

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة الدكتور مولاي الطاهر

Université de Saida Dr MOULAY TAHAR



كلية علوم الطبيعة والحياة

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

قسم البيولوجيا

Département de Biologie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Sciences Biologiques

Spécialité : Biochimie

Thème

Développement d'un procédé avancé d'extraction et de séparation des composés des huiles essentielles

Présenté par :

Melle : BRAHIMI Faiza

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Présidente:	Dr. FARES Soriya	MA	University of Saida -Dr Tahar Moulay
Examinatrice:	Dr. BENABDESLAM Yasmine	MCA	University of Saida -Dr Tahar Moulay
Examinatrice:	Dr. HAMMOU Bakhta	MCB	University of Saida -Dr Tahar Moulay
Encadrante:	Dr. SIDI IKHLEF Amel	MCB	University of Saida -Dr Tahar Moulay

Année universitaire 2025/2026

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de mémoire, Mme Amel Sidi Ikhlef, pour son encadrement, sa patience, ses conseils précieux et son accompagnement scientifique tout au long de ce travail.

Je remercie également Dr Moufak Mimoun pour son aide, ses orientations et sa disponibilité.

Mes sincères remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et de faire partie de ce jury de soutenance.

Dédicace

Je commence tout d'abord par remercier Dieu Tout-Puissant de m'avoir accordé la santé, la patience et la force nécessaires pour accomplir ce travail.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet de fin d'études.

À moi-même *Je me remercie pour la persévérance, les efforts continus et la détermination à avancer malgré les difficultés et les moments de fatigue. J'ai appris à rester forte et à aller jusqu'au bout de ce parcours.*

À mon père, Abdelkrim *À toi, mon père... Les mots ne suffisent pas pour exprimer ce que je ressens. Tu as été mon soutien le plus solide, mon refuge dans les moments difficiles et ma force silencieuse à chaque étape de ma vie. Tes sacrifices, ton courage et ton amour m'ont permis d'avancer sans jamais abandonner. Ce travail est une humble reconnaissance de tout ce que tu as fait pour moi.*

À ma mère *Merci pour ton amour inépuisable, ta douceur et ta patience. Tu as toujours été à mes côtés, m'encourageant sans jamais te lasser. Ton soutien a été ma lumière dans les moments de doute.*

À mon frère, Nadir *Même à distance, tu as toujours cru en moi. Merci pour ton soutien moral, ta confiance et ton aide précieuse tout au long de ce parcours.*

À mes sœurs : Hanine, Lamia, Nour, Asmaa *Merci pour votre amour sincère, votre présence et votre soutien qui m'ont accompagnée et encouragée tout au long de ce travail.*

À mon petit Mouad *À toi, mon petit... Tu es le sourire de la maison et la douceur de la famille. Ta présence, même simple, m'a donné de la force et de la joie dans les moments de fatigue. Merci d'être toujours là à ta manière, avec innocence et amour.*

À mon amie Salem Iman *À une personne chère à mon cœur, Merci pour ta présence constante, ton écoute sincère et ton soutien inconditionnel. Tu as été un véritable appui moral, une source de réconfort et une lumière dans les moments difficiles de ce parcours.*

À mes encadrants *À ma directrice de mémoire Amel Sidi Ikhlef, je vous remercie sincèrement pour votre encadrement, votre patience, vos conseils et votre accompagnement scientifique. À Dr Moufak Mimoun, merci pour votre aide, vos orientations et votre disponibilité.*

À mes amies *Merci pour votre soutien, votre compréhension et tous les moments partagés qui ont rendu ce chemin plus léger.*

Enfin *Je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

Résumé

Ce travail porte sur le développement d'un procédé avancé d'extraction et de séparation des composés des huiles essentielles, combinant originalité méthodologique et applicabilité industrielle. Un dispositif d'hydrodistillation modifié intégrant un fractionnement temporel a été conçu et validé sur six espèces végétales méditerranéennes récoltées dans l'Ouest algérien. Le procédé repose sur une augmentation progressive et contrôlée de la température, permettant une libération sélective et séquentielle des composés volatils en fonction de leurs propriétés physicochimiques. L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a confirmé des profils chimiques distincts pour chaque fraction collectée, validant ainsi l'efficacité du fractionnement *in situ*. Cette approche s'inscrit dans les principes de la chimie verte et ouvre des perspectives prometteuses pour la valorisation ciblée des métabolites volatils des plantes médicinales.

Mots clés : Huiles essentielles, extraction, fractionnement temporel, hydrodistillation, spectrophotométrie UV-Visible, plantes médicinales.

Abstract

This work focuses on the development of an advanced process for the extraction and separation of essential oil compounds, combining methodological originality with industrial applicability. A modified hydrodistillation device integrating temporal fractionation was designed and validated on six Mediterranean plant species collected in Western Algeria. The process relies on a progressive and controlled temperature increase, allowing selective and sequential release of volatile compounds based on their physicochemical properties. UV-Visible spectrophotometry analysis confirmed distinct chemical profiles for each collected fraction, thus validating the efficiency of *in situ* fractionation. This approach aligns with green chemistry principles and opens promising perspectives for targeted valorization of volatile metabolites from medicinal plants.

Keywords : Essential oils, extraction, temporal fractionation, hydrodistillation, UV-Visible spectrophotometry, medicinal plants.

ملخص

يركز هذا العمل على تطوير عملية متقدمة لاستخلاص وفصل مكونات الزيوت الأساسية، مع الجمع بين الأصالة المنهجية وقابلية التطبيق الصناعي. تم تصميم جهاز تقطير مائي معدل يدمج التجزئة الزمنية، وتم التحقق من صحته على ستة أنواع نباتية متوسطة تم جمعها في غرب الجزائر. تعتمد العملية على زيادة تدريجية ومنضبطة في درجة الحرارة، مما يسمح بإطلاق انتقائي ومتسلسل للمركبات المتطايرة بناءً على خصائصها الفيزيائية والكيميائية. أكد تحليل القياس الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية وجود ملفات كيميائية مميزة لكل جزء تم جمعه، مما يثبت فعالية التجزئة الموضعية. يتماشى هذا النهج مع مبادئ الكيمياء الخضراء ويفتح آفاقاً واعدة للثمين المستهدف للمستقلبات المتطايرة من النباتات الطبية.

الكلمات المفتاحية : الزيوت الأساسية، الاستخلاص، التجزئة الزمنية، التقطير المائي، القياس الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية، النباتات الطبية.

Table des matières

Introduction	1
I Partie théorique	3
Chapitre I Les huiles essentielles	4
1.1 Histoire	5
1.2 Composition chimique des huiles essentielles	6
1.2.1 Les terpènes	6
1.2.2 Les phénylpropanoïdes	7
1.3 Applications des huiles essentielles	8
1.3.1 Activité antimicrobienne	8
1.3.2 Activité antifongique	9
1.3.3 Activité antivirale	9
1.3.4 Activité antioxydante	9
1.3.5 Activité anti-inflammatoire et analgésique	9
1.3.6 Activité anticancéreuse	10
1.3.7 Activité antiparasitaire	10
1.4 Mécanisme d'action des huiles essentielles	10
Chapitre II Méthodes d'extraction des huiles essentielles	12
2.1 Méthodes conventionnelles	13
2.1.1 Hydrodistillation	13
2.1.2 Distillation à la vapeur	13
2.1.3 Extraction par solvants organiques	13
2.1.4 Enfleurage	13
2.1.5 Expression à froid	14
2.1.6 Extraction par micro-ondes sans solvant (SFME)	14
2.2 Méthodes modernes	14
2.2.1 Extraction au CO ₂ supercritique (SFE)	14
2.2.2 Extraction assistée par micro-ondes (MAE)	15

2.2.3	Extraction assistée par ultrasons (UAE)	15
2.2.4	Extraction assistée par enzyme (EAE)	15
2.2.5	Extraction par micro-ondes et hydrodistillation (MWHD) . . .	16
2.2.6	Extraction par micro-ondes et solvant (MASE)	16
2.2.7	Extraction par fluide pressurisé (PFE)	16
2.3	Méthodes innovantes	16
2.3.1	Distillation solaire	16
2.3.2	Distillation par micro-ondes sous vide (VMD)	17
2.3.3	Distraction par micro-ondes (MICRO-DIST)	17
2.3.4	Extraction par micro-ondes sans solvant modifiée (MSFD) . . .	17
2.3.5	Extraction assistée par micro-ondes et ultrasons combinés (MUAE)	18
2.3.6	Extraction par micro-ondes et hydro-distillation sous vide (VMWHD)	18
2.3.7	Extraction par micro-ondes et hydro-diffusion par gravité (MHG)	18

II Partie expérimentale 19

Chapitre III Matériel et Méthode 20

3.1	Objectif	21
3.2	Récolte des échantillons	21
3.2.1	Sites de prélèvement	21
3.2.2	Conditions de séchage et de conservation	22
3.3	Identification des plantes	23
3.3.1	Description botanique	23
3.4	Méthode d'extraction	24
3.4.1	Principe général	24
3.4.2	Description du dispositif	25
3.4.3	Étapes du procédé d'extraction fractionnée	26
3.4.4	Paramètres opératoires	27
3.5	Méthode d'analyse : Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)	28
3.5.1	Principe général	28
3.5.2	Composants de l'appareil	28
3.5.3	Paramètres d'analyse	29
3.5.4	Traitement des données et identification	29
3.6	Méthode d'analyse : Spectrophotométrie UV-Visible	30
3.6.1	La loi de Beer-Lambert	30
3.6.2	Le spectrophotomètre Mindray BA-88A	31

Chapitre IV	Résultat et Discussion	32
4.1	Résultat physique	33
4.1.1	Extraction des huiles essentielles	33
4.1.2	Comparaison physique des trois fractions	33
4.1.3	Rendements	35
4.2	Résultat chimique	36
4.2.1	Résultats attendus de la CPG	36
4.2.2	Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	41
4.2.3	Spectres d'absorption des trois fractions	41
4.2.4	Interprétation des résultats	43
Conclusion		44
Bibliographie		47

Liste des abréviations

CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPG-SM	Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
COX-2	Cyclooxygénase-2
DMAPP	Diméthylallyl Diphosphate
EAE	Extraction Assistée par Enzyme (Enzyme-Assisted Extraction)
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme (Flame Ionization Detector)
HE	Huile(s) Essentielle(s)
IPP	Isopentényl Diphosphate
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
LOX	Lipoxygénase
MAE	Extraction Assistée par Micro-ondes (Microwave-Assisted Extraction)
MASE	Extraction par Micro-ondes et Solvant (Microwave-Assisted Solvent Extraction)
MEP	Méthylérythritol Phosphate
MHG	Hydro-Diffusion Micro-onde par Gravité (Microwave Hydro-Diffusion and Gravity)
MS	Spectrométrie de Masse (Mass Spectrometry)
MSFD	Extraction par Micro-ondes Sans Solvant Modifiée (Modified Solvent-Free Microwave Extraction)
MUAE	Extraction Assistée par Micro-ondes et Ultrasons Combinés (Microwave-Ultrasound-Assisted Extraction)
MVA	Mévalonate
MWHD	Hydrodistillation Assistée par Micro-ondes (Microwave-Assisted Hydrodistillation)
PAL	Phénylalanine Ammoniaque Lyase
PFE	Extraction par Fluide Pressurisé (Pressurized Fluid Extraction)
PID	Proportionnel-Intégral-Dérivé
RI	Indice de Rétention (Retention Index)
ROS	Espèces Réactives de l'Oxygène (Reactive Oxygen Species)

SFE	Extraction par Fluide Supercritique (Supercritical Fluid Extraction)
SFME	Extraction par Micro-ondes Sans Solvant (Solvent-Free Microwave Extraction)
UAE	Extraction Assistée par Ultrasons (Ultrasound-Assisted Extraction)
VMD	Distillation par Micro-ondes sous Vide (Vacuum Microwave Distillation)
VMWHD	Hydrodistillation Assistée par Micro-ondes sous Vide (Vacuum Microwave Hydrodistillation)

Table des figures

1.1	Schéma général de la biosynthèse des terpénoïdes	7
1.2	Principales structures chimiques des phénylpropanoïdes des huiles essentielles	8
3.1	Sites de prélèvement des échantillons dans l'Ouest algérien	22
3.2	Photographie du dispositif d'extraction avec fractionnement développé au laboratoire	24
3.3	Schéma de principe du dispositif d'extraction avec fractionnement temporel	25
3.4	Profil de température du procédé d'extraction avec fractionnement temporel	27
3.5	Chromatogrammes CPG typiques obtenus pour les trois fractions d'huile essentielle (F1, F2, F3)	30
4.1	Spectre d'absorption UV-Visible de la Fraction 1 (F1)	42
4.2	Spectre d'absorption UV-Visible de la Fraction 2 (F2)	42
4.3	Spectre d'absorption UV-Visible de la Fraction 3 (F3)	42

Liste des tableaux

3.1	Coordonnées géographiques des sites de prélèvement	21
3.2	Identification des plantes médicinales étudiées	23
4.1	Temps d'extraction des huiles essentielles	33
4.2	Comparaison des propriétés physiques des trois fractions des huiles essentielles	34
4.3	Rendements des huiles essentielles (10 kg de matière sèche, 10 jours d'extraction)	35
4.4	Composés attendus pour les trois fractions de <i>Pinus halepensis</i>	37
4.5	Composés attendus pour les trois fractions de <i>Cupressus sempervirens</i>	38
4.6	Composés attendus pour les trois fractions d' <i>Eucalyptus globulus</i>	39
4.7	Composés attendus pour les trois fractions de <i>Pistacia lentiscus</i>	39
4.8	Composés attendus pour les trois fractions de <i>Rosmarinus officinalis</i>	40
4.9	Composés attendus pour les trois fractions de <i>Lavandula angustifolia</i>	40
4.10	Valeurs des fractions en fonction de la longueur d'onde	41

Introduction

Les plantes médicinales constituent depuis l'Antiquité une source importante de composés bioactifs utilisés dans de nombreux domaines tels que la pharmacie, la cosmétique et l'industrie agroalimentaire. Parmi ces ressources naturelles, les huiles essentielles occupent une place particulière en raison de leurs propriétés biologiques variées et de leur large éventail d'applications. Ces substances, également appelées essences végétales, sont des mélanges complexes de composés volatils et odorants synthétisés par les plantes comme métabolites secondaires. Leur utilisation remonte aux civilisations égyptienne, grecque et romaine, où elles étaient employées à des fins thérapeutiques, rituelles et cosmétiques [1].

Au cours des dernières décennies, l'intérêt porté aux huiles essentielles s'est considérablement accru, stimulé par la demande croissante en produits naturels, biologiques et respectueux de l'environnement. Cette évolution a favorisé une expansion importante du marché mondial des huiles essentielles et a mis en évidence la nécessité de développer des procédés d'extraction plus performants, capables de préserver l'intégrité chimique des composés extraits tout en limitant l'impact environnemental [2].

