

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie chimique

THÈME

Etude de l'effet de la granulométrie sur le rendement des extraits de
feuilles de genévrier

Présenté par

- 1- BELLAHOUEL Mansour
- 2- BELBACHIR Abdelkader

Soutenu le 31/05/ 2026 devant le jury composé de :

Président :	BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	DOUARA Nadia	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MEKIBES Zohra	MCB	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BENDERDOUCH M. Fethallah	Doctorant	Université de Chlef

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements



Nous souhaitons exprimer notre gratitude à Dieu pour la santé, la force et la sagesse qu'il nous a accordées tout au long de ce parcours académique.

Nous adressons également nos plus sincères remerciements à notre professeur Benderdouche Nouredine pour ses précieux conseils, son soutien constant et ses encouragements tout au long de la réalisation de notre projet de fin d'études. Sa disponibilité, son expérience et son accompagnement nous ont permis d'approfondir nos connaissances et de surmonter les différentes difficultés rencontrées avec assurance.

Nous exprimons également notre profonde gratitude à notre encadrante, Dre Zohra Mekibes pour son suivi attentif, ses orientations scientifiques et sa disponibilité, qui ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

Nous tenons également à remercier chaleureusement le jury de soutenance, en particulier Dr Benzekri Benallou Mokhtar et Dre Nadia Douara, pour leur temps, leur expertise et leur disponibilité pour évaluer ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants, les membres du personnel universitaire, nos amis et notre famille qui nous ont soutenus tout au long de cette période. Leurs encouragements, leur motivation et leur soutien indéfectible ont été une source d'inspiration et de détermination.

Nous sommes honorés d'avoir pu bénéficier de vos connaissances, de votre expertise et de votre soutien tout au long de ce parcours académique et professionnel.

Dédicace

On dédie ce MFE à nos parents et à notre famille, qui nous ont toujours soutenus et encouragés dans la poursuite de nos études. Leur amour, leurs sacrifices et leur soutien inconditionnel ont été essentiels pour atteindre ce moment important de nos vies.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à ma tante, Mme Chahed D. (Ep. Benatia), pour son soutien constant, ses précieux conseils et sa présence bienveillante durant tout mon parcours. Son aide et ses encouragements ont énormément compté pour moi.

En tant que frères, nous sommes fiers de travailler ensemble sur ce projet. Notre collaboration, notre complémentarité et notre soutien mutuel ont été les clés de notre réussite.

On souhaite également dédier une mention spéciale à nos professeurs Pr K. Marouf et Dr Z.

Fares pour leurs conseils précieux, leur accompagnement, leur disponibilité et les connaissances qu'ils nous ont transmises tout au long de notre parcours académique. Leur soutien, leurs encouragements et leur dévouement ont joué un rôle important dans notre formation et dans la réalisation de ce projet de fin d'études.

Nous adressons également nos sincères remerciements aux doctorants du laboratoire de recherche SEAZM pour leur aide, leurs conseils, leur disponibilité et leur soutien tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du Plateau Technique d'analyses physicochimiques du CRAPC, sis au Site II de l'université de Mostaganem, pour leur accueil, leur disponibilité, ainsi que pour l'aide et les moyens scientifiques mis à notre disposition tout au long de la réalisation de ce travail.

Une gratitude particulière est adressée à Dre Asmaa Benabbou pour son accompagnement, ses orientations précieuses et son soutien constant, qui ont grandement contribué à l'avancement de notre étude.

Table des matières

<i>Liste des figures</i>	<i>I</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>II</i>
<i>Résumé</i>	<i>III</i>
<i>Abstract</i>	<i>III</i>
<i>ملخص</i>	<i>IV</i>

Introduction générale

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Généralités sur Juniperus phoenicea .L

1.1. Historique	5
1.2. Taxonomie et noms vernaculaires	5
1.3. Distribution géographique	6
1.3.1. Répartition dans le monde	6
1.3.2. Répartition en Algérie	6
1.4. Composition phytochimique de Juniperus phoenicea L.	6

Chapitre 2 : Méthodes d'extraction

2.1. Introduction	10
2.2. Distillation	11
2.2.1. Hydrodistillation.....	11
2.2.2. Entraînement à la vapeur	13
2.3. Extraction par solvant volatil.....	16
2.3.1. Définition.....	16
2.3.2. Principe du procédé	17
2.3.3. Choix des solvants	17
2.3.4. Étapes du procédé	20
2.3.5. Avantages et Inconvénients	20
2.3.6. Extraction par Soxhlet	21
2.4. Extraction assistée par microondes.....	23
2.4.1. Définition.....	23
2.4.2. Paramètres clés du protocole SFME.....	24
2.4.3. Mécanisme d'action des microondes.....	24
2.4.4. Exemples d'application et avantages.....	25
2.5. Extraction par fluide supercritique	26
2.6. Extraction par ultrasons	26

2.7. Impact du procédé d'extraction	28
Chapitre 3 : Impact des tailles de particules sur l'extraction solide-liquide	
3.1. Généralités	30
3.2. Rendement en huile	30
3.3. Taux d'extraction.....	31
3.4. Solvant utilisé et récupéré.....	31
3.5. Perte des composés volatils	32
3.6. Rapport huile extraite/ solvant perdu.....	32
3.7. Perte de solvant.....	32
3.8. Détermination de la taille optimale des particules.....	32

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre 1 : Matériel et méthodes

1.1. Étude de la granulométrie.....	36
1.2. Préparation des extraits aqueux	37
1.2.1. Extraction par soxhlet	37
1.2.2. Extraction par Clevenger en association avec des microondes	38
1.3. Analyses chimiques et physiques des extraits obtenus.....	40
1.3.1. Rendement	40
1.3.2. Rendement par rapport aux matières solubles	40
1.3.3. Mesure de pH.....	40
1.3.4. Tests de DPPH.....	41
1.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	42

Chapitre 2 : Résultats et discussion

2.1. Rendement d'extraction.....	48
• Extraction par soxhlet	48
• Extraction par Clevenger (hydro-distillation) en association avec des microondes	49
• Discussion générale des résultats du rendement d'extraction et de l'analyse ANOVA	51
2.2. Rendement par rapport matière solubles	53
• Extraction par soxhlet	53
• Extraction par Clevenger (hydrodistillation) en association avec des microondes	54
• Discussion des résultats du rendement des matières solubles	56
2.3. Mesure de pH.....	58
• Discussion des résultats du pH	60

Table des matières

<i>Conclusion générale</i>	63
<i>Références bibliographiques</i>	65

Liste des figures

Figure 1 : Genévrier de Phénicie (<i>Juniperus phoenicea</i> L.) [14].	5
Figure 2: Appareil d'hydrodistillation [28].	12
Figure 3: Montage d'hydrodistillation de type Clevenger utilisé en laboratoire [29].	12
Figure 4: Distillation par entraînement à la vapeur [27].	14
Figure 5 : Extraction par solvant [27].	17
Figure 6 : Montage extraction par solvant « Likens-Nickerson » [57].	21
Figure 7 : Schéma de montage de l'extracteur de Soxhlet [60].	22
Figure 8: Extraction sans solvant assistée par microondes [56].	23
Figure 9: Schéma de la technique Extraction par les fluides supercritique [64].	26
Figure 10: Schéma démonstratif de la cavitation ultrasonore [67].	27
Figure 11: Tamiseur utilisé en laboratoire.	36
Figure 12: Les différentes granulométries étudiées.	37
Figure 13: Disposition Soxhlet.	38
Figure 14 : Dispositif d'extraction assistée par microondes couplé à un extracteur de Clevenger.	39
Figure 15: Mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH entre l'espèce radicalaire DPPH et un antioxydant [81].	41
Figure 16: Vue d'ensemble des radiations électromagnétiques.	43
Figure 17: Influence du temps d'extraction sur le rendement (%) pour l'extraction par Soxhlet.	49
Figure 18: Influence du temps d'extraction sur le rendement (%) pour le procédé d'hydrodistillation assistée par microondes (Clevenger).	50
Figure 19: Résultats du rendement d'extraction par rapport matière solubles en fonction du temps et de la granulométrie par méthode Soxhlet.	54
Figure 21: Variation du pH en fonction du temps d'extraction, de la granulométrie et de la méthode d'extraction par Soxhlet.	59
Figure 22: Variation du pH en fonction du temps d'extraction, de la granulométrie et de l'extraction par Clevenger.	59

Liste des tableaux

Tableau 1: Résultats du criblage phytochimique de <i>Juniperus phoenicea</i> L. par différents solvants d'extraction.....	7
Tableau 2: Différences entre l'hydrodistillation et la distillation par l'entraînement à la vapeur.....	16
Tableau 3: comparaison entre les méthodes d'extraction conventionnelles et celles assistées par microondes [63].....	25
Tableau 4: Avantages et inconvénients des différents procédés d'extractions conventionnelles et innovantes [66].	28
Tableau 5: Matériels et méthodes utilisés pour l'extraction.....	40
Tableau 6: Résultats du rendement d'extraction en fonction du temps et de la granulométrie par méthode Soxhlet.	48
Tableau 7: Résultats du rendement d'extraction en fonction du temps et de la granulométrie par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).....	49
Tableau 8: Analyse de variance (ANOVA) du rendement d'extraction en fonction du temps d'extraction et de la granulométrie par la méthode Soxhlet.	50
Tableau 9: Analyse de variance (ANOVA) du rendement d'extraction en fonction du temps d'extraction et de la granulométrie par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).	50
Tableau 10: Résultats du rendement d'extraction par rapport matière solubles en fonction du temps et de la granulométrie par méthode Soxhlet.	53
Tableau 11: Résultats du rendement d'extraction par rapport matière solubles en fonction du temps et de la granulométrie par hydrodistillation assistée par microondes (clevenger).....	54
Tableau 12: Analyse de variance (ANOVA) des effets du temps d'extraction et de la granulométrie sur le rendement des matières solubles obtenues par extraction Soxhlet.	55
Tableau 13: Analyse de variance (ANOVA) des effets du temps d'extraction et de la granulométrie sur le rendement des matières solubles obtenues par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).	55
Tableau 14: Variation du pH en fonction du temps d'extraction, de la granulométrie et de la méthode utilisée.....	58
Tableau 15: Analyse de variance (ANOVA) de l'effet du temps d'extraction et de la granulométrie sur le pH des extraits de feuilles de genévrier obtenus par extraction Soxhlet.	60
Tableau 16: Analyse de variance (ANOVA) de l'effet du temps d'extraction et de la granulométrie sur le pH des extraits de feuilles de genévrier obtenus par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).....	60

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude de l'influence de la granulométrie et de la méthode d'extraction sur les caractéristiques des extraits aqueux obtenus à partir des feuilles de *Juniperus phoenicea* L. Deux techniques d'extraction ont été étudiées : l'extraction par Soxhlet et l'hydrodistillation assistée par micro-ondes à l'aide d'un appareil de Clevenger. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'effet de la taille des particules et des conditions opératoires sur les performances du procédé d'extraction, notamment le rendement d'extraction, le rendement en matières solubles et le pH des extraits.

Les résultats obtenus montrent que la granulométrie constitue un paramètre important influençant l'efficacité du procédé d'extraction. La réduction de la taille des particules favorise généralement le transfert de matière entre la matrice végétale et le solvant, en raison de l'augmentation de la surface de contact. La comparaison des deux méthodes étudiées montre également que l'extraction assistée par micro-ondes permet d'obtenir des rendements intéressants avec une réduction du temps d'extraction par rapport à la méthode Soxhlet. Les variations observées du pH et du rendement en matières solubles mettent en évidence l'influence des conditions opératoires et de la granulométrie sur les caractéristiques des extraits obtenus.

Cette étude met ainsi en évidence l'importance du choix de la granulométrie et de la technique d'extraction dans l'optimisation du procédé d'extraction des composés solubles des feuilles de *Juniperus phoenicea* L. Les résultats obtenus soulignent également l'intérêt des techniques d'extraction assistées par micro-ondes pour améliorer les performances du procédé et contribuer à la valorisation de cette ressource végétale.

Mots-clés : *Juniperus phoenicea* L., extraction aqueuse, Soxhlet, Clevenger, micro-ondes, granulométrie, rendement d'extraction, matières solubles, pH.

Abstract

This work focuses on investigating the influence of particle size and extraction method on the characteristics of aqueous extracts obtained from the leaves of *Juniperus phoenicea* L. Two extraction techniques were studied: Soxhlet extraction and microwave-assisted hydrodistillation using a Clevenger apparatus. The main objective of this study was to evaluate

the effect of particle size and operating conditions on the performance of the extraction process, particularly extraction yield, soluble matter yield, and the pH of the obtained extracts.

The results showed that particle size is an important parameter affecting the efficiency of the extraction process. Reducing particle size generally promotes mass transfer between the plant matrix and the solvent due to the increase in contact surface area. The comparison of the two extraction methods also showed that microwave-assisted extraction can provide interesting yields while reducing the extraction time compared with the Soxhlet method. The variations observed in pH and soluble matter yield highlight the influence of operating conditions and particle size on the characteristics of the obtained extracts.

This study therefore highlights the importance of selecting an appropriate particle size and extraction technique for optimizing the extraction process of soluble compounds from *Juniperus phoenicea* L. leaves. The results also demonstrate the potential of microwave-assisted extraction techniques for improving process performance and contributing to the valorization of this plant resource.

Keywords: *Juniperus phoenicea* L., aqueous extraction, Soxhlet, Clevenger, microwaves, particle size, extraction yield, soluble matter, pH.

ملخص

يتناول هذا العمل دراسة تأثير حجم الحبيبات وطريقة الاستخلاص على خصائص المستخلصات المائية المحضرة من أوراق نبات العرعر الفينيقي (العرعار) حيث تمت دراسة تقنيتين للاستخلاص، وهما الاستخلاص بواسطة جهاز سوكسليت (Soxhlet) والاستخلاص بالتقطير المائي بمساعدة الموجات الدقيقة باستخدام جهاز كليفنجر (Clevenger) ويهدف هذا العمل بشكل أساسي إلى تقييم تأثير حجم الحبيبات والظروف التشغيلية على أداء عملية الاستخلاص، ولا سيما مردود الاستخلاص، ومردود المواد القابلة للذوبان، ودرجة حموضة المستخلصات المتحصل عليها.

أظهرت النتائج أن حجم الحبيبات يُعد من العوامل المهمة المؤثرة في كفاءة عملية الاستخلاص. إذ إن تقليل حجم الحبيبات يؤدي بشكل عام إلى تحسين انتقال المادة بين المصفوفة النباتية والمذيب، نتيجة زيادة مساحة التلامس. كما أظهرت مقارنة طريقتي الاستخلاص أن الاستخلاص بمساعدة الموجات الدقيقة يمكن أن يعطي مردوداً جيداً مع تقليل مدة الاستخلاص مقارنة بطريقة سوكسليت. كما أن التغيرات المسجلة في درجة الحموضة ومردود المواد القابلة للذوبان تبرز تأثير الظروف التشغيلية وحجم الحبيبات على خصائص المستخلصات المتحصل عليها.

تُبرز هذه الدراسة أهمية اختيار حجم الحبيبات المناسب وتقنية الاستخلاص الملائمة من أجل تحسين عملية استخلاص المركبات القابلة للذوبان من أوراق العرعر الفينيقي *Juniperus phoenicea* L. كما توضح النتائج أهمية تقنيات الاستخلاص بمساعدة الموجات الدقيقة في تحسين أداء العملية والمساهمة في تثمين هذه المادة النباتية.

