8	thymol: 79,3 carvacrol: 11,9	isocaryophyllène : 1,8
	Total : 4,3	Total : 91,2	Total : 1,8

comparable à celle de l'échantillon (3). Quant aux constituants sesquiterpéniques, nous notons que notre échantillon est différent des autres, avec absence de ces derniers dans l'échantillon (2).

La différence compositionnelle pour l'huile essentielle de thym est très fréquente. Un comportement semblable est rapporté par **Faleiro et al** [16] pour trois thym portugais (*T. comphoratus*, *T. lotocephalus* et *mastichina*) et aussi par **Rassoli et Abyanet** [17] pour deux thym récoltés en Iran (*T. eriocalyx* et *T. x-porlock*). En effet, les facteurs climatiques et environnementaux, l'intensité du métabolisme des plantes, l'espèce, l'âge et la partie de plante extraite, la période et la région de la cueillette ainsi que l'activité sécréteuse des poils glandulaires affectent la synthèse et la sécrétion des huiles.

II.2- Influence du temps d'extraction

La durée d'extraction est théoriquement le temps nécessaire à la récupération de la totalité de l'huile contenue dans la matière végétale. Or en pratique, il est difficile de récupérer toute l'huile. Ce temps correspond alors au moment pour lequel nous n'observons plus d'huile dans le distillat. Il détermine la fin du processus et dépend de l'état physique de la plante, de la composition de l'huile essentielle et de sa localisation dans le végétal ainsi que du débit de vapeur [76].

II.2.1- Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle

L'entraînement à la vapeur d'eau donne un rendement en huile essentielle qui varie entre (1,34 et 2,06%). Pour étudier l'influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle, nous avons fixé expérimentalement à deux heures la durée d'extraction pour deux essais préliminaires. En effet, les variations du rendement en huile essentielle, figure 10, montrent que la durée d'extraction est relativement courte puisqu'au bout d'une heure, nous n'observons plus d'huile essentielle dans le distillat. Le rendement augmente rapidement durant les quinze premières minutes où plus de 94% de l'huile sont extraits. Par la suite, son évolution devient plus lente ; au-delà de soixante minutes, elle est négligeable. Nous limiterons donc, pour tous les essais qui suivront, la durée d'extraction à une heure.

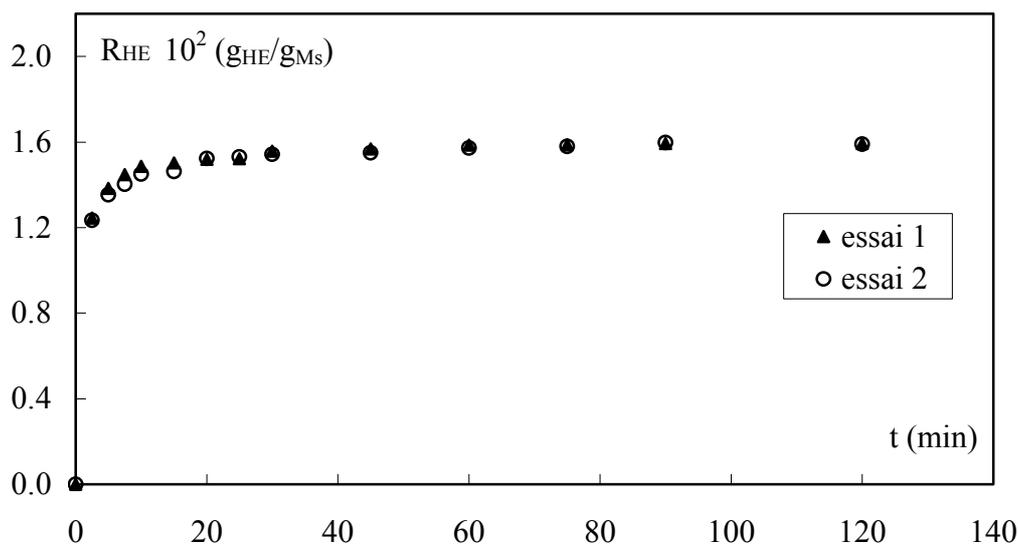


Figure 10 : Evolution du rendement en huile essentielle au cours du temps

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, les expériences ont été effectuées sous les mêmes conditions opératoires. Nous représentons sur la figure 11, les résultats des deux

Tableau VII: Composition chimique de l'huile essentielle de thym produite par entraînement à la vapeur d'eau

Constituants	Teneurs relatives (%)	IR [75]
1. octen-3-ol	0,5	978
2. p-cymène	0,5	1026
3. linalool	3,3	1098
4. α -terpinéol	0,4	1189
5. thymol-méthyl-éther	3,2	1235
6. thymo-quinone	0,4	1249
7. thymol	51,0	1290
8. carvacrol	9,4	1298
9. β - caryophyllène	0,9	1404
10. isocaryophyllène	2,7	1438
11. γ - cadinène	0,3	1513
12. δ - cadinène	0,5	1524
13. α - cadinène	0,5	1538
14. caryophyllène-oxyde	1,8	1581

L'examen de ce tableau montre que la composition chimique de l'huile essentielle obtenue révèle la présence des hydrocarbures monoterpéniques de phenols et des sesquiterpéniques. Les constituants majoritaires sont : le thymol (51,0%), le carvacrol (9,4%).

Nous avons comparé la composition chimique de l'huile provenant de notre échantillon avec celle de thymus provenant de diverses régions d'Algérie. La comparaison a porté sur la teneur en composés appartenant à différentes familles chimiques.

Tableau VIII: Comparaison des teneurs relatives de quelques composés de l'huile essentielle du genre *thymus*

Composés/ régions	Teneurs relatives (%)		
	1	2	3
linalool	3,3	8,0	2,7
thymol-méthyl-éther	3,2	-	1,1
thymol	51,0	60,8	25,4
carvacrol	9,4	5,1	11,3
β - caryophyllène	0,9	-	2,3
isocaryophyllène	2,7	-	-
caryophyllène-oxyde	1,7	-	-

1: *Thymus numidicus* de la région de Tizi-Ouzou (notre échantillon) ;

2 : *Thymus numidicus* de la région de Berrahal [4] ;

3 : *Thymus numidicus* de la région Est de Souk-Ahras [4].

Nous constatons que les composés majoritaires présents dans l'huile essentielle de genre *thymus* d'Algérie, extraite par entraînement à la vapeur d'eau, sont essentiellement le thymol et le carvacrol, en plus du linalool. La teneur en thymol de notre échantillon se rapproche de celle de l'échantillon (2), alors que pour le carvacrol et le linalool, elle est

II.1- Caractéristiques de l'huile essentielle de thym

II.1.1- Propriétés physiques et caractéristiques de l'huile essentielle de thym

Les huiles essentielles sont valorisées d'après leur qualité organoleptique ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

Les mesures des constantes physiques de l'huile essentielle de thym ainsi que ses caractéristiques organoleptiques sont reportées dans le tableau VI.

Tableau VI: Propriétés physiques et caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle de thym

Valeurs mesurées		Constantes physiques		Caractéristiques organoleptiques		
		Densité relative à 20°C	Indice de réfraction à 20°	Aspect	Couleur	Odeur
		0,8826	1,5015	Liquide mobile	Jaunâtre	Agréable, aromatique avec un fond épicé
Valeurs de référence	Espagne (a) [72]	0,900 - 0,920	1,4620 - 1,4680	Liquide mobile	Jaune pale	
	Espagne (b) [73]	0,910 - 0,937	1,4940 - 1,5040	Liquide mobile	Brun rougeâtre à brun foncé	
	France [74]	0,911 - 0,931	1,4900 - 1,5000	Liquide mobile	Brun à brun rouge	

L'examen des propriétés physiques et caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle de l'huile essentielle n'a pu être comparé avec les normes AFNOR et ce à cause de l'absence des données bibliographiques sur le *Thymus numidicus kabylica*. Cependant, celle-ci a été comparée avec l'huile essentielle d'Espagne et de France. L'huile essentielle de ces espèces présente les mêmes caractéristiques organoleptiques que l'huile essentielle de l'espèce étudiée, elles ont le même aspect liquide, même odeur, mais de couleurs un peu différentes. La valeur obtenue pour l'indice de réfraction se situe dans le domaine de variation des valeurs de référence particulièrement celles d'Espagne (b) et de France. La densité quant à elle est relativement faible; ceci pourrait être dû à la nature du végétal utilisé et éventuellement aux conditions opératoires et à la composition chimique.

II.1.2- Identification des constituants de l'huile essentielle de thym

Afin d'étudier la qualité de l'huile essentielle de thym extraite par entraînement à la vapeur d'eau, l'échantillon obtenu dans les conditions optimales a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'analyse a permis d'identifier 14 composés représentant 75,4% de l'huile essentielle. Les teneurs des constituants identifiés sont données dans le tableau VII.

Au niveau de la tige, figure 9, l'observation des coupes transversales met en évidence des poils tecteurs pluricellulaires et des poils sécréteurs bicellulaires sans pied répartis sur la surface de la tige.

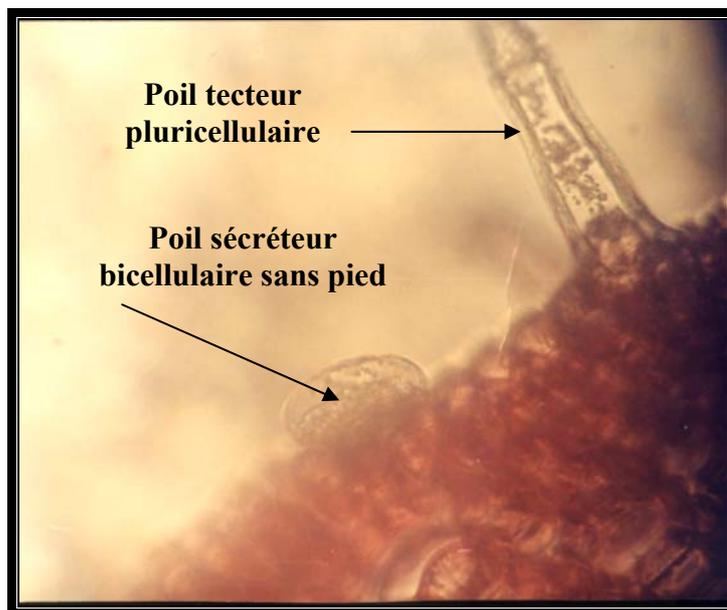


Figure 9 : Coupe transversale d'une tige de thym observée au microscope Photonique (G x 600)

Cette étude nous a permis de confirmer l'existence des poils et glandes sécrétrices superficielles (sites exogènes) de l'huile essentielle. Ces résultats seront d'une grande utilité lors de l'étude des phénomènes de transfert qui régissent les différents procédés d'extraction.

L'extraction de l'huile essentielle de thym a été effectuée par entraînement à la vapeur d'eau et hydrodistillation.

II- ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

La technologie de l'entraînement à la vapeur d'eau n'a pratiquement pas évolué depuis son élaboration par Ibnou- Sina. La recherche dans ce domaine, s'est orientée vers la maîtrise et l'optimisation des paramètres opératoires liés aussi bien aux particularités de la matière végétale à traiter, qu'au procédé d'extraction. C'est dans cette optique que nous avons abordé l'extraction des huiles essentielles des rameaux de thym (tiges et feuilles) à l'échelle laboratoire par entraînement à la vapeur d'eau. L'huile extraite a été soumise à des mesures de grandeurs physiques et d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Dans le but de déterminer les meilleures conditions opératoires en vue d'optimiser la production de l'huile essentielle par ce procédé; deux méthodes d'optimisation ont été suivies : une étude paramétrique dite aussi classique et une planification factorielle des expériences. Une étude du transfert de matière sera également entreprise pour déterminer le coefficient de transfert de matière ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires étudiés sur ce dernier.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Nous présentons dans ce chapitre, les résultats de l'extraction de l'huile essentielle de thym. Le thym étudié est issu d'un même lot provenant de la région de Yakouren de la Wilaya de Tizi-Ouzou, située à 150km à l'Est d'Alger. Il a été identifié à l'Institut National d'Agronomie d'Alger comme étant le *Thymus numidicus kabylica*. Afin d'obtenir des lots homogènes, la technique d'échantillonnage par quartage a été appliquée sur l'ensemble de la matière végétale séchée à l'air libre et l'abri du soleil. L'étude a été initiée par la caractérisation de la plante sèche et ce par la détermination de son taux d'humidité et sa masse volumique. Les résultats sont donnés dans le tableau V.

Tableau V : Caractéristiques de *Thymus numidicus kabylica*

Caractéristiques de la plante	Résultats
Masse volumique	$(0,8619 \pm 0,0305) \text{ g/cm}^3$
Taux d'humidité	$(3,25 \pm 0,12) \%$

La caractérisation de l'espèce étudiée a été suivie d'une étude histologique afin de localiser les sites sécréteurs d'huile essentielle.

I- LOCALISATION DES ORGANES DE SECRETION DE L'HUILE ESSENTIELLE DE THYM

Afin de pouvoir expliquer les phénomènes qui régissent les différents procédés d'extraction étudiés, nous avons réalisé des coupes selon un plan transversal sur la feuille et la tige du végétal, ces coupes visent à localiser les tissus sécréteurs des huiles essentielles.

En effet, les observations par microscope photonique ont montré que les feuilles du *thymus numidicus kabylica*, figure 8, contiennent des poils glandulaires exogènes se présentant sur les deux faces de la feuille. Ces poils sont composés de cellule pluricellulaire produisant l'huile essentielle.

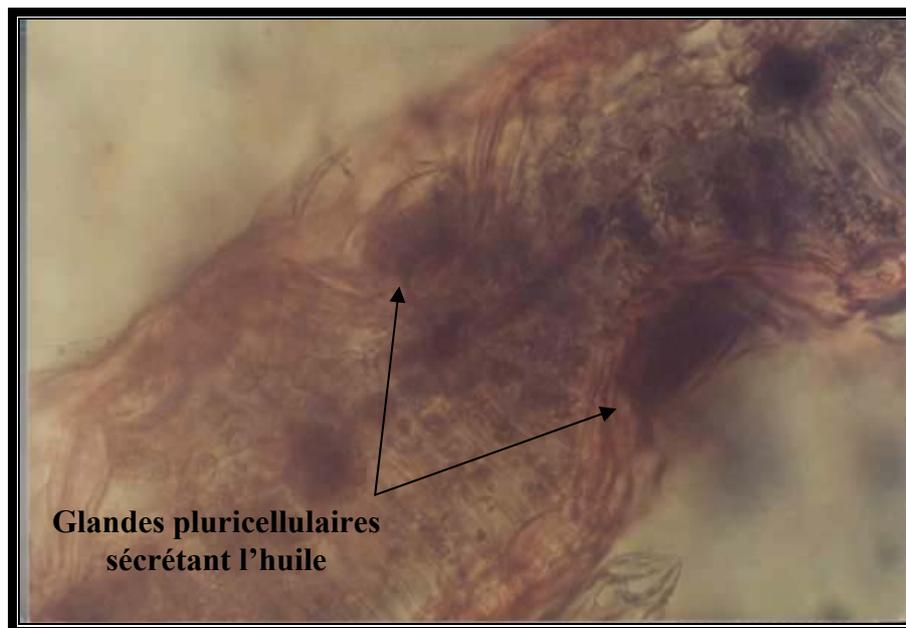


Figure 8 : Coupe transversale d'une feuille de thym observée au microscope Photonique (G x 800)

Tableau XXXV: DL90 de l'huile essentielle totale et sa fraction F1

Echantillons	DL90 (%V)
HE Totale	85,19
Fraction F1	4,34

Ces résultats montrent que la dose létale pour obtenir 90% de mortalité est beaucoup plus faible en utilisant l'huile essentielle de la fraction recueillie après 2,5 min, nous pouvons donc conclure que la fraction F1 est plus efficace que l'huile essentielle totale.

L'étude de la toxicité de cette huile a montré qu'elle présente des effets insecticides sur *Rhizopertha dominica*. Cette propriété pourrait se révéler d'un intérêt certain dans la protection des cultures et la préservation des denrées stockées des régions tempérées.

Notons que des essais avec des doses inférieures à 3,125%V n'ont pu être réalisés et ce à cause de l'extinction de l'élevage d'insectes. Aussi, des tests supplémentaires sont à envisager ultérieurement pour étendre le domaine de variation des concentrations afin de déterminer les DL50 de l'huile essentielle totale et de la fraction F1. Il serait également intéressant de tester d'autres fractions de l'huile essentielle recueillies à des intervalles de temps différents lors de l'extraction ainsi que d'autres modes de toxicité par inhalation, par ingestion, ou alors le couplage de deux modes en même temps : contact- inhalation ; ingestion- contact.

V.2- Détermination des DL90

L'efficacité de l'huile testée se mesure par sa DL90, la dose létale qui entraîne 90% de mortalité d'insectes. Elle est déduite à partir du tracé des droites de régression, après transformation des pourcentages de mortalités corrigées en Probit et les valeurs des doses en logarithme népérien. La dose correspondant à un Probit de 6,28 (90% de mortalité) représente la DL90. Les figures 34 et 35, représentent les variations des Probites en fonction de logarithme népérien des doses d'huile essentielle totale de thym et de sa fraction F1.