Cependant, les méthodes conventionnelles d'extraction présentent plusieurs limites. Les procédés thermiques, notamment l'hydrodistillation, peuvent entraîner la dégradation des molécules thermosensibles, tandis que l'utilisation de solvants organiques peut conduire à la présence de résidus indésirables dans le produit final. D'autres techniques modernes, telles que l'extraction au CO₂ supercritique, offrent des performances élevées mais restent coûteuses et difficilement accessibles pour certaines applications industrielles ou à petite échelle [2]. En parallèle, l'analyse de la composition chimique des huiles essentielles est généralement réalisée après extraction complète, limitant ainsi la possibilité d'assurer un suivi analytique en temps réel et une sélection ciblée des composés d'intérêt.

Dans ce contexte, le développement de procédés intégrés associant extraction et séparation analytique représente une approche prometteuse pour améliorer l'efficacité globale du processus. Cette étude s'intéresse ainsi à l'évaluation d'un procédé permettant simultanément l'extraction efficace des huiles essentielles, la séparation de leurs constituants et le contrôle analytique en temps réel. Une attention particulière sera portée aux performances du procédé en termes de rendement d'extraction, de pureté des composés obtenus et de reproductibilité. Une comparaison avec différentes méthodes conventionnelles et innovantes sera également réalisée afin d'identifier les avantages et les limites de l'approche proposée. Enfin, le procédé développé sera appliqué à plusieurs plantes médicinales d'intérêt, notamment l'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*), le romarin (*Rosmarinus officinalis*), la menthe (*Mentha piperita*) et l'origan (*Origanum vulgare*), reconnues pour leur richesse en huiles essentielles et leurs applications variées.

Première partie

Partie théorique

Chapitre I

Les huiles essentielles

1.1 Histoire

Les huiles essentielles (HE) sont connues et utilisées depuis des millénaires. Dès le Néolithique (avant 4000 av. J.-C.), les premières techniques d'extraction reposaient sur le pressage simple des plantes, marquant une étape importante dans le développement des sociétés sédentaires. Cette évolution a favorisé l'émergence des premières pratiques religieuses et thérapeutiques dans lesquelles les substances aromatiques occupaient une place importante. Les premières preuves de l'utilisation médicinale des huiles essentielles remontent aux anciennes civilisations mésopotamiennes et égyptiennes. Des tablettes cunéiformes découvertes en Mésopotamie ainsi qu'un papyrus égyptien daté d'environ 2550 av. J.-C. témoignent de leur emploi à des fins thérapeutiques. Les Égyptiens utilisaient également les huiles aromatiques dans les soins esthétiques, les rituels spirituels et particulièrement lors des pratiques de momification, contribuant ainsi à la conservation des corps. Les procédés d'extraction reposaient principalement sur l'infusion des plantes dans des matières grasses suivie d'un chauffage permettant la fixation des arômes [3].

En Asie, les huiles essentielles ont également occupé une place centrale dans les traditions médicales. En Chine, le traité médical ancien « Shennong's Herbal », datant d'environ 2700 av. J.-C., répertoriait déjà l'utilisation de centaines de plantes médicinales. L'Inde, à travers la médecine ayurvédique pratiquée depuis plus de cinq millénaires, a largement contribué au développement des connaissances relatives aux propriétés thérapeutiques des plantes aromatiques, avec plus de 700 espèces décrites dans les textes traditionnels. Les civilisations grecque et romaine ont enrichi ces connaissances en étudiant les propriétés stimulantes, apaisantes et médicinales des substances aromatiques. Des figures emblématiques telles qu'Hippocrate ont documenté les usages thérapeutiques de plusieurs centaines de plantes médicinales, notamment dans le traitement des maladies infectieuses par fumigation aromatique. Les Romains, influencés par la culture grecque, ont intégré les huiles essentielles dans les pratiques d'hygiène, de massage et de médecine. L'ouvrage *De Materia Medica*, rédigé au Ier siècle, constitue une référence majeure en phytothérapie antique [3, 4].

Au Moyen Âge, malgré certaines restrictions religieuses ayant limité leur utilisation, les savoirs liés aux huiles essentielles ont été préservés, notamment par les communautés monastiques. Une avancée majeure survient au Xe siècle grâce au savant persan Avicenne, qui perfectionna les techniques de distillation, permettant notamment l'extraction de l'huile essentielle de rose. Cette innovation a considérablement favorisé l'expansion des procédés d'extraction durant les siècles suivants. L'intérêt pour les huiles essentielles a ensuite connu un déclin avec l'essor de la chimie moderne au XVIIe siècle, avant de renaître au XXe siècle. En 1928, René-Maurice Gattefossé introduisit le terme « aromathérapie » après avoir mis en évidence les propriétés cicatrisantes de l'huile

essentielle de lavande. Par la suite, de nombreux travaux scientifiques ont contribué à approfondir les connaissances sur les propriétés biologiques et thérapeutiques des huiles essentielles, consolidant ainsi leur importance dans les domaines médicaux, pharmaceutiques et industriels modernes [1].

1.2 Composition chimique des huiles essentielles

Les huiles essentielles, également appelées huiles volatiles ou essences végétales, sont des mélanges complexes de composés organiques volatils naturellement synthétisés par les plantes et accumulés dans différentes parties végétales telles que les fleurs, les graines, les bourgeons, les feuilles, les fruits, le bois, les racines, l'écorce et les rameaux. Une huile essentielle peut contenir plus de 300 composés différents, généralement caractérisés par une faible masse moléculaire, souvent inférieure à 300 Da. D'un point de vue chimique, les constituants des huiles essentielles appartiennent à diverses familles de composés organiques, notamment les amines, les alcools, les phénols, les éthers ainsi que les composés carbonylés tels que les aldéhydes, les cétones, les amides et les esters. Les principales classes chimiques responsables des propriétés biologiques et aromatiques des huiles essentielles sont principalement représentées par les terpènes et les phénylpropanoïdes, qui constituent les groupes moléculaires majoritaires dans la plupart des huiles essentielles [1].

1.2.1 Les terpènes

Les terpènes constituent l'une des familles les plus vastes et les plus diversifiées de composés naturels, regroupant plus de 50 000 molécules différentes. Ces composés sont construits à partir d'unités d'isoprène et représentent les principaux constituants des huiles essentielles. Une catégorie encore plus large regroupe les terpénoïdes (ou isoprénoïdes), qui correspondent à des terpènes modifiés portant des fonctions oxygénées telles que des groupes cétones, hydroxyles, aldéhydes, éthers ou carboxyles. Contrairement aux terpènes, qui sont essentiellement des hydrocarbures, les terpénoïdes possèdent une plus grande diversité structurale et fonctionnelle. Les structures chimiques des terpènes varient considérablement, allant de chaînes linéaires à des structures mono-, bi- ou polycycliques. Leur squelette carboné résulte de la condensation successive d'unités isoprènes à cinq atomes de carbone (C5), formant ainsi des composés de complexité croissante [5].

Les précurseurs universels de la biosynthèse des terpènes sont l'isopentényl diphosphate (IPP) et son isomère allylique, le diméthylallyl diphosphate (DMAPP). Chez les plantes supérieures, la biosynthèse des isoprénoïdes emprunte deux voies métaboliques distinctes : la voie du mévalonate (MVA), localisée dans le cytosol, et la voie

du méthylérythritol phosphate (MEP), également appelée voie non-mévalonate, située dans les plastes. Ces deux voies peuvent fonctionner indépendamment ou de manière complémentaire selon les espèces végétales et les métabolites synthétisés [6].

Les terpènes sont classés selon le nombre d'unités isoprènes constituant leur structure de base. On distingue ainsi les hémiterpènes (C_5H_8), les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$), les diterpènes ($C_{20}H_{32}$), les triterpènes ($C_{30}H_{48}$), les tétraterpènes ou caroténoïdes ($C_{40}H_{64}$) ainsi que les polyterpènes [$(C_5H_8)_n$] [7].

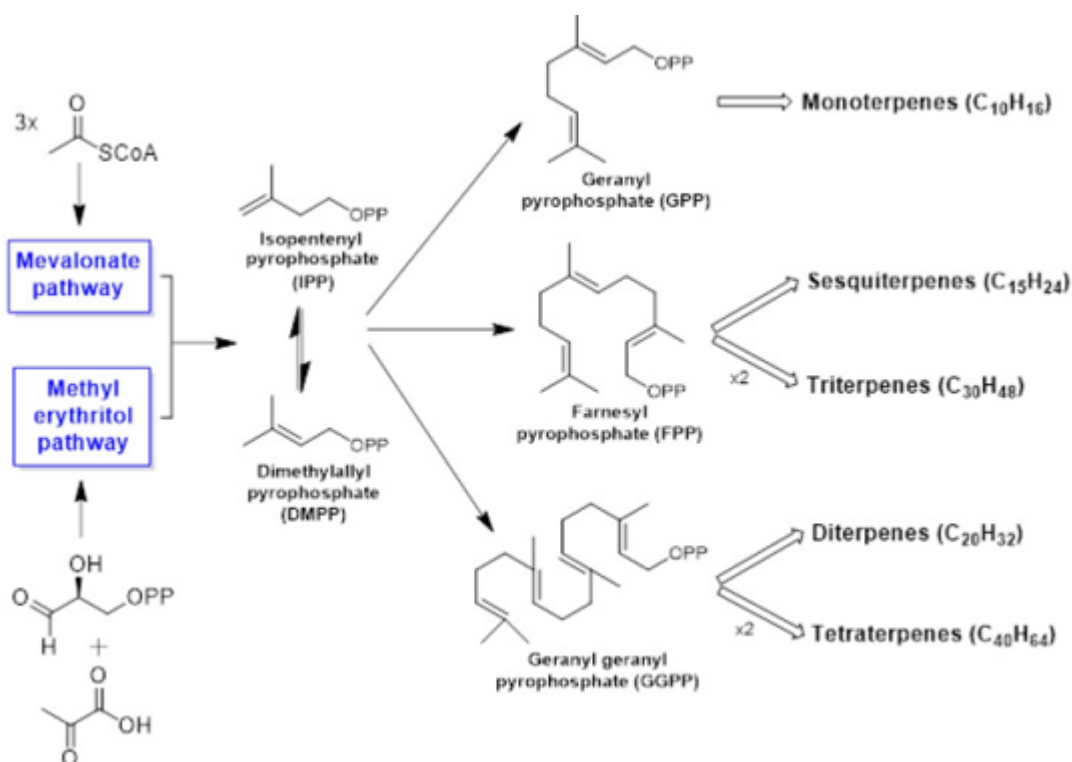


Figure 1.1 – Schéma général de la biosynthèse des terpénoïdes [8].

1.2.2 Les phénylpropanoïdes

Les phénylpropanoïdes constituent la deuxième grande famille de composés présents dans les huiles essentielles. Leur précurseur central est l'acide cinnamique, formé à partir de la phénylalanine par l'action de la phénylalanine ammoniaque lyase (PAL). Leur squelette de base comprend six atomes de carbone provenant du cycle aromatique et trois atomes de carbone constituant la chaîne latérale propanoïde. Ces composés sont bien moins nombreux que les terpènes, mais jouent un rôle important dans les propriétés organoleptiques et biologiques des huiles essentielles. Les phénylpropanoïdes sont synthétisés via la voie du shikimate et comprennent des aldéhydes, des phénols, des alcools aromatiques, des dérivés méthoxylés et des composés polyfonctionnels. Parmi les

phénylpropanoïdes les plus courants, on peut citer l'eugénol (clou de girofle), l'estragole (basilic), le cinnamaldéhyde (cannelle) et l'anéthole (anis, fenouil) [9].

- Phenylpropanoids

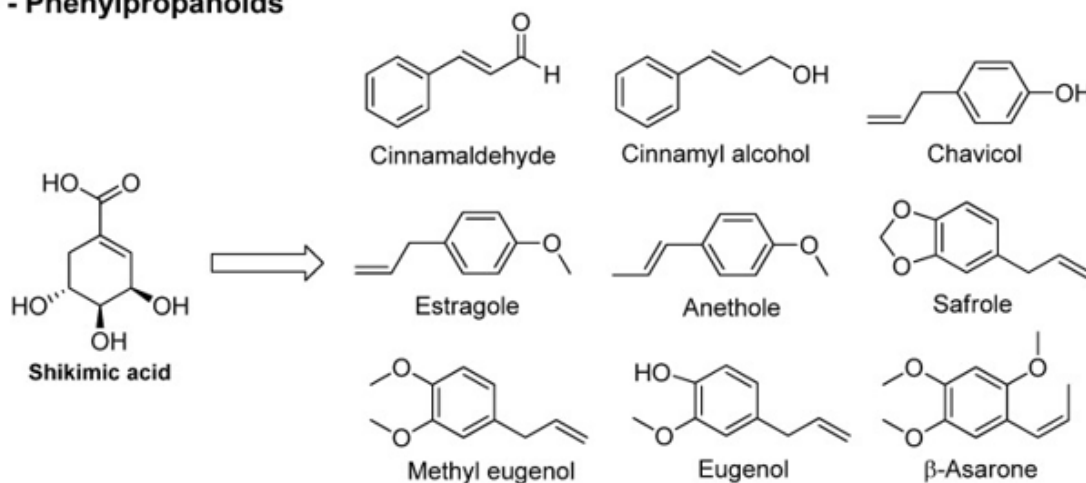


Figure 1.2 – Principales structures chimiques des phénylpropanoïdes des huiles essentielles [8].

1.3 Applications des huiles essentielles

Les huiles essentielles possèdent un large éventail d'activités biologiques notamment antimicrobienne, antifongique, antivirale, antioxydante, anti-inflammatoire, anticancéreuse, analgésique et antiparasitaire [8, 9].

1.3.1 Activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne des HE est l'une des plus étudiées. De nombreuses HE présentent une activité contre un large spectre de microorganismes, incluant des bactéries à Gram positif et à Gram négatif, ainsi que des champignons. Les composés phénoliques tels que le thymol, le carvacrol et l'eugénol sont particulièrement reconnus pour leur capacité à perturber la membrane cellulaire des microorganismes, entraînant une augmentation de la perméabilité membranaire et une fuite du contenu cytoplasmique, conduisant à la mort cellulaire. Les HE de thym (*Thymus vulgaris*), d'origan (*Origanum vulgare*), de clou de girofle (*Syzygium aromaticum*) et de cannelle (*Cinnamomum zeylanicum*) font partie des plus actives [10].

1.3.2 Activité antifongique

Les HE sont également efficaces contre diverses espèces fongiques pathogènes, notamment les genres *Candida*, *Aspergillus* et *Dermatophytes*. Le mécanisme d'action antifongique implique principalement l'altération de la membrane plasmique fongique, l'inhibition de la synthèse de la paroi cellulaire et la perturbation du métabolisme énergétique mitochondrial. Les HE riches en composés phénoliques et aldéhydes, comme celles de cannelle, de thym et de citronnelle, présentent les activités antifongiques les plus marquées [11].