الكلمات المفتاحية: العرعر الفينيقي (العرعار) *Juniperus phoenicea* L.، الاستخلاص المائي، سوكسليت، كليفنجر، الموجات الدقيقة، حجم الحبيبات، مردود الاستخلاص، المواد القابلة للذوبان، درجة الحموضة.

Introduction générale

Les plantes médicinales constituent depuis longtemps une source importante de substances naturelles utilisées dans les domaines thérapeutique, cosmétique et alimentaire. Grâce à leur richesse en composés bioactifs, elles représentent aujourd'hui un intérêt scientifique et industriel considérable. En effet, l'utilisation croissante des produits naturels dans la prévention et le traitement de diverses pathologies a conduit les chercheurs à explorer davantage les ressources végétales afin d'identifier de nouveaux composés possédant des propriétés biologiques intéressantes, notamment antioxydantes, antimicrobiennes, anti-inflammatoires et anticancéreuses.

Dans les régions méditerranéennes, plusieurs espèces végétales sont reconnues pour leurs vertus thérapeutiques et leur adaptation aux conditions climatiques difficiles. Parmi elles, le genévrier de Phénicie, *Juniperus phoenicea* L., appartenant à la famille des Cupressacées, occupe une place importante dans la pharmacopée traditionnelle. Cette espèce est largement répartie en Afrique du Nord, notamment en Algérie, où elle pousse dans les zones montagneuses, semi-arides et sahariennes [1]. Les différentes parties de cette plante, en particulier les feuilles et les baies, sont utilisées traditionnellement pour traiter plusieurs affections grâce à leur richesse en métabolites secondaires tels que les flavonoïdes, les tanins, les terpènes, les coumarines et les composés phénoliques [2].

Les études phytochimiques réalisées sur *Juniperus phoenicea* L. ont montré que cette plante possède un potentiel biologique important lié à la présence de nombreux composés actifs. Ces substances naturelles jouent un rôle essentiel dans la protection de l'organisme contre le stress oxydatif provoqué par les radicaux libres. Les antioxydants d'origine végétale suscitent actuellement un grand intérêt, car ils permettent de limiter l'oxydation cellulaire impliquée dans plusieurs maladies chroniques telles que les maladies cardiovasculaires, le diabète et certains cancers [3]. Ainsi, la valorisation des extraits naturels du genévrier représente une voie prometteuse dans le développement de produits à usage pharmaceutique.

La qualité et la composition chimique des extraits végétaux dépendent fortement de la technique d'extraction utilisée. Les méthodes conventionnelles telles que l'hydro-distillation et l'extraction par Soxhlet restent largement employées en raison de leur simplicité et de leur efficacité [4]. Toutefois, ces procédés présentent certaines limites, notamment une consommation énergétique élevée, des temps d'extraction longs et parfois une dégradation thermique des composés sensibles. Afin d'améliorer les performances des procédés

d'extraction, de nouvelles technologies innovantes ont été développées, parmi lesquelles l'extraction assistée par microondes. Cette technique permet une réduction significative du temps d'extraction et une diminution de la consommation de solvants et d'énergie [5-9].

Par ailleurs, plusieurs paramètres influencent le rendement et l'efficacité des procédés d'extraction, tels que la nature du solvant, la température, le temps d'extraction et la granulométrie de la matière végétale. La taille des particules joue un rôle déterminant dans les phénomènes de transfert de matière lors de l'extraction solide-liquide. Une réduction de la granulométrie augmente la surface de contact entre le solvant et la matière végétale, favorisant ainsi la diffusion des composés bioactifs et l'amélioration du rendement d'extraction [10-12]. Cependant, des particules trop fines peuvent entraîner une perte excessive de solvants et de composés volatils, ce qui nécessite l'optimisation des conditions opératoires afin d'obtenir un meilleur compromis entre rendement et qualité des extraits.

Dans ce contexte, le présent travail vise à étudier l'influence de la granulométrie et de la méthode d'extraction sur les propriétés des extraits aqueux obtenus à partir des feuilles de *Juniperus phoenicea* L. Deux procédés d'extraction ont été utilisés : l'extraction par Soxhlet et l'hydro-distillation assistée par microondes à l'aide d'un appareil de Clevenger. L'objectif principal consiste à comparer les performances de ces méthodes en termes de rendement d'extraction, rendement en matières solubles et pH des extraits obtenus.

Afin de mieux caractériser les extraits étudiés, plusieurs analyses physicochimiques et biologiques ont été réalisées, notamment la mesure du pH, l'évaluation de l'activité antioxydante par le test DPPH et l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), permettant d'identifier les principaux groupes fonctionnels présents dans les extraits.

Ce mémoire est structuré en deux parties principales. La première partie présente une synthèse bibliographique portant sur *Juniperus phoenicea* L., les différentes techniques d'extraction et l'impact de la granulométrie sur l'extraction solide-liquide. La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale, comprenant le matériel et les méthodes utilisés, suivis des résultats obtenus et de leur discussion. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats de cette étude ainsi que les perspectives envisagées pour des travaux futurs.

Partie I :
Synthèse
bibliographique

Chapitre 1 :
Généralités sur
Juniperus
phoenicea .L

1.1. Historique

Le genévrier de Phénicie, aussi appelé genévrier rouge (*Juniperus phoenicea* L.), est l'une des espèces les plus répandues en Afrique du Nord. On le trouve aussi bien sur les dunes du littoral que dans les régions proches du désert. D'un point de vue écologique, il est typiquement méditerranéen [1].

Cet arbuste s'adapte bien au climat méditerranéen aride. Il appartient à la famille des Cupressacées, qui est le deuxième groupe de conifères le plus diversifié, avec 67 espèces et 34 variétés. Toutes ces variétés poussent uniquement dans l'hémisphère Nord [2- 4].

Les Cupressacées sont divisées en deux sous-familles : les *Cupressoideae* et les *Callitroideae*. La première est principalement présente dans l'hémisphère Nord, tandis que la seconde se trouve surtout dans l'hémisphère Sud [13].



Figure 1 : Genévrier de Phénicie (*Juniperus phoenicea* L.) [14].

1.2. Taxonomie et noms vernaculaires

Juniperus phoenicea L. appartient à la famille des Cupressacées, à la tribu des Junipérées et au genre *Juniperus* [15]. On distingue deux variétés :

- *J. phoenicea* var. *phoenicea*, dont les graines des cônes sont rondes.
- *J. phoenicea* var. *turbinata*, dont les graines des cônes ont une forme conique [16].

La classification du genévrier de Phénicie est la suivante [6,8] :

- Règne : Plantae
- Division : Pinophyta
- Classe : Pinopsida
- Ordre : Pinales

- Famille : Cupressaceae
- Genre : *Juniperus*
- Espèce : *Juniperus phoenicea* L.

Les noms vernaculaires du genévrier de Phénicie sont les suivants :

- En arabe : Arar [17]
- En français : Genévrier rouge, genévrier de Phénicie
- En anglais : Phoenician Cedar, Berry Bearing Cedar [18]

1.3. Distribution géographique

1.3.1. Répartition dans le monde

Le genévrier de Phénicie est une espèce qui pousse autour de la mer Méditerranée. On le trouve aussi bien dans certaines zones du littoral que dans les montagnes basses, jusqu'à 2000 mètres d'altitude [11-12].

Dans le monde, il est présent en Europe du Sud, notamment dans le sud de la France, l'est du Portugal et en Espagne. Il pousse aussi en Asie, dans des régions au climat tempéré et subtropical, comme en Turquie, à Chypre, en Arabie Saoudite (ouest), en Palestine et en Jordanie. On le trouve également dans l'océan Atlantique, aux îles Canaries, ainsi qu'en Afrique du Nord, en Algérie, au Maroc et en Tunisie [13-16].

1.3.2. Répartition en Algérie

En Algérie, le genévrier rouge couvre environ 227 000 hectares, soit 10 % de la surface forestière du pays [19]. Il est commun sur le littoral, les hauts plateaux et dans l'Atlas saharien, notamment dans l'Oranais, l'Algérois et le Constantinois [20].

Ailleurs, il est plus rare et pousse surtout sur les dunes du littoral, dans les collines et sur les côtes de Barbarie. Avec le cèdre, il forme une grande partie de la végétation des montagnes des Aurès, en particulier dans le sud de cette région, autour de Maafa et Beni Fodhala, où il couvre environ 1950 hectares [11,16,18].

Il pousse souvent avec le pin d'Alep (*Pinus halepensis*). Cependant, c'est dans l'Atlas Saharien, près du désert, notamment dans les régions de Djelfa et Boussaâda, qu'il est le plus présent sur de vastes étendues [17,19].

1.4. Composition phytochimique de *Juniperus phoenicea* L.

La phytothérapie, ou médecine par les plantes, repose sur l'utilisation des extraits végétaux pour prévenir ou traiter diverses maladies. Depuis l'Antiquité, les plantes médicinales sont reconnues pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine grâce aux composés bioactifs qu'elles

contiennent. Ces composés, appelés substances phytochimiques, peuvent exercer des activités variées, notamment antioxydantes, antiinflammatoires, antimicrobiennes ou encore anticancéreuses.

Pour évaluer le potentiel thérapeutique d'une plante, il est essentiel d'identifier les principales familles de molécules présentes. Le criblage phytochimique est une méthode qualitative qui permet de détecter, dans un extrait végétal, des groupes de composés tels que les flavonoïdes, tanins, alcaloïdes, saponines, hétérosides, anthocyanines, et autres. Ces molécules, bien que d'origines naturelles, peuvent agir sur des cibles biologiques spécifiques et contribuer aux effets pharmacologiques observés.

Dans ce contexte, *Juniperus phoenicea* L., plante médicinale largement utilisée dans la médecine traditionnelle, a été soumise à un criblage phytochimique à l'aide de différents solvants. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau suivant [21].

Tableau 1: Résultats du criblage phytochimique de *Juniperus phoenicea* L. par différents solvants d'extraction.

Composés bioactifs	Solvant			
	Eau	Ethanol	Chloroforme	Ether
Glucides	+++	++	-	-
Protéines	+++	++	-	-
Phénols	+++	+++	+	-
Tanins	+++	+++	+	-
Flavonoïdes	++	+++	-	-
Alcaloïdes	+	++	-	+
Coumarines	++	++	+	+
Anthocyanines	+	+	-	-
Saponines	++	+++	-	-
Hétérosides	+++	++	+	-
Stéroïdes	-	-	++	+
Terpènes	-	-	+	+

(+++): changement net observé, (++) : changement modéré, (+): changement très léger, (-): aucun changement observé

Le tableau 1 présente les résultats du criblage phytochimique de quatre extraits de *Juniperus phoenicea* L. préparés avec différents solvants. Les extraits aqueux et éthanoliques contiennent

plusieurs familles de composés bioactifs : glucides, protéines, phénols, tanins, flavonoïdes, alcaloïdes, coumarines, anthocyanines, saponines et hétérosides. Ces composés jouent des rôles biologiques importants. Par exemple, ils peuvent fournir de l'énergie, participer à la structure cellulaire, ou agir comme molécules de signalisation. De plus, ils possèdent diverses propriétés bénéfiques, comme des effets antioxydants, anti-inflammatoires, antimicrobiens, et même des actions pharmacologiques sur le système nerveux. Les saponines, en particulier, sont connues pour réduire le cholestérol, stimuler le système immunitaire et freiner la croissance des tumeurs. Les hétérosides, quant à eux, peuvent avoir des effets cardiaques, antidiabétiques ou anticancéreux [17,21].

Les données du tableau montrent que l'extrait à l'éthanol contient des concentrations plus élevées de la majorité des composés phytochimiques, sauf pour les glucides et les protéines, qui sont plus abondants dans l'extrait aqueux. Cela indique que l'éthanol est un meilleur solvant que l'eau pour extraire les composés bioactifs de *Juniperus phoenicea* L., grâce à sa capacité à dissoudre à la fois les substances polaires et non polaires [22].

Concernant les autres solvants, l'extrait à l'éther contient une plus grande quantité d'alcaloïdes que l'extrait au chloroforme. En revanche, ce dernier contient plus de phénols, tanins et hétérosides. Ces observations suggèrent que le chloroforme est plus adapté à l'extraction des phénols, tanins et hétérosides, tandis que l'éther est plus efficace pour extraire les alcaloïdes. Cette différence s'explique par la polarité des solvants : le chloroforme peut dissoudre des composés polaires et non polaires, alors que l'éther dissout surtout les composés non polaires, ce qui favorise l'extraction des alcaloïdes [22].

Ces résultats sont en accord avec plusieurs études antérieures. Par exemple, Hamzal et al. (2016) [23] ont détecté la présence de saponines, flavonoïdes, tanins et alcaloïdes chez *Juniperus phoenicea* L. De même, Amalich et al. (2016) [24] ont identifié des phénols, tanins, flavonoïdes, stéroïdes et terpènes dans les feuilles, mais sans détecter d'alcaloïdes ni de saponines. En revanche, El-Sawi et al. (2014) [25] n'ont trouvé ni tanins, ni coumarines, ni alcaloïdes dans les feuilles, ce qui contredit ses résultats. Toutefois, ces travaux concordent sur la présence de glucides, hétérosides, terpènes, stéroïdes, flavonoïdes et saponines. Enfin, Bouassida et al. (2018) [26] ont également signalé la présence d'alcaloïdes, de terpènes et de tanins, mais sans détecter d'hétérosides.

Chapitre 2 : Méthodes d'extraction

2.1.Introduction

L'extraction est un procédé essentiel permettant d'isoler certains composants d'un organisme, qu'il soit animal ou végétal, en utilisant diverses techniques. Ce processus repose sur le transfert d'une substance d'un milieu à un autre, notamment d'un liquide à un autre liquide, soit d'un solide à un liquide.

L'étude des substances naturelles obtenues par extraction joue un rôle clé dans la découverte de nouveaux médicaments. Lorsqu'une molécule présente une activité thérapeutique prometteuse on le nomme principe actif, elle peut être exploitée pour la fabrication de traitements pharmaceutiques et leur mise sur le marché.

Plusieurs techniques d'extraction ont été développées au fil du temps. Certaines remontent aux artisans, bien avant l'émergence de la chimie moderne. L'un des produits les plus précieux issus de ces procédés est l'huile essentielle, une substance naturelle complexe obtenue à partir de métabolites secondaires volatils.

Les huiles essentielles sont généralement extraites par distillation à la vapeur d'eau ou par pression mécanique. Elles se trouvent dans différentes parties des plantes: feuilles, graines, fleurs, bois, racines, tiges et fruits. Certaines proviennent également des résines qui s'écoulent du tronc. Traditionnellement, leur extraction repose sur la distillation ou la pression à froid, notamment pour les agrumes [4].

Cependant, les progrès technologiques ont permis le développement de nouvelles méthodes d'extraction visant à améliorer la production, la qualité et le rendement des extraits naturels.

Parmi ces innovations, on distingue :

- L'extraction par fluide supercritique, qui dépend d'utiliser l'état supercritique du solvant c'est qui permet une meilleure préservation des composants sensibles à la chaleur.
- L'extraction assistée par ultrasons et microondes, qui optimise le temps d'extraction et réduit la consommation énergétique.

Ces avancées technologiques offrent ainsi des alternatives plus performantes et écologiques aux techniques traditionnelles, ouvrant de nouvelles perspectives pour les industries pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire.

L'extraction des extraits naturels et les huiles essentielles est une opération délicate et complexe, visant à récupérer une substance fragile présente en faible quantité dans la plante, tout en préservant sa qualité.