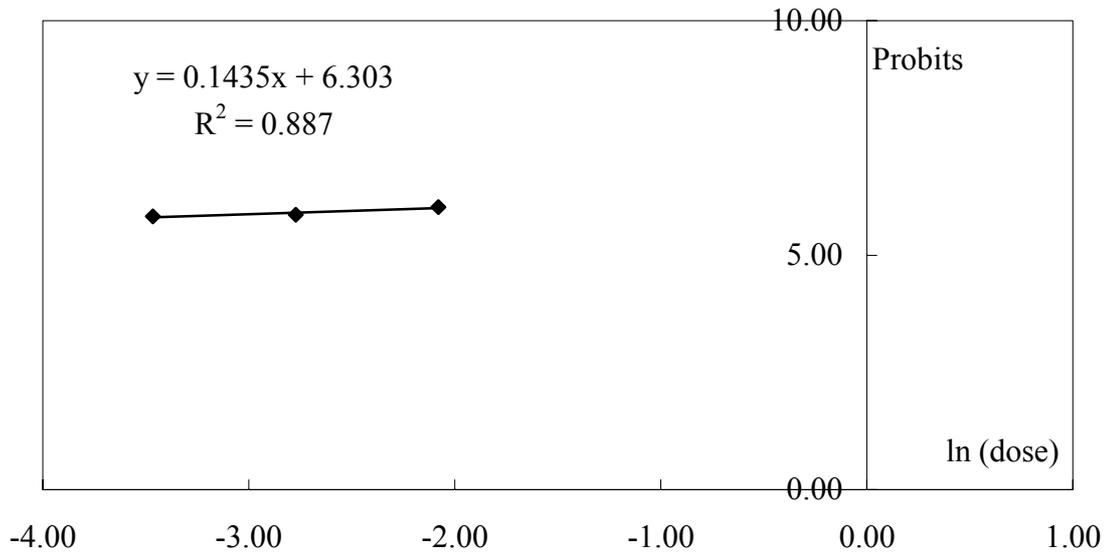


Figure 34: Variation des probits en fonction de logarithme népérien des doses d'huile essentielle totale

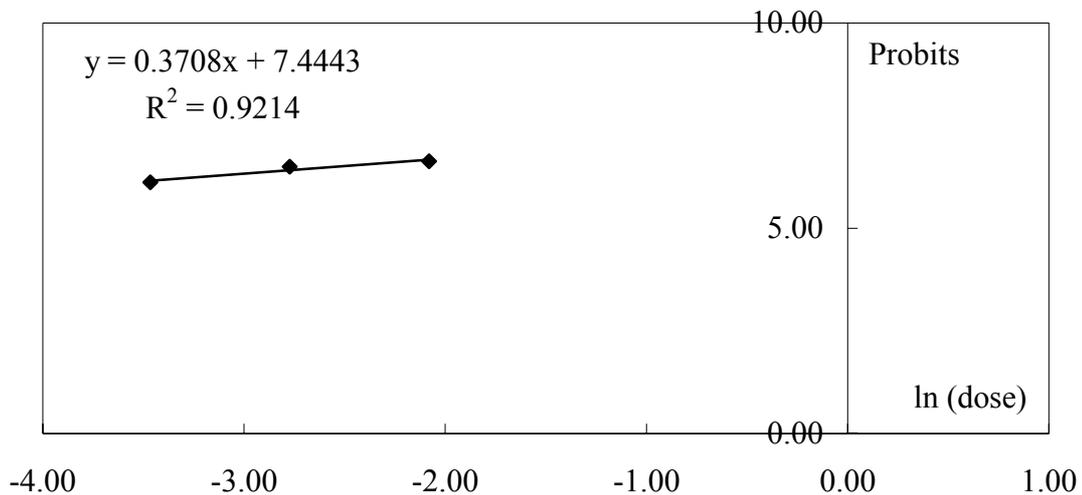


Figure 35: Variation des probits en fonction du logarithme népérien des doses d'huile essentielle de la fraction F1

Nous présentons dans le tableau XXXV les variations de la DL90 de l'huile essentielle totale de thym et de sa fraction F1

Tableau XXXIV: Résultats des tests de toxicité de l'huile essentielle totale et de la fraction F1

Dose d'HE (%V)	Dose d'HE ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)	Mortalité					Nombre des essais retenus	Moyenne des essais	%M ₀	%M _C	
		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅					
HE totale	0	0,000	0	1	0	1	0	5	0,4	2	0
	3,125	2,457	17	15	16	15	17	5	16	80	79,59
	6,250	4,914	19	16	16	15	15	5	16,2	81	80,61
	12,500	9,827	20	17	15	<u>12</u>	16	4	17	85	84,69
Fraction F1	0	0,000	0	1	0	1	0	5	0,4	2	0
	3,125	2,457	17	15	18	19	18	5	17,5	87	86,73
	6,250	4,914	18	19	<u>7</u>	<u>8</u>	19	3	19	95	93,33
	12,500	9,827	<u>15</u>	19	<u>14</u>	19	19	3	19	95	94,86

Remarque : les valeurs soulignées représentent les essais refusés.

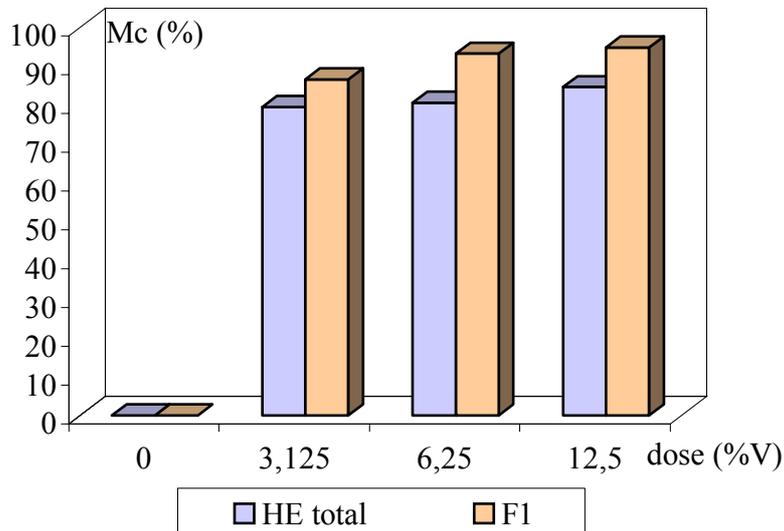


Figure 33: Evolution de la variation du pourcentage de mortalité corrigée en fonction de la dose d'huile essentielle totale et de sa fraction

L'examen de ces résultats montre que l'huile essentielle totale et celle de sa fraction possèdent des propriétés insecticides sur *Rhizopertha dominica*. En effet, nous remarquons une augmentation du pourcentage de mortalité des insectes en fonction de la dose d'huile utilisée. Par ailleurs, si nous comparons les valeurs obtenues pour l'huile essentielle totale et sa fraction F1, nous remarquons que les pourcentages de mortalité obtenus pour la fraction F1 sont plus élevés pour une même dose. Pour une solution d'huile de 3,125(%V) la fraction F1 entraîne un pourcentage de mortalité de 86,73% contre 79,59% pour l'huile totale ; 94,86% de mortalité sont obtenus pour une concentration de 12,5(%V) en F1, alors que l'huile totale ne provoque que 87,69% à cette dose.

Au vu de ces résultats, nous pouvons déduire que l'huile de la fraction recueillie après 2,5 min donne un taux de mortalité supérieur à celui de l'huile essentielle totale.

IV.4- Cinétique d'extraction

L'étude de l'influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle a montré que le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau est plus rapide que celui d'hydrodistillation. En effet, plus de 80% de l'huile sont récupérés pendant les dix premières minutes alors qu'il faut au moins vingt-cinq à trente minutes pour extraire cette proportion par hydrodistillation.

L'étude de l'influence du temps sur la composition en huile essentielle a montré que les constituants majoritaires sont récupérés dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition pour les deux procédés d'extraction.

L'étude de la cinétique d'extraction nous a permis de mettre en évidence que l'ordre est de 1 ainsi que l'existence de deux étapes pour le processus d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau et une seule étape pour le processus par hydrodistillation. Quant à la vitesse instantanée d'extraction, elle présente une allure décroissante caractérisée par une forte diminution en début de processus suivie d'un ralentissement jusqu'à s'annuler pour les deux procédés étudiés.

V- ETUDE DE L'ACTIVITE INSECTICIDE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE THYM

La régulation du flux des insectes dans le but de protéger la santé des Hommes, les cultures et les denrées stockées, est une pratique universelle et très ancienne. Le développement considérable des insecticides chimiques ne s'est cependant pas révélé sans danger pour les mammifères et sans incidence sur l'environnement. En outre, de nombreux cas de résistance se sont développés au sein des insectes. Une situation alternative d'intérêt écologique et économique s'est orientée, depuis quelques années, vers la recherche des molécules naturelles aux propriétés insecticides ou insectifuges, de moindre toxicité pour l'Homme.

Parmi les végétaux dont l'efficacité a été évaluée, les plantes aromatiques de la famille des *Labiées* se sont révélées les plus actives comme insecticides directs. De même, les huiles essentielles qu'elles renferment sont reconnues actuellement comme possédant des propriétés insecticide [84, 85].

Le but de cette étude est d'évaluer la toxicité de l'huile essentielle de *Thymus numidicus kabylica* extraite par entraînement à la vapeur d'eau sur le *Rhizopertha dominica*, un insecte ravageur de céréales. Pour la réalisation de cette application, le mode de pénétration par contact a été testé sur l'huile essentielle totale de thym et sa fraction recueillie après 2,5 minutes définie par F1.

V.1- Evaluation de la toxicité de l'huile essentielle totale de thym et de sa fraction F1

Les résultats obtenus par cette approche sont donnés dans le tableau XXXIV et illustrés par la figure 32. Ils présentent les pourcentages des mortalités corrigées de *Rhizopertha dominica* soumises aux différentes doses de l'huile essentielle de thym pendant six jours de traitement.

Tableau XXXIII: Composition chimique de l'huile essentielle de thym obtenue par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation

Constituants	Teneurs relatives (%)	
	entraînement à la vapeur d'eau	hydrodistillation
octen-3-ol	0,5	0,6
p-cymène	-	0,7
linalool	3,3	4,3
bornéol	-	0,2
terpène-4-ol	-	0,4
α -terpinéol	0,4	0,6
thymol-méthyl-éther	3,2	5,9
thymo-quinone	0,4	0,2
thymol	51,0	70,2
carvacrol	9,4	7,4
α - caopène	-	0,1
β - caryophyllène	0,9	1,0
isocaryophyllène	2,7	2,3
muurolène	-	0,1
γ - cadinène	0,3	-
δ - cadinène	0,5	-
α - cadinène	0,5	0,7
caryophyllène-oxyde	1,8	1,1
τ - cadinol	-	0,1
α - bisabolol	-	0,1
nonadecane	-	0,2

IV.3- Rendement en huile essentielle

L'entraînement à la vapeur d'eau donne des rendements qui varient entre (1,34 et 2,06%), alors que pour l'hydrodistillation les valeurs varient entre (0,32 et 1,25%). Ces valeurs sont faibles comparées à celles obtenues par l'entraînement à la vapeur d'eau, cette différence est peut être dû à la solubilisation d'une partie de l'huile dans l'eau. De même, nous avons remarqué que lors des essais d'hydrodistillation, une partie de la plante surnage à la surface de l'eau ; il est donc possible qu'une partie des sites de l'huile essentielle n'a pas été atteinte par la vapeur d'eau, ce qui a entraîné une diminution du rendement.

Tableau XXXI: Constantes de vitesse pour différentes masses

Constante de vitesse k (min ⁻¹)	Masse humide (g) avec : Q= 6,30g/min		
	17,50	26,25	35,00
	0,012 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,052 ± 0,002

Au vu des résultats obtenus, nous remarquons que la constante de vitesse augmente avec l'augmentation de la masse. En effet, plus la quantité de matière végétale en contact avec l'eau augmente plus l'huile essentielle extraite est importante.

IV- ETUDE COMPARATIVE DES DEUX PROCÉDES D'EXTRACTION PAR ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET PAR HYDRODISTILLATION

Après avoir étudié les deux procédés d'extraction ; l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation, nous nous sommes proposés de comparer les résultats obtenus par ces deux procédés. La comparaison a porté sur les caractéristiques de l'huile, la composition chimique d'huile, le rendement et la cinétique d'extraction.

IV.1- Caractéristiques de l'huile essentielle

Les propriétés physiques ainsi que la couleur de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau sont légèrement différentes de celles pour l'huile extraite par hydrodistillation

Tableau XXXII: Comparaison des caractéristiques de l'huile essentielle de thym extraite par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation

Caractéristiques et propriétés physiques	HE extraite par entraînement à la vapeur d'eau	HE extraite par hydrodistillation
Couleur	Jaunâtre	Jaune brun
Densité à 20°C	0,8826	0,8732
Indice de réfraction	1,5015	1,5000

IV.2- Composition chimique de l'huile essentielle

Le tableau XXXIII résume les constituants identifiés dans l'huile récupérée par les deux procédés.

L'examen du tableau nous permet de constater que qualitativement, l'huile extraite par hydrodistillation est comparable à celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. De point de vue quantitatif, des différences sont observées dans les teneurs des constituants identifiés, les deux constituants majoritaires étant le thymol et le carvacrol caractérisés par les teneurs totales les plus élevées, ils atteignent 77,6% pour l'hydrodistillation et 60,4% pour l'entraînement à la vapeur d'eau.

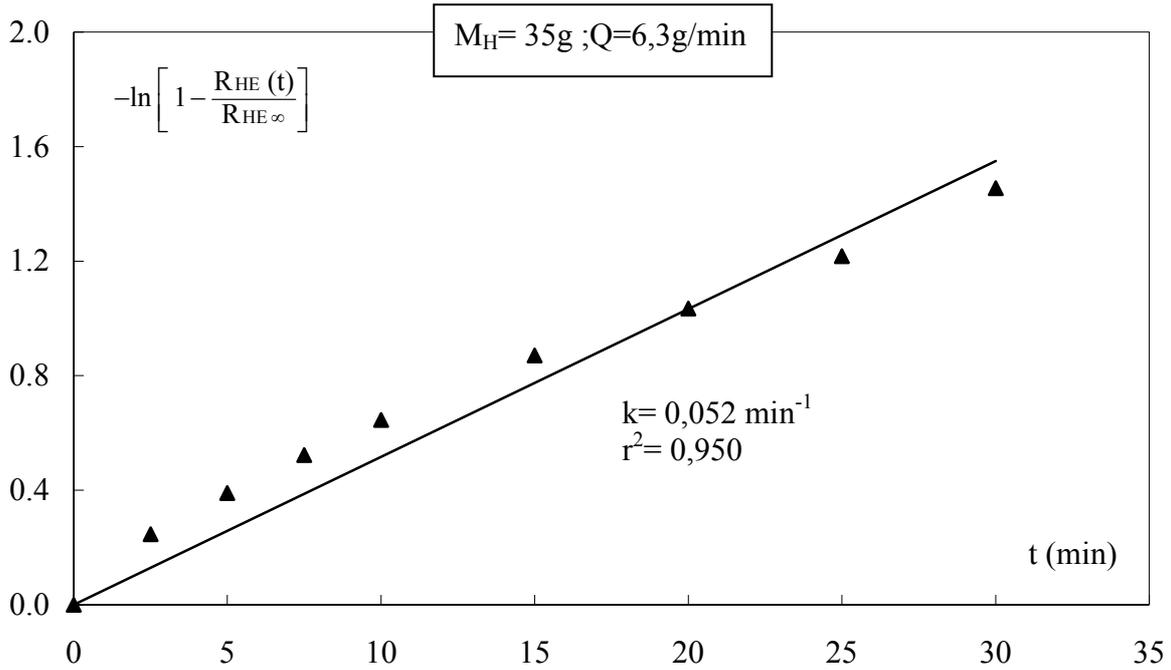


Figure 32: Variation de $-\ln\left[1 - \frac{R_{HE}(t)}{R_{HE\infty}}\right]$ au cours du temps

La représentation graphique de l'équation (IV.19) a justifié l'ordre 1 de la réaction en obtenant une droite. De même, la figure 32, a mis en évidence l'existence d'une seule étape du processus de l'hydrodistillation, ceci peut être expliqué par le contact direct eau- matière végétale de ce fait le lavage des sites exogènes se fait en une seule étape.

III.5.1- Influence du débit de vapeur sur la constante de vitesse

Le tableau XXX regroupe les différents résultats obtenus pour les cinq débits opératoires.

Tableau XXX: Constantes de vitesse pour différents débits

Constante de vitesse k (min^{-1})	Débit (g/min) avec : $M_H = 35\text{g}$				
	4,2	5,0	6,3	7,3	8,3
	$0,014 \pm 0,001$	$0,024 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,002$	$0,024 \pm 0,002$	$0,018 \pm 0,001$

Nous remarquons que la constante de vitesse est influencée par la variation du débit de vapeur. En effet, le débit modéré de 6,3g/min est caractérisé par une plus grande constante vitesse alors que le plus faible et le plus fort débit, donnant les plus faibles rendements, donnent les valeurs les plus faibles de k.

III.5.2- Influence de la masse du végétal sur la constante de vitesse

Les constantes de vitesses relatives aux essais effectués pour trois masses de matière végétale sont regroupées dans le tableau XXXI.