1.3.3 Activité antivirale

Plusieurs HE ont démontré des propriétés antivirales significatives contre des virus enveloppés tels que le virus de l'herpès simplex (HSV), le virus de l'influenza et le SARS-CoV-2. Le mécanisme d'action antiviral repose principalement sur l'interaction des composés des HE avec l'enveloppe virale, empêchant ainsi la fusion et la pénétration du virus dans les cellules hôtes. Les HE d'arbre à thé (*Melaleuca alternifolia*), d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) et de citronnelle (*Cymbopogon citratus*) sont particulièrement étudiées pour leurs propriétés antivirales [12, 13].

1.3.4 Activité antioxydante

Le stress oxydatif, causé par un déséquilibre entre la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et la capacité antioxydante cellulaire, est impliqué dans de nombreuses pathologies chroniques. Les HE, particulièrement celles riches en composés phénoliques (thymol, carvacrol, eugénol) et en terpènes (terpinéol, linalol), possèdent des propriétés antioxydantes leur permettant de neutraliser les radicaux libres et de prévenir les dommages oxydatifs au niveau cellulaire. L'HE de clou de girofle, riche en eugénol, est l'une des plus antioxydantes connues, tandis que celles de romarin, d'origan et de thym présentent également des activités antioxydantes élevées [14, 15].

1.3.5 Activité anti-inflammatoire et analgésique

Les HE possèdent des propriétés anti-inflammatoires et analgésiques intéressantes pour le traitement de diverses affections inflammatoires et douloureuses. Les mécanismes d'action impliquent l'inhibition de la production de médiateurs pro-inflammatoires tels que les prostaglandines et les cytokines, ainsi que la modulation des voies de signalisation inflammatoires comme la voie NF- κ B. Des HE comme celles de lavande (*Lavandula angustifolia*), de camomille (*Matricaria chamomilla*), de menthe poivrée (*Mentha piperita*) et de gingembre (*Zingiber officinale*) sont traditionnellement utilisées pour soulager diverses inflammations et douleurs [16–18].

1.3.6 Activité anticancéreuse

De plus en plus d'études mettent en évidence le potentiel anticancéreux des HE et de leurs composés. Les mécanismes d'action anticancéreuse incluent l'induction de l'apoptose via les voies intrinsèque et extrinsèque, l'arrêt du cycle cellulaire, l'inhibition de la prolifération cellulaire, la modulation des voies de signalisation impliquées dans la cancérogenèse et l'inhibition de l'angiogenèse. Plusieurs composés d'HE, tels que le d-limonène (agrumes), le β -caryophyllène (poivre noir, clou de girofle), le géraniol (palmarosa, citronnelle) et le thymol (thym), ont montré des effets anticancéreux prometteurs in vitro et in vivo. Des études récentes rapportent que le d-limonène présente des effets chimiopréventifs significatifs, tandis que le β -caryophyllène a démontré une activité antitumorale dans des modèles de cancer du poumon, du sein et du côlon [19–21].

1.3.7 Activité antiparasitaire

Les huiles essentielles présentent également des propriétés antiparasitaires intéressantes contre divers protozoaires et parasites responsables de maladies négligées. Des HE de plantes telles que l'ail, le neem, le tea tree et la lavande ont montré une efficacité contre *Leishmania*, *Plasmodium*, *Trypanosoma* et *Giardia*. Les composés soufrés de l'ail (allicine, ajoène), les monoterpènes et les sesquiterpènes sont les principaux responsables de cette activité [22, 23].

1.4 Mécanisme d'action des huiles essentielles

Le mécanisme d'action des HE est complexe et varie selon leur composition chimique et le type cellulaire cible. En raison de leur nature lipophile, les composés des HE traversent facilement les membranes biologiques et interagissent avec divers constituants cellulaires. L'un des mécanismes les mieux décrits est la perturbation de la membrane plasmique des microorganismes. Les composés hydrophobes des HE s'insèrent dans la bicouche lipidique, modifiant sa fluidité et sa perméabilité. Cette altération membranaire entraîne une fuite des ions et des métabolites essentiels, une perturbation du potentiel membranaire et, finalement, la lyse cellulaire.

Au niveau intracellulaire, les HE peuvent inhiber la synthèse des acides nucléiques, des protéines et des polysaccharides, affecter le métabolisme énergétique mitochondrial et moduler les voies de signalisation cellulaire. La complexité et la diversité de leurs mécanismes d'action expliquent en partie la difficulté pour les microorganismes de développer des résistances aux HE, contrairement aux antibiotiques conventionnels qui ciblent généralement une voie métabolique spécifique.

Sur le plan anti-inflammatoire, les HE agissent en inhibant la production de médiateurs pro-inflammatoires (cytokines, chimiokines, prostaglandines) et en modulant l'activité des enzymes impliquées dans l'inflammation telles que la cyclooxygénase (COX-2) et la lipoxygénase (LOX). Elles peuvent également activer les récepteurs anti-inflammatoires et les voies de signalisation associées. Leurs propriétés antioxydantes résultent de leur capacité à piéger les radicaux libres, à chélater les ions métalliques et à activer les enzymes antioxydantes endogènes [24].

Au niveau du système nerveux, certains composés des HE (notamment le linalol, le géraniol et l'acétate de linalyle) interagissent avec les récepteurs GABA, sérotoninergiques et dopaminergiques, ce qui explique leurs effets sédatifs, anxiolytiques et antidépresseurs. Les HE de lavande, de camomille et d'ylang-ylang sont particulièrement reconnues pour leurs propriétés relaxantes et apaisantes [23]. Enfin, des études récentes suggèrent que les HE pourraient moduler le microbiote intestinal et exercer des effets bénéfiques sur la santé via l'axe intestin-cerveau [25].

Chapitre II

Méthodes d'extraction des huiles essentielles

2.1 Méthodes conventionnelles

2.1.1 Hydrodistillation

L'hydrodistillation est la méthode la plus ancienne et la plus utilisée pour l'extraction des huiles essentielles. Elle consiste à immerger la matière végétale dans de l'eau portée à ébullition. La vapeur d'eau chargée en composés volatils est ensuite refroidie dans un condenseur, et l'huile essentielle est séparée de l'eau par différence de densité. Cette méthode est simple et ne requiert pas d'équipement sophistiqué, mais elle présente plusieurs inconvénients, notamment la dégradation des composés thermosensibles, des temps d'extraction longs et une consommation énergétique élevée. De plus, certains composés hydrosolubles peuvent être perdus dans l'eau de distillation [26].

2.1.2 Distillation à la vapeur

La distillation à la vapeur est similaire à l'hydrodistillation, mais la matière végétale n'est pas en contact direct avec l'eau. De la vapeur d'eau produite dans un générateur séparé traverse la matière végétale placée sur une grille perforée, entraînant les composés volatils. Cette méthode permet un meilleur contrôle de la température et réduit les risques de dégradation thermique. La distillation à la vapeur est largement utilisée à l'échelle industrielle pour l'extraction d'huiles essentielles de plantes aromatiques telles que la lavande, l'eucalyptus et la menthe poivrée [26].

2.1.3 Extraction par solvants organiques

L'extraction par solvants organiques est particulièrement adaptée aux matières végétales fragiles ou à faible teneur en huiles essentielles. Des solvants tels que l'hexane, l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane sont utilisés pour dissoudre les composés volatils. Après extraction, le solvant est évaporé pour obtenir un extrait appelé concrète ou résinoïde. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient de laisser des résidus de solvant dans le produit final et d'extraire également des composés non volatils (cires, pigments), nécessitant une étape de purification supplémentaire [26].

2.1.4 Enfleurage

L'enfleurage est une méthode traditionnelle d'extraction à froid, principalement utilisée pour les fleurs délicates dont les composés aromatiques sont fragiles et ne supportent pas la chaleur (jasmin, rose, tubéreuse). Le procédé consiste à étaler les fleurs sur une couche de matière grasse (corps gras) qui absorbe les composés volatils. Les fleurs sont renouvelées quotidiennement jusqu'à saturation de la matière grasse. L'extrait obtenu, appelé pommade, est ensuite lavé à l'alcool pour récupérer les composés

aromatiques. Cette méthode est extrêmement coûteuse en main-d'œuvre et en temps, et elle est aujourd'hui rarement utilisée à l'échelle industrielle [26].

2.1.5 Expression à froid

L'expression à froid, également appelée pressage à froid, est utilisée spécifiquement pour l'extraction des huiles essentielles d'agrumes (orange, citron, bergamote, pamplemousse). Le procédé consiste à presser mécaniquement l'écorce des fruits pour libérer les sacs à essence contenant l'huile essentielle. La pression peut être appliquée par des procédés manuels ou mécaniques (presses hydrauliques, râpeuses). Cette méthode présente l'avantage de ne pas utiliser de chaleur ni de solvants, préservant ainsi l'intégrité des composés volatils et évitant toute contamination chimique. L'huile essentielle obtenue est ensuite séparée de l'eau et des débris végétaux par centrifugation ou décantation [26].

2.1.6 Extraction par micro-ondes sans solvant (SFME)

L'extraction par micro-ondes sans solvant (Solvent-Free Microwave Extraction, SFME) est une méthode qui utilise l'énergie micro-onde pour chauffer directement l'eau contenue dans la matière végétale fraîche, provoquant la libération des composés volatils. Le procédé ne nécessite ni eau ni solvant ajoutés, ce qui réduit considérablement le temps d'extraction (30 à 60 minutes contre 2 à 4 heures pour l'hydrodistillation classique) et améliore le rendement. Les huiles essentielles obtenues par SFME présentent généralement une composition chimique différente de celles obtenues par hydrodistillation, avec une proportion plus élevée de composés oxygénés et une meilleure qualité aromatique. Des études réalisées sur la menthe poivrée, le romarin et la lavande ont démontré l'efficacité de cette méthode [26, 27].

2.2 Méthodes modernes

2.2.1 Extraction au CO₂ supercritique (SFE)

L'extraction par fluide supercritique, principalement au CO₂, est une technique moderne qui utilise le dioxyde de carbone à l'état supercritique (température > 31,1 °C et pression > 73,8 bar) comme solvant d'extraction. À l'état supercritique, le CO₂ possède des propriétés de solvant intéressantes : une densité élevée (pouvoir solvant), une viscosité faible (pénétration facile dans la matrice végétale) et une diffusivité élevée (transfert de matière rapide). Le CO₂ supercritique est un solvant apolaire, mais sa polarité peut être ajustée par l'ajout de co-solvants comme l'éthanol. L'extraction SFE est particulièrement adaptée aux composés thermosensibles car elle opère à des

températures modérées (40-60 °C). Elle permet d'obtenir des extraits de haute pureté, sans résidu de solvant, et offre la possibilité de fractionner les extraits en faisant varier la pression et la température [2].

2.2.2 Extraction assistée par micro-ondes (MAE)

L'extraction assistée par micro-ondes (Microwave-Assisted Extraction, MAE) utilise l'énergie micro-onde pour chauffer la matière végétale en présence d'un solvant. Les micro-ondes pénètrent dans la matrice végétale et provoquent un échauffement interne rapide, facilitant la libération des composés volatils. Les avantages de la MAE incluent une réduction significative du temps d'extraction, une amélioration du rendement, une diminution de la consommation de solvant et une meilleure qualité des extraits. Cette méthode a été appliquée avec succès à l'extraction d'huiles essentielles de diverses plantes aromatiques [28].

2.2.3 Extraction assistée par ultrasons (UAE)

L'extraction assistée par ultrasons (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) utilise les ultrasons de haute puissance (20-100 kHz) pour générer des bulles de cavitation dans le solvant d'extraction. La cavitation ultrasonore provoque l'effondrement des bulles à proximité de la matière végétale, créant des micro-jets et des ondes de choc qui fragmentent la matrice végétale et facilitent la libération des composés volatils. L'UAE présente plusieurs avantages : un temps d'extraction réduit (15-30 minutes), un rendement amélioré, une consommation de solvant réduite et la possibilité de travailler à basse température, préservant ainsi les composés thermosensibles. Cette méthode a été appliquée avec succès pour l'extraction d'HE de diverses plantes [27].

2.2.4 Extraction assistée par enzyme (EAE)

L'extraction assistée par enzyme (Enzyme-Assisted Extraction, EAE) utilise des enzymes spécifiques (cellulases, pectinases, hémicellulases) pour hydrolyser les polysaccharides de la paroi cellulaire végétale, facilitant ainsi la libération des composés volatils. Les avantages de l'EAE incluent l'amélioration du rendement d'extraction, la réduction du temps d'extraction et l'utilisation de conditions douces (température modérée, pH physiologique), ce qui préserve l'intégrité des composés extraits. L'EAE est souvent utilisée en combinaison avec d'autres techniques d'extraction pour améliorer leur efficacité. Elle a été appliquée avec succès pour l'extraction d'huiles essentielles de diverses plantes aromatiques et médicinales [29].

2.2.5 Extraction par micro-ondes et hydrodistillation (MWHD)

L'extraction par micro-ondes et hydrodistillation (Microwave-Assisted Hydrodistillation, MWHD) combine le chauffage par micro-ondes avec l'hydrodistillation classique. La matière végétale est placée dans un ballon avec de l'eau et chauffée par micro-ondes. La vapeur produite est condensée et l'huile essentielle est récupérée comme dans l'hydrodistillation classique, mais avec un temps d'extraction réduit (30-60 minutes contre 2-4 heures). La MWHD a été appliquée avec succès à l'extraction d'huiles essentielles de diverses plantes, montrant une amélioration du rendement et de la qualité des extraits par rapport à l'hydrodistillation classique [30, 31].

2.2.6 Extraction par micro-ondes et solvant (MASE)

L'extraction par micro-ondes et solvant (Microwave-Assisted Solvent Extraction, MASE) combine le chauffage par micro-ondes avec l'utilisation d'un solvant pour extraire les composés volatils. Cette méthode est particulièrement adaptée aux matières végétales sèches ou à faible teneur en eau. Le solvant (éthanol, hexane, etc.) absorbe l'énergie micro-onde et chauffe rapidement la matrice végétale, facilitant la libération des composés volatils. La MASE offre des temps d'extraction courts et des rendements élevés, mais nécessite une étape supplémentaire d'élimination du solvant [32].

2.2.7 Extraction par fluide pressurisé (PFE)

L'extraction par fluide pressurisé (Pressurized Fluid Extraction, PFE), également connue sous le nom d'extraction par eau pressurisée (Pressurized Water Extraction, PWE) lorsque l'eau est utilisée comme solvant, utilise un solvant à haute pression et à température élevée (mais inférieure à son point d'ébullition) pour améliorer l'efficacité d'extraction. Sous pression, le solvant reste à l'état liquide à des températures supérieures à son point d'ébullition normal, ce qui améliore son pouvoir solvant et sa capacité à pénétrer dans la matrice végétale. La PFE présente l'avantage d'utiliser des solvants généralement reconnus comme sûrs (eau, éthanol), de réduire le temps d'extraction et d'améliorer le rendement. Cette méthode a été appliquée avec succès à l'extraction d'huiles essentielles de plantes aromatiques et médicinales [33].