Dans un premier temps, nous examinerons en détail les différentes technologies utilisées aussi bien dans l'industrie que dans les laboratoires. Ensuite, nous nous focaliserons sur les méthodes spécifiques aux matières végétales, afin de comprendre leur impact sur la qualité et la composition des huiles essentielles et les extraits naturels.

2.2. Distillation

Le terme « distillation » fait référence au processus par lequel un mélange liquide ou gazeux de deux substances ou plus est séparé en ses fractions constitutives de la pureté désirée, par l'application et l'élimination de la chaleur. La pureté souhaitée est atteinte par l'application et l'élimination de la chaleur. La distillation est une technique courante pour obtenir des composés aromatiques à partir de plantes, telles que les fleurs et les roses. La matière première est chauffée et les composés odorants sont récupérés par condensation de la vapeur distillée. Il existe deux types de distillation pour l'extraction : La première, l'hydro-distillation, et la seconde, la distillation à la vapeur [27].

2.2.1. Hydrodistillation

2.2.1.1. Définition

L'hydrodistillation est l'une des méthodes les plus anciennes et les plus répandues pour extraire les huiles essentielles (HE). Elle repose sur l'utilisation de l'eau comme solvant et se déroule généralement à pression atmosphérique.

Dans l'hydrodistillation, le matériel végétal est principalement employé par les petits producteurs d'huiles essentielles. Il est essentiel de noter que ce matériel est presque entièrement recouvert d'eau sous forme de suspension dans l'alambic, lequel est placé sur un four. La phase aqueuse est portée à ébullition et l'huile essentielle est entraînée dans le condenseur avec la vapeur. Cette technique est particulièrement adaptée à la distillation de poudres d'épices et d'herbes aromatiques finement hachées. Cependant, certains procédés se révèlent désuets lorsqu'il s'agit de mettre en œuvre des processus d'extraction, comme l'hydro-distillation, souvent employée dans les pays en développement. Le risque encouru est l'épuisement de l'alambic ou sa surchauffe, ce qui entraîne la combustion des aromates.

En outre, il a été observé que l'utilisation prolongée de l'alambic à des températures élevées pouvait altérer la qualité de l'huile essentielle produite, lui conférant une odeur de brûlé. Il a été observé que l'hydrodistillation donne de meilleurs résultats pour les poudres [27].

Le procédé consiste à :

1. Immerger la matière végétale dans un ballon rempli d'eau.
2. Porter l'ensemble à ébullition afin que la vapeur d'eau entraîne les composés volatils.

3. Condenseur et séparation : La vapeur, chargée en huiles essentielles, est refroidie dans un serpentín réfrigéré par circulation d'eau.
4. Récupération des extraits, une fois condensée, elle se sépare en deux phases distinctes :
 - L'huile essentielle, qui flotte à la surface.
 - L'hydrolat (eau aromatique), qui contient une faible concentration de composés volatils.(figure 2)

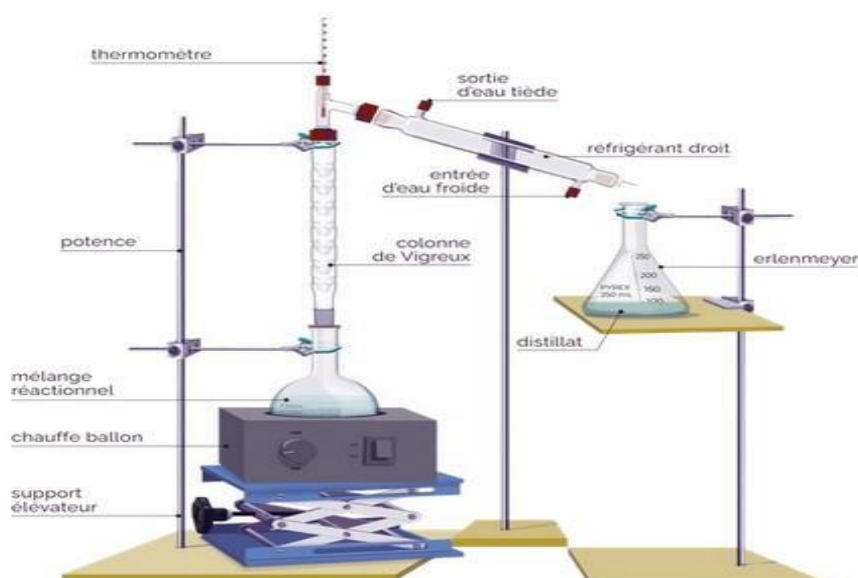


Figure 2: Appareil d'hydrodistillation [28].

Le matériel couramment utilisé pour ce procédé est l'alambic ou l'appareil de Clevenger (Figure 3), qui permet de récupérer efficacement les huiles essentielles.



Figure 3: Montage d'hydrodistillation de type Clevenger utilisé en laboratoire [29].

2.2.1.2. *Influence des facteurs biologiques et physiques*

Le temps de distillation varie en fonction du type de plante et de la structure des cellules contenant les huiles essentielles :

- Plantes herbacées : Les huiles sont souvent situées en surface et s'évaporent rapidement.
- Organes végétaux ligneux : La distillation prend plus de temps car les huiles essentielles doivent d'abord diffuser à travers les tissus avant d'être libérées.

De plus, certains facteurs influencent la qualité et la composition des huiles essentielles obtenues :

- Température et durée de chauffage : Un excès de chaleur peut dégrader certaines molécules aromatiques sensibles.
- Interactions avec l'eau : La présence prolongée dans l'eau peut provoquer des réactions chimiques (hydrolyse, oxydation, isomérisation) modifiant la composition finale de l'extrait [19,30,31].

2.2.1.3. *Avantages et Inconvénients de l'hydrodistillation*

Avantages

- Méthode simple et ne nécessitant pas d'équipement coûteux
- Adaptée aux laboratoires et à la recherche scientifique pour l'étude des composés volatils [32]
- Utilisée pour extraire une large gamme d'huiles essentielles

Inconvénients

- Certaines parties fragiles des plantes comme les fleurs peuvent être altérées par la chaleur [33]
- Rendement parfois inférieur à d'autres méthodes, notamment l'entraînement à la vapeur, qui offre une extraction 33 % plus efficace [34]
- Sensibilité aux réactions chimiques (hydrolyse, oxydation), entraînant des variations dans la composition des huiles [25,26]

2.2.2. *Entraînement à la vapeur*

2.2.2.1. *Définition*

L'entraînement par la vapeur d'eau est l'une des méthodes les plus anciennes et les plus efficaces pour extraire les huiles essentielles des plantes. C'est également la seule technique de distillation recommandée par la pharmacopée française, car elle limite les modifications chimiques, notamment l'hydrolyse des esters, préservant ainsi l'intégrité des arômes et des propriétés thérapeutiques des huiles essentielles.

La vaporisation de la matière première dans l'eau à haute température, qui dure entre 60 et 105 minutes, permet d'éliminer une grande partie des composés volatils et odorants. Après la distillation, on recueille le condensat, qui comprend à la fois de l'eau et des aromates, puis on le décante dans un flacon florentin. Cette étape permet une séparation efficace des huiles de l'eau, les huiles, en raison de leur densité, flottant à la surface du distillat où elles sont retirées. Le distillat aqueux est ainsi éliminé, laissant derrière lui le distillat huileux. L'eau recueillie dans le condensat, qui retient des composés et des huiles de la matière première, est appelée hydrosol. Cette méthode est le plus souvent utilisée pour les plantes fraîches telles que les fleurs, les feuilles et les tiges [27].

2.2.2.2. Principe

Ce procédé repose sur la production de vapeur d'eau pure qui traverse la matière végétale, permettant ainsi l'extraction des molécules aromatiques sans contact direct avec l'eau bouillante (Figure 4).

1. Production de vapeur : Une chaudière chauffe de l'eau pour générer une vapeur qui traverse les plantes posées sur une grille.
2. Libération des huiles essentielles : La chaleur provoque l'éclatement des cellules végétales, libérant ainsi l'huile essentielle qui se mélange à la vapeur d'eau.
3. Condensation : Le mélange vapeur-huile est dirigé vers un condenseur, où un échange thermique avec l'eau froide transforme la vapeur en liquide.
4. Séparation des phases : Le distillat obtenu passe dans un essencier (ou vase florentin), où il se divise en deux couches :
 - L'huile essentielle, plus légère, flotte à la surface.
 - L'hydrolat aromatique, contenant une faible quantité de molécules aromatiques, reste en dessous [35].

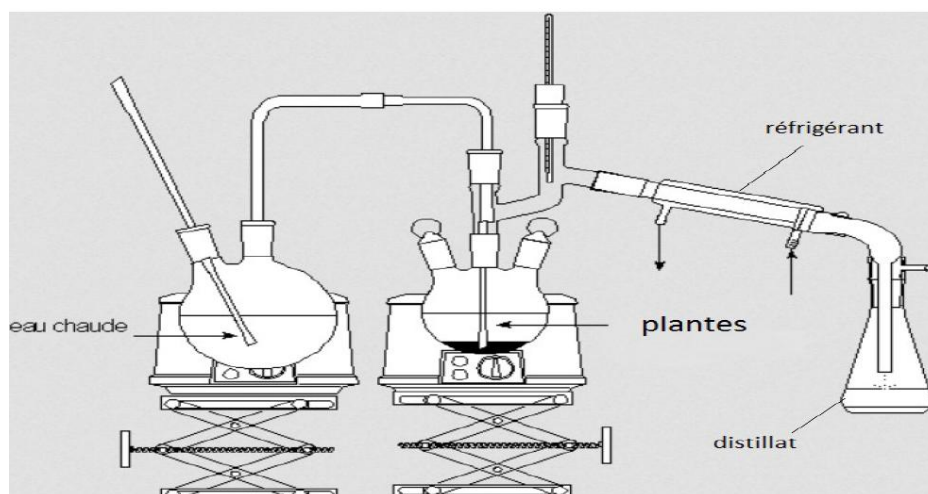


Figure 4: Distillation par entraînement à la vapeur [27].

2.2.2.3. *Évolution et optimisation du procédé*

Les premières méthodes de distillation impliquaient de plonger directement les plantes dans de l'eau bouillante, ce qui pouvait altérer les saveurs et donner une odeur de brûlé aux huiles essentielles. La résolution de ce problème a été apportée par les distillateurs modernes en séparant l'eau des plantes à l'aide d'une grille ou en utilisant deux cuves distinctes. Cette évolution permet une distillation plus douce et contrôlée, limitant ainsi la dégradation thermique des molécules sensibles et garantissant une meilleure qualité des extraits.

2.2.2.4. *Avantages de l'entraînement à la vapeur d'eau*

1. Préservation des composants volatils : Contrairement à l'hydro-distillation, la plante ne macère pas dans l'eau, ce qui évite les réactions chimiques indésirables (hydrolyse, oxydation, isomérisation) et ce qui empêche toute dégradation des molécules aromatiques et permet d'obtenir une huile essentielle de meilleure qualité [36]. Les huiles essentielles obtenues ont un parfum plus délicat et conservent mieux leurs propriétés thérapeutiques [37].
2. Optimisation du rendement : Le Processus est rapide parce que 95 % des molécules volatiles sont extraites en 30 minutes, ce qui est idéal pour l'industrie du parfum et la production à grande échelle. En aromathérapie, l'extraction est prolongée pour récupérer l'ensemble des composants nécessaires à une efficacité thérapeutique optimale [29,38,39].
3. Séparation efficace des phases : L'huile essentielle est directement récupérée sans impuretés et l'hydrolat aromatique, bien que contenant moins de principes actifs, est utilisé en cosmétique et en médecine douce pour ses propriétés complémentaires.

Aujourd'hui, l'entraînement par la vapeur d'eau est la méthode préférée pour extraire les huiles essentielles, en assurant efficacité, rapidité et préservation des propriétés olfactives et thérapeutiques. Son utilisation dans l'industrie pharmaceutique, la parfumerie et l'aromathérapie en fait une technique incontournable.

Tableau 2: Différences entre l'hydrodistillation et la distillation par l'entraînement à la vapeur.

	Hydrodistillation	Distillation par entraînement à la vapeur
Type d'alambic	Simple, économique, transportable et facile à installer dans les régions de production.	Pour augmenter la cadence de distillation, il est préférable d'utiliser des cuves de grande taille.
Type de matière végétale	Fleurs principalement, inapproprié si présents des substances saponifiables, hydrosolubles ou en cas de température d'ébullition élevée	Tous sauf le matériel finement broyé, adapté pour les composés à point d'ébullition élevé.
Conditions de diffusion	Bonnes, surtout si la matière végétale est totalement immergée et mobile dans l'eau	Bonnes, si la vapeur est largement mouillée et si elle diffuse de manière homogène dans la matière végétale
Température dans l'alambic	Proche de 100°C, risque d'endommagement de la matière végétale par contact direct avec la cuve	Modulable, peut dépasser 100°C
Vitesse de distillation	Relativement faible	Elevée
Hydrolyse	Vitesse d'hydrolyse d'esters élevée	Faible en générale
Rendement	Souvent relativement faible	Bon si l'extraction est correctement conduite
Qualité de l'huile	Dépend des conditions	Bonne si l'extraction est correctement conduite

2.3.Extraction par solvant volatil

2.3.1. Définition

L'extraction par solvant volatil repose sur l'utilisation de solvants organiques pour isoler les substances odorantes des matières végétales. Après plusieurs lavages, le solvant est évaporé pour obtenir des extraits concentrés sous différentes formes : concrètes (extraits obtenus à froid ou à chaud avec différents solvants), rétinoides (extraits éthanoliques concentrés) et teintures (avec un mélange eau/éthanol) [40].

L'extraction se fait généralement avec un appareil Soxhlet. Les solvants utilisés ont un pouvoir d'extraction plus élevé que l'eau, ce qui signifie que les extraits contiennent non seulement des composés volatils, mais aussi d'autres substances comme des pigments et des acides gras [41].

Il s'agit de la technique la plus utilisée et la plus importante d'un point de vue économique pour l'extraction des arômes dans l'industrie moderne de la parfumerie. Les matières premières sont immergées dans un solvant apte à dissoudre les composés aromatiques souhaités. Cette méthode est fréquemment employée pour l'extraction des composés odorants issus de matières végétales ligneuses et fibreuses, ainsi que pour l'ensemble des composés aromatiques d'origine animale. Cette technique s'avère également efficace pour l'extraction de substances odorantes qui, autrement, seraient trop volatiles pour être distillées ou facilement dénaturées par la chaleur. Les solvants les plus couramment utilisés dans ce procédé sont l'hexane et l'éther diméthylique [27].

2.3.2. Principe du procédé

Le processus consiste à mettre en contact un solvant volatil avec la matière végétale. Après plusieurs cycles d'extraction, le solvant chargé en molécules aromatiques est distillé pour récupérer l'extrait souhaité (figure 5). Ce procédé est plus efficace que la distillation à la vapeur d'eau, car il évite la dégradation thermique des composés sensibles [42].

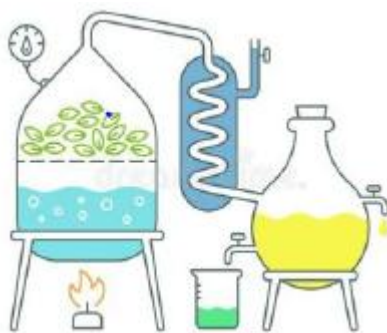


Figure 5 : Extraction par solvant [27].

2.3.3. Choix des solvants

Les solvants utilisés au fil du temps ont évolué, et les plus utilisés aujourd'hui sont l'hexane, le cyclohexane et l'éthanol qui sont largement utilisés, par rapport au dichlorométhane et l'acétone qui sont moins fréquents. L'éther de pétrole, propane, butane liquide qui sont utilisés sous des conditions spécifiques [43,44].