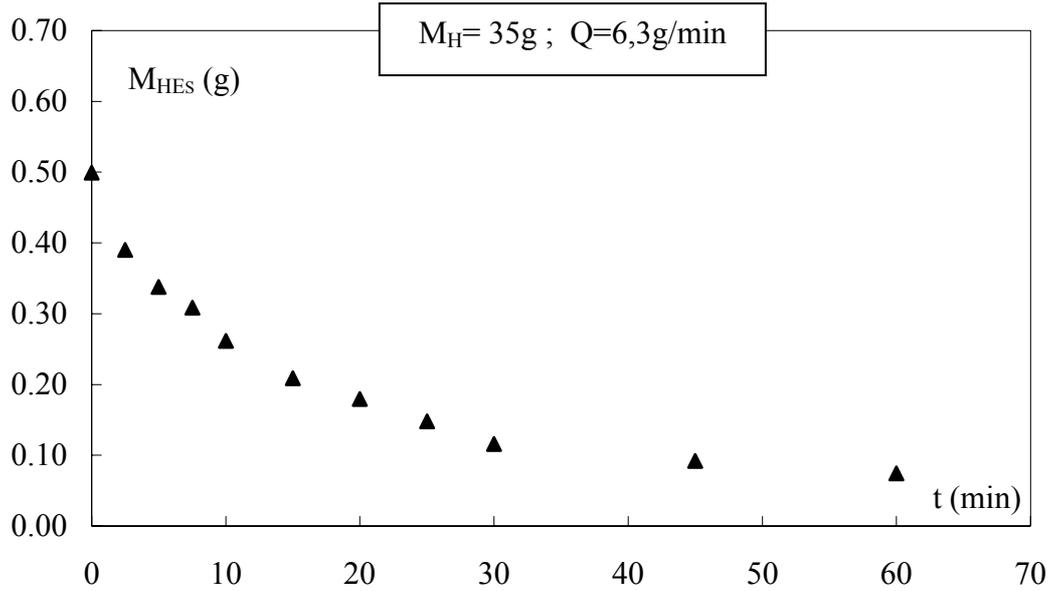


Figure 30 : Evolution temporelle de la quantité d'huile essentielle dans le végétal

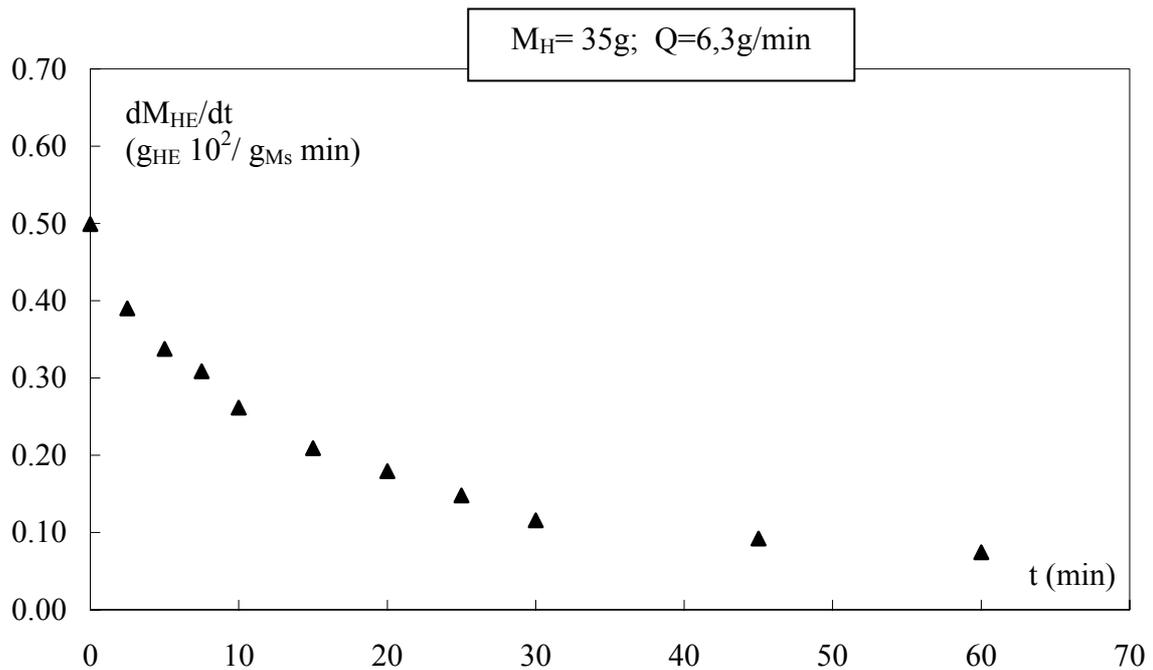


Figure 31: Evolution temporelle de la vitesse d'extraction

Comme l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation peut être assimilée à une extraction solide- fluide. Le transfert de matière de l'intérieur du végétal vers l'extérieur se fait sous l'action d'une différence de concentration. Une recherche bibliographique a montré que **Spiro et Selwood** [83], ont trouvé que la cinétique d'infusion de la caféine était du premier ordre.

Dans le but de mettre en évidence les différentes étapes du processus d'hydrodistillation et d'estimer leurs constantes de vitesse, nous avons supposé que la cinétique d'extraction de l'huile essentielle suit également une cinétique du premier ordre.

calculs effectués nous ont fourni un rendement optimal de 1,1172%. Cette valeur est faible par rapport à celle obtenue par les essais programmés du plan factoriel 2^2 . Afin d'approcher les meilleurs rendements, nous avons diminué le pas progressivement à : $a=0,25$ puis $a=0,15$. Nous avons remarqué que le rendement a atteint la valeur maximale de l'ordre de 1,1645% pour $a=0,15$, celle-ci correspond aux variables réduites $x_1 = -0,3881$ et $x_2 = -0,9645$. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par la méthode du plan factoriel 2^2 dont le rendement optimal était de 1,2072% pour $x_1 = -1$ et $x_2 = -1$.

III.5- Etude de la cinétique d'extraction par hydrodistillation

Pour suivre l'évolution de la quantité d'huile dans le végétal au cours du temps et la cinétique d'extraction, 35g de plante d'humidité de 3,25%, ont été soumis à l'hydrodistillation pendant une heure, en fixant un débit moyen de 6,3g/min. La quantité d'huile contenue dans le solide est calculée selon l'équation (IV.19). Nous considérons que la quantité initiale d'huile contenue dans le solide est celle extraite par entraînement à la vapeur d'eau au temps infini. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XXIX.

Tableau XXIX : Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de thym par hydrodistillation

Temps (min)	Masse de l'HE extraite M_{HE} (g)	Masse de l'HE dans le solide $M_{HE(S)}$ (g)
0	0,0000	0,4991
2,5	0,1091	0,3900
5	0,0523	0,3377
7,5	0,0291	0,3086
10	0,0469	0,2617
15	0,0527	0,2090
20	0,0297	0,1793
25	0,0315	0,1478
30	0,0321	0,1157
45	0,0236	0,0921
60	0,0178	0,0743

L'évolution de la quantité d'huile dans le végétal, figure 30, suit une diminution graduelle, dont la première partie est plus rapide que la seconde. De même, la figure 31, montre l'évolution temporelle de la vitesse instantanée d'extraction de l'huile essentielle. Elle présente une allure décroissante caractérisée par une diminution rapide de la vitesse durant les trente premières minutes. Cela s'explique par le fait que l'huile est emmagasinée dans des sites situés à la surface du végétal, et donc facilement accessible à la vapeur d'eau.

Le comportement des trois effets en fonction de la durée d'extraction montre que : l'effet simple de la masse de thym sur le rendement en huile essentielle est positif et très important durant les cinq premières minutes, son importance diminue à partir de trente minutes ; contrairement à celui du débit qui est négatif durant toute la durée d'extraction. Quant à l'effet conjugué des deux paramètres, il est positif et d'une grande importance dans le domaine étudié. Ceci confirme l'existence d'interaction entre les paramètres opératoires lors de l'extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation.

III.4.4- Estimation de la validité du modèle

Afin de vérifier la validité du modèle mathématique proposé, nous allons vérifier que les valeurs d'intérêt en rendement d'huile essentielle calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement, et ce en appliquant le test de Fisher. La validité du modèle sera reprise comme décrite lors de l'entraînement à la vapeur d'eau (§ II.4.4).

III.4.5- Application à l'huile essentielle du thym extraite par hydrodistillation

A partir des résultats des valeurs expérimentales (y_i) et calculées (\hat{y}) du rendement, données dans le tableau XXVIII, nous avons pu effectuer le test de Fisher.

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

Essai	y_i	\hat{y}	$(y_i - \hat{y})^2 / V_r$	$(y_i - \bar{y})^2 / V_y$
1	1,0425	1,0424	$5,00 \cdot 10^{-9}$	0,0156
2	0,8416	0,8416	0	0,0058
3	1,0823	1,0824	$5,00 \cdot 10^{-9}$	0,0271
4	1,2072	1,2072	0	0,0839
5	0,6784	1,0434	$6,66 \cdot 10^{-2}$	0,0572
6	0,6540	1,0434	$7,58 \cdot 10^{-2}$	0,0695

La moyenne arithmétique des \bar{y} , le nombre N d'essais répétitifs, le nombre n total des essais et les degrés de liberté V_1 et V_2 sont respectivement :

$$\begin{aligned} \bar{y} &= 0,9176 ; \\ N &= 2 ; n = 10 ; \\ V_r &= 2 \text{ et } V_y = 1. \end{aligned}$$

Les variances S_r^2 et S_y^2 ont été estimées à :

$$\begin{aligned} S_r^2 &= 0,1424 \\ S_y^2 &= 0,2591 \end{aligned} \quad \text{d'où le rapport F a été évalué à } 0,2591.$$

La valeur F tabulée par un seuil de confiance $\alpha=0,05$, est égal à 200 (annexe IV).

Nous constatons donc que la condition de Fisher $F(V_1, V_2) < F_{\alpha}^t(V_1, V_2)$ est satisfaite. Par conséquent, le modèle est valable.

III.4.6- Optimisation du rendement en huile essentielle de thym par la méthode du simplex

La méthode du simplex a été appliquée au modèle établi par l'étude par plan factoriel 2^2 , et ce dans le but d'optimiser le rendement en huile essentielle. Dans un premier temps, nous avons maintenu le pas $a=0,5$ (le détail des calculs est donné en annexe V), les résultats des

III.4.3- Détermination de l'équation du rendement

La détermination de l'équation polynomiale du rendement nécessite le calcul des effets individuels et d'interaction des paramètres étudiés. Le calcul de ces coefficients ainsi que les résultats sont donnés dans le tableau XXVII.

Tableau XXVII: Effets individuels et d'interactions des paramètres

Effets		a_{ij}	Equations	Résultats
Individuel	moyen	a_0	$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 Y_i$	1,0434
	masse	a_1	$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 x_{1i} Y_i$	0,0190
	débit de vapeur d'eau.	a_2	$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 x_{2i} Y_i$	-0,1014
Interaction de deux paramètres	masse- débit.	a_{12}	$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 x_{1i} x_{2i} Y_i$	0,0814

L'équation du rendement Y s'écrit donc:

$$Y = 1,0434 + 0,0190 x_1 - 0,1014 x_2 + 0,0814 x_1 x_2 \quad (IV.26)$$

Les valeurs des coefficients calculés, nous ont permis d'évaluer l'influence des effets individuels des paramètres étudiés et de leurs interactions. Nous relevons que l'effet simple du débit est plus dominant, de même le rendement est affecté par l'interaction des deux paramètres.

Le traitement des résultats du rendement en huile essentielle, nous a permis de suivre l'évolution des effets individuels et conjugués des deux paramètres étudiés durant une heure d'extraction dans le domaine étudié. Nous représentons ces évolutions sur la figure 29.

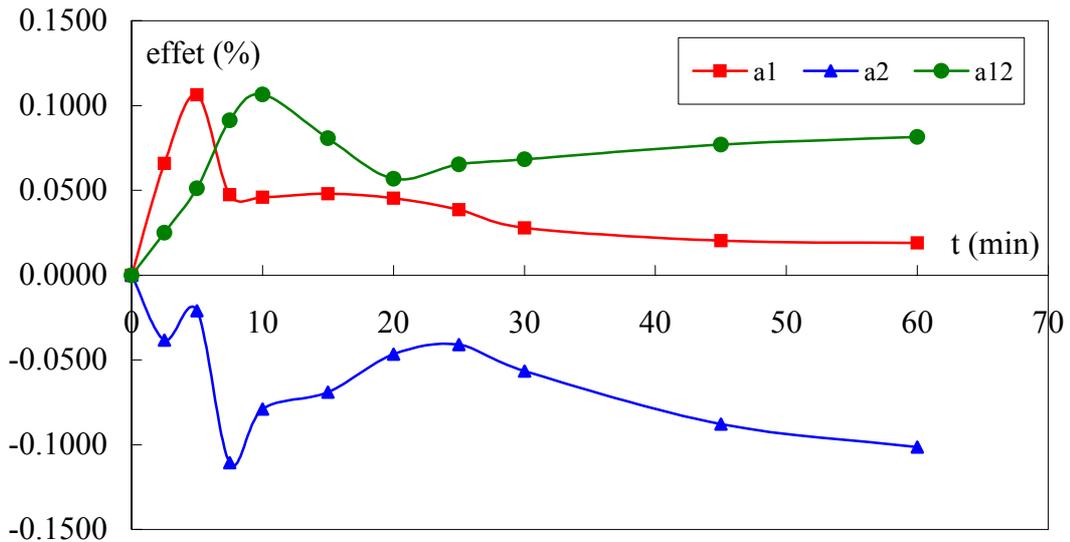


Figure 29: Variation temporelle des effets de la masse de matière végétale et du débit de vapeur d'eau

Les courbes de distillation pour chaque expérience sont représentées sur les figures 28. Celles-ci représentent un maximum très significatif en début de distillation dont la durée varie entre deux et cinq minutes selon l'essai. Cette augmentation peut être due au fait que les sites sécrétant l'huile essentielle sont superficiels, nous remarquons aussi une légère augmentation au milieu et fin du processus des essais 3, 4, 5 et 6 qui peut s'expliquer par la forme pluricellulaire des glandes et probablement par les variations du débit ou une mauvaise condensation du distillat recueilli.

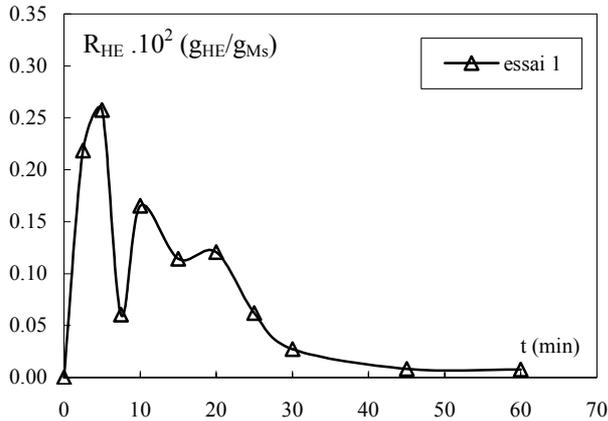


Figure 28a : Courbe de distillation (+1,+1)

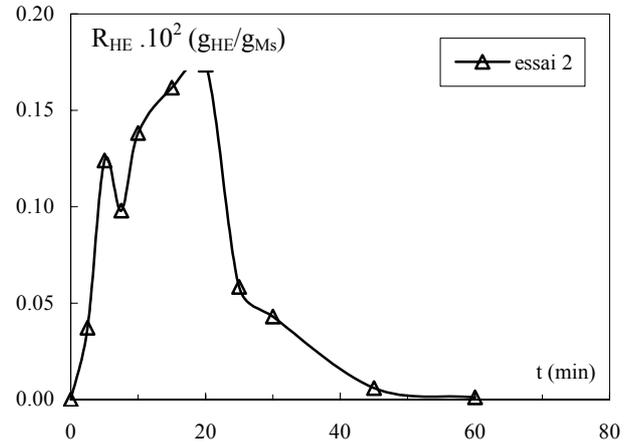


Figure 28b : Courbe de distillation (-1,+1)

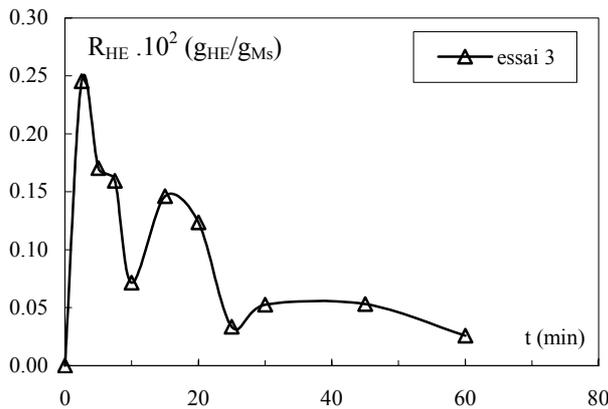


Figure 28c : Courbe de distillation (+1,-1)

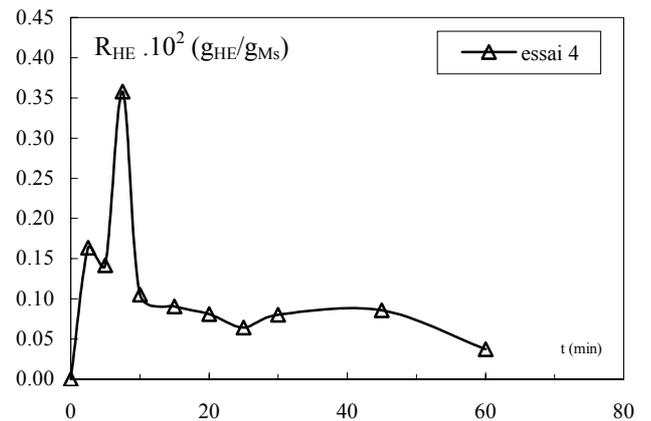


Figure 28d : Courbe de distillation (-1,-1)

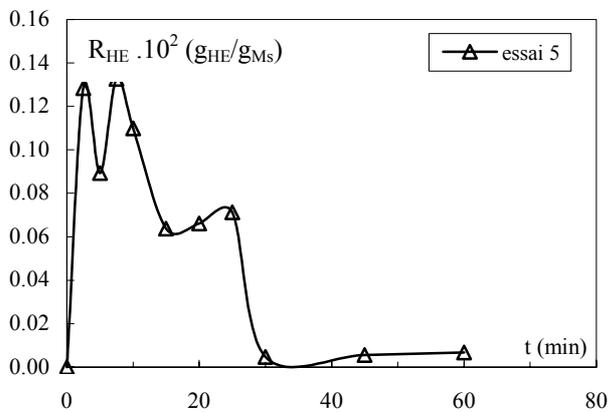


Figure 28e : Courbe de distillation (0, 0)

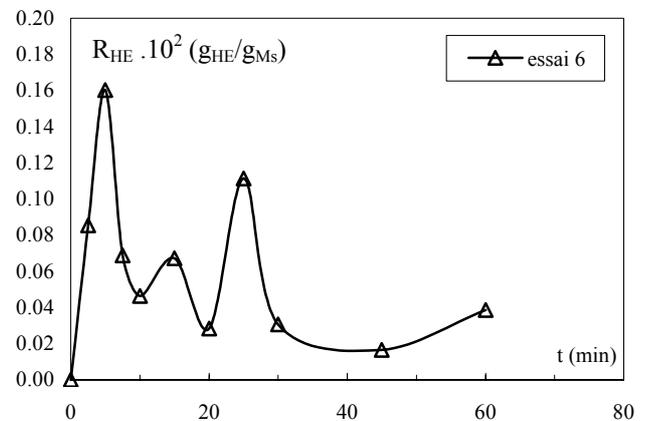


Figure 28f : Courbe de distillation (0, 0)

Les variables réelles M_H et Q du système sont transformées en un système sans dimensions de coordonnées centrées réduites x_1 et x_2 , en utilisant les relations (IV.1) et (IV.2) avec :

$$M_{\text{moy}}=(M_{\text{inf}} + M_{\text{sup}}) / 2 = (35,00+ 17,50)/2=26,25 \quad (\text{IV.21})$$

$$Q_{\text{moy}}=(Q_{\text{inf}} + Q_{\text{sup}}) / 2 = (8,30+ 4,20)/2=6,30 \quad (\text{IV.22})$$

et :

$$\Delta M_{\text{moy}}=(M_{\text{sup}} - M_{\text{inf}}) / 2= (35,00 - 17,50)/2=8,75 \quad (\text{IV.23})$$

$$\Delta Q_{\text{moy}}=(Q_{\text{sup}} - Q_{\text{inf}}) / 2= (8,30 - 4,20)/2=2,05 \quad (\text{IV.24})$$

Le nombre des essais à réaliser se réduit à cinq essais : quatre correspondent aux sommets et un correspond au centre du carré. Le sixième essai représente la reproductibilité de l'essai du centre.