2.3 Méthodes innovantes

2.3.1 Distillation solaire

La distillation solaire est une méthode innovante et écologique qui utilise l'énergie solaire comme source de chaleur pour l'hydrodistillation. Ce procédé repose sur un

concentrateur solaire qui focalise les rayons du soleil sur un récepteur contenant la matière végétale et l'eau. La vapeur produite est ensuite condensée et l'huile essentielle est récupérée. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser une énergie renouvelable et gratuite, réduisant considérablement l'empreinte carbone du procédé d'extraction. Elle est particulièrement adaptée aux régions ensoleillées et peut être mise en œuvre à différentes échelles, de l'artisanat à l'industrie. Des études récentes ont démontré la faisabilité technique de cette approche pour l'extraction d'huiles essentielles de plantes aromatiques telles que le clou de girofle, la cannelle et l'eucalyptus [34].

2.3.2 Distillation par micro-ondes sous vide (VMD)

La distillation par micro-ondes sous vide (Vacuum Microwave Distillation, VMD) combine l'énergie micro-onde avec l'application d'un vide partiel pour réduire la température d'ébullition du solvant et préserver les composés thermosensibles. Le vide abaisse la température d'ébullition de l'eau, permettant une extraction à des températures plus basses (40-60 °C) que l'hydrodistillation classique. La VMD offre une meilleure préservation des composés thermosensibles, une réduction du temps d'extraction et une amélioration de la qualité des extraits. Cette méthode a été appliquée avec succès à l'extraction d'huiles essentielles de plantes aromatiques [35].

2.3.3 Distraction par micro-ondes (MICRO-DIST)

La MICRO-DIST (Microwave Distraction) est une technique innovante qui combine l'extraction par micro-ondes avec un système de piégeage à froid pour collecter les composés volatils. Le principe repose sur l'application d'un champ micro-onde à la matière végétale placée dans un réacteur en quartz, tandis que les vapeurs sont entraînées par un flux d'azote et piégées dans un solvant froid. Cette méthode permet une extraction rapide (10-30 minutes) avec une consommation d'énergie réduite et une excellente préservation des composés thermosensibles. La MICRO-DIST a été utilisée avec succès pour l'analyse de la composition chimique des huiles essentielles de diverses plantes [36].

2.3.4 Extraction par micro-ondes sans solvant modifiée (MSFD)

L'extraction par micro-ondes sans solvant modifiée (Modified Solvent-Free Microwave Extraction, MSFD) est une variante de la SFME qui utilise un système de refroidissement plus efficace et un contrôle précis de la puissance micro-onde pour améliorer le rendement et la qualité des extraits. Cette méthode intègre également un système de piégeage des composés volatils légers qui peuvent être perdus dans les méthodes conventionnelles. La MSFD a été appliquée avec succès à l'extraction d'huiles essen-

tielles de plantes aromatiques, montrant une amélioration significative du rendement et de la qualité des extraits par rapport à la SFME classique [37, 38].

2.3.5 Extraction assistée par micro-ondes et ultrasons combinés (MUAE)

L'extraction assistée par micro-ondes et ultrasons combinés (Microwave-Ultrasound-Assisted Extraction, MUAE) est une technique hybride qui combine les avantages des micro-ondes et des ultrasons pour améliorer l'efficacité d'extraction. Dans ce procédé, la matière végétale est simultanément soumise à un champ micro-onde (chauffage interne rapide) et à des ultrasons (cavitation). La combinaison de ces deux technologies permet d'atteindre des rendements d'extraction plus élevés, des temps d'extraction plus courts et une meilleure qualité des extraits par rapport à l'utilisation individuelle de chaque technique. La MUAE a été appliquée avec succès à l'extraction d'huiles essentielles de diverses plantes aromatiques et médicinales [35].

2.3.6 Extraction par micro-ondes et hydro-distillation sous vide (VMWHD)

L'extraction par micro-ondes et hydro-distillation sous vide (Vacuum Microwave Hydrodistillation, VMWHD) combine l'hydrodistillation assistée par micro-ondes avec l'application d'un vide partiel. Cette méthode permet de réduire la température d'extraction et le temps de traitement, tout en améliorant la qualité et le rendement des huiles essentielles. L'application du vide facilite l'évaporation des composés volatils à plus basse température, ce qui réduit le risque de dégradation thermique et préserve l'intégrité chimique des molécules extraites [39].

2.3.7 Extraction par micro-ondes et hydro-diffusion par gravité (MHG)

L'hydro-diffusion micro-onde par gravité (Microwave Hydro-Diffusion and Gravity, MHG) est une méthode innovante et écologique qui associe le chauffage micro-onde et la gravité pour extraire les huiles essentielles sans recours à l'eau ni aux solvants. Cette approche réduit fortement la durée d'extraction, nécessitant environ 20 minutes contre près de 90 minutes pour l'hydrodistillation classique. En plus de diminuer la consommation énergétique, cette méthode limite l'impact environnemental et améliore l'efficacité globale du procédé, ce qui en fait une technologie prometteuse pour les applications industrielles et pharmaceutiques [39].

Deuxième partie

Partie expérimentale

Chapitre III

Matériel et Méthode

3.1 Objectif

Cette étude vise à développer et valider un dispositif d'hydrodistillation innovant intégrant un fractionnement temporel pour l'extraction sélective des huiles essentielles de six plantes médicinales de l'Ouest algérien (*Pinus halepensis*, *Cupressus sempervirens*, *Eucalyptus globulus*, *Pistacia lentiscus*, *Rosmarinus officinalis* et *Lavandula angustifolia*). L'objectif général est de démontrer qu'une augmentation progressive et contrôlée de la température permet une libération séquentielle des composés volatils en fonction de leurs propriétés physicochimiques (volatilité, point d'ébullition, polarité), produisant ainsi des fractions enrichies en classes spécifiques de métabolites. Les échantillons ont été récoltés dans les régions de Saïda, Mascara et Oran [40], puis séchés dans des conditions contrôlées [41] avant d'être soumis à l'extraction.

3.2 Récolte des échantillons

3.2.1 Sites de prélèvement

Les échantillons végétaux ont été collectés dans trois wilayas de l'Ouest algérien : Saïda, Mascara et Oran. Les coordonnées géographiques précises de chaque site ont été enregistrées à l'aide d'un système de positionnement global (GPS) et sont présentées dans le tableau 3.1, tandis que la figure 3.1 illustre leur localisation géographique.

Table 3.1 – Coordonnées géographiques des sites de prélèvement

Espèce	Wilaya	Latitude (N)	Longitude
Pin d'Alep (<i>Pinus halepensis</i>)	Saïda	34,918347°	0,130025° E
Cyprès (<i>Cupressus sempervirens</i>)	Saïda	34,918347°	0,130025° E
Eucalyptus (<i>Eucalyptus globulus</i>)	Mascara	34,842060°	0,187528° E
Lentisque (<i>Pistacia lentiscus</i>)	Mascara	35,525843°	0,132253° E
Romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	Mascara	35,525843°	0,132253° E
Lavande (<i>Lavandula angustifolia</i>)	Oran	35,753978°	0,498370° W

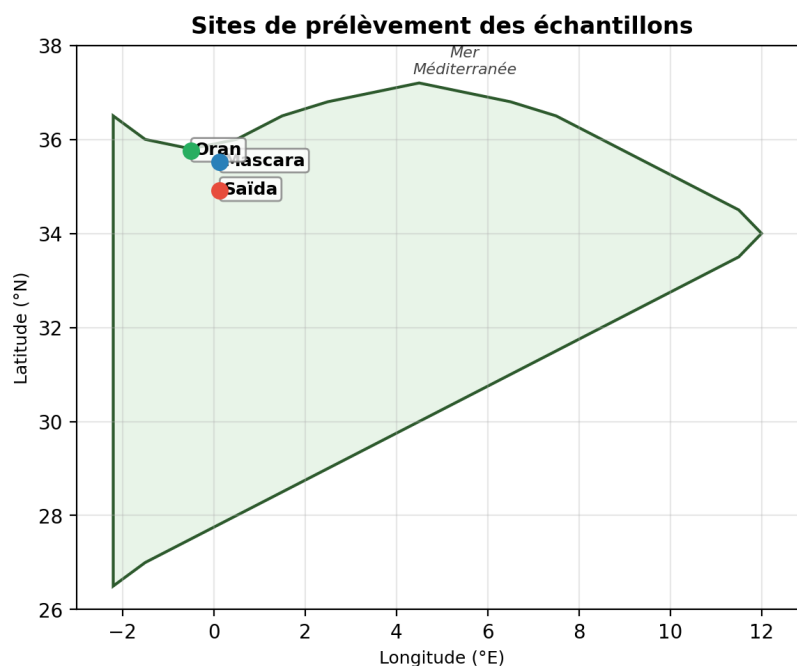


Figure 3.1 – Sites de prélèvement des échantillons dans l'Ouest algérien [40, 41]

3.2.2 Conditions de séchage et de conservation

Les plantes ont été récoltées manuellement, fraîchement cueillies, puis transportées rapidement au laboratoire dans des sacs en papier perforés pour éviter la condensation et la prolifération fongique. Une fois au laboratoire, les échantillons ont été disposés en couche mince sur des claies dans une pièce répondant aux conditions suivantes :

- **Obscurité totale** : absence de lumière directe pour éviter la photodégradation des composés volatils et la photo-isomérisation des terpènes [9].
- **Température contrôlée** : maintenue à $25 \pm 2^\circ\text{C}$, température modérée permettant un séchage progressif sans dénaturation thermique.
- **Hygrométrie relative** : comprise entre 40 et 50%, suffisamment basse pour limiter le développement microbien sans dessécher excessivement les tissus.
- **Ventilation** : circulation d'air assurée par une ventilation naturelle ou un léger courant d'air pour homogénéiser l'humidité ambiante.
- **Durée** : 10 jours, cette durée ayant été jugée optimale pour un séchage complet tout en préservant la qualité des métabolites secondaires.

Ces conditions permettent d'éliminer progressivement l'eau libre des tissus végétaux (réduction de la masse de 70 à 80%) tout en limitant les réactions enzymatiques et oxydatives néfastes, préservant ainsi l'intégrité chimique des composés volatils avant l'extraction [41].

3.3 Identification des plantes

L'identification botanique des espèces a été préparée par Mme Yahiaoui Fatima, Docteur en Botanique, diplômée de l'Université Dr. Moulay Tahar de Saïda et travaillant au Département des forêts de la province de Saïda, avec l'aide de M. Abdelkader Shibi, garde forestier. Ces deux personnes nous ont aidés à identifier ces plantes en nous montrant les feuilles et autres caractéristiques morphologiques des spécimens. Le tableau 3.2 présente la nomenclature complète des espèces étudiées.

Table 3.2 – Identification des plantes médicinales étudiées

Nom français	Nom arabe	Nom scientifique	Famille
Pin d'Alep	الصنوبر	<i>Pinus halepensis</i> Mill.	Pinaceae
Cyprès commun	السرو	<i>Cupressus sempervirens</i> L.	Cupressaceae
Eucalyptus	الأوكبتوس	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.	Myrtaceae
Pistachier lentisque	الضرو	<i>Pistacia lentiscus</i> L.	Anacardiaceae
Romarin	الجبل إكليل	<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	Lamiaceae
Lavande	الافندر	<i>Lavandula angustifolia</i> Mill.	Lamiaceae

3.3.1 Description botanique

Les six espèces végétales identifiées (tableau 3.2) sont décrites ci-dessous :

Pinus halepensis Mill. (Pin d'Alep) est un arbre de la famille des Pinaceae, pouvant atteindre 20 m de hauteur. Ses aiguilles, fines et souples, sont groupées par deux et mesurent 6 à 12 cm de long. L'espèce est largement répandue dans le bassin méditerranéen et constitue une essence forestière majeure en Algérie [42].

Cupressus sempervirens L. (Cyprès commun) est un arbre conifère de la famille des Cupressaceae, au port élancé et au feuillage persistant en écailles. Il est traditionnellement utilisé pour ses propriétés antiseptiques et astringentes [43].

Eucalyptus globulus Labill. appartient à la famille des Myrtaceae. Originaire d'Australie, il est largement cultivé en région méditerranéenne pour son huile essentielle riche en 1,8-cinéole. Ses feuilles persistantes, coriaces et lancéolées, contiennent de nombreuses glandes à huile [44].

Pistacia lentiscus L. (Pistachier lentisque) est un arbuste de la famille des Anacardiaceae, typique du maquis méditerranéen. Il produit une résine aromatique (mastic) et ses feuilles composées pennées dégagent une odeur résineuse caractéristique [45].

Rosmarinus officinalis L. (Romarin) est un arbrisseau aromatique de la famille des Lamiaceae, aux feuilles linéaires coriaces, vert foncé sur le dessus et blanchâtres sur le dessous. L'espèce est cosmopolite en région méditerranéenne [46].

Lavandula angustifolia Mill. (Lavande) est une plante herbacée vivace de la famille des Lamiaceae, caractérisée par ses épis floraux violets et son parfum suave. Elle est cultivée pour la production d'huile essentielle utilisée en parfumerie et en aromathérapie [47].

3.4 Méthode d'extraction

3.4.1 Principe général

Le dispositif développé dans cette étude repose sur un principe d'hydrodistillation modifiée intégrant un mécanisme de fractionnement temporel. Contrairement à l'hydrodistillation conventionnelle où l'ensemble de l'huile essentielle est collecté en une seule fraction [48], notre approche permet une collecte séquentielle des composés volatils en fonction de leur température d'ébullition et de leur volatilité. Ce fractionnement est induit par une augmentation progressive et contrôlée de la température au cours du processus d'extraction.