Un bon solvant doit répondre à plusieurs critères: Extraire sélectivement les molécules aromatiques sans impuretés, Avoir une basse température d'ébullition pour une évaporation

facile, Ne pas réagir chimiquement avec l'extrait, Etre stable, peu coûteux et facilement recyclable, Être non inflammable et sans danger pour l'utilisateur [35,36].

Le choix du solvant dans les processus d'extraction influence considérablement l'efficacité de l'extraction et le rendement des composés. L'eau et l'éthanol sont deux solvants couramment utilisés, chacun ayant des propriétés distinctes qui affectent leurs performances dans l'extraction. On va voir une analyse complète des différences d'efficacité d'extraction et de rendement des composés entre l'eau et l'éthanol, étayée par les résultats de diverses études.

2.3.3.1. Généralités sur l'eau

L'eau est un solvant polaire, ce qui la rend très efficace pour extraire des composés hydrophiles tels que les polyphénols, les flavonoïdes et d'autres composés bioactifs. Sa polarité élevée assure de fortes interactions avec les matrices végétales polaires, ce qui permet une extraction, efficace de ces composés [45,46].

2.3.3.2. Généralités sur l'éthanol

L'éthanol, en revanche, est moins polaire que l'eau, mais plus polaire que les solvants non polaires comme l'hexane. Il est particulièrement efficace pour extraire des composés modérément polaires à lipophiles, tels que les composés phénoliques, les terpénoides et certains alcaloïdes. La capacité de l'éthanol à solubiliser un large éventail de composés en fait un solvant polyvalent pour divers procédés d'extraction [40,41].

2.3.3.3. Rendement d'extraction

L'eau offre généralement une efficacité d'extraction plus élevée pour les composés hydrophiles. Par exemple, dans l'extraction des polyphénols du thé, les méthodes d'extraction à l'eau se sont avérées plus efficaces que l'éthanol pur, atteignant un rendement de 22,56% contre 11,52% pour l'éthanol [47]. De même, l'extraction à l'eau chaude était supérieure à l'extraction à l'éthanol pour les catéchines à partir de déchets de thé vert, avec un rendement de 25,98% contre 22,59% pour l'éthanol [48].

L'éthanol est souvent plus performant que l'eau dans l'extraction de composés bioactifs à partir de feuilles de *Vernonia amygdalina*, ce qui a permis d'obtenir une teneur phénolique totale (TPC) de 113,76 mg GAE/g, ce qui est nettement supérieur à ce qui pourrait être obtenu avec l'eau [49]. De même, l'éthanol était plus efficace que l'eau pour extraire les composés phénoliques de pépins de raisin, avec une teneur totale en phénols de 44,93 mg GAE/g sous des conditions optimisées [50].

2.3.3.4. Activité antioxydante

Les extraits obtenus à l'aide d'eau présentent souvent une activité antioxydante élevée en raison de l'extraction efficace des antioxydants hydrophiles. Par exemple, les extraits aqueux de

feuilles de piment rosemary ont montré une activité antioxydante significative, bien que légèrement inférieure à celle des extraits éthanoliques [51].

Les extraits éthanoliques présentent généralement une activité antioxydante plus élevée, en particulier lorsqu'ils ciblent les composés phénoliques. Dans une étude sur l'extraction du romarin, les extraits à 30% d'éthanol ont présente la meilleure activité antioxydant, mettent en évidence la capacité de l'éthanol à solubiliser efficacement les composés bioactifs [52].

2.3.3.5. Facteurs influençant l'efficacité et le rendement de l'extraction

Composition de solvant

- *Solvants purs vs mélanges* : l'utilisation d'eau pure ou d'éthanol pur ne donne pas toujours les meilleurs résultats. Par exemple, un mélange de 25% d'éthanol dans l'eau s'est avère optimal pour extraire les composés bioactifs du *quinoa malté*, atteignant une teneur totale en phénols de 2084 mg de GAE/100g de farine [53]. De même, un mélange d'éthanol et d'eau à 70% s'est avère le plus efficace pour extraire les composés phénoliques des épis de maïs violet, avec une efficacité d'extraction de 24,4% [54].
- *Concentration optimale d'éthanol* : le choix de la concentration d'éthanol dépend des composés cibles et de la matière végétale. Par exemple, éthanol à 76% était optimal pour extraire les composés phénoliques des feuilles de *Vernonia amygdalina*, tandis que l'éthanol à 30% était le meilleur pour les extraits de romarin [42].

Température et conditions d'extraction

- *Température* : La température joue un rôle essentiel dans l'efficacité de l'extraction. Des températures plus élevées améliorent généralement le rendement de l'extraction en augmentant la pénétration et la solubilité des solvants. Par exemple, 80°C était optimal pour extraire des composés phénoliques des pépins de raisin en utilisant de l'éthanol à 50% [50]. Cependant, des températures excessives peuvent dégrader les composés sensibles, comme observé dans l'extraction des cannabinoïdes du cannabis, où des températures basses ont été préférées pour préserver les terpènes [55].
- *Temps d'extraction* : Des temps d'extraction plus longs peuvent améliorer le rendement, mais peuvent également entraîner la dégradation de composés thermiquement instables. Par exemple, 480 minutes à 70°C étaient optimales pour l'extraction de l'huile à partir de marc de café usage à l'aide d'éthanol [56].

Matière végétale et composés cibles

- *Composés hydrophiles ou lipophiles* : La nature des composés cibles influence considérablement le choix du solvant. L'eau est plus adaptée aux composés hydrophiles

comme les polyphénols, tandis que l'éthanol est meilleur pour les composés modérément polaires à lipophiles [45,46].

Le choix entre l'eau et l'éthanol comme solvants dépend des composés cibles, de la matière végétale et des conditions d'extraction. L'eau est plus efficace pour les composés hydrophiles, tandis que l'éthanol est supérieur pour les composés modérément polaires à lipophiles. Cependant, les mélanges d'eau et d'éthanol donnent souvent les meilleurs résultats, car ils combinent les forces des deux solvants. L'optimisation de la composition du solvant, de la température et du temps d'extraction est cruciale pour maximiser l'efficacité de l'extraction et le rendement du composé.

2.3.4. Étapes du procédé

- **Extraction** : la matière végétale est immergée dans le solvant volatil.
- **Concentration** : après évaporation du solvant, on obtient une concrète.
- **Purification** : la concrète est mélangée à de l'éthanol absolu, refroidie et filtrée pour extraire les cires végétales.
- **Obtention de l'absolue** : après évaporation de l'alcool, l'extrait final est récupéré [42].

2.3.5. Avantages et Inconvénients

Avantage

- Meilleur rendement que la distillation
- Préservation des arômes fragiles
- Extraction de molécules non volatiles

Inconvénients

- Risques liés aux solvants toxiques et inflammables
- Coût élevé du processus
- Réglementations environnementales strictes [44]

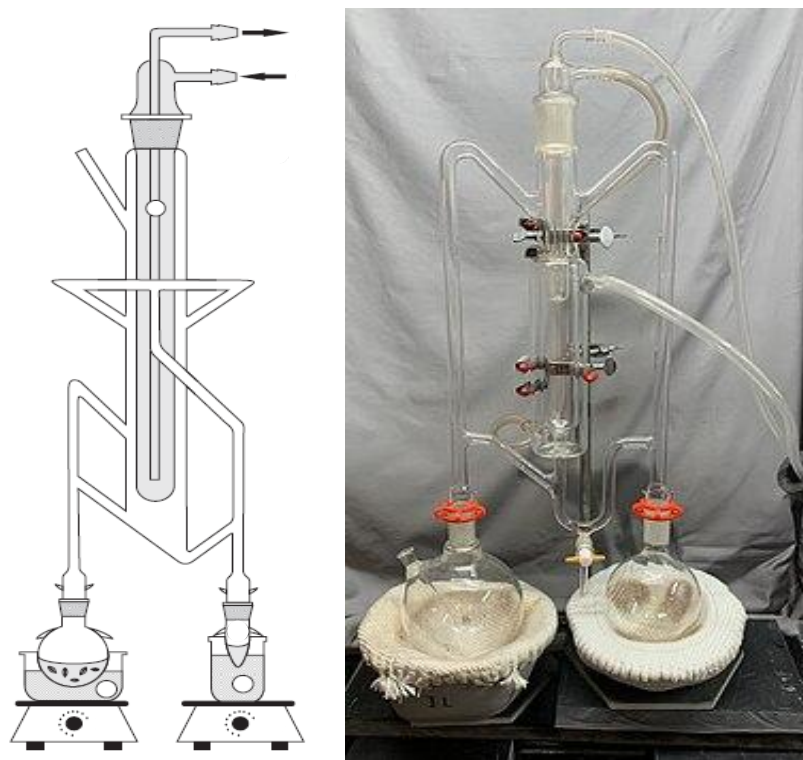


Figure 6 : Montage extraction par solvant « Likens-Nickerson » [57].

2.3.6. Extraction par Soxhlet

L'extraction par Soxhlet est une méthode efficace pour extraire les composants solubles en circulant en continu à travers la matière végétale, dissolvant progressivement tous les composants [58]. La technique d'extraction par Soxhlet est largement reconnue pour ses performances supérieures à celles des autres méthodes classiques, excepté dans le cas de l'extraction des composés thermosensibles [59].

Dans un système conventionnel de Soxhlet, la matière végétale est placée dans une cartouche, et on remplit le solvant frais condensé dans le ballon à distiller. Quand le mélange solvant soluté (corps dissous) atteint le niveau de débordement, un siphon aspire la solution de la cartouche et la décharge de nouveau dans le ballon à distiller, portant les corps dissous extraits dans le liquide en bloc. Dans le ballon, le soluté est séparé du solvant par distillation. Le soluté reste dans le flacon et le solvant passe de nouveau dans le dé à coudre du soxhlet. L'opération est répétée pour plusieurs cycles jusqu'à atteindre l'extraction complète. L'extraction par soxhlet dépend fortement des caractéristiques de la matière solide et de la dimension des particules, car la diffusion interne est souvent l'étape limitante pendant l'extraction. Le schéma du montage soxhlet est représenté sur la Figure 7.

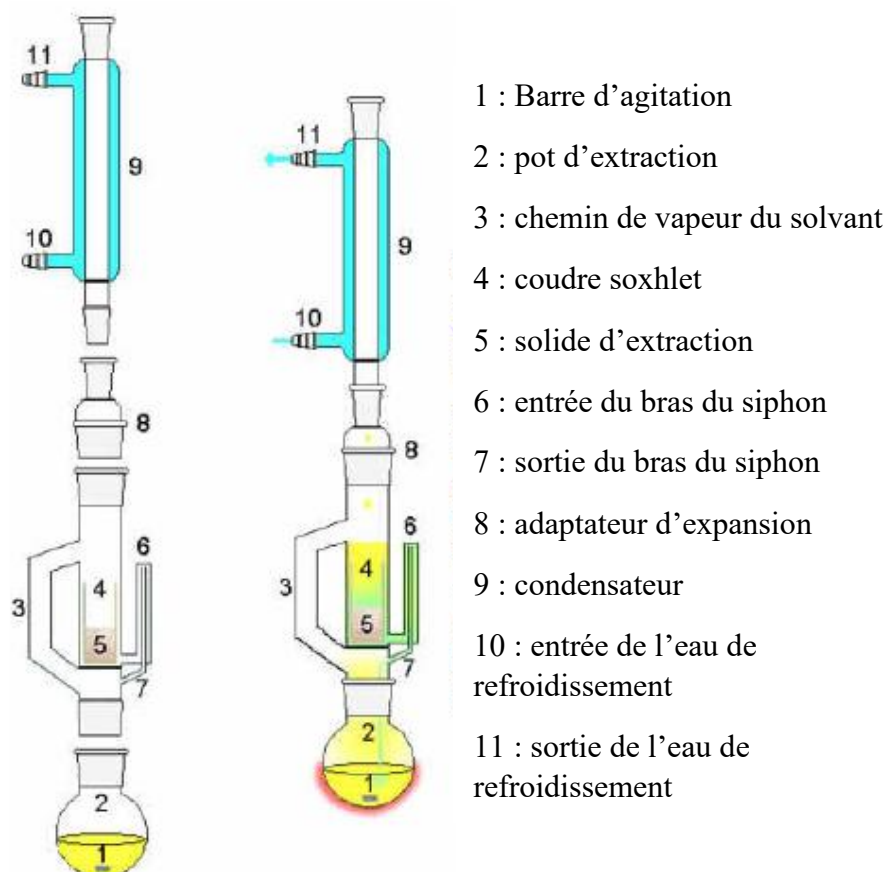


Figure 7 : Schéma de montage de l'extracteur de Soxhlet [60].

Le solvant est distillé, condensé et recyclé jusqu'à épuisement des substances solubles. Une fois l'extraction terminée, le solvant est éliminé à l'aide d'un Rotavapor, un évaporateur rotatif sous vide qui protège les composés thermosensibles [61].

Un solvant utilisé en Soxhlet doit répondre aux mêmes critères de sécurité et d'efficacité mentionnés précédemment. La combinaison de l'extraction Soxhlet avec des technologies modernes, telles que les microondes et ultrasons, améliore encore le rendement et la sélectivité des extraits [62].

Face aux limites de l'extraction par solvants organiques, deux techniques alternatives ont émergé :

- Extraction assistée par microondes : accélère l'extraction et réduit la consommation de solvants.
- Extraction au CO₂ supercritique : méthode écologique qui utilise le dioxyde de carbone sous pression comme solvant inerte et non toxique [44].

L'extraction par solvant volatil demeure une méthode essentielle dans l'industrie des parfums et des arômes, malgré ses contraintes environnementales et économiques. L'innovation

technologique permet aujourd'hui d'optimiser cette technique tout en limitant ses inconvénients, grâce aux nouvelles approches d'extraction plus sûres et plus durables.

2.4.Extraction assistée par microondes

2.4.1. Définition

Cette méthode d'extraction présente un intérêt majeur en raison de la réduction significative du temps de distillation et de l'augmentation du rendement. Cependant, elle n'a pas encore connu de développement industriel à grande échelle. Actuellement, la distillation assistée par microondes fait l'objet de nombreuses recherches et améliorations continues, car elle offre plusieurs avantages : elle est respectueuse de l'environnement, réduit la consommation énergétique et le temps de traitement, nécessite un investissement initial modéré et limite les dégradations thermiques et hydrolytiques [52,53].

L'extraction assistée par microondes constitue une approche émergente en plein essor. Un exemple notable est la SFME (Solvent Free Microwave Extraction), qui combine le chauffage microondes et la distillation sèche. Ce procédé consiste à placer la matière végétale dans un réacteur à microondes sans ajout de solvant (Figure 8). L'eau naturellement présente dans la plante chauffe, provoquant la dilatation des cellules et la rupture des glandes oléifères. L'huile essentielle ainsi libérée est évaporée avec la vapeur d'eau issue de la plante [5].