Le modèle adopté est une fonction de degré 1, le rendement en huile essentielle peut s'écrire :

$$Y= a_0+a_1x_1+ a_2x_2+ a_{12} x_1 x_2 \quad (\text{IV.25})$$

Où :

x_1 et x_2 : les variables centrées réduites définies précédemment;

a_1 et a_2 : les effets individuels des paramètres étudiés ;

a_{12} : l'effet d'interactions des deux paramètres.

III.4.2- Résultats de l'étude par plan factoriel 2²

Les essais de l'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle du thym programmés par le plan factoriel 2², ont été effectués dans les conditions opératoires regroupées dans le tableau XXVI.

Tableau XXVI: Rendement en huile essentielle des essais programmés par le plan factoriel 2²

Essai	Coordonnées réelles		Coordonnées centrées réduites		R _{HE} (%)
	M _H (g)	Q(g/min)	x ₁	x ₂	
1	35,00	8,30	+1	+1	1,0425
2	17,50	8,30	-1	+1	0,8416
3	35,00	4,20	+1	-1	1,0823
4	17,50	4,20	-1	-1	1,2072
5	26,25	6,30	0	0	0,6784
6	26,25	6,30	0	0	0,6540

A partir des résultats obtenus, nous sommes arrivés à conclure que le rendement est affecté par les variations de masse de la plante et du débit de vapeur d'eau. De plus, il est beaucoup plus affecté par les variations du débit de vapeur pour les faibles masses. Le rendement optimal en huile essentielle est obtenu pour l'essai quatre correspondant aux conditions suivantes :

- En coordonnées réduites : (-1,-1) ;

- En coordonnées réelles :

- Masse de matière végétale à traiter : 17,50 g ;

- Débit de vapeur d'eau : 4,2 g/min.

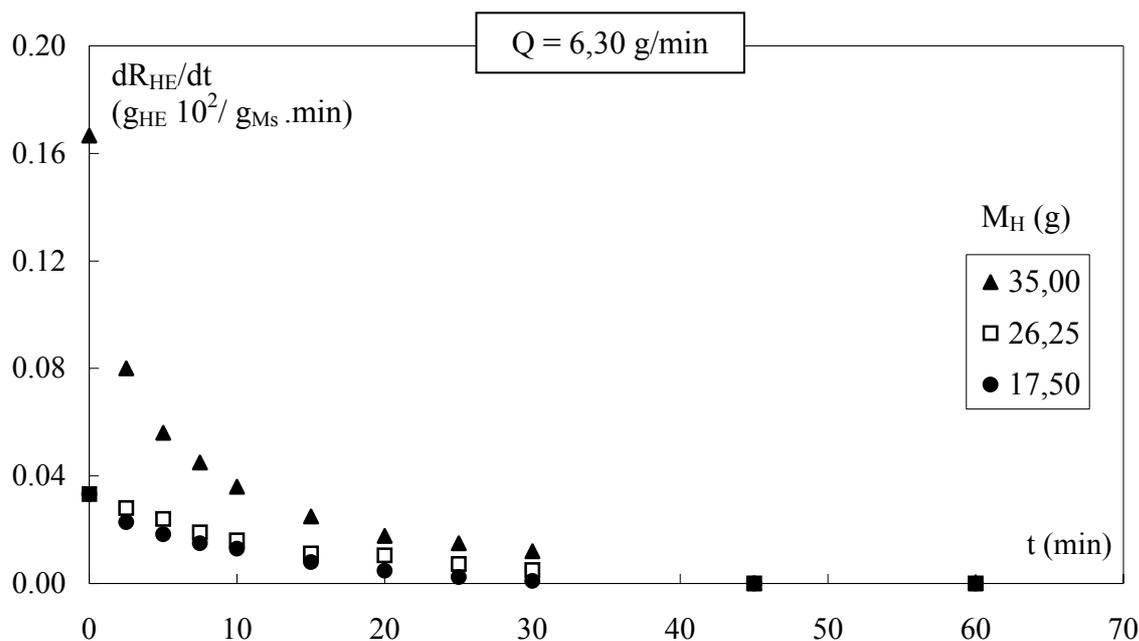


Figure 27b: Influence de la masse sur la vitesse d'extraction

L'étude paramétrique nous a permis d'approcher les conditions opératoires optimales suivantes :

- Débit de vapeur d'eau : 6,3 g/min ;
- Masse de matière végétale humide : 35 g.

Ces conditions sont valables pour le domaine expérimental étudié.

III.4- Etude par plan d'expériences

Au moyen de la technique de planification des expériences, nous évaluerons l'influence individuelle et conjuguée des paramètres opératoires sur le rendement et la cinétique d'hydrodistillation de l'huile essentielle ; et ce, à l'échelle laboratoire. La méthode a été réalisée en adoptant le plan factoriel à deux niveaux des deux variables étudiées 2^2 . Elle consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des paramètres et à programmer quatre essais correspondant au nombre total des combinaisons.

III.4.1- Définition du domaine expérimental

Le domaine expérimental du plan factoriel 2^2 est délimité par les arrêts d'un carré dont chacun des sommets correspond aux conditions expérimentales d'un essai, et ce en se basant sur les résultats de l'étude paramétrique. Les coordonnées du point central, ainsi que les niveaux inférieurs et supérieurs attribués aux variables étudiées, sont donnés dans le tableau XXV.

Tableau XXV : Domaine de variation des paramètres pour l'étude par plan factoriel 2^2

Paramètres étudiés	Niveau inférieur	Niveau supérieur	Coordonnées du centre
Masse de la plante : M_H (g)	17,50	35,00	26,25
Débit de vapeur d'eau: Q (g/min)	4,20	8,30	6,30

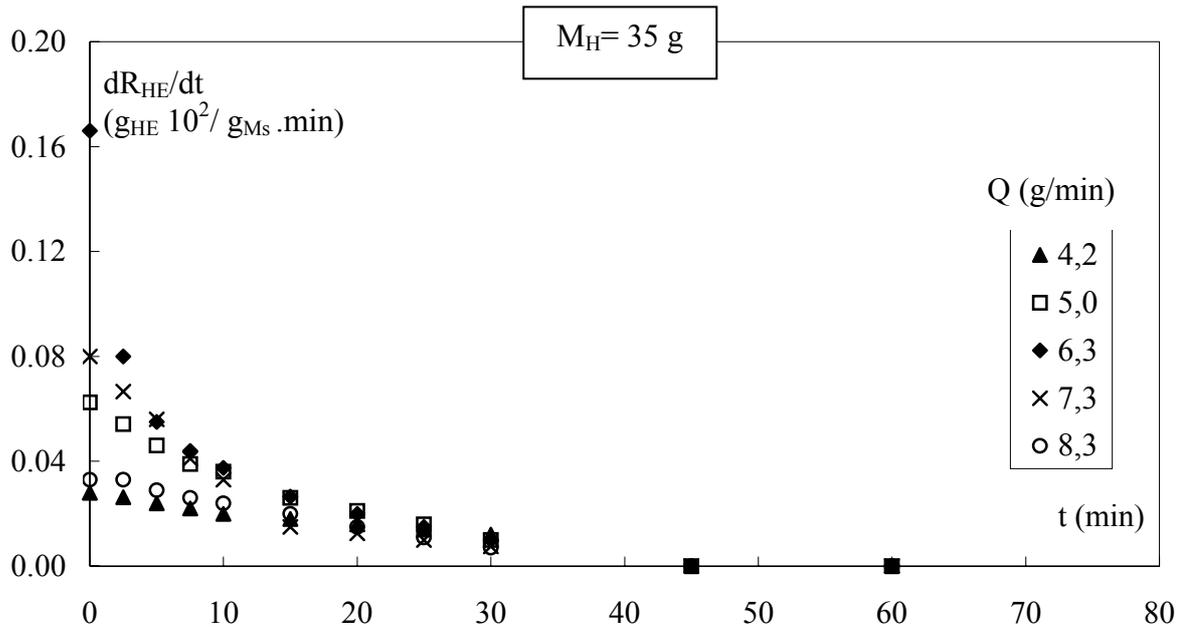


Figure 26b: Influence du débit de vapeur d'eau sur la vitesse d'extraction

III.3.2.- Influence de la masse du végétal « M_H »

Les essais menés pour évaluer l'influence de la masse du végétal sur rendement et la vitesse d'extraction ont été effectués, en fixant le débit de vapeur d'eau à 6,30g/min pour trois masses différentes de matière végétale. Les résultats sont représentés sur les figures 27a et 27

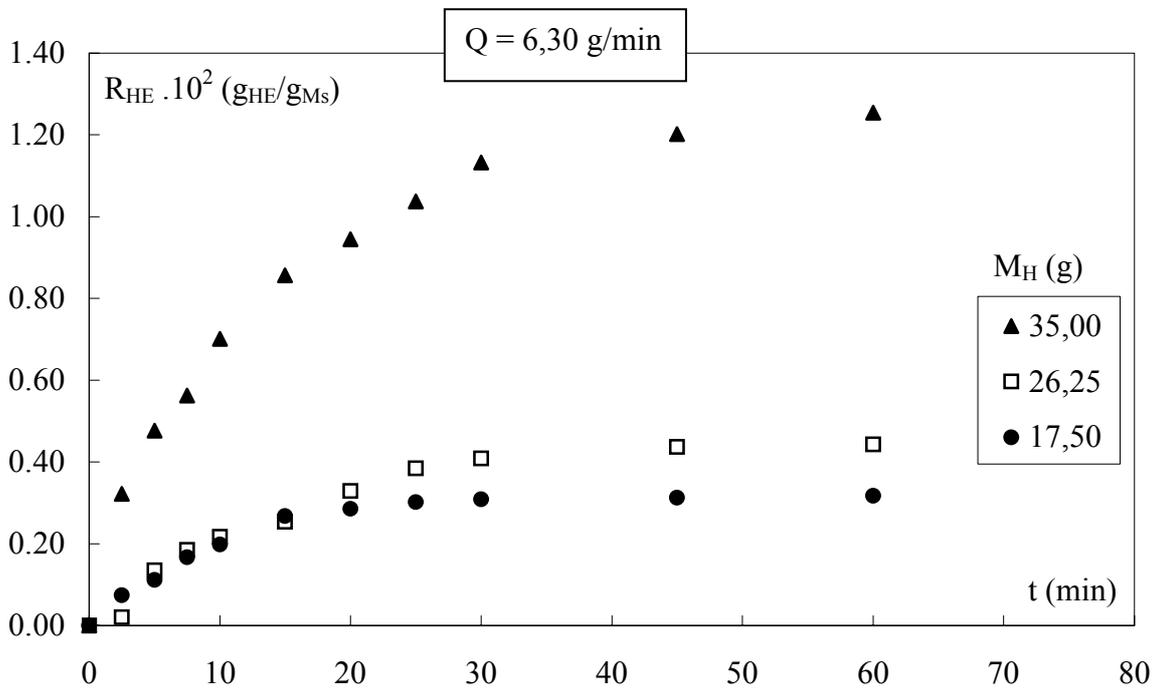


Figure 27a: Influence de la masse du végétal sur Le rendement en huile essentielle
b.

Dans le domaine expérimental de masse choisi, nous remarquons que la masse de végétale influe positivement sur le rendement et la vitesse d'extraction. En effet, à ce débit de vapeur d'eau, l'agitation du milieu est suffisante pour toute la masse du végétal.

III.3- Etude paramétrique

L'étude a porté sur l'évaluation de l'influence sur le rendement en huile essentielle ainsi que la vitesse d'extraction des deux paramètres opératoires choisis : la masse du végétal à traiter et le débit de vapeur d'eau. Le domaine de variation des paramètres étudiés, limités par l'installation expérimentale, est donné dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV: Conditions opératoires de l'étude paramétrique

Masse de la plante humide « M_H » (g)	17,50 - 26,25 - 35,00
Débit de vapeur d'eau « Q » (g/min)	4,2 - 5,0 - 6,3 - 7,3 - 8,3

III.3.1- Influence du débit de vapeur d'eau « Q »

Pour étudier l'influence du débit sur le rendement en huile essentielle et sur la vitesse d'extraction, nous avons mené les différents essais sur une masse humide de plante de 35g. Les résultats des essais sont représentés sur les figures 26a et 26b.

Nous remarquons que le meilleur rendement est obtenu pour un débit de vapeur d'eau égal à 6,3g/min. Ce dernier semble être le débit optimal pour extraire le plus d'huile dans le domaine expérimental étudié. Par ailleurs, nous notons qu'aux forts débits, une diminution du rendement en huile essentielle ainsi qu'une faible vitesse d'extraction. Ceci est probablement dû au faible temps de contact entre les phases (végétal- vapeur d'eau). A ce débit, l'agitation importante du milieu provoque un renouvellement continu de l'eau au contact avec le végétal et empêche ainsi le contact vapeur d'eau- végétal.