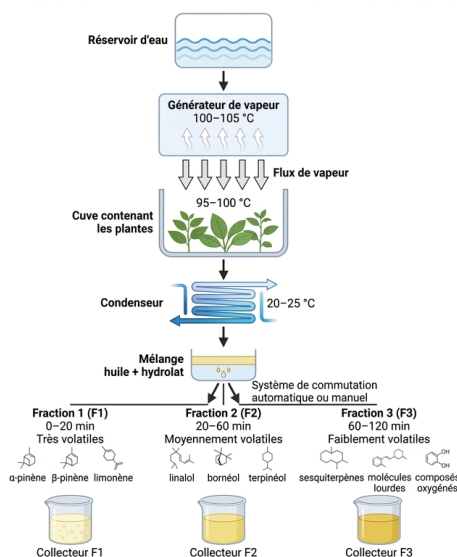


Figure 3.2 – Photographie du dispositif d'extraction avec fractionnement développé au laboratoire [26]

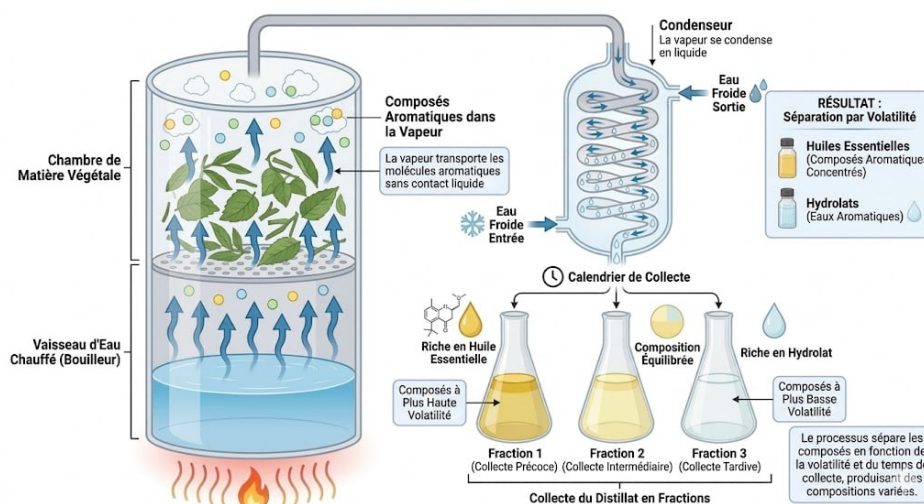


Figure 3.3 – Schéma de principe du dispositif d'extraction avec fractionnement temporel [26]

3.4.2 Description du dispositif

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude a été assemblé au laboratoire et repose sur un montage d'hydrodistillation modifié. La photographie du montage réel est présentée sur la figure 3.2 et son schéma de principe sur la figure 3.3. Le système a été conçu par l'ingénieur en mécanique Brahimi Abdelkrim, dont la contribution a été essentielle à la réalisation de ce travail.

Le montage, dont la photographie et le schéma sont présentés respectivement sur les figures 3.2 et 3.3, se compose des éléments suivants :

1. Une **cuve métallique de grande contenance** remplie d'eau, placée directement sur une source de chaleur (feu), constituant le générateur de vapeur.
2. Un **panier-filtre** situé à l'intérieur de la cuve, au-dessus du niveau d'eau, permettant de maintenir la matière végétale sans contact direct avec l'eau. La vapeur produite par ébullition traverse les trous du filtre, puis passe à travers la biomasse végétale en extrayant les composés volatils.
3. Un **tuyau blanc** raccordé à la partie supérieure de la cuve, assurant le transport de la vapeur chargée en composés volatils vers le système de refroidissement.
4. Un **condenseur gris** (échangeur thermique) branché au tuyau blanc, responsable du refroidissement et de la condensation de la vapeur. L'eau froide circulant dans le condenseur permet la liquéfaction des vapeurs.
5. Un **flacon collecteur** placé à la sortie du condenseur, recueillant le distillat (mélange d'huile essentielle et d'hydrolat) après condensation.

L'extraction se déroule ainsi (figure 3.3) : le feu chauffe l'eau dans la cuve ; la vapeur monte, traverse le filtre puis la matière végétale, s'enrichit en composés volatils, passe

par le tuyau blanc, entre dans le condenseur où elle se refroidit et se liquéfie, puis les gouttes tombent dans le flacon collecteur.

3.4.3 Étapes du procédé d'extraction fractionnée

Le processus d'extraction avec fractionnement se déroule selon les étapes suivantes :

1. Génération progressive de la vapeur. La température augmente progressivement selon un gradient contrôlé (figure 3.4), ce qui entraîne une production graduelle et maîtrisée de vapeur d'eau. Cette montée en température est essentielle car elle conditionne la libération sélective des molécules.

2. Mise en contact vapeur – matrice végétale. La vapeur pénètre dans la matrice végétale et provoque une rupture progressive des structures cellulaires, conduisant à une libération non simultanée des métabolites secondaires.

3. Extraction dépendante de la température (point clé). Pendant l'augmentation de la température, le fractionnement s'opère selon le schéma suivant :

- à basse température ($< 80^{\circ}\text{C}$) : extraction des composés très volatils (monoterpènes légers)
- à température intermédiaire ($80\text{--}95^{\circ}\text{C}$) : extraction des composés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones)
- à haute température ($> 95^{\circ}\text{C}$) : extraction des composés plus lourds (sesquiterpènes, molécules à forte interaction)

Le système provoque ainsi une extraction séquentielle en fonction de l'énergie thermique disponible.

4. Variation de la pression de vapeur. Avec l'élévation de la température, la pression de vapeur des composés augmente différemment selon chaque molécule, entraînant une évaporation différenciée (fractionnement naturel).

5. Entraînement sélectif par la vapeur. Les composés sont transportés vers le condenseur selon leur volatilité : les plus volatils sortent en premier, tandis que les moins volatils nécessitent plus de temps et de chaleur.

6. Condensation et séparation. Le mélange de vapeurs est condensé en liquide, puis séparé en deux phases : l'huile essentielle (phase organique) et l'hydrolat (phase aqueuse).

7. Fractionnement temporel induit par les paramètres opératoires (innovation). Le fractionnement n'est pas un post-traitement : il est induit pendant l'extraction grâce à l'augmentation contrôlée de la température, la variation de la cinétique de diffusion, les différences de volatilité et les interactions moléculaires avec la matrice végétale. Le résultat est le suivant :

- **Fraction 1** = composés très volatils (début de l'extraction)
- **Fraction 2** = composés intermédiaires (milieu de l'extraction)
- **Fraction 3** = composés lourds (fin de l'extraction)

8. Stabilisation et stockage. Chaque fraction est collectée séparément dans des flacons en verre ambré hermétiques, conservés à 4°C à l'abri de la lumière pour préserver sa signature chimique spécifique et éviter toute dégradation.

3.4.4 Paramètres opératoires

L'extraction est réalisée sur une durée totale de 4 à 6 heures. Le profil de température est programmé pour augmenter progressivement de la température ambiante (25°C) jusqu'à 100°C (ébullition de l'eau), avec des paliers permettant la collecte distincte des fractions. La figure 3.4 illustre le profil typique de température utilisé.

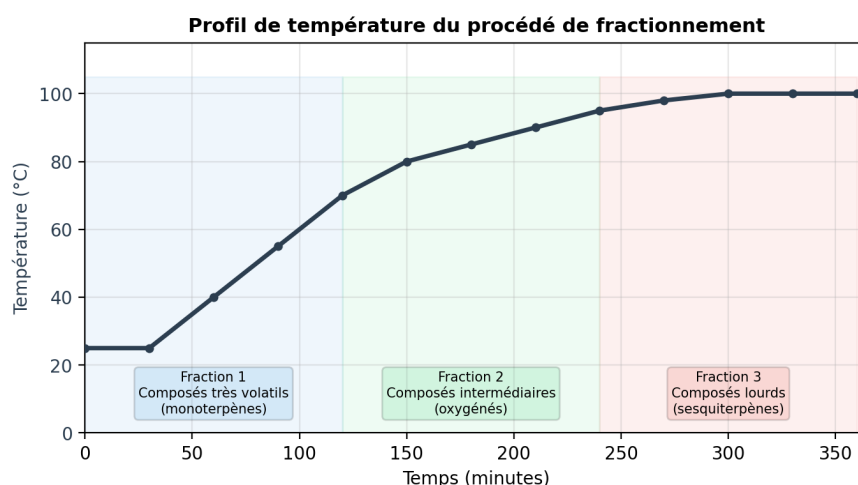


Figure 3.4 – Profil de température du procédé d'extraction avec fractionnement temporel [44]. Les zones colorées correspondent aux trois fractions collectées.

Le rapport masse végétale / volume d'eau est optimisé à 1 :4 (g/mL) pour assurer un bon contact vapeur-matrice sans dilution excessive [44]. La matière végétale est préalablement broyée en morceaux de taille homogène (environ 0,5 cm) pour faciliter la pénétration de la vapeur et l'extraction des composés volatils.

3.5 Méthode d'analyse : Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

L'analyse par CPG comprend plusieurs aspects détaillés dans les sous-sections suivantes : le principe général (§3.5.1), les composants de l'appareil (§3.5.2), les paramètres d'analyse (§3.5.3) et le traitement des données (§3.5.4).

3.5.1 Principe général

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation analytique puissante et largement utilisée pour l'analyse des huiles essentielles. Elle repose sur la distribution différentielle des composés d'un mélange entre une phase mobile gazeuse (gaz vecteur) et une phase stationnaire liquide ou solide déposée sur une colonne. Les composés sont séparés en fonction de leur volatilité et de leur affinité avec la phase stationnaire, chaque molécule présentant un temps de rétention caractéristique [26].

3.5.2 Composants de l'appareil

Un chromatographe en phase gazeuse typique est constitué des éléments suivants :

Injecteur. L'échantillon (huile essentielle diluée dans un solvant organique) est injecté à l'aide d'une micro-seringue dans l'injecteur chauffé (généralement à 250°C). La chaleur vaporise instantanément l'échantillon. Le mode split est couramment utilisé pour les huiles essentielles (ratio de division 1 :50 à 1 :100) afin d'éviter la saturation de la colonne.

Gaz vecteur. Un gaz inerte (hélium, hydrogène ou azote) transporte les composés vaporisés à travers la colonne. L'hélium est le plus couramment utilisé pour les huiles essentielles en raison de son inertie chimique et de sa viscosité optimale.

Colonne capillaire. Colonne de silice fondue de 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre interne, recouverte intérieurement d'une phase stationnaire. Pour l'analyse des huiles essentielles, la phase stationnaire apolaire de type DB-5 (5% phényl / 95% diméthylpolysiloxane) ou HP-5MS est la plus utilisée.

Four à programmation de température. La colonne est placée dans un four dont la température est programmée pour augmenter progressivement (par exemple de 50°C à 280°C à raison de 5°C/min), permettant ainsi la séparation des composés en fonction de leur point d'ébullition.

Détecteur. Deux types de détecteurs sont principalement utilisés pour l'analyse des huiles essentielles :

- **Détecteur à ionisation de flamme (FID)** : il mesure la réponse des composés organiques passant dans une flamme hydrogène-air. Il est universel pour les composés carbonés et offre une excellente linéarité et sensibilité.
- **Spectromètre de masse (MS)** : il permet d'identifier chaque composé par son spectre de masse caractéristique. Couplé à la CPG (CPG-SM), il constitue l'outil le plus puissant pour l'analyse des huiles essentielles.

3.5.3 Paramètres d'analyse

Les conditions opératoires typiques pour l'analyse des huiles essentielles sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur (FID) : 280°C
- Programme de température du four : 50°C (2 min), puis 5°C/min jusqu'à 280°C (5 min)
- Gaz vecteur : hélium à 1,0 mL/min
- Volume d'injection : 1 μ L
- Ratio de split : 1 :50
- Phase stationnaire : DB-5 (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μ m)

3.5.4 Traitement des données et identification

L'identification des composés est réalisée par comparaison des temps de rétention avec ceux de composés de référence et par calcul des indices de rétention de Kovats (RI) par rapport à une série d'alcane standards (C₈ à C₂₀). Les indices de rétention calculés sont comparés aux valeurs de la littérature [8, 49, 50].

La quantification des composés est effectuée par normalisation des aires des pics chromatographiques. Le pourcentage relatif de chaque composé est calculé comme suit :

$$\% \text{Composé}_i = \frac{A_i}{\sum_{j=1}^n A_j} \times 100$$

où A_i est l'aire du pic correspondant au composé i et $\sum A_j$ est la somme des aires de tous les pics du chromatogramme.

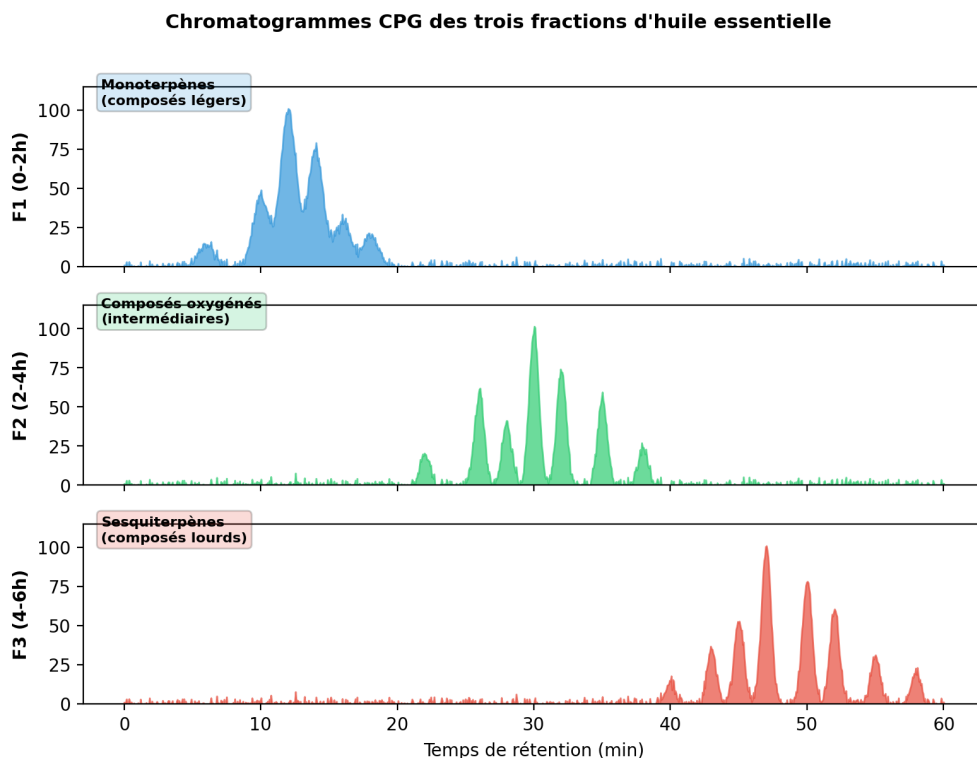


Figure 3.5 – Chromatogrammes CPG typiques obtenus pour les trois fractions d’huile essentielle (F1, F2, F3) [26, 49, 50]. Les profils distincts illustrent l’efficacité du fractionnement temporel.

3.6 Méthode d’analyse : Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d’analyse optique qui mesure l’absorbance d’une substance en fonction de la longueur d’onde dans les domaines ultraviolet (200–400 nm) et visible (400–800 nm). Elle repose sur l’interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière : lorsqu’un faisceau lumineux traverse une solution, une partie du rayonnement est absorbée par les molécules présentes, provoquant des transitions électroniques entre les niveaux d’énergie. Cette technique est largement utilisée pour l’analyse quantitative et qualitative des composés organiques, notamment les huiles essentielles, car elle permet de détecter la présence de chromophores (groupements fonctionnels insaturés, cycles aromatiques, etc.) [26]. Le fondement théorique de cette méthode est détaillé dans la sous-section consacrée à la loi de Beer-Lambert (§3.6.1).