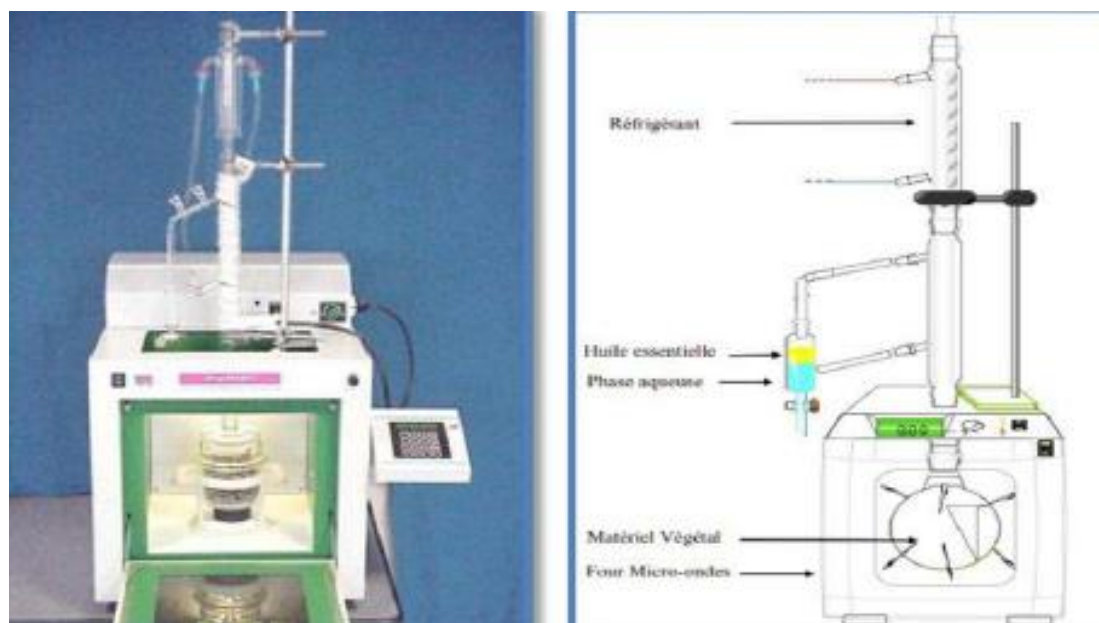


Figure 8: Extraction sans solvant assistée par microondes [56].

Par rapport à l'hydrodistillation conventionnelle, la SFME présente plusieurs atouts : elle réduit la consommation énergétique et les émissions de CO₂, tout en accélérant considérablement l'extraction jusqu'à neuf fois plus rapide. De plus, les huiles essentielles obtenues affichent une

concentration plus élevée en composés oxygénés et des notes odorantes plus marquées, tandis que la teneur en monoterpènes est moindre [56,57].

2.4.2. Paramètres clés du protocole SFME

L'extraction sans solvant assistée par microondes repose sur trois éléments principaux:

La quantité de matière végétale est ajustée afin d'obtenir une quantité d'huile essentielle suffisante pour une séparation par simple décantation, tout en évitant l'usage de solvants organiques pour garantir un produit le plus pur possible.

La puissance des microondes appliquée (300-450 Watts) est adaptée en fonction de la masse végétale traitée. Elle représente la puissance appliquée en Watts par kilogramme de matériel végétal.

La durée de l'extraction est divisée en deux étapes : une phase de chauffage de 10 minutes, suivie d'une phase d'extraction de 10 minutes. Grâce à l'efficacité du chauffage microondes, cette durée est bien inférieure à celle d'une hydrodistillation classique [23,58].

2.4.3. Mécanisme d'action des microondes

Des études préliminaires et les données issues de la littérature montrent que, contrairement à l'hydrodistillation traditionnelle, il n'est pas nécessaire d'appliquer un chauffage prolongé sous microondes pour obtenir de bons rendements. L'action des microondes repose sur leur interaction avec certaines molécules, notamment l'eau, qui absorbent l'énergie et la convertissent en chaleur. Contrairement au chauffage par conduction ou convection, où la chaleur est transmise de l'extérieur vers l'intérieur, les microondes génèrent une augmentation thermique interne [9].

Dans une plante, les parties riches en eau, comme les vacuoles cellulaires, absorbent cette énergie et la transforment en chaleur. Cette montée rapide en température provoque une élévation de la pression interne jusqu'à ce que les parois cellulaires cèdent. La vapeur libérée entraîne alors les huiles essentielles vers un condenseur [33].

On observe la différence entre les méthodes d'extraction conventionnelles et méthode d'extraction assistée par microondes dans le tableau 3.

Tableau 3: comparaison entre les méthodes d'extraction conventionnelles et celles assistées par microondes [63].

Méthodes d'extraction conventionnelles	Méthodes d'extraction assistées par microondes
Le mécanisme de chauffage se fait à partir de la surface du récipient à l'intérieur du récipient réactionnel	Etant donné que le réacteur est transportant aux microondes, le contenu du réacteur est chauffe simultanément entraînant un chauffage volumétrique
Le récipient doit être en contact physique avec la source de chaleur	Le réacteur n'a pas besoin d'un contact physique avec la source de chaleur
Le chauffage s'effectue par la source thermique	Le chauffage s'effectue par des ondes électromagnétiques
Le mécanisme de chauffage est la conduction suivie par convection à l'intérieur du récipient	Le mécanisme de chauffage est la polarisation diélectriques et la conduction ionique
Le transfert d'énergie se produit depuis la surface du récipient au mélange pour faire réagir les espèces	Le noyau du contenu est chauffe directement tandis que la surface agit en tant que la surface agit en tant que moyen de perte thermique
Tous les composants du mélange réactionnel reçoivent la même quantité d'énergie thermique	Les composants spécifiques du mélange réactionnel ouvert être chauffées à des degrés différents en fonction de leurs capacités à absorber les microondes
Le taux de chauffage est minime	Le taux de chauffage est très élevé
La température la plus élevée qui peut être atteinte est contrôlée par le point d'ébullition du mélange	La température du mélange peut être beaucoup plus élevée que son point d'ébullition .elle est donc indépendance du point d'ébullition des solvants
L'extraction nécessaire plusieurs heures	L'extraction nécessite quelques minutes

2.4.4. Exemples d'application et avantages

Lucchesi et al.[44] ont utilisé la SFME pour extraire des huiles essentielles de menthe et de thym. Ce procédé a permis d'isoler les composés volatils en une seule étape, sans ajout d'eau ni de solvant. Les extraits obtenus étaient plus riches en composés oxygénés qu'avec la méthode conventionnelle. Cette caractéristique est attribuée au chauffage rapide des molécules polaires et à la faible teneur en eau dans l'environnement d'extraction, ce qui empêche la dégradation thermique et hydrolytique des composés [9].

En somme, bien que les huiles essentielles obtenues par distillation ne reproduisent jamais fidèlement l'arôme et le parfum naturels de la plante, l'extraction assistée par microondes se révèle être une alternative prometteuse. Cette approche innovante et écologique pourrait résoudre certaines limitations des méthodes classiques [33].

2.5.Extraction par fluide supercritique

L'extraction par fluide supercritique (SFE) est une méthode innovante qui utilise des solvants dans un état spécial, appelé état supercritique. Cela signifie que le solvant se trouve entre l'état liquide et gazeux, avec des propriétés uniques qui améliorent son pouvoir d'extraction.

En théorie, plusieurs solvants peuvent être utilisés, mais 90% des extractions SFE se font avec du dioxyde de carbone « CO₂ ». Ce choix s'explique par plusieurs raisons :

- Température et pression critiques basses, donc plus facile à obtenir
- Non toxique et disponible en grande pureté
- Peu coûteux et facile à éliminer après extraction

L'extraction par CO₂ supercritique est considérée comme une technique écologique car elle utilise peu ou pas de solvants chimiques et permet une extraction plus rapide que les méthodes traditionnelles.

Cependant, les huiles essentielles obtenues avec cette technique peuvent avoir une composition différente de celles extraites par hydro-distillation, à la fois en quantité et en qualité [60-62]. Le schéma de principe d'extraction par CO₂ SC est représenté sur la figure 9.

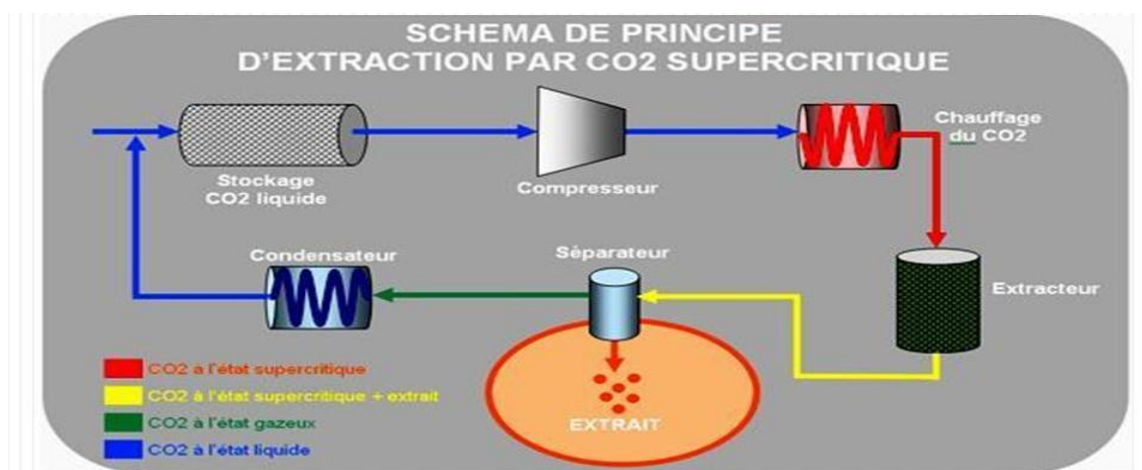


Figure 9: Schéma de la technique Extraction par les fluides supercritique [64].

2.6. Extraction par ultrasons

L'extraction par ultrasons des huiles essentielles (20-100 kHz) est une technologie émergente qui permet un gain de temps substantiel. Le processus d'extraction repose sur le principe suivant (voir figure 10) : la matière première, préalablement immergée dans un milieu aqueux ou un solvant, est simultanément exposée à l'action d'ultrasons de fréquence adaptée. Cette action

favorise la diffusion de l'eau dans les tissus cellulaires de la matière première [65]. Cette technique se caractérise par sa facilité de mise en œuvre, sa faible consommation de solvant et d'énergie, et par son efficacité énergétique [66].

Les ultrasons présentent plusieurs avantages pour l'extraction des particules thermosensibles. En effet, ce procédé permet de réduire considérablement le temps d'extraction, d'augmenter le rendement d'extraction et de faciliter l'extraction desdites particules [65].

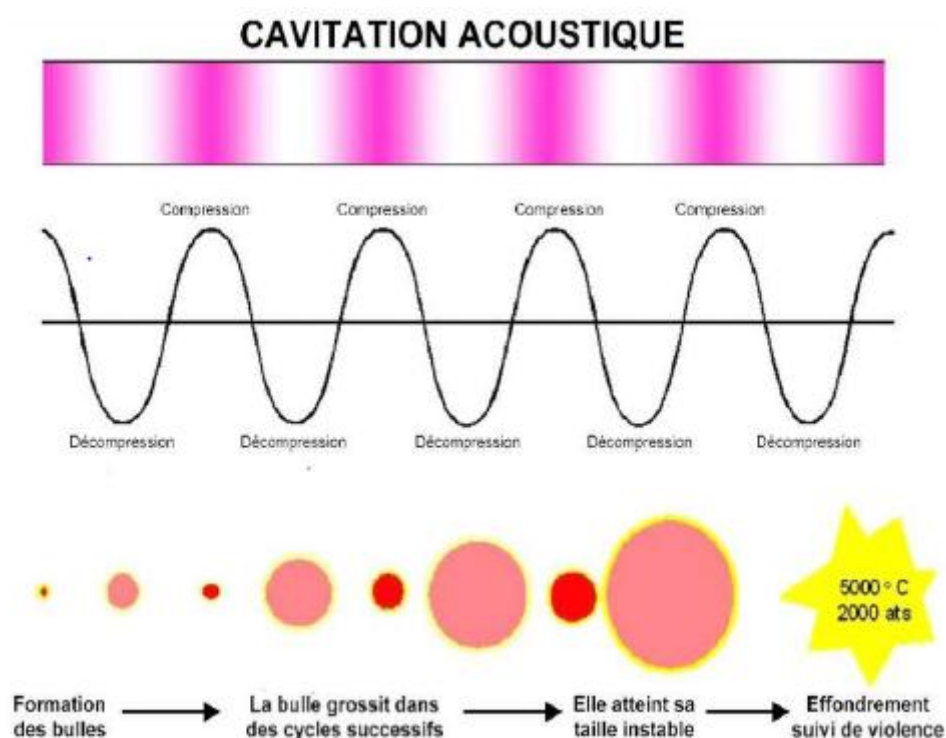


Figure 10: Schéma démonstratif de la cavitation ultrasonore [67].

Lors de la sonication, les ondes sonores employées induisent des vibrations mécaniques dans la matière, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse. Ces vibrations se produisent à travers une succession de phases d'expansion et de compression, phénomène que l'on nomme également « cavitation ». Les bulles, formées par l'expansion, subissent un développement et un dégonflement successifs. Lorsque ces bulles se forment à proximité d'une surface solide, le dégonflement se caractérise par une asymétrie, induisant des jets de liquide à une vitesse extrêmement élevée, comme illustré à la Figure 10.

Selon Vinatoro (2001), les mécanismes d'extraction comprennent deux phénomènes physiques:

- Par diffusion, les molécules peuvent traverser la paroi cellulaire
- Le contenu des cellules peut être « filtré » après la destruction des parois cellulaires pour restituer tous les composés d'intérêt [68].

L'utilisation d'ultrasons a pour effet d'optimiser ces deux phénomènes. Ils pourraient ainsi accroître le rendement, réduire la quantité de solvant nécessaire et/ou le temps de traitement[69].

2.7.Impact du procédé d'extraction

Le choix du procédé d'extraction joue un rôle déterminant dans la composition chimique des huiles essentielles. Il influence sur les propriétés physiques (viscosité, couleur, solubilité, volatilité), la concentration en certains composants et su leur stabilité et leurs applications [67]. Divers procédés sont employés à l'échelle commerciale pour séparer les huiles essentielles, chacun étant adapté en fonction :

- De la matière première et de son état initial,
- Des propriétés chimiques des composés volatils,
- De leur sensibilité aux températures élevées [70].

Grâce aux avancées technologiques, de nouvelles méthodes plus efficaces et respectueuses de l'environnement ont émergé, optimisant à la fois le rendement et la qualité des extraits.

Les avantages et les inconvénients des différents procédés d'extraction conventionnels et innovants sont décrits dans le tableau 4.

Tableau 4: *Avantages et inconvénients des différents procédés d'extractions conventionnelles et innovantes [66].*

Techniques d'extraction conventionnelles	Méthodes	<ul style="list-style-type: none">• Hydrodistillation• distillation à la vapeur• Extraction par solvant
	Avantages	<ul style="list-style-type: none">• Rendement moyen
	Inconvénients	<ul style="list-style-type: none">• Temps d'extraction plus long• Nécessite plus d'énergie pour le chauffage• Possibilité de dégradation thermique• Peuvent contenir des résidus de solvant (concernant extraction par solvant)
Techniques d'extraction innovantes	Méthodes	<ul style="list-style-type: none">• Extraction par fluide supercritique• Extraction assistée par ultrasons• Extraction assistée par microondes
	Avantages	<ul style="list-style-type: none">• Rendement élevée• Temps d'extraction plus court• Moins de dégradation thermique• Nécessite moins d'énergie que les méthodes de distillation
	Inconvénients	<ul style="list-style-type: none">• Cout élevée en utilisant un fluide supercritique

***Chapitre 3 : Impact
des tailles de
particules sur
l'extraction solide-
liquide***

3.1. Généralités

La fragmentation regroupe toutes les opérations qui servent à casser une masse solide en morceaux plus petits. Cela permet d'augmenter la surface des particules solides ou de réduire encore plus la taille de morceaux déjà fragmentés.