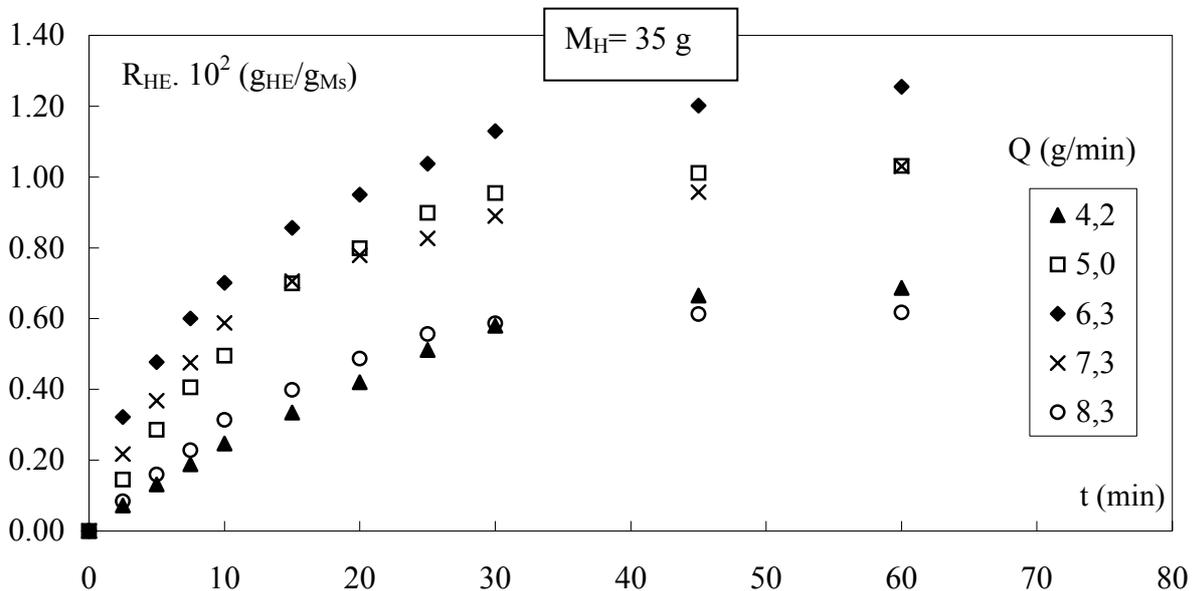


Figure 26a : Evolution temporelle du rendement en huile essentielle pour différents débits

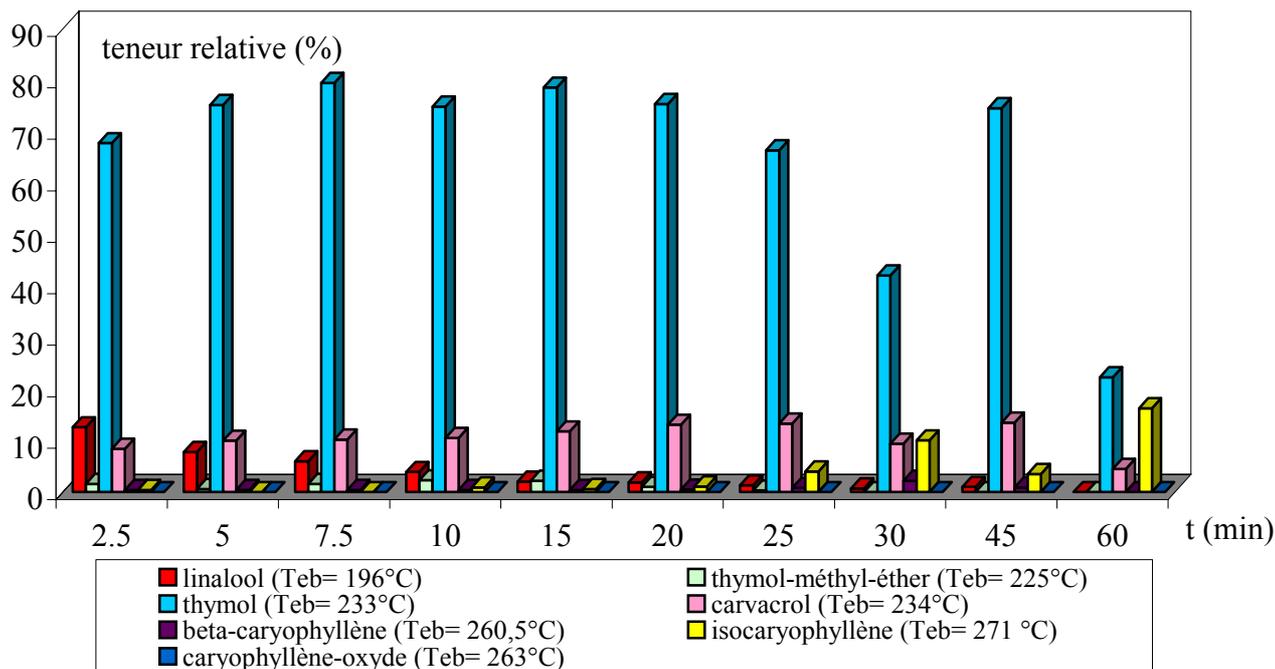


Figure 24 : Evolution temporelle de la teneur des composés majoritaires de l'huile essentielle

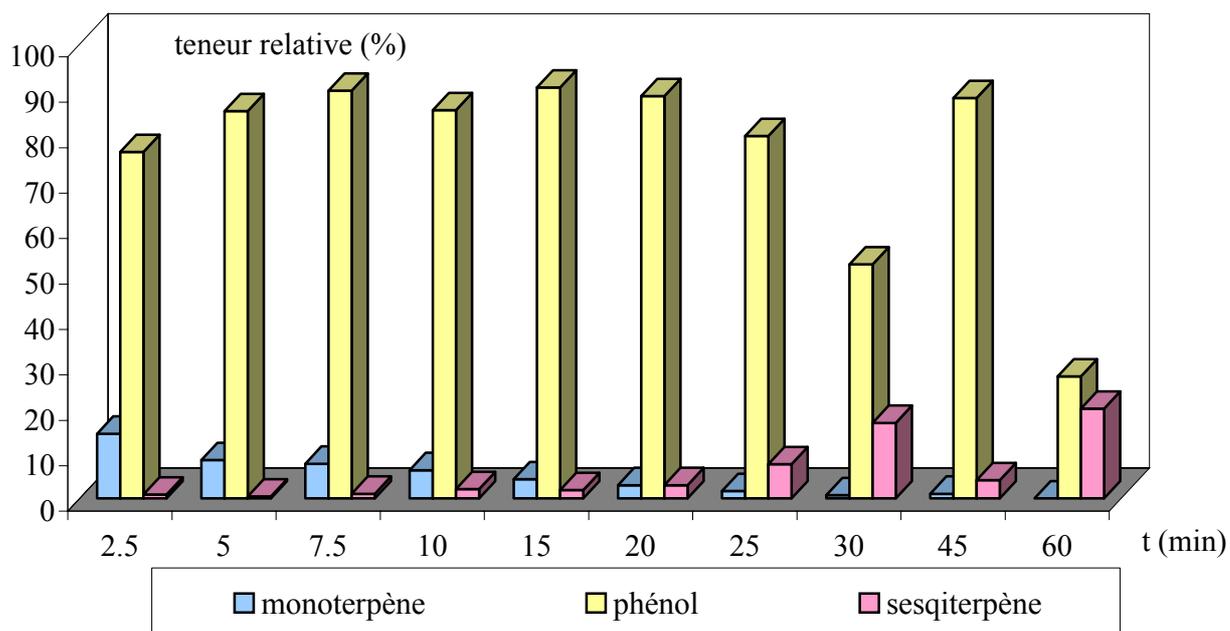


Figure 25 : Variation des teneurs relatives des principales classes chimiques au cours de l'hydrodistillation

La variation relative des différentes classes chimiques montre que la plus grande proportion en monoterpènes atteint 14,2% après 2,5 minutes et diminue graduellement au cours de l'extraction. La teneur relative en phénols est observée optimale dans la fraction obtenue à 15 minutes. Quant aux sesquiterpènes, ils atteignent 19,7% en fin d'extraction

10	Linalool: 3,9 thymol-méthyl-éther: 2,3	thymol: 74,9 carvacrol: 10,5	β - caryophyllène : 0,4 isocaryophyllène: 0,9 caryophyllène-oxyde : 0,7
	Total : 6,2	Total : 85,4	Total : 2,0
15	linalool: 2,0 thymol-méthyl-éther: 2,2	thymol: 78,6 carvacrol: 11,8	β - caryophyllène : 0,4 isocaryophyllène: 0,6 caryophyllène-oxyde : 0,8
	Total : 4,2	Total : 90,4	Total : 1,8
20	linalool: 1,9 thymol-méthyl-éther: 1,0	thymol: 75,4 carvacrol: 13,1	β - caryophyllène : 0,5 isocaryophyllène: 1,1 caryophyllène-oxyde : 1,3
	Total : 2,9	Total : 88,5	Total : 2,9
25	linalool: 1,3 thymol-méthyl-éther: 0,3	thymol: 66,4 carvacrol: 13,3	β - caryophyllène : 0,8 isocaryophyllène: 4,0 caryophyllène-oxyde : 2,7
	Total : 1,6	Total : 79,7	Total : 7,5
30	linalool: 0,7 thymol-méthyl-éther: 0,0	thymol: 42,1 carvacrol: 9,4	β - caryophyllène : 2,2 isocaryophyllène: 10,6 caryophyllène-oxyde : 3,8
	Total : 0,7	Total : 51,5	Total : 16,6
45	linalool: 1,0 thymol-méthyl-éther: 0,0	thymol: 74,6 carvacrol: 13,5	β - caryophyllène : 0,9 isocaryophyllène: 3,5 caryophyllène-oxyde : 0,0
	Total : 1,0	Total : 88,1	Total : 4,0
60	linalool: 0,0 thymol-méthyl-éther: 0,0	thymol: 22,3 carvacrol: 4,5	β - caryophyllène : 0,0 isocaryophyllène: 16,3 caryophyllène-oxyde : 3,4
	Total : 0,0	Total : 26,8	Total : 19,7

L'examen de ce tableau montre que les constituants considérés sont récupérés dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition. En effet, le linalool est récupéré en premier avec une teneur maximale de (12,6%) dans la fraction de 2,5 minutes, suivi du thymol-méthyl-ether qui atteint (2,3%) durant les dix premières minutes puis diminue. Le thymol atteint une teneur maximale (79,5%) au bout de 10 minutes, alors que le carvacrol atteint (13,1%) à 20 minutes, sa teneur réaugmente pour atteindre (13,5%) après 45 minutes de traitement. En fin, La teneur maximale de (2,2%) en β - caryophyllène est obtenue après 30 minutes. L'isocaryophyllène atteint (16,3%) en fin de traitement. Quant au caryophyllène-oxyde, il atteint (3,8%) après 30 minutes de traitement. La majeure partie des constituants volatils est extraite pendant la première demi- heure d'extraction, ceci nous amène à penser que l'extraction prolongée intéresserait surtout les composés plus lourds.

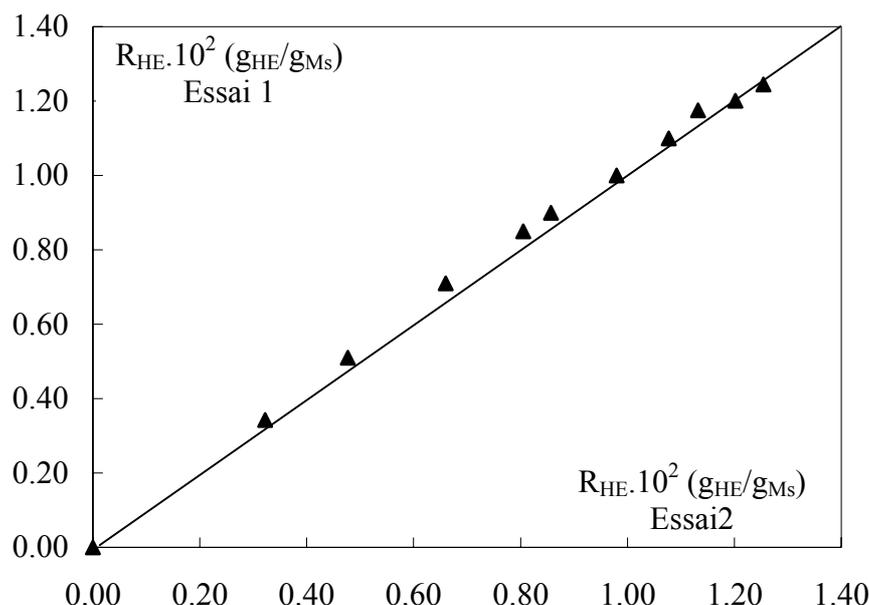


Figure 23: Reproductibilité des résultats

III.2.2- Influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle

Pour évaluer l'influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle produite par hydrodistillation à des intervalles de temps bien définis. Celle-ci a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) dans les conditions déjà citées.

Nous avons suivi l'évolution temporelle de la teneur relative des constituants majoritaires appartenant aux différentes familles chimiques. Les résultats d'analyse sont détaillés dans le tableau XXIII et représentés respectivement par les figures (24 et 25).

Tableau XXIII: Teneurs relatives des constituants majoritaires de l'huile en fonction du temps

Fraction (min)	Teneurs relatives des différentes classes chimiques (%)		
	Monoterpènes	Monoterpènes phénoliques	Sesquiterpènes
2,5	linalool: 12,6 thymol-méthyl-éther: 1,6	thymol: 67,8 carvacrol: 8,4	β - caryophyllène : 0,4 isocaryophyllène:0,4 caryophyllène-oxyde :0,0
	Total : 14,2	Total : 76,2	Total : 0,8
5	Linalool: 7,8 thymol-méthyl-éther: 0,6	thymol: 75,2 carvacrol: 10,0	β - caryophyllène : 0,4 isocaryophyllène:0,0 caryophyllène-oxyde : 0,0
	Total : 8,4	Total : 85,2	Total : 0,4
7,5	linalool: 6,0 thymol-méthyl-éther: 1,6	thymol: 79,5 carvacrol: 10,2	β - caryophyllène : 0,4 isocaryophyllène: 0,0 caryophyllène-oxyde : 0,6
	Total : 7,6	Total : 89,7	Total : 1,0

Au vu des résultats, nous constatons que les composés majoritaires de l'espèce étudiée extraite par hydrodistillation sont essentiellement le thymol et le carvacrol, en plus du linalool et le caryophyllène-oxyde. Nous remarquons que la teneur en thymol de notre échantillon se rapproche de celle de l'échantillon (2), alors que pour le carvacrol et le linalool, elle est comparable à celle de l'échantillon (3). Quant à la teneur en caryophyllène-oxyde, elle est différente des autres.

III.2- Influence du temps d'extraction

L'influence du temps d'extraction a porté aussi bien sur le rendement que sur la composition de l'huile essentielle.

III.2.1- Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle

L'hydrodistillation du thym donne un rendement en huile essentielle qui varie entre (0,32% et 1,25%). Les variations du rendement en huile essentielle représentées sur la figure 22, montrent que la durée d'extraction est relativement courte puisqu'au bout d'une heure nous n'observons plus d'huile dans le distillat. Le rendement augmente progressivement durant les vingt-cinq premières minutes, où plus de 80% de l'huile sont extraits, son évolution devient plus lente par la suite.

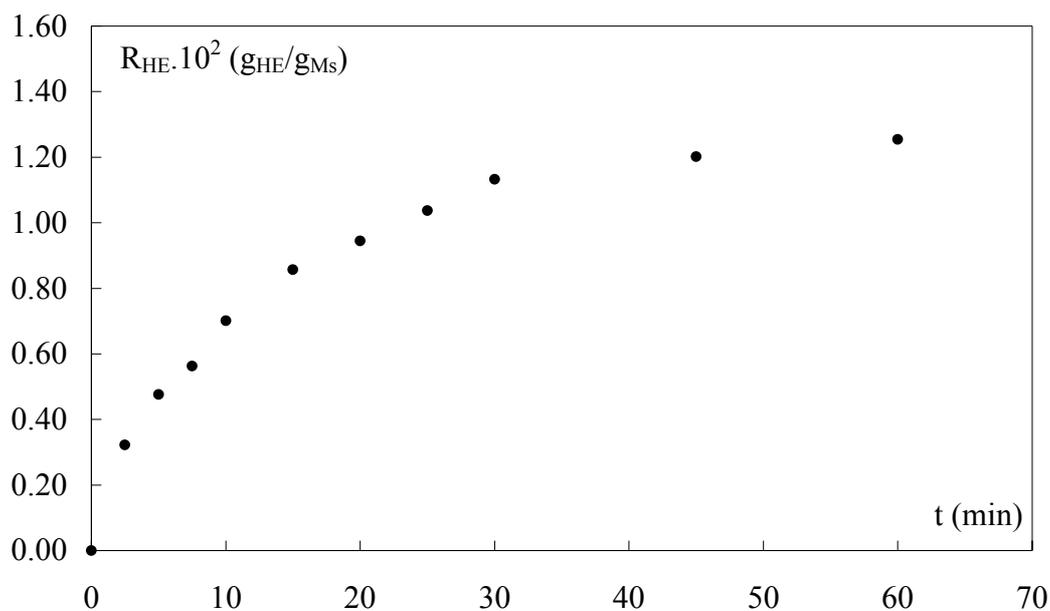


Figure 22 : Evolution du rendement en huile essentielle au cours du temps

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 23.

Les résultats des deux essais se confondent avec la première bissectrice, une reproductibilité des résultats est donc vérifiée.

Tableau XXI: Composition chimique de l'huile essentielle de thym obtenue par hydrodistillation

Constituants	Teneurs relatives (%)	IR [75]
1. octen-3-ol	0,6	978
2. p-cymène	0,7	1026
3. linalool	4,3	1098
4. bornéol	0,2	1165
5. terpène-4-ol	0,4	1177
6. α -terpinéol	0,6	1189
7. thymol-méthyl-éther	5,9	1235
8. thymo-quinone	0,2	1249
9. thymol	70,2	1290
10. carvacrol	7,4	1298
11. α - caopène	0,1	1376
12. β - caryophyllène	1,0	1404
13. isocaryophyllène	2,3	1438
14. α - muurolène	0,1	1499
15. α - cadinène	0,7	1538
16. caryophyllène-oxyde	1,1	1581
17. τ - cadinol	0,1	1653
18. α - bisabolol	0,1	1683
19. nonadecane	0,2	1900

L'examen du tableau XXI montre l'huile essentielle extraite par hydrodistillation est riche en phénol, elle contient plus de 77%. La teneur en thymol et carvacrol est de (70,2%) et (7,4%) respectivement, en plus la présence d'autres constituants majoritaires à savoir : le thymol-méthyl-éther (5,9%), le linalool (4,3%), l'isocaryophyllène (2,3%), le caryophyllène-oxyde (1,1%) et le β - caryophyllène (1,0%).

Nous avons comparé la composition chimique de notre huile avec celle d'autres régions d'Algérie extraite par hydrodistillation. La comparaison a porté sur la teneur en composés majoritaires.

Tableau XXII: Comparaison des teneurs relatives de quelques composés de l'huile essentielle du genre *thymus*

Composés/ régions	Teneurs relatives (%)		
	1	2	3
linalool	4,3	11,5	5,7
thymol-méthyl-éther	5,9	-	-
thymol	70,2	68,2	30,9
carvacrol	7,4	16,9	6,1
β - caryophyllène	1,0	-	-
isocaryophyllène	2,3	-	-
caryophyllène-oxyde	1,1	0,3	3,7

1: *Thymus numidicus* de la région de Tizi- Ouzou (notre échantillon) ;

2 : *Thymus numidicus* de Constantine (Nord Est d'Algérie) [19] ;

3 : *Thymus numidicus* de la région de Larabaa (Alger) [82].