3.6.1 La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert constitue le fondement théorique de l’analyse quantitative par spectrophotométrie. Elle établit une relation linéaire entre l’absorbance mesurée et

la concentration de l'espèce absorbante, selon l'équation suivante :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

où A est l'absorbance (sans unité), ε le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l le trajet optique (cm) et c la concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Cette loi n'est valable que pour des solutions diluées et en l'absence d'interactions moléculaires.

3.6.2 Le spectrophotomètre Mindray BA-88A

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est le **Mindray BA-88A** (Laboratoire Dr. Sallem). Cet appareil mesure le pourcentage d'absorption lumineuse à des longueurs d'onde sélectionnées (340, 405, 450 et 510 nm), permettant ainsi d'évaluer les différences de composition entre les fractions collectées.

La spectrophotométrie UV-Visible a été choisie comme méthode d'analyse complémentaire à la chromatographie en phase gazeuse en raison de sa simplicité, de sa rapidité et de son faible coût [26]. Les longueurs d'onde sélectionnées couvrent les régions d'absorption caractéristiques des principales familles de composés présents dans les huiles essentielles : les monoterpènes et sesquiterpènes insaturés absorbent principalement dans l'UV court (200–300 nm) tandis que les composés phénoliques et les chromophores conjugués présentent des bandes d'absorption dans le visible (400–510 nm) [9]. Cette approche spectrophotométrique permet une évaluation rapide du profil chimique global de chaque fraction temporelle et constitue un outil de screening complémentaire pour valider l'efficacité du fractionnement in situ.

Chapitre IV

Résultat et Discussion

4.1 Résultat physique

4.1.1 Extraction des huiles essentielles

Les huiles essentielles des six espèces végétales ont été extraites par hydrodistillation en utilisant le système d'extraction à fractionnement temporel décrit précédemment. La récupération des fractions a été effectuée à des temps de distillation successifs, permettant l'obtention de trois fractions distinctes pour chaque huile essentielle. Les temps d'extraction pour chaque fraction sont présentés dans le tableau 4.1.

Table 4.1 – Temps d'extraction des huiles essentielles

Paramètres	1ère fraction	2ème fraction	3ème fraction	Durée totale
<i>Pinus halepensis</i> Mill.	1h	1h30min	50min	3h20min
<i>Cupressus sempervirens</i> L.	1h	1h 40min	50min	3h30min
<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.	35 min	1h 30min	40 min	2h45min
<i>Pistacia lentiscus</i> L.	35 min	1h 30min	40 min	2h45min
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	40 min	1h 40min	50min	3h10min
<i>Lavandula angustifolia</i> Mill.	40 min	40 min	35 min	1h55min

Note : La température et la pression atmosphérique étaient identiques pour toutes les espèces. Pendant l'augmentation de la température, le fractionnement s'opère selon le schéma suivant :

- F1 à basse température ($< 80^{\circ}\text{C}$) : extraction des composés très volatils (monoterpènes légers)
- F2 à température intermédiaire ($80\text{--}95^{\circ}\text{C}$) : extraction des composés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones)
- F3 à haute température ($> 95^{\circ}\text{C}$) : extraction des composés plus lourds (sesquiterpènes, molécules à forte interaction)

4.1.2 Comparaison physique des trois fractions

Les trois fractions collectées présentent des caractéristiques physiques distinctes, comme le montre le tableau 4.2.

Table 4.2 – Comparaison des propriétés physiques des trois fractions des huiles essentielles

Propriété	F1	F2	F3
Couleur	Claire à légèrement jaunâtre	Jaune plus prononcé	Jaune foncé à ambré
Aspect	Fluide et homogène	Légèrement trouble	Plus épais, parfois trouble
Viscosité	Faible	Moyenne	Élevée
Homogénéité	Bonne	Moyenne	Moins homogène
Stabilité de l'émulsion dans l'eau	Faible, séparation rapide	Intermédiaire	Plus stable

Fraction 1 (F1)

La première fraction se caractérise par une couleur claire à légèrement jaunâtre, un aspect fluide et relativement homogène, ainsi qu'une faible viscosité. Son homogénéité est bonne, présentant un mélange assez uniforme. La stabilité de son émulsion dans l'eau est faible, avec une séparation rapide de la phase huileuse.

Cette fraction correspond aux composés les plus volatils et les plus légers, facilement entraînés au début de la distillation.

Fraction 2 (F2)

La deuxième fraction présente une couleur jaune plus prononcée que F1, un aspect légèrement trouble et une viscosité moyenne. Son homogénéité est moyenne, avec la présence de micro-gouttelettes. La stabilité de son émulsion dans l'eau est intermédiaire.

Cette fraction contient un mélange de composés de volatilité intermédiaire, ce qui explique ses propriétés physiques hybrides.

Fraction 3 (F3)

La troisième fraction est caractérisée par une couleur jaune foncé à ambré, un aspect plus épais et parfois trouble, ainsi qu'une viscosité élevée. Elle est moins homogène, avec une tendance à la séparation. Son émulsion dans l'eau est plus stable que celle de F1, mais plus difficile à homogénéiser.

Cette fraction correspond aux composés moins volatils, extraits en fin de distillation, souvent plus concentrés et plus complexes. Ces observations sont en accord avec les principes généraux de l'hydrodistillation fractionnée, où les différences de volatilité et de pression de vapeur des composés organiques volatils déterminent leur ordre d'élu-tion au cours du processus de distillation [48, 50]. Des études antérieures ont montré que les monoterpènes hydrocarbonés (faible masse moléculaire, point d'ébullition bas) sont extraits préférentiellement dans les premières fractions, tandis que les composés oxygénés et les sesquiterpènes (point d'ébullition plus élevé) sont concentrés dans les fractions tardives [1, 10-12].

4.1.3 Rendements

Les rendements en huiles essentielles obtenus à partir de 10 kg de matière sèche pour chaque espèce sont présentés dans le tableau 4.3.

Table 4.3 – Rendements des huiles essentielles (10 kg de matière sèche, 10 jours d'extraction)

Huile essentielle	Rendement (%)	Volume (mL)
Pin d'Alep	0,3–1 %	30–50
Cyprès	0,5–1,5 %	50–90
Eucalyptus	1–3 %	100–250
Pistachier	0,1–0,5 %	10–50
Romarin	1–2,5 %	100–250
Lavande	1–3 %	100–300

Les huiles essentielles obtenues présentent des caractéristiques organoleptiques variables selon l'espèce, l'origine géographique, les conditions de culture et la méthode d'extraction. Leur couleur varie de l'incolore au jaune pâle, avec une odeur caractéristique généralement intense liée à leur composition chimique.

***Pinus halepensis* Mill.**

Plusieurs études ont rapporté des rendements en huile essentielle de Pin d'Alep relativement faibles à modérés. Un rendement de 0,5 % a été signalé par hydrodistillation [40], tandis qu'une autre étude a rapporté un rendement moyen de $0,64 \pm 0,37$ %, l'huile obtenue étant de couleur jaune clair à transparente et caractérisée par une odeur très prononcée [51]. D'autres travaux ont montré que les rendements peuvent varier entre 0,32 % et 0,91 %, selon l'origine du matériel végétal et les conditions expérimentales [15].

***Cupressus sempervirens* L.**

Le rendement en huile essentielle de Cyprès obtenu par hydrodistillation de la plante entière a été estimé à 0,87 % (v/p) [16]. Toutefois, cette valeur peut varier considérablement en fonction de l'organe végétal utilisé, les rendements rapportés dans la littérature se situant généralement entre 0,1 % et 0,65 % [18].

***Eucalyptus globulus* Labill.**

L'huile essentielle d'Eucalyptus est généralement décrite comme un liquide incolore à jaune pâle possédant une odeur aromatique rappelant celle du camphre. Les rende-

ments rapportés sont relativement élevés comparativement aux autres espèces étudiées. Des valeurs de 1,58 % [6], 2,1 % (v/p sur matière fraîche) [8] et $2,64 \pm 0,1$ % [9] ont été enregistrées selon les conditions d'extraction et l'état du matériel végétal.

***Pistacia lentiscus* L.**

Les rendements en huile essentielle de Pistachier lentisque sont généralement faibles. Une étude a rapporté un rendement de l'ordre de 0,3 % après extraction par hydrodistillation [21].

***Rosmarinus officinalis* L.**

L'huile essentielle de Romarin obtenue à partir de la plante sèche par hydrodistillation a présenté un rendement de 1,9 %, témoignant d'une bonne richesse en composés volatils [24].

***Lavandula angustifolia* Mill.**

L'huile essentielle de Lavande se caractérise par une odeur intense dominée par le linalool et l'acétate de linalyle [52]. Sa couleur est généralement jaune à jaune orangé. Les rendements rapportés dans la littérature atteignent environ 2,13 %, bien que cette valeur puisse varier en fonction des conditions de culture et d'extraction [27].

Dans l'ensemble, les rendements montrent une grande variabilité, reflétant l'influence de nombreux facteurs tels que les conditions pédoclimatiques, le stade de développement de la plante, l'organe végétal utilisé ainsi que les paramètres d'extraction. *Eucalyptus globulus* et *Lavandula angustifolia* présentent les rendements les plus élevés, tandis que *Pistacia lentiscus* et *Cupressus sempervirens* affichent des rendements plus faibles.

4.2 Résultat chimique

4.2.1 Résultats attendus de la CPG

Les études portant sur l'hydrodistillation fractionnée des huiles essentielles des six espèces végétales étudiées montrent que la distribution des composés au cours de la distillation dépend principalement de leurs propriétés physicochimiques, notamment leur volatilité, leur pression de vapeur, leur masse moléculaire et leur point d'ébullition [48, 50].

Les premières fractions sont généralement riches en monoterpènes hydrocarbonés hautement volatils, notamment l' α -pinène, le β -pinène, le myrcène, le limonène, le 3-carène, le sabinène et le *p*-cymène. Ces composés, caractérisés par de faibles masses

moléculaires et des points d'ébullition relativement bas, sont rapidement entraînés par la vapeur d'eau dès le début de l'extraction [1,10-12].

Les fractions intermédiaires s'enrichissent progressivement en monoterpènes oxygénés tels que le linalool, le terpinène-4-ol, l' α -terpinéol, le bornéol, le camphre et la verbénone, dont les points d'ébullition plus élevés et les interactions moléculaires plus importantes retardent l'extraction [2,10-12].

Les dernières fractions contiennent préférentiellement des composés moins volatils, notamment certains monoterpènes oxygénés à point d'ébullition élevé ainsi que des sesquiterpènes tels que le β -caryophyllène, le germacrène D, l'aromadendrène et le δ -cadinène, dont l'extraction nécessite des temps de distillation plus longs [3,10-12].

Dans le cas particulier d'*Eucalyptus globulus*, le 1,8-cinéole (eucalyptol), principal constituant de l'huile essentielle, est généralement retrouvé dans l'ensemble des fractions en raison de sa forte abondance et de sa volatilité intermédiaire [4].

Composés attendus par espèce

Les tableaux suivants présentent les profils chimiques prévisionnels pour chaque espèce, basés sur les données de la littérature.

Table 4.4 – Composés attendus pour les trois fractions de *Pinus halepensis*

Fraction	Composés
F1 (composés volatils)	Tricyclène, α -pinène, camphène, sabinène, β -pinène, myrcène, α -phellandrène, acétate d'hexyle, 3-carène, α -terpinène, limonène, (<i>E</i>)- β -ocimène, γ -terpinène, terpinolène
F2 (composés intermédiaires)	Oxyde d' α -pinène, linalool, camphre, bornéol, terpinène-4-ol, <i>p</i> -cymène-8-ol, α -terpinéol, acétate d' α -terpinyle, acétate de citronellyle, verbénone
F3 (composés lourds)	α -Cubebène, α -ylangène, β -caryophyllène, α -guaïène, aromadendrène, α -humulène, allo-aromadendrène, γ -muurolène, germacrène D, bicyclogermacrène, β -bisabolène, δ -cadinène, β -sesquiphellandrène, (<i>Z</i>)-nérolidol, élémol, δ -cadinol, γ -eudesmol, oxyde de manoylène

Selon Dob et al. [40], les huiles essentielles de Pin d'Alep analysées appartiennent aux chimiotypes β -caryophyllène et α -pinène. L'étude chromatographique réalisée par Haichour et al. [51] a révélé la présence de trente-sept composés volatils identifiés, couvrant $99,40 \pm 0,50$ % de la composition totale. Les constituants majoritaires étaient le (*E*)- β -caryophyllène, le myrcène et l' α -pinène, suivis par le 3-méthylbutanoate de

phényléthyle, l' α -humulène, le terpinolène, le sabinène, le δ 3-carène et le cembrène. La fraction terpénique était principalement constituée de monoterpènes hydrocarbonés ($51,46 \pm 9,73$ %), alors que les monoterpènes oxygénés représentaient seulement $1,27 \pm 1,47$ % de l'huile essentielle [51]. L'étude de l'huile essentielle de *Pinus halepensis* présente un intérêt majeur en raison de sa composition chimique riche en monoterpènes et sesquiterpènes bioactifs associés à diverses propriétés biologiques, notamment antioxydantes, anti-inflammatoires et anticancéreuses [9, 42].

Table 4.5 – Composés attendus pour les trois fractions de *Cupressus sempervirens*

Fraction	Composés
F1 (composés volatils)	Tricyclène, α -thujène, α -pinène, α -fenchène, camphène, β -pinène, β -myrcène, δ -3-carène, 1,3- <i>p</i> -menthadiène, <i>o</i> -cymène, (<i>R</i>)(+)-limonène, γ -terpinène, α -terpinolène
F2 (composés intermédiaires)	1,8-Cinéole, camphre, 4-terpinéol, acétate de bornyle
F3 (composés lourds)	Carvacrol, cédrol, <i>trans</i> -caryophyllène, α -humulène, germacrène D, δ -cadinène, α -cédrol, α -cédrene, thujopsène

Selon Selim et al. [16], vingt constituants représentant 98,1 % de l'huile essentielle de Cyprès ont été identifiés. Les composés majoritaires étaient l' α -pinène (48,6 %), le δ -3-carène (22,1 %), le limonène (4,6 %) et l' α -terpinolène (4,5 %), représentant 79,8 % de la composition totale. Boukhris et al. [17] ont rapporté des proportions similaires : α -pinène (37,14 %), δ -3-carène (19,67 %), limonène (5,43 %) et α -terpinolène (4,69 %). Ismail et al. [18] ont montré que la fraction monoterpénique variait entre 48,1 % et 65,9 %, tandis que les sesquiterpènes représentaient de 27,3 % à 45,01 % de la composition totale.