L'objectif principal du broyage est d'obtenir des particules d'une certaine taille. Cette taille est exprimée soit par le pourcentage de particules plus petites qu'une limite donnée, soit par la surface totale des particules. On fragmente souvent les solides pour plusieurs raisons [71]:

- avant une réaction chimique, pour les manipuler plus facilement ;
- pour accélérer la réaction ou la dissolution, car plus la surface est grande, plus la réaction est rapide ;
- pendant la réaction, pour faciliter le mélange et le dosage ;
- après la fabrication, pour obtenir une poudre prête à être vendue et emballée.

L'impact de la taille des particules sur l'efficacité de l'extraction solide-liquide est significatif, influençant à la fois la vitesse et le rendement des procédés d'extraction. Les particules de plus petite taille améliorent généralement l'efficacité de l'extraction en raison de l'augmentation de la surface et de la réduction des distances de diffusion, ce qui facilite une meilleure pénétration des solvants et une meilleure libération des solutés. Les sections suivantes décrivent les principaux aspects de cette relation.

3.2. Rendement en huile

Le rendement en huile représente la quantité d'huile extraite par rapport à la masse totale des graines utilisées. L'influence de la taille des particules sur le rendement d'extraction est directement liée à la surface spécifique de contact entre le solvant et le matériau solide. Les particules plus petites offrent une plus grande surface d'interaction avec les solvants, ce qui entraîne des taux d'extraction plus élevés [10]. Cela favorise une extraction plus efficace des huiles contenues dans les graines d'arachide, mais peut également entraîner une perte accrue de solvant et une évaporation rapide des composés volatils. L'étude a montré que le rendement est plus élevé lorsque les particules sont de petite taille ($\leq 1,3$ mm). En effet, plus la particule est petite, plus la surface de contact entre le solvant et l'huile est grande, ce qui facilite la pénétration du solvant et accélère la diffusion de l'huile hors des cellules oléagineuses. Toutefois, lorsque la taille des particules dépasse 3,3 mm (taille moyenne), le rendement diminue fortement. Cette diminution est due à la difficulté du solvant à pénétrer à l'intérieur des grosses particules, limitant ainsi l'extraction de l'huile [11]. Ainsi, bien que

les petites particules permettent d'extraire une plus grande quantité d'huile, elles augmentent également les pertes de solvant et de composés volatils.

3.3. Taux d'extraction

Le taux d'extraction, défini comme la quantité d'huile extraite par unité de temps, varie en fonction de la taille des particules. Lorsque les particules sont très petites ($< 1,3$ mm), l'extraction est rapide au début, mais la saturation rapide du solvant en huile réduit progressivement son efficacité. Pour les particules plus grandes ($> 3,3$ mm), la diffusion du solvant est ralentie, ce qui réduit considérablement la vitesse d'extraction. Cela s'explique par la nécessité pour le solvant de traverser des distances plus importantes à l'intérieur des particules pour dissoudre l'huile. En conséquence, l'extraction devient plus lente et moins efficace [12]. Des recherches ont montré qu'il existe une taille optimale des particules pour l'extraction. Dans le cas des matériaux nanométriques, les matériaux de plus petite taille ont démontré des performances d'extraction supérieures à celles de leurs homologues de plus grande taille, ce qui a permis d'obtenir des facteurs d'enrichissement significatifs pour les contaminants [72]. Cependant, dans l'extraction de l'huile d'arachide, une taille trop réduite peut provoquer une saturation rapide du solvant et une évaporation prématurée, réduisant ainsi l'efficacité du procédé. Ainsi, un équilibre doit être trouvé pour éviter à la fois une saturation rapide du solvant et une diffusion trop lente de l'huile hors des graines.

3.4. Solvant utilisé et récupéré

L'un des facteurs les plus importants dans le procédé d'extraction est la gestion du solvant, car son coût et son impact environnemental doivent être minimisés. L'étude a montré que la récupération du solvant est plus efficace lorsque la taille des particules est plus grande. Pour des particules de 7,5 mm, environ 84 % du solvant est récupéré, tandis que pour les particules plus petites, la récupération est plus faible. Cette différence est due au fait que dans les petites particules, une partie du solvant reste piégée dans la structure cellulaire, rendant sa récupération plus difficile [73]. Le processus d'extraction est influencé à la fois par les mécanismes de diffusion et de transfert de masse, qui sont affectés par la taille des particules. Les particules plus petites réduisent les espaces interstitiels, améliorant ainsi le contact avec le solvant [74]. Cela permet une extraction plus rapide de l'huile, mais peut également entraîner une rétention plus importante du solvant dans la matrice solide, compliquant la récupération après extraction. À l'inverse, pour des particules plus grandes, le solvant reste davantage en surface, facilitant son évaporation et sa récupération après l'extraction.

3.5. Perte des composés volatils

En plus de l'extraction de l'huile, le procédé entraîne également l'élimination de certains composés volatils, tels que l'eau et les huiles essentielles présentes dans les graines. L'étude a révélé que les pertes en composés volatils sont particulièrement importantes pour les particules comprises entre 0,75 et 1,33 mm, atteignant jusqu'à 43 % de la masse totale. Lorsque la taille des particules dépasse 1,33 mm, la quantité de composés volatils dégagés diminue, car la diffusion du solvant est plus lente, limitant ainsi leur extraction [75]. Cependant, bien que la réduction des composés volatils soit bénéfique pour la qualité de l'huile, elle peut aussi signifier une extraction moins complète des composants utiles présents dans les graines.

3.6. Rapport huile extraite/ solvant perdu

L'efficacité du solvant est évaluée par le rapport entre l'huile extraite et la quantité de solvant perdu. Un rapport a montré qu'il est optimal pour des particules d'environ 3,3 mm. En dessous de cette taille, le solvant s'évapore rapidement, réduisant son pouvoir extractif et entraînant des pertes importantes. À l'inverse, pour des particules trop grosses, la faible pénétration du solvant limite la quantité d'huile extraite, rendant le processus moins efficace [12]. Ainsi, une taille intermédiaire permet d'optimiser l'extraction de l'huile tout en réduisant les pertes de solvant.

3.7. Perte de solvant

La perte de solvant est un facteur crucial influençant à la fois l'efficacité économique et l'impact environnemental du procédé. Une étude a montré que les pertes de solvant sont plus importantes lorsque la taille des particules est inférieure à 1,3 mm. Cette perte élevée est due à l'évaporation rapide du solvant, favorisée par la grande surface de contact avec l'air. En revanche, pour des particules plus grandes, la perte de solvant est réduite, mais l'efficacité de l'extraction est moindre en raison de la faible pénétration du solvant [76]. Ainsi, le choix d'une taille de particule optimale est essentiel pour minimiser les pertes de solvant tout en assurant une extraction efficace de l'huile.

3.8. Détermination de la taille optimale des particules

Afin d'identifier la taille de particule offrant les meilleures performances, une analyse de normalisation a été réalisée en tenant compte de plusieurs critères : rendement en huile, taux d'extraction, récupération du solvant et pertes de solvant. Les résultats ont montré que la taille optimale des particules pour l'extraction de l'huile d'arachide est de 3,3 mm. À cette taille, un équilibre est atteint entre un bon rendement, une récupération efficace du solvant

et une limitation des pertes [11]. En effet, une taille inférieure entraîne une meilleure extraction mais avec une perte excessive de solvant, tandis qu'une taille supérieure limite l'efficacité de l'extraction en raison d'une diffusion plus lente du solvant.

En conclusion, Les résultats de l'étude montrent que la taille des particules a un impact majeur sur l'efficacité de l'extraction de l'huile d'arachide. Des particules trop petites favorisent une extraction rapide et efficace de l'huile, mais entraînent des pertes importantes de solvant et de composés volatils. À l'inverse, des particules trop grosses limitent la diffusion du solvant, ce qui ralentit l'extraction et réduit le rendement en huile. L'analyse des différentes variables a permis d'identifier une taille optimale de 3,3 mm, qui offre le meilleur équilibre entre extraction efficace, minimisation des pertes et récupération optimale du solvant. Bien que les particules plus petites augmentent l'efficacité de l'extraction, elles présentent également des défis tels qu'un besoin énergétique accru pour le broyage et un risque de colmatage des systèmes d'extraction. De plus, elles peuvent favoriser une évaporation rapide des solvants, réduisant ainsi leur efficacité globale. Par conséquent, un compromis doit être trouvé pour assurer une extraction efficace tout en minimisant les pertes. Ce résultat est crucial pour optimiser le procédé d'extraction tout en réduisant les coûts et l'impact environnemental.

Partie II :

Partie

expérimentale

Chapitre 1 :
Matériel et
méthodes

1.1. Étude de la granulométrie

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la granulométrie et de la méthode d'extraction sur le rendement d'un extrait aqueux obtenu à partir des feuilles de genévrier (*Juniperus*). Plus précisément, trois tailles de particules différentes ont été préparées par broyage et tamisage, puis utilisées dans deux techniques d'extraction aqueuse distinctes. L'objectif principal de cette étude est de déterminer dans quelle mesure la granulométrie du matériau végétal et la méthode d'extraction choisie peuvent influencer la quantité de matière extraite, et potentiellement la qualité de l'extrait obtenu. Cette approche permet de mieux comprendre les paramètres techniques qui peuvent optimiser l'extraction des composés solubles du genévrier à des fins phytothérapeutiques ou industrielles.

Les feuilles fraîches ont été broyées à l'aide d'un broyeur domestique, puis tamisées à l'aide d'un tamiseur de laboratoire pour obtenir trois fractions granulométriques distinctes :

- G₁ : fraction grossière (> 1,6 mm)
- G₂ : fraction moyenne (entre 1,6 mm et 1 mm)
- G₃ : fraction fine (< 1 mm)



Figure 11: Tamiseur utilisé en laboratoire.

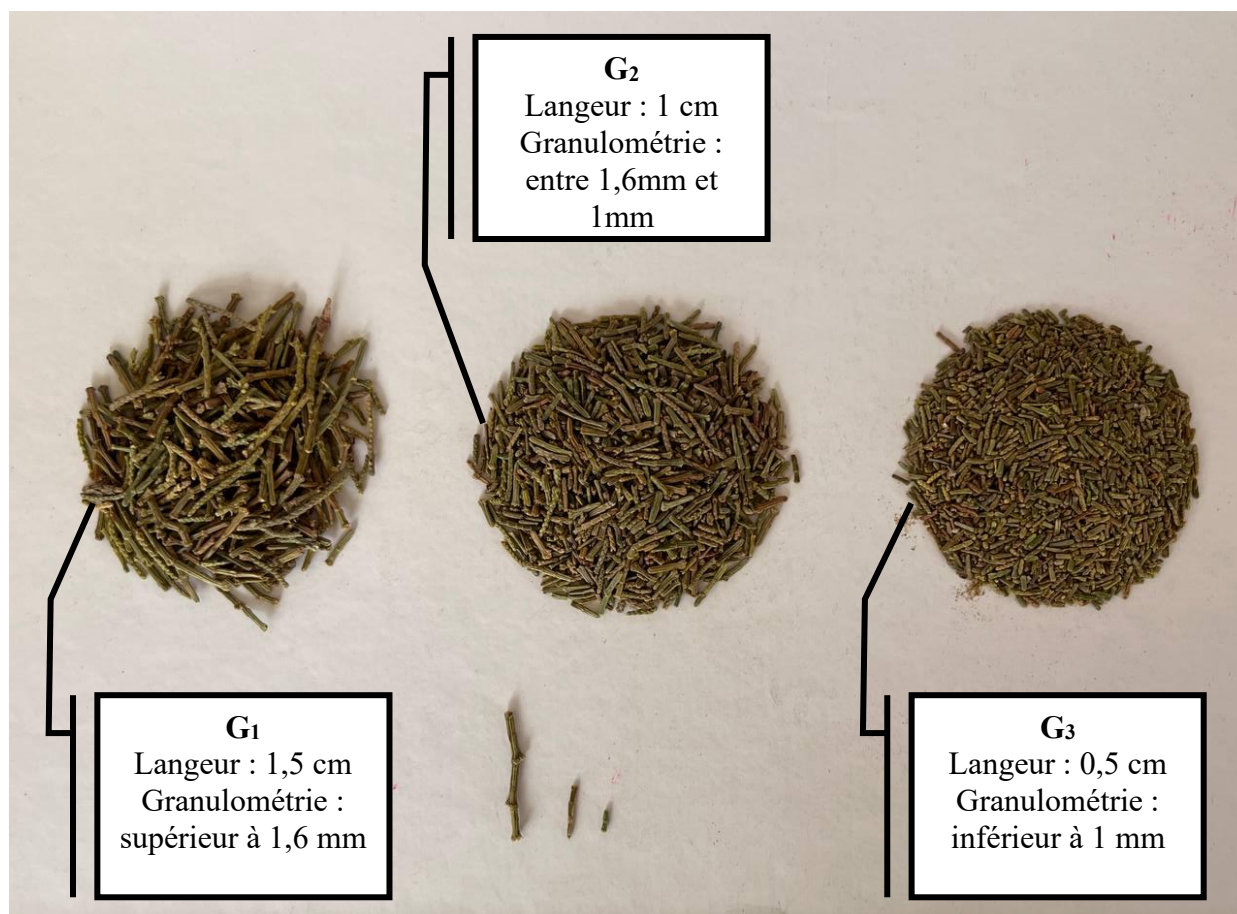


Figure 12: Les différentes granulométries étudiées.

Ces trois granulométries ont été utilisées dans toutes les méthodes d'extraction (Soxhlet et Clavenger en association avec les microondes)

1.2.Préparation des extraits aqueux

1.2.1. Extraction par soxhlet

L'extracteur soxhlet est un appareil permettant d'effectuer une extraction solide-liquide. Cet appareil porte le nom de son inventeur : Franz Von Soxhlet ; c'est une méthode simple et convenable qui nous permettra de répéter infiniment le cycle d'extraction avec du solvant est porté à ébullition, puis condensé avec le condenseur à boules, dans le réservoir à siphon, contenant le solide à extraire dans une cartouche de papier épais. Le contact entre le solvant dans le réservoir, puis quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Ce cycle peut être répété plusieurs fois, selon la facilité avec laquelle le produit diffuse dans le solvant [77].

L'extraction par Soxhlet a été réalisée en utilisant 25 g de feuilles fraîches de genévrier et 250 mL d'eau distillée (utilisée pour des raisons écologiques et économiques), ce qui donne un rapport solide/liquide de 1/10. L'extraction a été conduite à différentes durées : 3 h, 6 h, 9 h et

12 h. La température d'extraction varie selon les cycles de chauffage du système, car aucun contrôle précis de température n'était appliqué. L'extrait obtenu est aqueux.