III- HYDRODISTILLATION

L'hydrodistillation est utilisée dans de nombreux pays souvent de façon artisanale. L'opération est menée sous pression et parfois à pression atmosphérique. Le développement de cette technique revient aux grassois qui l'ont amélioré et appliqué à la distillation de plusieurs plantes telles que l'iris et le clou de girofle [81].

Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires, en vue d'optimiser le rendement en huile essentielle et de disposer d'informations cinétiques sur ce procédé, les deux méthodes d'optimisation : l'étude paramétrique et l'étude par plan d'expériences ont été appliquées, en utilisant un lot de plantes d'humidité de 3,25%.

III.1- Caractéristiques de l'huile essentielle de thym

III.1.1- Propriétés physiques et caractéristiques de l'huile essentielle de thym

L'huile essentielle de thym extraite par hydrodistillation a l'aspect d'un liquide visqueux, limpide, de couleur jaune brun. Son odeur caractéristique est agréable, aromatique avec un fond épicé. Les mesures des constantes physiques de l'huile essentielle de thym ont donné les résultats regroupés dans le tableau XX.

Tableau XX : Propriétés physiques et caractéristiques organoleptiques et de l'huile essentielle de thym extraite par hydrodistillation

Valeurs mesurées	Constantes physiques		Caractéristiques organoleptiques		
	Densité relative à 20°C	Indice de réfraction à 20°	Aspect	Couleur	Odeur
	0,8732	1,5000	Liquide mobile	Jaune brun	Agréable, aromatique avec un fond épicé

Nous n'avons pas pu comparer nos résultats à ceux de la littérature, car les études effectuées sur cette espèce sont rares et exclusivement axés à la recherche de la composition de l'huile essentielle.

III.1.2- Identification des constituants de l'huile essentielle de thym

L'identification des constituants de l'huile essentielle de thym récupérée par hydrodistillation a été réalisée en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans les mêmes conditions que celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau, et ce afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par les deux procédés. Nous avons identifié 19 composés représentant 96,7% de l'huile essentielle. Les résultats de l'identification sont regroupés dans le tableau XXI.

L'étude paramétrique a permis d'évaluer, d'une part, les effets individuels sur le rendement en huile essentielle et la vitesse d'extraction des paramètres opératoires choisis. Et de définir le domaine expérimental du plan d'expériences d'autre part.

L'étude par plan factoriel 2^3 et 2^2 a permis d'estimer les effets individuels et d'interactions des paramètres opératoires sur le rendement en huile essentielle. Ce dernier a été affecté par la porosité du lit, de l'interaction du débit de vapeur avec la porosité du lit aussi par l'interaction des trois paramètres pour l'entraînement à la vapeur d'eau, et affecté par l'effet simple du débit ainsi que l'interaction des deux paramètres pour l'hydrodistillation. Un modèle mathématique décrivant la variation du rendement en fonction de ces paramètres a été proposé. En outre, la condition de Fisher a été vérifiée, par conséquent le modèle établi pour la détermination du rendement est valable. De même, la méthode du simplexe a été utilisée pour rechercher les conditions opératoires optimales du modèle établi, celle-ci a donné une valeur de rendement proche à celle obtenue par le plan d'expérience 2^k .

L'étude de la cinétique d'extraction a montré que les deux procédés évoluent selon l'ordre 1, ainsi que l'existence de deux étapes pour le processus d'entraînement à la vapeur d'eau et une seule étape pour le processus d'hydrodistillation. L'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la constante de vitesse a montré que celle-ci est influencée par les variations de ces paramètres.

L'activité insecticide, second aspect visé par cette étude, a porté sur l'évaluation de la toxicité par le mode contact de l'huile essentielle totale de thym ainsi que sa fraction recueillie après 2,5 min d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau. Les résultats obtenus ont montré que les deux huiles présentent des effets insecticides sur *Rhizopertha dominica*. En effet, les pourcentages de mortalités croissent avec la dose des huiles essentielles testées. Par ailleurs, les DL90 étaient de 4,34 (%V) pour l'huile de la fraction F1 et de 85,19 (%V) pour l'huile totale, la fraction F1 s'est montrée plus toxique que l'huile totale. L'examen de la composition chimique révèle 74,3% de thymol, ce qui laisse supposer que ce constituant pourrait être le principe actif de cette fraction. Des tests plus approfondis sont à envisager pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

A travers ce travail, nous avons essayé de lever le voile sur certains aspects liés aux procédés d'extraction et à l'activité insecticide de l'huile essentielle de *Thymus numidicus kabylica*. Néanmoins, l'étude des procédés et leur application à la récupération des extraits des végétaux est un vaste domaine, notamment pour les secteurs de l'agriculture, pharmaceutique et agro-alimentaires, ouvrant ainsi de larges perspectives de recherche dont l'un des objectifs est la valorisation économique de la flore d'Algérie.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif visé par ce travail est d'étudier deux procédés d'extraction à savoir, l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation et leur application à la récupération de l'huile essentielle de *Thymus numidicus kabylica*. Pour ce faire, deux aspects ont été abordés au cours de cette étude :

Le premier est technologique, consacré à l'évolution de l'influence de différents paramètres opératoires sur le rendement en huile essentielle, la vitesse d'extraction et la composition de l'huile essentielle récupérée par les deux procédés d'extraction, quant au second, il a concerné l'étude de son activité insecticide.

Dans un premier temps, les entités productrices d'huile essentielle ont été localisées. Ainsi, les observations au microscope photonique ont montré la présence de sites exogènes dans la tige et la feuille du végétal.

L'aspect technologique de l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation a été abordé à travers des essais réalisés à l'échelle laboratoire. L'entraînement à la vapeur d'eau donne des rendements qui varient entre (1,34 et 2,06%), alors que les rendements d'hydrodistillation varient entre (0,32 et 1,25%). Ces valeurs sont faibles comparées à celles obtenues par l'entraînement à la vapeur d'eau. Cela est peut être dû à la solubilisation d'une partie d'huile essentielle dans l'eau. De même, lors des essais d'hydrodistillation nous avons remarqué que la plante surnageait à la surface de l'eau ; il est donc possible qu'une partie des sites de l'huile essentielle n'a pas été atteinte par la vapeur d'eau, ce qui a entraîné une diminution du rendement.

L'étude de l'influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle a montré que le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau est plus rapide que celui d'hydrodistillation. En effet, plus de 80% de l'huile sont récupérés pendant les dix premières minutes alors qu'il faut au moins vingt-cinq à trente minutes pour extraire cette proportion par hydrodistillation, ce qui représente plus de 30% de gain en terme de temps pour l'entraînement à la vapeur d'eau. Par ailleurs, les constituants sont récupérés dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition.

L'utilisation de la méthode d'analyse chromatographique CG/SM a permis de déterminer la composition chimique de l'huile essentielle, ce qui a conduit à l'identification de 14 composés dans l'huile récupérée par entraînement à la vapeur d'eau et 19 composés dans celle obtenue par hydrodistillation. Par ailleurs, une différence notable dans la composition du thymol est constatée. Les constituants majoritaires de l'huile récupérée par entraînement à la vapeur d'eau sont le thymol (51,0%), le carvacrol (9,4%), le linalool (3,3%), le thymol-méthyl-éther (3,2%), l'isocaryophyllène (2,7%) et le caryophyllène-oxyde (1,8%) alors que les teneurs relatives de ses mêmes composés obtenus par hydrodistillation sont de l'ordre de 70,2% ; 7,4% ; 4,3% ; 5,9% ; 2,3% et 1,1% respectivement.

D'autre part, une optimisation des deux procédés d'extraction a été menée en utilisant deux méthodes : l'optimisation paramétrique qui consiste en une étude paramétrique et une optimisation par plan d'expériences. Celles-ci ont permis d'atteindre les conditions optimales des paramètres opératoires de fonctionnement de l'appareillage utilisé.

- [78] H. S. Mickey; T. K. Sherwood; C. E. Reed
Applied mathematics in chemical engineering.
Edt, MC Graw-Hill Book Company, New York. 1975.
- [79] R. A. Fisher
Statistical method for research work.
Edt. Olivier and Boyd. 1925.
- [80] G.Vesselaya
Thèse de doctorat, Institut de technologie chimique, Moscou. 1967.
- [81] P.J.Teissirie
Chimie de substances odorantes.
Edt. Technique et documentation, Lavoisier, Paris. 1991.
- [82] M. Fellah ; K. Kaddouche
Extraction et analyse de l'huile essentielle de *Thymus numidicus L.*
Mémoire d'Ingénieur, Institut de Biologie, USTHB. 2002.
- [83] M. Spiro; R.M. Selwood
The Kinetics and Mechanism of Caffeine Infusion from Coffee : The effect of Particle Size.
J. Sci. Food Agric. 35, 915-924.1984.
- [84] E. Shaaya; M. Kostjukovski ; J. Eilberg ;R. N. Sukprakarn, J. Stored
Prod. Res., vol 33, N°1, 7-15. 1997.
- [85] P. O. Owino; R. A. Sikora; S. W. Waudu;R.P. Shuster
Nematologia, 42, 127-130. 1996.

- [66] D.A. Şaşmaz
Evaluation of the Diffusion Coefficient of Rapeseed Oil During Solvent Extraction with Hexane.
JAOCS , Vol.73, No. 5.1996.
- [67] R. Derriche
Extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas algérien par différentes techniques.
Modélisation du transfert de matière.
Thèse de doctorat d'état, Département de génie chimique, ENP, Alger. 1997.
- [68] P.Mafart
Génie Industriel Alimentaire
Tome I, Edt. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris. 1991.
- [69] Institut technique des céréales et des fourrages
Les insectes et les acariens des céréales stockées.
Edt. Normes et techniques. 1978.
- [70] Cavellier
Cours de phytopharmacie générale.
Institut National d'Agronomie, Alger. 1975.
- [71] W.S.Abbott
A method for computing the effectiveness an insecticide journal.
Ecological Entomology. 18, 265-267. 1925.
- [72] Association Française de Normalisation
Norme Française. Huile Essentielles. Huile essentielle de thym (*Thymus mastichina linnaeus*).
NFT 75- 343, Edt. de l'AFNOR, Paris. 1987.
- [73] Association Française de Normalisation
Norme Française. Huile Essentielles. Huile essentielle de thym (*Thymus zygis (Loefl.) L*).
NFT 75- 349, Edt.de l'AFNOR, Paris. 1987.
- [74] Y.Masada
Analysis of essential oils by gaz chromatography and mass spectrometry.
Edt. John Wiley and Sons, Inc. New York. 1976.
- [75] R.P. Adams
Identification of essential oil components by gas chromatograpy/ mass spectroscopy.
Allured publishing Co, carol Stream. IL1995.
- [76] C.Boutekdjiret ; F.Bentahar ; R.Belabbes
13th International Congress of Chemical and Process Engineering.
CHISA'98, Prague, 23-28 Août. 1998.
- [77] I. Voutchokov; H. Yontchey
Planification et Analyse des experiences.
Edt. Technica, Sofia. 1979.

- [54]** Y.R.Naves
Qu'est ce une huile essentielle ?. Industrie Chimique Belge, 1964, p11 parfums, cosmétiques, savons 9, 200, 1966.
- [55]** J.Bruneton
Pharmacognosie. Phytochimie. Plantes médicinales.
2^e Edt. Tech.& Doc, Lavoisier, Paris. 1993.
- [56]** J.P.Durvelle
Fabrication des essences et des parfums.
Edt. des forges, Paris. 1930.
- [57]** P.Crète
Précis de botanique. Tome I, 1962.
- [58]** M.Spiro ; S.S.Chen
Kinetics of Solvent Extraction of Essential Oil from Rosemary Leaves.
Flavor and Fragrance Journal. 9, 187-200. 1994.
- [59]** G.Deysson
Organisation et classification des plantes vasculaires.
Edt. Sedes, Paris. 1978.
- [60]** C.Boutekedjiret
Etude des procédés d'extraction appliqués à la récupération des essences de romarin.
Transfert de matière et modélisation.
Thèse de doctorat d'état, Département de génie chimique, ENP, Alger. 1999.
- [61]** S. Krim
Extraction de la concrete de romarin par circulation continue de solvant.
Thèse de magister, Département de génie chimique, USTHB, Alger. 2001.
- [62]** P.Trambouze; J.P.Wauquier
Le développement des procédés de raffinage et pétrochimie.
Edt. Technip, Paris. 1975.
- [63]** J.Goupy
La méthode des plans d'expériences, optimisation.
Edt.Bordas, Paris. 1988.
- [64]** P.Degea ; M.Girault
Analyse de variance et plans d'expériences.
Edt. Wileynter science. 1972.
- [65]** P.Mafart; E.Beliard
Génie Industriel Alimentaire
Tome II, Edt. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris. 1992.

- [44] B.Tepe ; M.Sokmen ; H.A.Akpultat ; D.Deferera ; M.Poissiou ; A.Sokmen
Antioxidative activity of the essential oils of *Thymus sipyleus subsp. Sipyleus var.sipyleus* and *Thymus sipyleus subsp. Sipyleus var.rosolans*
Journal of Food Engineering. 66, 447-454. 2005.
- [45] P.Lhoste ; V.Dolle ; J.Rousseau ; D.Soltner
Manuel de zootechnie des régions chaudes. Les systèmes d'élevage. Collection précis d'élevage.
Ministère de la Coopération, p288, Paris. 1993.
- [46] T.E.Pamo ; L.Tapondjou ; F.Tendonkeng ; J.F.Nzogang ; F.Ngandeu ; J.R.Kana
Effet des huiles essentielles des feuilles et des extrémités fleuries de *Cupressus lucitanica* sur la tique (*Rhipicephalus appendicalatus*) à l'Ouest- Cameroun.
Revue de l'Académie Des Sciences du Cameroun, 3(3), 169-175. 2003.
- [47] R.H.Whatson
Les maladies du bétail transmises par les tiques et leurs vecteurs : résistance aux acaricides.
Revue Mondiale de Zootechnie, FAO, 20, 8-15. 1976.
- [48] T.E.Pamo ; L.Tapondjou ; G.Tenekeu ; F.Tendonkeng
Bioactivité de l'huile essentielle des feuilles de l'*Ageratum houstonianum* Mill sur les tiques (*Rhipicephalus appendicalatus*) à l'Ouest- Cameroun.
Revue de l'Académie Des Sciences du Cameroun, 20(3), 169-112. 2002.
- [49] B.Ling ; M.Zhang ; C.Kong ; X.Pang ; G.Liang
chemical composition of volatile oil from *Chromolaena odorata* and chemical proprieties of *Eucalyptus saligna* from Zaire.
Plantes Médicinales et Phytothérapie, 16(2), 34-38. 1982.
- [50] P.E.Tedonkeng ; P.H.Amvam.Zollo ; F.Tedonkeng ; J.R.Kana ; M.D.Fongang ; L.A.Tapondjou
Composition chimique et effet acaricide des huiles essentielles des feuilles de *Chromolaena odorata* (L) King and Robins. et d'*Eucalyptus saligna* Smith. sur les tiques (*Rhipicephalus lunulatus* Neumann) de la chèvre naine de Guinée dans l'Ouest- Cameroun.
Livestock Research for Rural Development, 16(9). 2004.
- [51] C.Boutekedjiret ; O.Khalfi ; S.Hamoudi ; F.Bentahar
Etude de l'activité insecticide de l'huile essentielle d'origan (*Origanum glandulosum*).
IV^e congré international. Environnement et Identité en Méditerranée, Cors, France. 2004.
- [52] R.Pavela
Insecticidal activity of certain medicinal plants.
Fitoterapia.75, 745-749. 2004.
- [53] J. L. Abrassat
Mille et une vertus des huiles essentielles.
Edt.Guy Trédaniel. 1988.

- [34] S.Cosentino ; C.I.G.Tuberoso ; B.Pisano ; M. Satta ; V.Mascia ; E.Arzedi ; F.Palma
In vitro antimicrobial activity and chemical composition of *Sardinian Thymus* essential oils.
Letters in Applied Microbiology. 29, 130-135. 1999.
- [35] J. Kim ; M.R.Marshall ; C.I.Wei
Antibacterial activity of some essential oil components against five food borne pathogens.
Journal of Agricultural and Food Chemistry. 43, 2839-2845. 1995a.
- [36] R.G.W.Lambert ; P.N. Skandamis ; P.Coote ; G-J.E.Nychas.
A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of *oregano* essential oil,
thymol and carvacrol.
Journal of Applied Microbiology. 91, 453-462. 2001.
- [37] I.E.Pol ; E.J.Smid.
Combined action of nisin and carvacrol on *Bacillus cereus* and *Listeria monocetogenes*.
Letters in Applied Microbiology. 29, 166-170. 1999.
- [38] G.O.Onawunmi.
Evaluation of the antimicrobial activity of citral.
Letters in Applied Microbiology. 9, 105-108. 1995.
- [39] M.V.Bhashara Reddy ; P.Angers ; A.Gossin ; J.Paul
Characterisation of essential oil from *Thymus vulgaris* against *Botrytis cinerea* and *Rhizopus stolonifer* in strawberry fruits.
Phytochemistry.47(8), 1515-1520. 1998.
- [40] R.Giordani ; J.Kaloustian ; L.Abou ; C.Mikaïl ; P.Regli ; H.Portugal
Etude de l'action antifongique de différentes huiles essentielles : action synergique entre
l'amphotericine B et l'huile essentielle de *Thymus vulgaris*.
6^e symposium international d'aromathérapie scientifique et plantes médicinales, Grasse,
France. 2004.
- [41] I.F.F.Benzi
Lipid peroxidation : a review of causes, consequences, measurement and dietary influences.
International Journal of Food Sciences and Nutrition. 47, 233-261. 1996.
- [42] H.J.D.Dorman ; A.Peltoketo ; R. Hiltunen ; H.J.Tikkanen
Characterisation of the antioxidant properties of de odourised aquous extracts from selected
lamiaceae herbs.
Food chemistry. 83, 255-262. 2003.
- [43] A.Sokmen ; M.Gulluce ; H.A.Akpultat ; D.Deferera ; B.Tepe ; M.Poissiou ; M.Sokmen ;
F.Sahin
The in vitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts
of endemic *Thymus spathulifolius*.
Food control. 15, 627-634. 2004.