Table 4.6 – Composés attendus pour les trois fractions d'*Eucalyptus globulus*

Fraction	Composés
F1 (composés volatils)	β -Thujène, α -pinène, 2,4(10)-thujadiène, sabinène, β -pinène, α -phellandrène, α -terpinène, <i>p</i> -cymène, β -ocimène, γ -terpinène, <i>p</i> -mentha-3,8-diène, α -terpinolène, eucalyptol (1,8-cinéole), phénylacétaldéhyde, limonène, <i>trans</i> -oxyde de linalool, linalool (traces), thuyone, α -campholène aldéhyde, <i>trans</i> -pinocarvéol, <i>cis</i> -verbénol, camphre, <i>p</i> -mentha-3-èn-8-ol, menthofurane, bornéol, terpinène-4-ol, cryptone, α -terpinéol, <i>p</i> -cymène-8-ol
F2 (composés intermédiaires)	Eucalyptol (1,8-cinéole) (max), pinocarvone, nonanone, nonanol, acétate de 3-octyle, salicylate de méthyle, myrténol, décanal, verbénone
F3 (composés lourds)	Globulol, sesquiterpènes oxygénés

Selon Almas et al. [5], l'huile essentielle d'*Eucalyptus* est principalement composée de monoterpènes oxygénés et non oxygénés, ainsi que de sesquiterpènes oxygénés. L'eucalyptol (1,8-cinéole) constitue le composé majoritaire avec une teneur de 51,62 %, suivi du terpinène-4-ol (2,74 %). Les principaux monoterpènes non oxygénés identifiés sont l' α -pinène (23,62 %), le *p*-cymène (10 %) et le β -myrcène (8,74 %). Moussa et al. [6] ont rapporté que l'huile essentielle d'*Eucalyptus* de la région de Seraïdi (Est de l'Algérie) appartient au chimiotype linalool, avec le linalool (30,09 %), l'oxyde de β -linalyle (13,93 %), le camphre (12,09 %) et le 1,8-cinéole (10,95 %) comme composés principaux.

Table 4.7 – Composés attendus pour les trois fractions de *Pistacia lentiscus*

Fraction	Composés
F1 (composés volatils)	Tricyclène, α -pinène, camphène, β -pinène, myrcène, α -phellandrène, α -terpinène, limonène, <i>trans</i> - β -ocimène
F2 (composés intermédiaires)	Linalool (faible), camphre (traces), α -terpinéol, vitispirane, 2-undécanone
F3 (composés lourds)	α -Cubebène, α -copaène, β -bourbonène, β -élémente, β -gurjunène, épi-bicyclosquiphellandrène, α -humulène, α -amorphène, germacrène D, α -muurolène, cadinène, élémicine, nérolidol, fonenol, <i>T</i> -cadinol, benzoate de benzyle, β -caryophyllène

Amhamdi et al. [19] ont montré que l'huile essentielle de Pistachier lentisque était principalement constituée d'hydrocarbures monoterpéniques (environ 57,9 %). Le composé majoritaire était le myrcène (39,2 %), suivi du limonène (10,3 %). Dob et al. [42] ont mis en évidence une importante variabilité chimique selon l'origine géographique en Algérie : l'huile d'Alger était riche en hydrocarbures sesquiterpéniques (35,5 %), celle de Tizi-Ouzou en monoterpènes oxygénés (36,0 %), et celle d'Oran en hydrocarbures monoterpéniques (56,3 %). Deux chimiotypes principaux ont été identifiés : longifolène et α -pinène.

Table 4.8 – Composés attendus pour les trois fractions de *Rosmarinus officinalis*

Fraction	Composés
F1 (composés volatils)	α -Pinène, camphène, β -pinène, sabinène, myrcène, α -phellandrène, limonène, γ -terpinène, <i>p</i> -cymène, α -terpinolène, 1,8-cinéole
F2 (composés intermédiaires)	1,8-Cinéole, camphre, chrysanthénone, linalol, terpinèn-4-ol, bornéol, verbénone, géraniol
F3 (composés lourds)	Acétate de bornyle, verbénone, β -caryophyllène

Atti-Santos et al. [22] ont identifié comme principaux composés du Romarin l' α -pinène (40,55–45,10 %), le 1,8-cinéole (17,40–19,35 %), le camphène (4,73–6,06 %), la verbénone (2,32–3,86 %) et le bornéol (2,24–3,10 %). Zaouali et al. [23] ont rapporté des teneurs de 1,8-cinéole (40,0 %), camphre (17,9 %) et α -pinène (10,3 %). Özcan et Chalchat [24] ont quant à eux trouvé le *p*-cymène (44,02 %) comme composé majoritaire, suivi du linalol (20,50 %) et du γ -terpinène (16,62 %).

Table 4.9 – Composés attendus pour les trois fractions de *Lavandula angustifolia*

Fraction	Composés
F1 (composés volatils)	α -Thujène, α -pinène, β -pinène, δ -3-carène, <i>p</i> -cymène, 1,8-cinéole, linalool (très important), acétate de linalyle, limonène, <i>cis</i> -oxyde de linalool
F2 (composés intermédiaires)	Linalool (max), acétate de linalyle (max), α -campholénal
F3 (composés lourds)	Camphre, isobornéol, 3-thujanol, lavandulol, terpinèn-4-ol, acétate de linalyle, acétate de néryle, acétate de géranyle, nérol, géraniol, pipéritone, caryophyllène, lavandulol

Selon Todorova et al. [26], l'huile essentielle de Lavande cultivée biologiquement était composée principalement de monoterpènes oxygénés (72,94 %), avec l'acétate de linalyle (31,46 %), le linalool (23,13 %) et l'acétate de lavandulyle (4,21 %) comme constituants majeurs. Slimani et al. [27] ont identifié vingt-deux composés représentant 99,1 % de la composition totale, avec le linalool (29,95 %), l'acétate de linalyle (18,86 %), le *p*-cymène (14,68 %) et l' α -campholénal (10,26 %) comme constituants majoritaires. L'huile essentielle de lavande est reconnue pour ses propriétés anxiolytiques, sédatives, anti-inflammatoires et antimicrobiennes [52].

4.2.2 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a été réalisée à l'aide du **spectrophotomètre Mindray BA-88A** au **Laboratoire Dr. Sallem**. Cet appareil mesure le pourcentage d'absorption lumineuse de chaque fraction à différentes longueurs d'onde, permettant ainsi d'évaluer les différences de composition entre les fractions collectées.

4.2.3 Spectres d'absorption des trois fractions

Le tableau 4.10 présente les valeurs d'absorbance mesurées pour chaque fraction aux quatre longueurs d'onde sélectionnées.

Table 4.10 – Valeurs des fractions en fonction de la longueur d'onde

Longueur d'onde (nm)	F1	F2	F3
340	677,3	1662,4	5208,9
405	172,4	1379,2	16378,0
450	2111,9	2564,5	6680,5
510	506,4	1853,3	1293,0

Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 présentent les spectres d'absorption UV-Visible de chaque fraction.

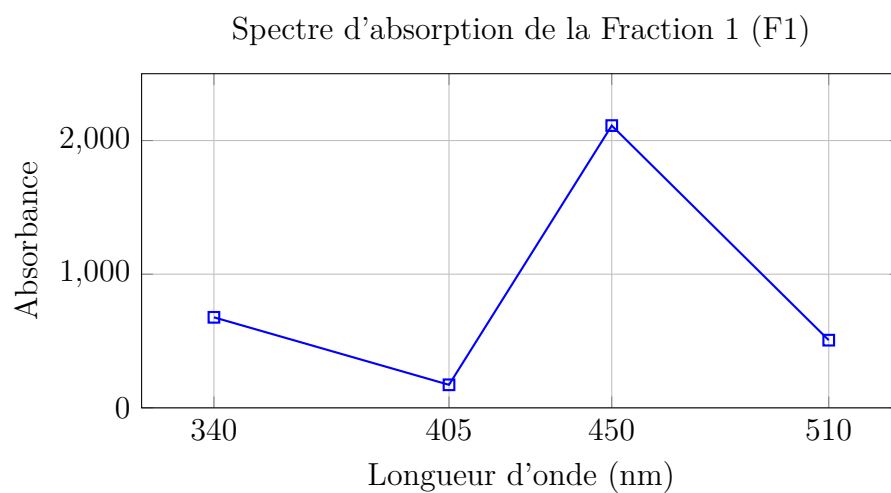


Figure 4.1 – Spectre d'absorption UV-Visible de la Fraction 1 (F1) [9, 26]

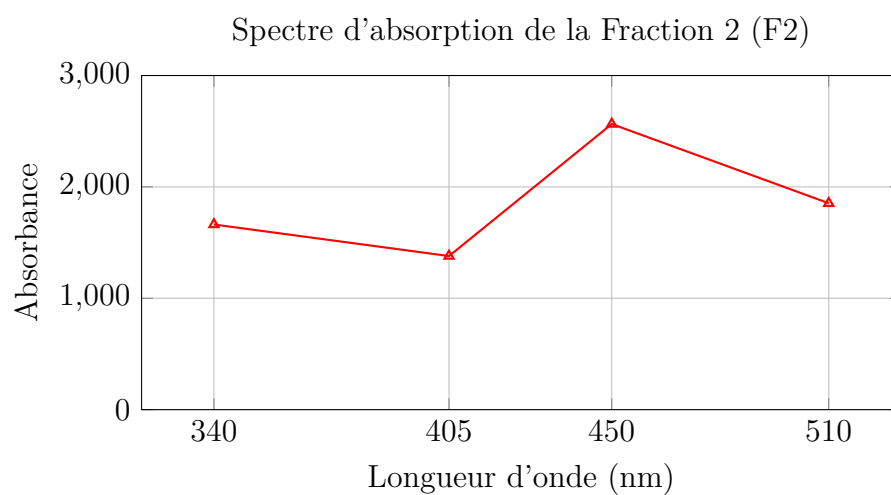


Figure 4.2 – Spectre d'absorption UV-Visible de la Fraction 2 (F2) [9, 26]

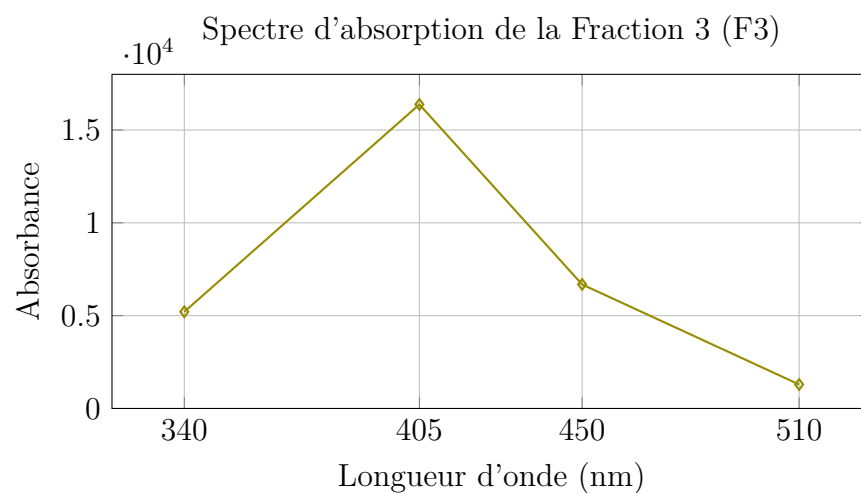


Figure 4.3 – Spectre d'absorption UV-Visible de la Fraction 3 (F3) [9, 26]

4.2.4 Interprétation des résultats

Les spectres d'absorption des trois fractions présentent des profils distincts, ce qui reflète des compositions chimiques différentes :

- **Fraction 1 (F1)** : le spectre montre un pic d'absorption maximal à 450 nm (2111,9). L'absorbance est relativement faible aux autres longueurs d'onde, avec un minimum à 405 nm (172,4).
- **Fraction 2 (F2)** : le profil est plus stable avec un maximum également à 450 nm (2564,5) et des valeurs relativement élevées à toutes les longueurs d'onde.
- **Fraction 3 (F3)** : le spectre est dominé par un pic très intense à 405 nm (16378,0), avec une absorbance nettement supérieure à celle des autres fractions, indiquant une forte concentration en composés absorbant à cette longueur d'onde.

Le fait que chaque fraction présente son propre pic d'absorption et un profil spectral différent confirme que les trois fractions ont des compositions distinctes. Ces résultats sont en accord avec notre hypothèse de départ : le fractionnement temporel permet de séparer les molécules en fonction de leurs propriétés physicochimiques, et le spectrophotomètre nous permet d'observer ces différences à travers les profils d'absorption caractéristiques de chaque fraction. L'utilisation de la spectrophotométrie UV-Visible comme outil de caractérisation rapide des fractions d'huiles essentielles a été rapportée dans la littérature, notamment pour évaluer la qualité et la composition des extraits aromatiques [9, 52].

Conclusion

Ce travail de thèse s'inscrivait dans une démarche de développement d'un procédé avancé d'extraction et de séparation des composés des huiles essentielles, combinant originalité méthodologique et applicabilité industrielle. L'objectif principal était de concevoir un dispositif capable d'induire un fractionnement temporel des métabolites volatils au cours même du processus d'hydrodistillation, sans recourir à des étapes de séparation post-extraction. La problématique centrale repose sur le constat que les méthodes conventionnelles produisent un mélange global de composés, limitant la possibilité de cibler des molécules d'intérêt spécifique et réduisant la valeur ajoutée des extraits.

Le concept fondamental validé dans cette étude est le suivant : une augmentation progressive et maîtrisée du gradient de température au sein du dispositif d'hydrodistillation provoque une libération sélective et séquentielle des composés volatils en fonction de leurs propriétés physicochimiques. Ce fractionnement *in situ* — intégré directement dans le procédé d'extraction — constitue l'innovation centrale de ce travail. Il repose sur trois mécanismes complémentaires : la volatilité différentielle des molécules (les composés les plus légers s'évaporent à plus basse température), la variation de la pression de vapeur saturante propre à chaque composé, et la cinétique de diffusion au sein de la matrice végétale qui dépend de l'énergie thermique disponible.

Le dispositif expérimental, assemblé au laboratoire, consiste en un montage d'hydrodistillation modifié intégrant une cuve métallique, un panier-filtre maintenant la matière végétale hors de l'eau, un condenseur et un système de collecte séquentielle des fractions. Le protocole opératoire a été appliqué à six espèces végétales méditerranéennes récoltées dans l'Ouest algérien : *Pinus halepensis*, *Cupressus sempervirens*, *Eucalyptus globulus*, *Pistacia lentiscus*, *Rosmarinus officinalis* et *Lavandula angustifolia*.