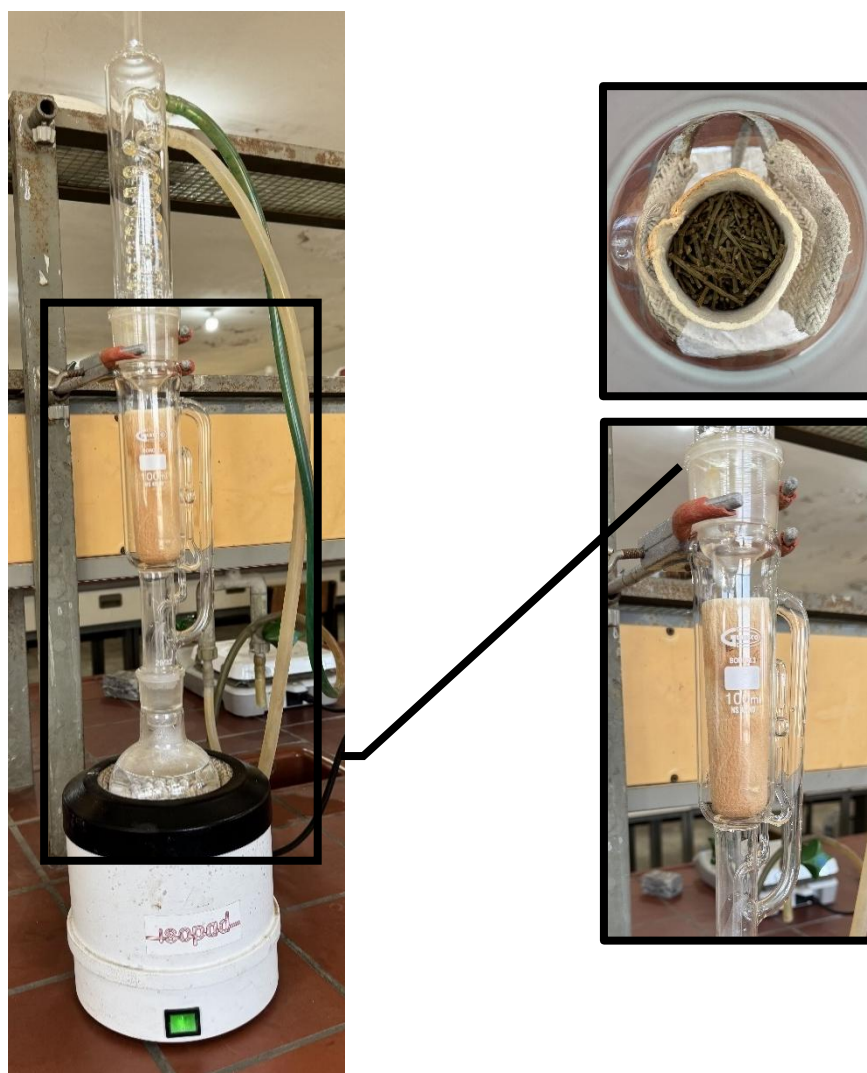


Figure 13: Disposition Soxhlet.

Les parties aériennes de plante utilisée « genévrier (*Juniperus*) » sont des feuilles. Ces dernières sont déposées dans la cartouche, puis dans le réservoir de soxhlet. On remplit le ballon avec une quantité de solvant eau distillée pour démarrer l'extraction.

1.2.2. Extraction par Clevenger en association avec des microondes

L'extraction des composés volatils des plantes médicinales peut être optimisée par des techniques modernes associant les méthodes classiques à des sources d'énergie alternatives. L'hydrodistillation à l'aide d'un appareil de Clevenger est une méthode largement utilisée pour extraire les huiles essentielles. Dans notre étude, nous avons combiné cette technique avec l'assistance par microondes, afin d'améliorer l'efficacité de l'extraction tout en réduisant le temps de traitement. Cette approche, connue sous le nom de **micro-wave assisted hydrodistillation (MAHD)**, permet une meilleure rupture des cellules végétales, favorisant la

libération des composés volatils. Nous avons appliqué cette méthode aux feuilles de genévrier (*Juniperus*), plante reconnue pour ses propriétés médicinales, afin d'en extraire les matières solubles et aromatiques. Plusieurs études ont montré que l'assistance par microondes améliore le rendement en huile essentielle tout en étant plus économe en énergie [78].



Figure 14 : Dispositif d'extraction assistée par microondes couplé à un extracteur de Clevenger.

L'hydrodistillation a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Clevenger. Une quantité de 50 g de feuilles fraîches a été mélangée à 500 mL d'eau distillée (rapport 1/10). L'extraction a été conduite à différentes durées : 1 h, 2 h et 3 h. Chaque essai a été répété trois fois.

Le tableau 5 représente les matériels et les méthodes utilisés dans ce travail pour l'extraction.

Tableau 5: Matériels et méthodes utilisés pour l'extraction.

Méthodes utilisées	Matériel utilisé
Méthode soxhlet	25 g de matière végétale 250 mL d'eau distillée ballon de 250mL chauffe ballon balance verre de montre
Méthode de cleverger en association avec microondes	50 g de matière végétale 500 mL de l'eau distillée Microonde Ballon de 500 mL Balance

1.3. Analyses chimiques et physiques des extraits obtenus

1.3.1. Rendement

Définition : Le rendement les extraits est le rapport entre le poids de l'extrait et le poids de la plante à traiter.

Méthode de mesure : Le rendement exprime en pourcentage est calculé par la formule suivante [79] :

$$R\% = \frac{\text{Masse d'extrait sec}}{\text{Masse de la matière végétale}} \times 100$$

1.3.2. Rendement par rapport aux matières solubles

Définition : Le rendement des extraits est le rapport entre le poids de la plante après extraction et le poids initiale de la plante à traiter.

Méthode de mesure : Le rendement exprime en pourcentage est calculé par la formule suivante

$$R\% = \frac{\text{Masse MV avant l'extraction} - \text{Masse MV après l'extraction}}{\text{Masse MV avant l'extraction}} \times 100$$

1.3.3. Mesure de pH

pH l'abréviation de potentiel d'hydrogène, mesure l'activité des ions hydrogène (H⁺) en solution plus couramment, le ph mesure l'acidité ou la basicité d'une solution [80].

1.3.4. Tests de DPPH

Le principe de ce test se résume en la capacité de l'extrait à réduire le radical libre DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl) de couleur violette foncée qui se transforme en coloration jaunâtre (après réduction). Cette décoloration est mesurable par spectrophotométrie.

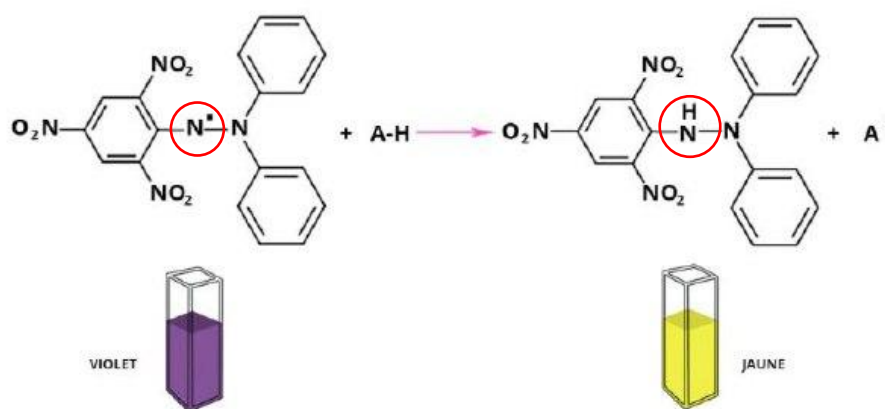


Figure 15: Mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH entre l'espèce radicalaire DPPH et un antioxydant [81].

Le test de DPPH a été réalisé suivant la méthode décrite par Chen et al. [81] et Leitao et al. [82].

La solution de DPPH est obtenue en dissolvant 4 mg de la poudre (0.004%) dans 100 mL de l'éthanol (Et-OH).

Les échantillons ont été préparés par dissolution dans l'éthanol (Et-OH) à raison de 100 µg/mL. Ces solutions, dites solutions mères, ont subies ensuite des dilutions pour avoir les concentrations suivantes : 6,25; 12,5; 25 et 50 µg/mL. Le test s'effectue en mélangeant 2,9 mL de la solution précédente de DPPH avec 1mL de l'extrait à tester à différentes concentrations. L'antioxydant de référence ou le contrôle positif est l'acide ascorbique. La mesure de la variation de l'absorbance a été faite 30 min après l'introduction des cuves dans le spectrophotomètre et l'absorbance a été lue à 517 nm. Les valeurs obtenues sont transformées ensuite en pourcentages d'inhibition en utilisant la formule suivante [83,84]:

$$I\% = \frac{Abs_{Témoin} - Abs_{test}}{Abs_{Témoin}} \times 100$$

Les concentrations des extraits en fonction des pourcentages du DPPH inhibés, ont été tracées à la fin de la réaction afin d'obtenir l'index IC₅₀. Ce paramètre est défini comme la concentration d'antioxydant requise pour diminuer la concentration du DPPH initiale

Une gamme étalon a été réalisée en utilisant acide ascorbique à différentes concentration (6,25; 12,5; 25 et 50 $\mu\text{g/mL}$).

1.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

1.4.5.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule possédant un moment dipolaire oscillant. Lorsque la fréquence du rayonnement incident correspond à une fréquence de vibration naturelle de la molécule, un transfert d'énergie se produit, entraînant une augmentation de l'amplitude vibratoire et l'absorption du rayonnement infrarouge[65,66].

Le rayonnement infrarouge se situe entre la lumière visible et les ondes radio dans le spectre électromagnétique. Le domaine IR s'étend de 0,8 à 1000 μm , soit des nombres d'onde compris entre 12 800 et 10 cm^{-1} . Cette région spectrale permet principalement l'étude des vibrations et des rotations moléculaires [70].

La majorité des molécules absorbent le rayonnement infrarouge, à l'exception des molécules monoatomiques et de certaines molécules parfaitement symétriques ne présentant pas de variation de moment dipolaire lors des vibrations [70].

Le domaine infrarouge est subdivisé en trois régions [70] :

- **L'Infrarouge proche (NIR) de 4000 à 12800 cm^{-1} (0.8 à 2.5 μm)**, correspondant aux vibrations moléculaires harmoniques et aux bandes de combinaison ;
- **L'Infrarouge moyen (MIR) de 200 à 4000 cm^{-1} (2.5 à 25 μm)**, correspondant aux vibrations moléculaires fondamentales ;
- **L'Infrarouge lointain (FIR), de 10 à 200 cm^{-1} (25 à 1000 μm)**, correspondant aux rotations

Parmi ces domaines, l'infrarouge moyen est le plus riche en informations structurales et le plus utilisé en spectroscopie [85].

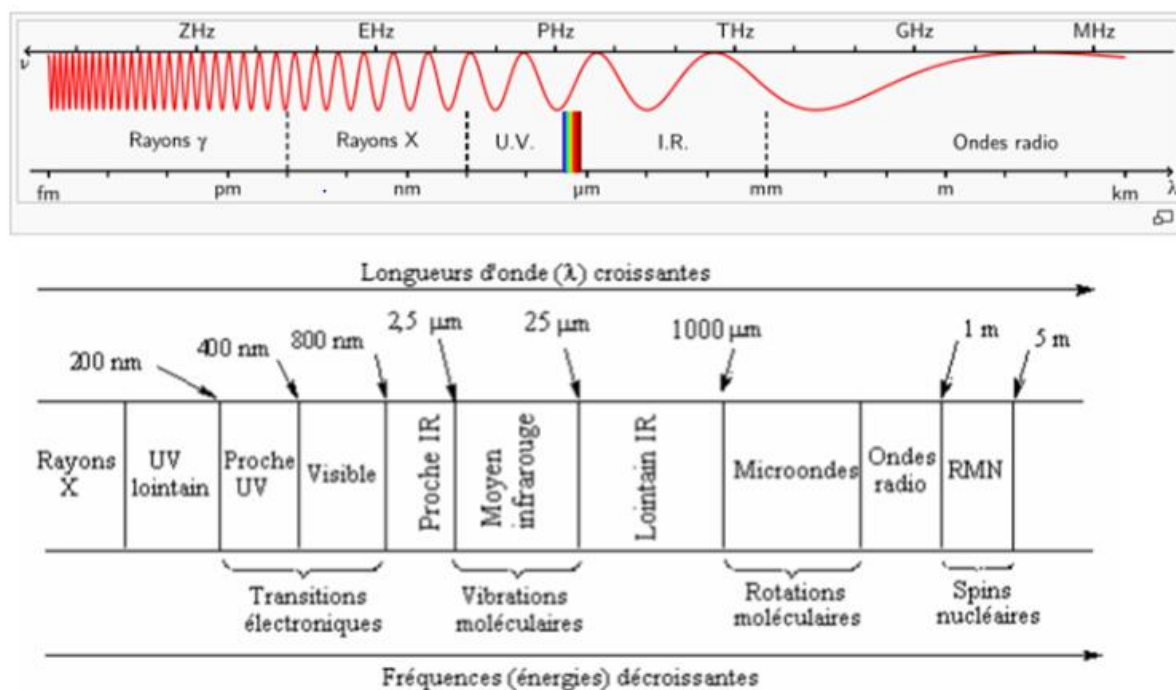


Figure 16: Vue d'ensemble des radiations électromagnétiques.

Au cours des dernières décennies, les instruments de spectroscopie infrarouge ont connu une évolution considérable, ce qui a permis à cette technique de devenir l'un des outils analytiques les plus utilisés pour l'identification des matériaux moléculaires. Cette popularité est liée à sa rapidité, sa simplicité et sa fiabilité [86].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir rapidement des spectres d'absorption ou d'émission avec une excellente résolution spectrale [86]. Le principe consiste à faire traverser un faisceau infrarouge à travers un échantillon solide, liquide ou gazeux. Une partie du rayonnement est absorbée par les liaisons chimiques de l'échantillon, tandis que le reste est transmis vers le détecteur. L'analyse du rayonnement transmis permet d'obtenir un spectre caractéristique des fréquences absorbées par la matière étudiée [73, 74].

Les spectromètres infrarouges sont généralement classés en trois catégories :

- Les spectromètres à dispersion angulaire ;
- Les spectromètres interférentiels à deux ondes ;
- Les spectromètres laser (diode laser ou différence de fréquence).

Le spectromètre FTIR appartient à la catégorie des spectromètres interférentiels. Il utilise un interféromètre de Michelson qui sépare le faisceau infrarouge en deux trajets optiques distincts. Après réflexion sur un miroir fixe et un miroir mobile, les deux faisceaux sont recombinaisonnés,

produisant un phénomène d'interférence dont l'intensité varie selon le déplacement du miroir mobile [87].

Le signal obtenu, appelé interférogramme, est ensuite traité mathématiquement par transformée de Fourier afin de produire le spectre infrarouge exploitable [88].

Cette technique présente plusieurs avantages importants [88] :

- Acquisition simultanée des données sur toutes les fréquences ;
- Intensité lumineuse élevée améliorant la sensibilité et le rapport signal/bruit ;
- Excellente précision et stabilité de calibration des fréquences.

Dans l'infrarouge moyen, les énergies absorbées correspondent principalement aux vibrations moléculaires [73, 74]. Cependant, seules les vibrations provoquant une variation du moment dipolaire sont détectables en IR. Dans l'infrarouge lointain, les faibles énergies des photons induisent essentiellement des transitions rotationnelles, tandis que dans l'infrarouge proche et moyen, les transitions impliquent à la fois les niveaux vibrationnels et rotationnels.

1.4.5.2. Analyse Qualitative

Chaque molécule possède un spectre infrarouge unique, constituant ainsi une "empreinte digitale" propre. L'analyse qualitative repose sur l'identification des groupements fonctionnels et la comparaison avec des spectres de référence [89]. La spectroscopie IR est utilisée pour deux choses principales : comprendre la structure des molécules et identifier des composés inconnus.

• Comprendre la structure d'une molécule

Les atomes d'une molécule interagissent entre eux, ce qui modifie leur absorption de la lumière infrarouge. Cependant, certains groupes d'atomes absorbent toujours à des fréquences précises, quel que soit le reste de la molécule. On utilise des tableaux pour savoir à quels groupes fonctionnels ces fréquences correspondent [90,91].