- [22] M.C.Pibiri
Assainissement microbiologique de l'air de synthèse de ventilation au moyen d'huiles essentielles. Thèse de doctorat. Institut des infrastructures, des ressources et des de l'environnement. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2005.
- [23] A.Akgul ; M.Kivanc
Inhibitory effects of selected Turkish spices and oregano components on some foodborne fungi.
International Journal of Food Microbiology. 6, 263-268. 1988.
- [24] R.Piccaglia ; M.Marotti
Flavor Fragrance Journal. 8,115. 1993.
- [25] B.Juven ; J.Kanner ; F.Schved ; H.Weisslowicz
Factor that interact with the antibacterial action of thyme essential oil and its active constituents.
Journal of Applied Bacteriology. 76, 626-631. 1994.
- [26] I.M.Helander ; H.L.Alakomi ; K.Latva-Kala ; T.Mattila-Sandholm ; I.Pol ; E.J.Smid ; L.G.M.Gorris ; A.Vonwright
Characterisation of the action of selected essential components on Gram-negative bacteria.
Journal of Agriculture and Food Chemistry. 46, 3590-3595. 1998.
- [27] A.Ultee ; E.J.Smid
Influence of carvacrol on growth and toxin production by *Bacillus cereus*.
International Journal of Food Microbiology. 64, 373-378. 2001.
- [28] H.J.D.Dorman ; S.G.Deans
Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils.
Journal of Applied microbiology. 88, 308-316. 2000.
- [29] A.Ultee ; R.A.Slump ; G.Stegin ; E.J.Smid
Antimicrobial activity of carvacrol toward *Bacillus cereus* on rice.
Journal of Food Protection. 63 (5), 620-624. 2004.
- [30] M.Valero ; M.C.Salmeron
Antibacterial activity of 11 essential oils *Bacillus cereus* in tyndallized carrot broth.
International Journal of Food Microbiology. 85,73-81. 2003.
- [31] O.Sagdic ; M.Özkan
Antibacterial activity of Turkish spice hydrosols.
Food control. 14, 141-143. 2003.
- [32] O.Sagdic
Sensitivity of four pathogenic bacteria to Turkish thym and origano hydrosols.
Lebensm-Wiss.u.-Technol., 36, 467-473. 2003.
- [33] S.Burt
Essentials oils : their antibacterial proprieties and potential application in food – a review.
International Journal of Food Microbiology. 94, 223-253. 2004.

- [12] F.Senatore
Influence of harvesting time on yield and composition of essential oil of a thyme (*Thymus pulegioides L.*) growing wild in compagnia (Southern Italy).
Journal Agriculture Food Chemistry. 44, 1327-1332. 1996.
- [13] D.Mockute ; G.Berntiene
The main citral- geraniol and carvacrol chemotypes of essential oil of *Thymus pulegioides L* growing wild in Vilnius district (Lithuania).
Journal Agriculture Food Chemistry. 44, 3741-3746. 1999.
- [14] K.Loziene ; J.Vaiciuniene ; P.R.Venskutonis
Chemical composition of the essential oil of different varieties of thyme (*Thymus pulegioides L.*) growing wild in Lithuania.
Biochemical Systematics and Ecology. 31, 249-259. 2003.
- [15] S.Karaman ; M.Digrak ; U.Ravid ; A.Ilcim
Antibacterial and antifungal activity of the essential oils of *Thymus revolutus* celak from Turkey.
Journal of Ethnopharmacology. 76, 183-186. 2001.
- [16] M.F.Faleiro ; M.G.Miguel ; F.Venancio ; R.Taveares ; J.C.Brito ; A.C.Figueiredo ; J.G.Barrosoet ; L.G.Pedro
Antibacterial activity of the essential oils from Portuguese endemic spices of *thymus*.
Letter in applied Microbiology. 36, 35-40. 2003.
- [17] I.Rassooli ; M.Razzaghi Abyaneh
Inhibitory effects of thyme oils on growth and aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus*.
Food Chemistry. 15, 479-483. 2004.
- [18] H.Baydar ; O.Sagdic ; G.Özkan ; T.Karadogan
Antibacterial activity and composition of essential oils from Origanum, Thymbra and Saturja spices with commercial importance in Turkey.
Food Control. 15, 169-172. 2004.
- [19] A.Kabouche ; Z. Kaouche; C.Bruneau
Analysis of the essential oil of *Thymus numidicus* (Poiret) from Algeria
Flavor Fragrance Journal. 20, 235- 236, 2005.
- [20] A.Tomaino ; F.Cimino ; V.Zimbalatti ; V.Venuti ; V.Sulfaro ; A.De.Pasquale ; A.Saija
Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils.
Food Chemistry. 89, 549-554. 2005.
- [21] M.Hudaib ; E.Speroni ; A.M.Di Pietra ; V.Cavrini
GC/MS evaluation of thyme (*Thymus vulgaris L.*) oil composition and variation during the vegetative cycle.
Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis. 29, 691-700. 2002.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.Baba Aïssa
Encyclopédie des plantes utiles, flore d'Algérie et du Maghreb.
Edt. Edas. 1999.
- [2] H.Richard ; B.Bejlali ; N.Banquoir ; O.Baritoux
Etude de diverses huiles essentielles de thym du maroc.
Lebensm- Wiss.U. –Technol. 1985.
- [3] P.Quezel ; M.S.Santa
Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques.
CNRS, Paris. 1962-1963.
- [4] Y.Haddaf ; J.Kaloustian ; R.Giordan ; P.Regli ; A.Chefrou ; L.Abou ; C.Mikail ;
H.Portugal
Composition chimique et activité antifongique des huiles essentielles de *Thymus vulgaris* L.
et de *Thymus numidicus* Poiret d'Algérie.
6^e symposium international d'aromathérapie scientifique et plantes médicinales, Grasse,
France. 2004.
- [5] [www. Docteur- nature.com/ toute- thérapeutiques/ produis- végétaux/ plantes-médicinales/
thym.htm.](http://www.Docteur-nature.com/toute-therapeutiques/produis-vegetaux/plantes-medicinales/thym.htm)
- [6] D.Moyler
CO₂ extraction and other new technologies: an update on commercial adoption.
International Federation of Essential Oils Aroma Trads-21st International Conference on
Essential Oils and Aroma's. IFEAT, 33-39, London. 1998.
- [7] M.Maldao-Martin ; A.Palovra ; M.L.Beiraro De Costa ; M.G.Bernardo
Supercritical CO₂ extraction of *Thymus zygis* L. *Subsp. Sylvestris* aroma.
Journal of Supercritical Fluids. 18, 25-34. 2000.
- [8] J.Pothier ; N.Gaalande ; M.El Ouali ; C.Viel
Comparaison of planar chromatographic methods (TLC, OPLC, AMD) applied to essential
oils of wild thymes and seven chemotype of thyme.
Il Farmaco. 56, 505-511. 2001.
- [9] T.Kowal ; A.Krupinska
Antibacterial activity of essential oil from *Thymus pulegioides* L.
Herba Polonica. 25, 303-310. 1979.
- [10] D.Kastrak ; Z.Martinis ; J.Kuftinec ; N.Blazenic
Composition of essential oils of some *Thymus* and *Thymbra* spices.
Flavor Fragrance Journal. 5, 227-231. 1990.
- [11] J.Domokos ; E.Hethelyi ; D.Danos ; J.Palinka ; S.Szirmai
The esserntial oil of a hungarian taxon of *Thymus pulegioide*.In Baser, K.H.C (ed)
Proceeding of 13th International congress of Flavor fragrance and Essential Oils, vol 1.AREP
Pub 1, 75, Istanbul, 1995.

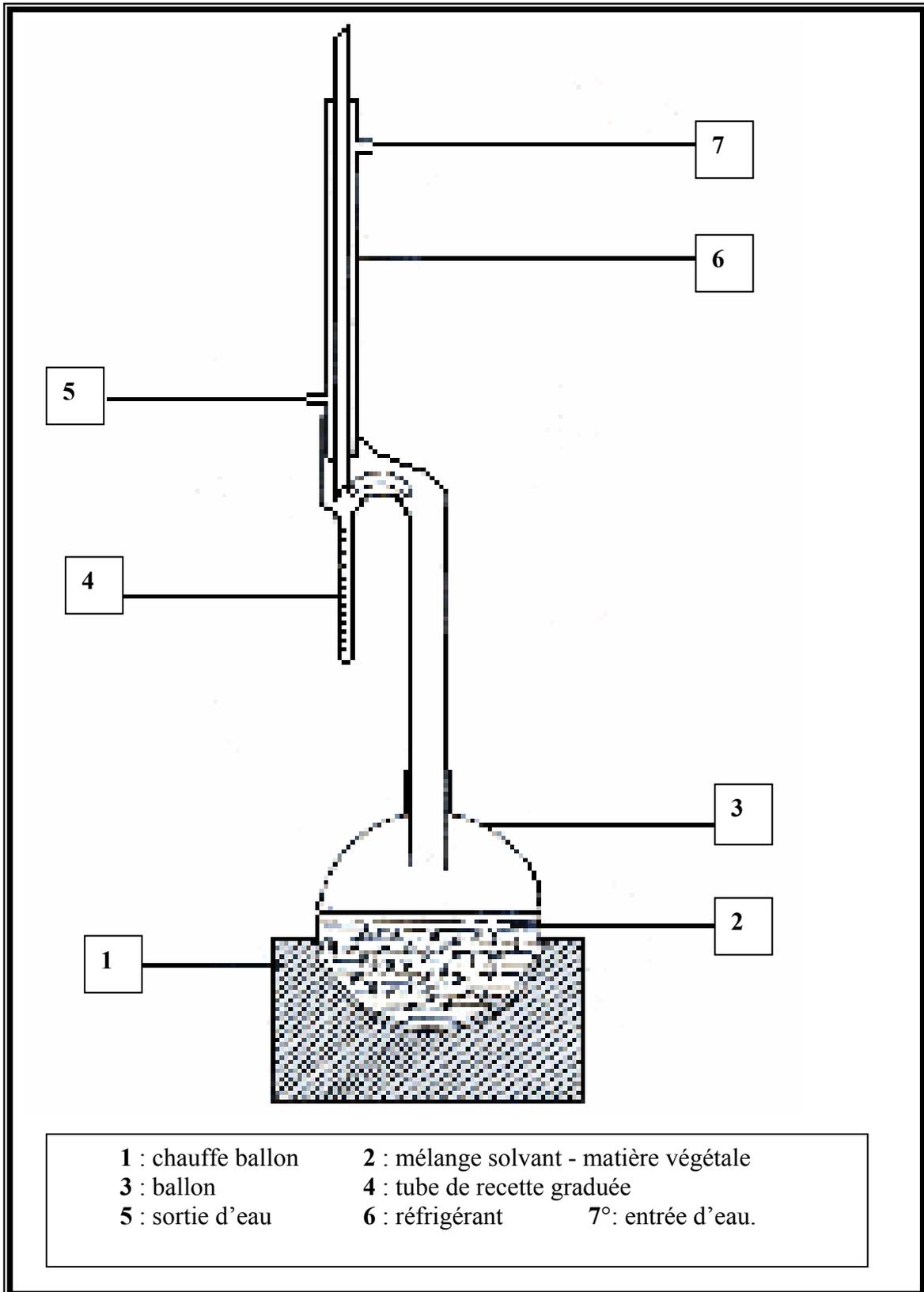


Figure (AI.1) : Appareil de DEAN et STARCK

ANNEXE I
MESURE DU TAUX D'HUMIDITE
(Méthode de Dean et Starck)

Nous introduisons 20g de la matière végétale (*Thymus numidicus*) dans un ballon de 500 mL et 200 mL de toluène (benzène ou xylène). L'ensemble est surmonté d'un réfrigérant muni d'un tube gradué. Le reflux est maintenu 2 à 4 gouttes par seconde jusqu'au moment (six heures après) où le niveau d'eau dans le tube reste constant et le solvant surnage dessus.

Pour éliminer toutes les gouttes déposées sur les parois du réfrigérant, nous augmentons la puissance de chauffe. Après refroidissement, nous notons le volume d'eau recueillie dans le tube.

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

$$H = \frac{V_e}{M_H} \cdot \rho_e \cdot 100 \quad (\text{AI.1})$$

avec :

H : le taux d'humidité dans la matière végétale, (g eau/ g M_H), en (%);

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

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

ρ_e : la masse volumique de l'eau à 20°C (0,998 g.mL⁻¹).

Calcul d'erreur

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta V_e}{V_e} + \frac{\Delta M_H}{M_H} \quad (\text{AI.2})$$

$$\Delta H = H \left[\frac{\Delta V_e}{V_e} + \frac{\Delta M_H}{M_H} \right] \quad (\text{AI.3})$$

$$\Delta H = 3,2467 \left[\frac{0,025}{0,65} + \frac{10^{-4}}{20,0000} \right]$$

D'où : $\Delta H = 0,2497\%$

H = (3,25 ± 0,12) %

b- Exemple de calcul

$$m_T = 152,7668 \text{ g}$$

$$m_t = 132,8408 \text{ g}$$

$$m_S = 1,4713 \text{ g}$$

$$V_S = 20 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{ex}} = 3 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{solvant}} = \rho_{\text{toluene}} = 0,8667 \text{ g/cm}^3$$

d'où :

$$m_{\text{ex}} = 2,6001 \text{ g}$$

$$V_T = 23 \text{ cm}^3$$

En appliquant la relation (AII .2) :

$$m_p = 15,8546 \text{ g}$$

$$V_p = 18,293 \text{ cm}^3$$

d'où :

la masse volumique du solide est $\rho_s = 0,8619 \text{ g/ cm}^3$

avec :

$$\Delta m = 0,0001 \text{ g}$$

$$\Delta V = 0,05 \text{ cm}^3$$

l'erreur commise sur la masse volumique déterminée à partir de la relation (AII .8) est de l'ordre de $0,0305 \text{ g/ cm}^3$

$$\rho_s = (0,8619 \pm 0,0305) \text{ g/ cm}^3$$

ANNEXE II DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DU SOLIDE

La masse volumique du solide est définie comme étant le rapport de la masse du solide sur son volume ; elle a été déterminée par la méthode dite du pycnomètre. La méthode consiste à introduire une masse du solide (feuille de thym) « m_s » dans une éprouvette graduée occupant un volume « V_s », qu'on remplit par la suite avec du solvant jusqu'à un certain volume.

La masse totale pesée « m_T » est la somme de la masse de l'éprouvette vide « m_t », la masse du solide « m_s », la masse du solvant occupant les pores « m_p » et de celle en excès « m_{ex} ».