L'étude détaillée a été conduite sur l'espèce *Eucalyptus globulus*, pour laquelle trois fractions distinctes (F1, F2 et F3) ont été collectées à des intervalles de temps définis au cours de l'extraction. La caractérisation physique des fractions a révélé une évolution progressive et cohérente : F1 se présente comme une fraction claire, fluide et faiblement visqueuse, typique des composés les plus volatils ; F2 présente des propriétés intermédiaires traduisant un mélange de composés de volatilité moyenne ; F3 est une fraction ambrée, plus dense et plus visqueuse, correspondant aux molécules les plus lourdes extraites en fin de distillation. Cette gradation des propriétés organoleptiques confirme que le fractionnement temporel agit effectivement sur la nature des composés extraits à chaque étape.

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a apporté une validation complémentaire et quantitative. Les spectres d'absorption des trois fractions présentent des profils radicalement distincts : F1 montre un pic maximal à 450 nm (2111,9) et une absorbance minimale à 405 nm (172,4) ; F2 présente un profil plus équilibré avec un maximum à 450

nm (2564,5) ; F3 est dominée par un pic très intense à 405 nm (16378,0), indiquant une concentration élevée en composés absorbant spécifiquement à cette longueur d'onde. Le fait que chaque fraction possède un profil spectral unique confirme, au-delà de toute ambiguïté, que la composition chimique des fractions est distincte et que le fractionnement temporel permet une séparation effective des molécules en fonction de leurs caractéristiques physicochimiques.

Ces résultats constituent une preuve de concept solide : un dispositif simple, sans recours à des solvants organiques ni à une instrumentation complexe, permet d'obtenir des fractions d'huiles essentielles aux profils chimiques différenciés par le seul contrôle du gradient thermique. Cette approche s'inscrit pleinement dans les principes de la chimie verte — réduction de la consommation énergétique, absence de solvants, valorisation optimale de la ressource végétale.

Bien que les analyses chromatographiques (CPG-FID et GC-MS) n'aient pas encore été réalisées, l'étude bibliographique approfondie menée sur chacune des six espèces a permis d'établir des profils chimiques prévisionnels pour chaque fraction. Ces profils suggèrent une prédominance des monoterpènes hydrocarbonés dans les premières fractions, un enrichissement progressif en monoterpènes oxygénés dans les fractions intermédiaires, et une concentration plus importante en composés à point d'ébullition élevé (sesquiterpènes et dérivés oxygénés) dans les fractions tardives.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives prometteuses. À court terme, les analyses par CPG-FID et GC-MS sur l'ensemble des fractions permettront d'identifier et de quantifier précisément les composés présents dans chaque fraction, confirmant ainsi expérimentalement l'efficacité du fractionnement temporel. Une modélisation mathématique des cinétiques d'extraction en fonction du gradient de température permettrait d'optimiser les paramètres opératoires (température, pression, durée de collecte) et de prédire le comportement d'autres espèces végétales. L'évaluation des propriétés biologiques spécifiques de chaque fraction — activités antioxydante, antimicrobienne, anti-inflammatoire, insecticide — constituerait une étape naturelle pour identifier les fractions les plus actives. Sur le plan applicatif, une caractérisation physicochimique complète (indice de réfraction, densité, pouvoir rotatoire, stabilité) et un changement d'échelle vers une production industrielle pourraient être envisagés, ouvrant la voie à une valorisation ciblée des fractions enrichies dans les secteurs pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire.

En conclusion, ce travail démontre que l'extraction fractionnée par gradient thermique contrôlé constitue une avancée significative dans le domaine de la séparation des huiles essentielles. L'approche proposée — simple, économique et respectueuse de l'environnement — permet d'obtenir des fractions aux compositions distinctes sans étape de séparation supplémentaire, ouvrant ainsi la voie à une valorisation plus ciblée et plus efficace des métabolites volatils des plantes médicinales.

Bibliographie

- 1 A. Lardos. The botanical materia medica of the iatrosophikon – a collection of prescriptions from a monastery in cyprus. *Journal of Ethnopharmacology*, 104(3) : 387–406, 2006.
- 2 J. M. Prado, R. Vardanega, I. C. Debieu, M. A. A. Meireles, L. N. Gerschenson, H. B. Sowbhagya, and S. Chemat. Conventional extraction. In *Food Waste Recovery*, pages 109–127. Academic Press, 2021.
- 3 A. Gurib-Fakim. Medicinal plants : traditions of yesterday and drugs of tomorrow. *Molecular Aspects of Medicine*, 27(1) :1–93, 2006.
- 4 E. Valiakos, M. Marselos, N. Sakellaridis, T. Constantinidis, and H. Skaltsa. Ethnopharmacological approach to the herbal medicines of the “antidotes” in nikolaos myrepsos’ dynameron. *Journal of Ethnopharmacology*, 163 :68–82, 2015.
- 5 H. Tian, B. Zada, B. H. Singh, C. Wang, and S. W. Kim. Synthetic biology approaches for the production of isoprenoids in *Escherichia coli*. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, pages 311–329. Elsevier, 2019.
- 6 A. O. Chatzivasileiou, V. Ward, S. M. Edgar, and G. Stephanopoulos. Two-step pathway for isoprenoid synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(2) :506–511, 2019.
- 7 R. Jaeger and E. Cuny. Terpenoids with special pharmacological significance : A review. *Natural Product Communications*, 11(9) :1934578X1601100946, 2016.
- 8 D. P. De Sousa, R. O. S. Damasceno, R. Amorati, H. A. Elshabrawy, R. D. De Castro, D. P. Bezerra, et al. Essential oils : Chemistry and pharmacological activities. *Biomolecules*, 13(7) :1144, 2023.
- 9 F. Bakkali, S. Averbeck, D. Averbeck, and M. Idaomar. Biological effects of essential oils – a review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2) :446–475, 2008.
- 10 Y. Deng and S. Lu. Biosynthesis and regulation of phenylpropanoids in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 36(4) :257–290, 2017.

- 11 A. El Asbahani, K. Miladi, W. Badri, M. Sala, E. H. Aït Addi, H. Casabianca, et al. Essential oils : From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 483(1-2) :220–243, 2015.
- 12 M. Butnariu and I. Sarac. Essential oils from plants. *Journal of Biotechnology and Biomedical Science*, 1(4) :35–43, 2018.
- 13 P. Saranraj and V. D. Devi. Essential oils and its antibacterial properties – a review. *Life Science Archives*, 3 :994–1011, 2017.
- 14 R. S. Borges, H. Keita, B. L. S. Ortiz, T. I. dos Santos Sampaio, I. M. Ferreira, E. S. Lima, et al. Anti-inflammatory activity of nanoemulsions of essential oil from *Rosmarinus officinalis* l. : in vitro and in zebrafish studies. *Inflammopharmacology*, 26(4) :1057–1080, 2018.
- 15 C. Carbone, C. Martins-Gomes, C. Caddeo, A. M. Silva, T. Musumeci, R. Pignatello, et al. Mediterranean essential oils as precious matrix components and active ingredients of lipid nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, 548(1) : 217–226, 2018.
- 16 D. A. A. K. Kalembe and A. Kunicka. Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Current Medicinal Chemistry*, 10(10) :813–829, 2003.
- 17 Z. H. Li, M. Cai, Y. S. Liu, P. L. Sun, and S. L. Luo. Antibacterial activity and mechanisms of essential oil from *Citrus medica* l. var. *sarcodactylis*. *Molecules*, 24 (8) :1577, 2019.
- 18 M. K. Shahwar, A. H. El-Ghorab, F. M. Anjum, M. S. Butt, S. Hussain, and M. Nadeem. Characterization of coriander (*Coriandrum sativum* l.) seeds and leaves : volatile and non volatile extracts. *International Journal of Food Properties*, 15(4) :736–747, 2012.
- 19 S. F. T. Agassi, T. M. Yeh, C. D. Chang, J. L. Hsu, and W. L. Shih. Potentiation of differentiation and apoptosis in a human promyelocytic leukemia cell line by garlic essential oil and its organosulfur compounds. *Anticancer Research*, 40(11) : 6345–6354, 2020.
- 20 M. Roepke, A. Diestel, K. Bajbouj, D. Walluscheck, P. Schonfeld, A. Roessner, et al. Lack of p53 augments thymoquinone-induced apoptosis and caspase activation in human osteosarcoma cells. *Cancer Biology & Therapy*, 6(2) :160–169, 2007.
- 21 E. A. Ahmed, H. Abu Zahra, R. B. Ammar, M. E. Mohamed, and H. I. M. Ibrahim. Beta-caryophyllene enhances the anti-tumor activity of cisplatin in lung cancer cell

- lines through regulating cell cycle and apoptosis signaling molecules. *Molecules*, 27 (23) :8354, 2022.
- 22 K. Kozics, M. Bučková, A. Puškárová, V. Kalászová, T. Cabicarová, and D. Pangallo. The effect of ten essential oils on several cutaneous drug-resistant microorganisms and their cyto/genotoxic and antioxidant properties. *Molecules*, 24(24) : 4570, 2019.
 - 23 M. Y. Lee. Essential oils as repellents against arthropods. *BioMed Research International*, 2018(1) :6860271, 2018.
 - 24 P. Martin and S. J. Leibovich. Inflammatory cells during wound repair : the good, the bad and the ugly. *Trends in Cell Biology*, 15(11) :599–607, 2005.
 - 25 J. T. Ramsey, Y. Li, Y. Arao, A. Naidu, L. A. Coons, A. Diaz, and K. S. Korach. Lavender products associated with premature thelarche and prepubertal gynecomastia : case reports and endocrine-disrupting chemical activities. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 104(11) :5393–5405, 2019.
 - 26 L. K. Vora, A. D. Gholap, N. T. Hatvate, P. Naren, S. Khan, V. P. Chavda, et al. Essential oils for clinical aromatherapy : A comprehensive review. *Journal of Ethnopharmacology*, 330 :118180, 2024.
 - 27 C. Cimino, O. M. Maurel, T. Musumeci, A. Bonaccorso, F. Drago, E. M. B. Souto, et al. Essential oils : Pharmaceutical applications and encapsulation strategies into lipid-based delivery systems. *Pharmaceutics*, 13(3) :327, 2021.
 - 28 H. S. Kusuma and M. Mahfud. Microwave hydrodistillation for extraction of essential oil from *Pogostemon cablin* benth : Analysis and modelling of extraction kinetics. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 5 :1–9, 2017.
 - 29 M. Razola-Díaz, E. J. Guerra-Hernández, B. García-Villanova, and V. Verardo. Recent developments in extraction and encapsulation techniques of orange essential oil. *Food Chemistry*, 354 :129575, 2021.
 - 30 Z. A. Haiyee and C. Winitkitcharoen. Extraction of volatile oil from kaffir lime leaves (*Citrus hystrix*) using pressurised liquid extraction. *International Journal of Food, Nutrition and Public Health*, 5(1–3) :201–210, 2012.
 - 31 P. Tinjan and W. Jirapakkul. Comparative study on extraction methods of free and glycosidically bound volatile compounds from kaffir lime leaves by solvent extraction and solid-phase extraction. *Kasetsart Journal*, 41 :300–306, 2007.

- 32 P. Otero, S. Quintana, G. Reglero, T. Fornari, and M. García-Risco. Pressurized liquid extraction (ple) as an innovative green technology for the effective enrichment of galician algae extracts with high quality fatty acids and antimicrobial and antioxidant properties. *Marine Drugs*, 16(5) :156, 2018.
- 33 J. W. Parry, Z. Cheng, J. Moore, and L. L. Yu. Fatty acid composition, antioxidant properties, and antiproliferative capacity of selected cold-pressed seed flours. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(5) :457–464, 2008.
- 34 A. R. Al-Hilphy, A. K. Ahmed, M. Gavahian, H. Chen, F. Chemat, T. K. M. Al-Behadli, et al. Solar energy-based extraction of essential oils from cloves, cinnamon, orange, lemon, eucalyptus, and cardamom : A clean energy technology for green extraction. *Journal of Food Process Engineering*, 2022.
- 35 H. Rassem, A. Nour, and R. Yunus. Techniques for extraction of essential oils from plants : A review. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 10(16) : 117–127, 2016.
- 36 A. Capuzzo, M. Maffei, and A. Occhipinti. Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances. *Molecules*, 18(6) :7194–7238, 2013.
- 37 A. Farhat, C. Ginies, M. Romdhane, and F. Chemat. Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy. *Journal of Chromatography A*, 1216(26) :5077–5085, 2009.
- 38 R. K. Bhaskaracharya, S. Kentish, and M. Ashokkumar. Selected applications of ultrasonics in food processing. *Food Engineering Reviews*, 1(1) :31–49, 2009.
- 39 M. A. Vian, X. Fernandez, F. Visinoni, and F. Chemat. Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 1190(1–2) :14–17, 2008.
- 40 T. Dob, T. Berramdane, and C. Chelghoum. Essential oil composition of *Pinus halepensis* mill. from three different regions of algeria. *Journal of Essential Oil Research*, 19(1) :40–43, 2007.
- 41 T. Belwal, S. M. Ezzat, L. Rastrelli, I. D. Bhatt, M. Daglia, A. Baldi, et al. A critical analysis of extraction techniques used for botanicals : Trends, priorities, industrial uses and optimization strategies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 100 :82–102, 2018.
- 42 T. Dob, T. Berramdane, and C. Chelgoum. Chemical composition of essential oil of *Pinus halepensis* miller growing in algeria. *Comptes Rendus Chimie*, 8(11–12) : 1939–1945, 2005.

- 43 M. Kačániová et al. Biological activity of *Cupressus sempervirens* essential oil. *Plants*, 12(5) :1097, 2023.
- 44 T. C. Q. Ngo et al. The effects of influencing parameters on the *Eucalyptus globulus* leaves essential oil extraction by hydrodistillation method. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 991 :012126, 2020.
- 45 F. Z. Abdeldjebbar et al. Chemical composition of essential oil, ftir, phytochemical profile of crude extract and biological activity of *Pistacia lentiscus* from algeria. *ResearchGate*, 2025.
- 46 M. Ghavam. Gc-ms analysis and antimicrobial activities of a *Rosmarinus officinalis* l. essential oil from kashan region (iran). *Biochemical Systematics and Ecology*, 105 : 104507, 2022.
- 47 A. B. Perović et al. Novel hydrodistillation and steam distillation methods of essential oil recovery from lavender : A comprehensive review. *Industrial Crops and Products*, 211 :118244, 2024.
- 48 H. Sovová and S. A. Aleksovski. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 21(6) :881–889, 2006.
- 49 R. P. Adams. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL, 4 edition, 2007.
- 50 V. I. Babushok, P. J. Linstrom, and I. G. Zenkevich. Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 40(4) :043101, 2011.
- 51 R. Haichour, T. Lograda, M. Ramdani, P. Chalard, and G. Figueredo. Chemical composition and antimicrobial activity of *Pinus halepensis* from algeria. *Biodiversity*, 21(9) :4345–4360, 2020.
- 52 K. Pokajewicz et al. Comparative evaluation of the essential oil of the new ukrainian *Lavandula angustifolia* and *Lavandula* $\times$ *intermedia* cultivars grown on the same plots. *Molecules*, 27(6) :1885, 2022.

Annexe