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s}{V_T - V_p} \quad (\text{AII. 1})$$

avec:

$$V_T : \text{volume total avec } V_T = V_s + V_p$$

$$m_T = m_t + m_s + m_p + m_{ex} \quad (\text{AII. 2})$$

D'où :

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_{\text{solvant}}} = \frac{m_T - (m_t + m_s - m_{ex})}{\rho_{\text{solvant}}} \quad (\text{AII. 3})$$

a- Erreur sur la détermination de la masse volumique du solide

De la relation AII.1 on aura :

$$\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} = \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta V_T}{V_T - V_p} + \frac{\Delta V_p}{V_T - V_p} \quad (\text{AII. 4})$$

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{\Delta m_p}{m_p} + \frac{\Delta \rho_{\text{solvant}}}{\rho_{\text{solvant}}} = \frac{\Delta m_p}{m_p} \text{ car } \frac{\Delta \rho_{\text{solvant}}}{\rho_{\text{solvant}}} = 0 \quad (\text{AII. 5})$$

$$m_p = m_T - (m_t + m_s - m_{ex}) \Rightarrow \frac{\Delta m_p}{m_p} = \frac{\Delta m_T}{m_T} + \frac{\Delta m_t}{m_t} + \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta m_{ex}}{m_{ex}} \quad (\text{AII. 6})$$

D'où :

$$\Delta V_p = V_p \cdot \frac{\Delta m_p}{m_p} = V_p \left[\frac{\Delta m_T}{m_T} + \frac{\Delta m_t}{m_t} + \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta m_{ex}}{m_{ex}} \right] \quad (\text{AII. 7})$$

L'équation finale s'écrit donc :

$$\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} = \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta V_T}{V_T - V_p} + \frac{V_p \left[\frac{\Delta m_T}{m_T} + \frac{\Delta m_t}{m_t} + \frac{\Delta m_s}{m_s} + \frac{\Delta m_{ex}}{m_{ex}} \right]}{V_T - V_p} \quad (\text{AII. 8})$$

Les valeurs de l'erreur absolue pour chaque prélèvement relative à chacun des essais effectués dans les mêmes conditions opératoires ($M_H = 35\text{g}$ et $Q = 6,3\text{ g/min}$) par entraînement à la vapeur d'eau ($\varepsilon = 0,8850$) et par hydrodistillation sont regroupées dans le tableau suivant :

Temps (min)	Erreur absolue	
	entraînement à la vapeur d'eau	Hydrodistillation
0	$\pm 0,0000$	$\pm 0,0000$
2,5	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0027$
5	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0009$
7,5	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$
10	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0005$
15	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0004$
20	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0003$
30	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0003$
45	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0003$
60	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0003$

ANNEXE III

**CALCUL D'ERREUR SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE
(Par rapport à la matière végétale sèche)**

Le rendement en huile essentielle est donné par la relation suivante :

$$R_{HE}(t) = \frac{M_{HE}(t)}{M_s} \cdot 100 \quad (AIII.1)$$

Il vient que :

$$R_{HE}(t_1) = \frac{M_{HE}(t_1)}{M_s} \cdot 100 \quad (AIII.2)$$

$$R_{HE}(t_2) = R_{HE}(t_1) + \frac{M_{HE}(t_2)}{M_s} \cdot 100 \quad (AIII.3)$$

$$R_{HE}(t_N) = R_{HE}(t_{N-1}) + \frac{M_{HE}(t_N)}{M_s} \cdot 100 \quad (AIII.4)$$

d'où

Le calcul de l'erreur relative sur le rendement en huile essentielle sera donc :

$$\frac{\Delta R_{HE}(t_1)}{R_{HE}(t_1)} = \frac{\Delta M_{HE}(t_1)}{M_{HE}(t_1)} + \frac{\Delta M_s}{M_s} \quad (AIII.5)$$

$$\frac{\Delta R_{HE}(t_2)}{R_{HE}(t_2)} = \frac{\Delta M_{HE}(t_1)}{M_{HE}(t_1)} + \frac{\Delta M_{HE}(t_2)}{M_{HE}(t_2)} + \frac{\Delta M_s}{M_s} \quad (AIII.6)$$

$$\frac{\Delta R_{HE}(t_N)}{R_{HE}(t_N)} = \frac{\Delta M_s}{M_s} + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta M_{HE}(t_i)}{M_{HE}(t_i)} \quad (AIII.7)$$

Comme $M_s = (1 - H) M_H$ (AIII.8)

L'expression de l'erreur relative sera :

$$\frac{\Delta R_{HE}(t_N)}{R_{HE}(t_N)} = \frac{\Delta M_H}{M_H} + \frac{\Delta H}{1-H} + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta M_{HE}(t_i)}{M_{HE}(t_i)} \quad (AIII.9)$$

d'où

L'expression de l'erreur absolue:

$$\Delta R_{HE}(t_N) = R_{HE}(t_N) \left(\frac{\Delta M_H}{M_H} + \frac{\Delta H}{1-H} + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta M_{HE}(t_i)}{M_{HE}(t_i)} \right) \quad (AIII.10)$$

Annexe IV: Valeur F de la variable de Fisher- Snedecor $F(A : V_1, V_2)$

	0,999	16,6	11,3	9,34	8,25	7,57	7,09
20	0,50	0,472	0,718	0,816	0,868	0,900	0,922
	0,90	2,97	2,59	2,38	2,25	2,16	2,09
	0,95	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60
	0,975	5,87	4,46	3,86	3,51	3,29	3,13
	0,99	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87
	0,995	9,94	6,99	5,82	5,17	4,76	4,47
	0,999	14,8	9,95	8,10	7,10	6,46	6,02
	24	0,50	0,469	0,714	0,812	0,863	0,895
0,90		2,93	2,54	2,33	2,19	2,10	2,04
0,95		4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51
0,975		5,72	4,32	3,72	3,38	3,15	2,99
0,99		7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67
0,995		9,55	6,66	5,52	4,89	4,49	4,20
0,999		14,0	9,34	7,75	6,59	5,98	5,55
30		0,50	0,466	0,709	0,807	0,858	0,890
	0,90	2,88	2,49	2,28	2,14	2,05	1,98
	0,95	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42
	0,975	5,57	4,18	3,59	3,25	3,03	2,87
	0,99	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47
	0,995	9,18	6,35	5,24	4,62	4,23	3,95
	0,999	13,3	8,77	7,05	6,12	5,53	5,12
	60	0,50	0,461	0,701	0,798	0,849	0,880
0,90		2,79	2,39	2,18	2,04	1,95	1,87
0,95		4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25
0,975		5,29	3,93	3,34	3,01	2,79	2,63
0,99		7,08	4,98	4,123	3,65	3,34	3,12
0,995		8,49	5,80	4,73	4,14	3,76	3,49
0,999		12,0	7,77	6,17	5,31	4,76	4,37
120		0,50	0,458	0,697	0,793	0,844	0,875
	0,90	2,75	2,35	2,13	1,99	1,90	1,82
	0,95	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18
	0,975	5,15	3,80	3,23	2,89	2,67	2,52
	0,99	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96
	0,995	8,18	5,54	4,50	3,92	3,55	3,28
	0,999	11,4	7,32	5,78	4,95	4,42	4,04
	∞	0,50	0,455	0,693	0,789	0,839	0,870
0,90		2,71	2,30	2,08	1,94	1,85	1,77
0,95		3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10
0,975		5,02	3,69	3,12	2,79	2,57	2,41
0,99		6,63	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80
0,995		7,88	5,30	4,28	3,72	3,35	3,09
0,999		10,8	6,91	5,42	4,62	4,10	3,74

Annexe IV: Valeur F de la variable de Fisher- Snedecor $F(A : V_1, V_2)$

	0,99	13,7	10,9	9,78	9,15	8,75	8,47
	0,995	18,6	14,5	12,9	12,0	11,5	11,1
	0,999	35,5	27,0	23,7	21,9	20,8	20,0
7	0,50	0,506	0,767	0,871	0,926	0,960	0,983
	0,90	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83
	0,95	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87
	0,975	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12
	0,99	12,2	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19
	0,995	16,2	12,4	10,9	10,1	9,52	9,16
	0,999	29,2	21,7	18,8	17,2	16,2	15,5
8	0,50	0,499	0,757	0,860	0,915	0,948	0,971
	0,90	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67
	0,95	5,332	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58
	0,975	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65
	0,99	11,3	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37
	0,995	14,7	11,0	9,60	8,81	8,30	7,95
	0,999	25,4	18,5	15,8	14,4	13,5	12,9
9	0,50	0,494	0,749	0,852	0,906	0,939	0,962
	0,90	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55
	0,95	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37
	0,975	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32
	0,99	10,6	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80
	0,995	13,6	10,1	8,72	7,96	7,47	7,13
	0,999	22,9	16,4	13,9	12,6	11,7	11,1
10	0,50	0,49	0,743	0,845	0,899	0,932	0,954
	0,90	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46
	0,95	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22
	0,975	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07
	0,99	10,0	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39
	0,995	12,8	9,43	8,08	7,34	6,87	6,54
	0,999	21,0	14,9	12,6	11,3	10,5	9,93
12	0,50	0,484	0,735	0,835	0,888	0,921	0,943
	0,90	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33
	0,95	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00
	0,975	6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73
	0,99	9,33	6,93	5,59	5,41	5,06	4,82
	0,995	11,8	8,51	7,23	6,52	6,07	5,76
	0,999	18,6	13,0	10,8	9,63	8,89	8,38
15	0,50	0,478	0,726	0,826	0,878	0,911	0,933
	0,90	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21
	0,95	4,54	3,68	3,26	3,06	2,90	2,79
	0,975	6,20	4,77	4,15	3,80	3,58	3,41
	0,99	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32
	0,995	10,8	7,70	6,48	5,80	5,37	5,07

ANNEXE IV
VALEURS F DE LA VARIABLE DE FISHER- SNEDECOR F (A : V_1, V_2)
AYANT LA PROBABILITE α D'ETRE DEPASSEES

V_2	A= 1- α	V_1					
		1	2	3	4	5	6
1	0,50	1,00	1,50	1,71	1,82	1,89	1,94
	0,90	39,9	19,5	53,6	55,8	57,2	58,2
	0,95	161	200	216	225	230	234
	0,975	648	800	864	900	922	937
	0,99	4,052	5,000	5,403	5,625	5,764	5,859
	0,995	16,2111	20,000	21,615	22,500	23,056	23,437
	0,999	405,280	500,000	540,380	562,500	576,400	585940
2	0,50	0,667	1,00	1,13	1,21	1,25	1,28
	0,90	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33
	0,95	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3
	0,975	38,5	39,0	39,2	39,2	39,3	39,3
	0,99	98,5	99,0	99,2	99,2	99,3	99,3
	0,995	199	199	199	199	199	199
	0,999	998,5	999,0	999,2	999,2	999,3	999,3
3	0,50	0,585	0,881	1,00	1,06	1,10	1,13
	0,90	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28
	0,95	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94
	0,975	17,4	160	15,4	15,1	14,9	14,7
	0,99	34,1	30,8	29,5	28,7	28,2	27,9
	0,995	55,6	49,8	47,5	46,2	45,4	44,8
	0,999	167,0	148,5	141,1	137,1	134,6	132,8
4	0,50	0,549	0,828	0,941	1,00	1,04	1,06
	0,90	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01,
	0,95	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16
	0,975	12,2	10,6	9,98	9,60	9,36	9,20
	0,99	21,2	18,0	16,7	16,0	15,5	15,2
	0,995	31,3	26,3	24,3	23,2	22,5	22,0
	0,999	74,1	61,2	56,2	53,4	51,7	50,5
5	0,50	0,528	0,799	0,907	0,965	1,00	1,02
	0,90	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40
	0,95	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95
	0,975	10,0	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98
	0,99	16,3	13,3	12,1	11,4	11,0	10,7
	0,995	22,8	18,3	16,5	15,6	14,9	14,5
	0,999	47,2	37,1	33,2	31,1	29,8	28,8
6	0,50	0,515	0,780	0,886	0,942	0,977	1,00
	0,90	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05
	0,95	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28
	0,975	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82

4	0,17675	-0,17675	1,0621	3	1	1 2 4
5	-0,064675	-0,241425	1,0679	2	1	1 4 5
6	0,112075	-0,418175	1,0841	1	1	4 5 6
7	-0,12935	-0,48285	1,0950	4	1	5 6 7
8	0,04740	-0,6596	0,1086	5	1	6 7 8
9	-0,194025	-0,724275	1,1246	6	1	7 8 9
10	-0,017275	-0,901025	1,1357	7	1	8 9 10
11	<u>-0,25870</u>	<u>0,96570</u>	<u>1,1567</u>	8	1	9 10 11
12	-0,08195	-1,14245	1,1653	9	1	10 11 12

• Pour $a=0,15$:

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplexe
Simplex de départ	1	0	0	1,0434			
	2	0,096570	0,038805	1,0416			
	3	0,038805	0,096570	1,0347			
4	0,057765	-0,057765	1,0501	3	1	1 2 4	
5	-0,38805	-0,096570	1,0528	2	1	1 4 5	
6	0,018960	-0,154335	1,0592	1	1	4 5 6	
7	-0,077610	-0,193140	1,0627	4	1	5 6 7	
8	-0,19845	-0,250905	1,0689	5	1	6 7 8	
9	-0,116415	-0,289710	1,0733	6	1	7 8 9	
10	-0,058650	-0,347475	1,0792	7	1	8 9 10	
11	-0,15522	-0,386280	1,0845	8	1	9 10 11	
12	-0,097455	-0,444045	1,0901	9	1	10 11 12	
13	-0,194025	-0,482850	1,0963	10	1	11 12 13	
14	-0,136260	-0,540615	1,1016	11	1	12 13 14	
15	-0,232830	-0,57942	1,1087	12	1	13 14 15	
16	-0,175065	-0,637185	1,1138	13	1	14 15 16	
17	-0,271635	-0,675990	1,1217	14	1	15 16 17	
18	-0,21387	-0,733755	1,1265	15	1	16 17 18	
19	0,310440	-0,772560	1,1354	16	1	17 18 19	
20	-0,252675	-0,830325	1,1399	17	1	18 19 20	
21	-0,349245	-0,869130	1,1496	18	1	19 20 21	
22	-0,291480	-0,926895	1,1538	19	1	20 21 22	
23	<u>-0,38805</u>	<u>-0,964500</u>	<u>1,1645</u>	20	1	21 22 23	
24	-0,330285	-1,023465	-	21	1	22 23 24	

- Pour $x_3=1$ et $a=0,5$:

$$y = 1,1874 + 0,0141 x_1 + 0,0432 x_2 - 0,0174 x_1 x_2$$

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplex
Simplex de départ	1	0	0	1,1874			
	2	0,48285	0,12935	1,1987			
	3	0,12935	0,48285	1,2090			
4		0,61220	0,61220	1,2160	1	1	2 3 4
5		<u>0,25870</u>	<u>0,96570</u>	<u>1,2284</u>	2	1	3 4 5
6		1,09505	0,74155	-	3	1	4 5 6

II- Application de la méthode du simplex pour l'huile extraite par hydrodistillation

La méthode de simplex a été appliquée au modèle de rendement établi par planification des expériences 2^2 , en maintenant un pas a égal à 0,5.

$$y = 1,0434 + 0,0190 x_1 - 0,1014 x_2 + 0,0814 x_1 x_2$$

- Pour $a=0,5$:

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplex
Simplex de départ	1	0	0	1,0434			
	2	0,48285	0,12935	1,0445			
	3	0,12935	0,48285	1,0020			
4		0,35350	-0,35350	1,0758	3	1	1 2 4
5		0,83635	-0,22415	1,0668	1	1	2 4 5
6		0,70700	-0,70700	1,0878	2	1	4 5 6
7		<u>0,22415</u>	<u>-0,83635</u>	<u>1,1172</u>	5	1	4 6 7
8		0,57756	-1,18985	-	4	1	6 7 8

Pour avoir un meilleur rendement, nous avons diminué le pas a progressivement.

- Pour $a=0,25$:

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplex
Simplex de départ	1	0	0	1,0434			
	2	0,241425	0,064675	1,0427			
	3	0,064675	0,241425	1,0214			

- Pour $x_3=0$ et $a=0,5$:

$$y = 1,2710 + 0,0160 x_1 + 0,0074 x_2 - 0,0014 x_1 x_2$$

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplexe
Simplex de départ	1	0	0	1,2710			
	2	0,48285	0,12935	1,2796			
	3	0,12935	0,48285	1,2766			
4		0,61220	0,61220	1,2848	1	1	2 3 4
5		<u>0,96570</u>	<u>0,25870</u>	<u>1,2880</u>	3	1	2 4 5
6		1,09505	0,74155	-	2	1	4 5 6

- Pour $x_3=0,5$ et $a=0,5$:

$$y = 1,2292 + 0,0151 x_1 + 0,0253 x_2 - 0,0914 x_1 x_2$$

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplexe
Simplex de départ	1	0	0	1,2292			
	2	0,48285	0,12935	1,2369			
	3	0,12935	0,48285	1,2341			
4		0,61220	0,61220	1,2395	1	1	2 3 4
5		<u>0,96570</u>	<u>0,25870</u>	<u>1,2433</u>	3	1	2 4 5
6		1,09505	0,74155	-	2	1	4 5 6

- Pour $x_3=0,75$ et $a=0,5$:

$$y = 1,2073 + 0,0146 x_1 + 0,0343 x_2 - 0,0134 x_1 x_2$$

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplexe
Simplex de départ	1	0	0	1,2073			
	2	0,48285	0,12935	1,2179			
	3	0,12935	0,48285	1,2249			
4		0,61220	0,61220	1,2322	1	1	2 3 4
5		<u>0,25870</u>	<u>0,96570</u>	<u>1,2409</u>	2	1	3 4 5
6		0,74155	1,09510	-	3	1	4 5 6

ANNEXE V METHODE DU SIMPLEX

La méthode du simplexe est une méthode d'optimisation, qui consiste à construire un triangle équilatéral de côté « a » de la fonction f et de le faire avancer dans l'espace en le faisant pivoter sur lui même. Chaque sommet du triangle correspond ainsi à une courbe de niveau de la fonction f. Les différentes itérations obéissent aux règles suivantes :

- Règle 1 : on élimine le sommet le plus mauvais et on construit le nouveau simplexe en le faisant basculer.
- Règle 2 : si le nouveau sommet est encore mauvais, considérer l'autre sommet et procéder à son élimination.
- Règle 3 : si un sommet se répète 6 fois, alors c'est sûrement le point critique recherché et on arrête les itérations.

Simplexe de départ :

Les paramètres p et q du simplexe font partie des données du problème, leurs valeurs sont à retenir : $p = 0,9657 \text{ a}$, $q = 0,2587 \text{ a}$.

Ils sont optimisés et permettent d'orienter le simplexe de départ de côté « a », les trois sommets sont de coordonnées : sommet 1 (x_{10} , x_{20}) ; sommet 2 ($x_{10} + p$, $x_{20} + q$) et le sommet 3 ($x_{10} + q$, $x_{20} + p$).

Afin d'optimiser les rendements en huile essentielle du *Thymus numidicus kabylica* extraite par entraînement à la vapeur et par hydrodistillation la méthode de simplexe a été appliquée pour les deux modes d'extraction

I- Application de la méthode du simplexe pour l'huile extraite par entraînement à la vapeur d'eau

La méthode de simplexe a été appliquée au modèle de rendement établi par planification des expériences 2^3 , en faisant varier x_3 de -1 à +1 en maintenant un pas a égal à 0,5.

- Pour $x_3 = -1$ et $a = 0,5$:

$$y = 1,3546 + 0,0179 x_1 - 0,0284 x_2 - 0,0146 x_1 x_2$$

j		x_{1j}	x_{2j}	y_j (%)	Sommet éliminé	Règle d'élimination	Nouveau sommet du simplexe
Simplexe de départ	1	0	0	1,3546			
	2	0,48285	0,12935	1,3587			
	3	0,12935	0,48285	1,3423			
4	0,35350	-0,35350	1,3728	3	1	1 2 4	
5	0,83635	-0,22415	1,3787	1	1	2 4 5	
6	0,70700	-0,70700	1,3946	2	1	4 5 6	
7	1,18985	-0,57765	-	4	1	5 6 7	