Parfois, plusieurs groupes fonctionnels absorbent à la même fréquence, donc il ne faut pas regarder une seule bande mais tout le spectre IR. Pour être sûr, on peut aussi utiliser d'autres méthodes comme la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectrométrie de masse (MS). Les trois parties du spectre IR [92] :

1) Région des groupes fonctionnels (4000 à 1300 cm^{-1})

Dans cette partie, on trouve des informations sur les atomes liés à l'hydrogène :

- Liaisons O-H et N-H : entre 3700 et 2500 cm^{-1}
- Liaisons C-H : entre 3300 et 2800 cm^{-1}
- Alcynes : 3300 cm^{-1}
- Alcènes et aromatiques : 3100 à 3000 cm^{-1}
- Alcanes : 3000 à 2850 cm^{-1}
- Les aldéhydes ont deux bandes entre 2900 et 2700 cm^{-1}

Les triples liaisons et certains groupes particuliers absorbent dans la zone 2700 à 1850 cm^{-1} :

- $\text{C}\equiv\text{C}$ (liaison triple carbone-carbone) : 2260 à 2100 cm^{-1}
- $\text{C}\equiv\text{N}$ (liaison triple carbone-azote) : 2260 à 2220 cm^{-1}
- Sels de diazonium ($-\text{N}^+\equiv\text{N}$) : environ 2260 cm^{-1}

La région 1950 à 1450 cm^{-1} montre des informations sur les doubles liaisons :

- Liaisons $\text{C}=\text{O}$ (carbone-oxygène) : 1870 à 1550 cm^{-1} (fortes bandes)
- Acides, cétones, aldéhydes, esters : 1750 à 1650 cm^{-1}
- Carboxylates : 1610-1550 cm^{-1} et 1420-1300 cm^{-1}

Les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ (carbone-carbone et carbone-azote) sont dans la zone 1690 à 1620 cm^{-1} . Les molécules aromatiques absorbent entre 1650 et 1400 cm^{-1} .

2) Région des empreintes digitales (1300 à 910 cm^{-1})

Chaque molécule a une "empreinte digitale" unique dans cette partie du spectre. Si deux molécules ont exactement le même spectre IR dans cette région, elles ont probablement la même structure.

Cette région est difficile à analyser, mais certaines molécules ont des bandes spécifiques. Par exemple, les esters montrent une bande $\text{C}=\text{O}$ à 1750-1735 cm^{-1} et une autre entre 1300 et 1000 cm^{-1} .

3) Région aromatique (910 à 650 cm^{-1})

Cette région ne contient pas uniquement des informations sur les molécules aromatiques, mais si une molécule n'a aucune absorption ici, elle n'est probablement pas aromatique.

Les liaisons C-H dans les cycles aromatiques absorbent entre 910 et 650 cm^{-1} . Certaines molécules non aromatiques, comme les amines et les amides, peuvent aussi absorber dans cette zone.

- **Identification d'un composé pur**

L'analyse spectrale permet d'identifier une substance en comparant son spectre à ceux présents dans des bases de données. Bien que la comparaison soit automatisée, une vérification visuelle reste recommandée.

- **Identification des constituants d'un mélange**

Le spectre d'un mélange est une superposition des spectres de ses composants. L'identification des constituants peut être effectuée par superposition avec les spectres des substances pures ou en exploitant certaines bandes caractéristiques. Pour les mélanges complexes, la chromatographie couplée à la spectroscopie infrarouge est utilisée.

1.4.5.3. Analyse Quantitative

Bien que la spectroscopie infrarouge soit moins sensible que la spectrométrie UV-visible, elle est utilisée pour les études quantitatives grâce aux avancées instrumentales. Deux approches principales existent [83]:

Monovariante : en utilisant la loi de Beer-Lambert pour relier l'absorption infrarouge à la concentration d'une espèce chimique.

Multivariante : utilisant des modèles mathématiques et des logiciels de traitement de données pour analyser simultanément plusieurs variables spectrales.

1.4.5.4. Avantages et Limites de la Spectroscopie IRTF

Avantages

- Analyse non destructive
- Haute résolution spectrale
- Identification spécifique des liaisons chimiques
- Rapidité et simplicité d'utilisation

Limites

- Sensibilité à l'eau et au dioxyde de carbone pouvant perturber les mesures
- Absence d'informations sur la localisation précise des molécules dans les échantillons analysés [93, 94].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier constitue aujourd'hui une technique incontournable pour l'analyse qualitative et quantitative des composés chimiques. Son développement continu, associé aux progrès de l'instrumentation et du traitement numérique des données, favorise son utilisation dans de nombreux domaines scientifiques et industriels.

Chapitre 2 : Résultats et discussion

2.1.Rendement d'extraction

Les figures ci-dessous présentes les rendements d'extraction aqueuse (% m/m) obtenus à partir des feuilles de genévrier, en fonction de la méthode utilisée et de la granulométrie appliquée :

- *Extraction par soxhlet*

Tableau 6: Résultats du rendement d'extraction en fonction du temps et de la granulométrie par méthode Soxhlet.

Granulométrie (mm)	Temps d'extraction (heures)	Rendement (%)
$\phi > 1,6$	3	$09,492 \pm 3,041$
	6	$20,638 \pm 5,793$
	9	$25,320 \pm 1,739$
	12	$30,360 \pm 2,374$
$1 < \phi < 1,6$	3	$10,826 \pm 1,968$
	6	$27,133 \pm 2,104$
	9	$31,440 \pm 6,002$
	12	$35,680 \pm 0,499$
$\phi < 1$	3	$18,224 \pm 0,914$
	6	$31,544 \pm 3,371$
	9	$36,028 \pm 2,402$
	12	$37,840 \pm 1,231$

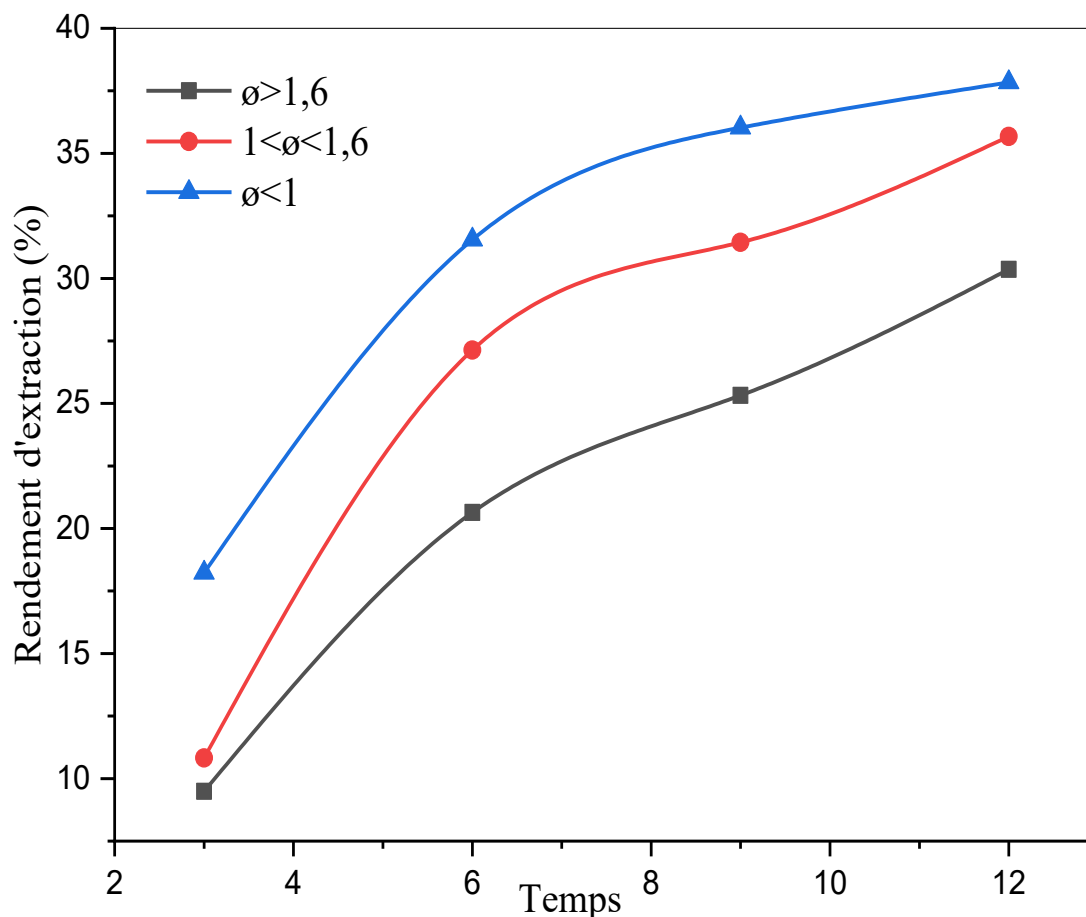


Figure 17: Influence du temps d'extraction sur le rendement (%) pour l'extraction par soxhlet.

- **Extraction par Clevenger (hydro-distillation) en association avec des microondes**

Tableau 7: Résultats du rendement d'extraction en fonction du temps et de la granulométrie par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).

Granulométrie	Temps d'extraction (heures)	Rendement (%)
ø > 1,6	1	20,520 ± 6,901
	2	24,680 ± 2,602
	3	26,300 ± 6,421
1 < ø < 1,6	1	23,200 ± 6,166
	2	25,028 ± 4,961
	3	27,200 ± 3,111
ø < 1	1	26,520 ± 8,372
	2	29,000 ± 10,917
	3	30,560 ± 11,314

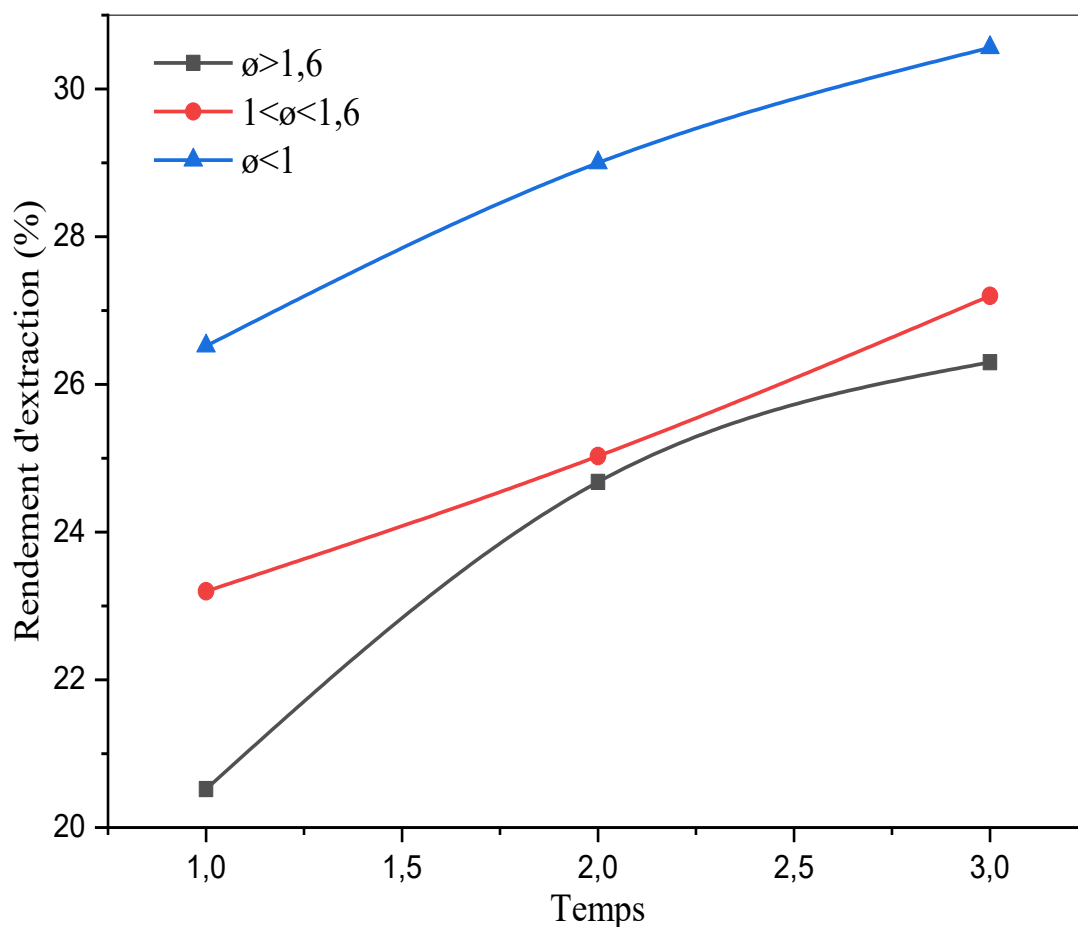


Figure 18: Influence du temps d'extraction sur le rendement (%) pour le procédé d'hydro distillation assistée par microondes (Clevenger).

Tableau 8: Analyse de variance (ANOVA) du rendement d'extraction en fonction du temps d'extraction et de la granulométrie par la méthode Soxhlet.

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Temps	3	815,15869	271,71956	126,06406	8,28318E-6
Granulométrie	2	178,86565	89,43283	41,49228	3,06556E-4
Model	5	994,02434	198,80487	92,23535	1,37017E-5
Error	6	12,93245	2,15541	--	--
Corrected Total	11	1006,95679	--	--	--

At the 0.05 level, the population means of **Temps** are **significantly** different.

At the 0.05 level, the population means of **Granulométrie** are **significantly** different.

Tableau 9: Analyse de variance (ANOVA) du rendement d'extraction en fonction du temps d'extraction et de la granulométrie par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Temps	2	32,37148	16,18574	37,43287	0,00257
Granulometrie	2	37,94119	18,97059	43,87342	0,0019
Model	4	70,31267	17,57817	40,65315	0,0017
Error	4	1,72958	0,43239	--	--
Corrected Total	8	72,04224	--	--	--

At the 0.05 level, the population means of **Temps** are **significantly** different.

At the 0.05 level, the population means of **Granulometrie** are **significantly** different.

- ***Discussion générale des résultats du rendement d'extraction et de l'analyse ANOVA***

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction des feuilles de genévrier dépend fortement du temps d'extraction, de la granulométrie et de la méthode utilisée. Pour les deux techniques étudiées, une augmentation du temps d'extraction ainsi qu'une diminution de la taille des particules entraînent une amélioration du rendement.

Extraction par Soxhlet

Dans le cas de l'extraction par Soxhlet, les rendements augmentent progressivement avec le temps d'extraction pour toutes les granulométries étudiées. Le rendement maximal obtenu est de 37,84 % pour la granulométrie la plus fine ($\varnothing < 1$ mm) après 12 heures d'extraction, tandis que les particules de grande taille ($\varnothing > 1,6$ mm) présentent les rendements les plus faibles.

Cette amélioration du rendement avec la diminution de la granulométrie peut être expliquée par l'augmentation de la surface de contact entre le solvant et la matière végétale. Les particules fines facilitent la diffusion des composés bioactifs vers le solvant, ce qui améliore l'efficacité de l'extraction.

L'analyse statistique ANOVA confirme ces observations expérimentales. Les résultats montrent que le facteur temps d'extraction possède une influence hautement significative sur le rendement avec une valeur de $P = 8,28318 \times 10^{-6}$, largement inférieure à 0,05. De même, la granulométrie influence significativement le rendement avec une valeur de $P = 3,06556 \times 10^{-4}$. Les valeurs élevées du facteur F, notamment pour le temps d'extraction ($F = 126,06$), indiquent que ce paramètre représente le facteur le plus influent dans l'extraction Soxhlet.

Ces résultats montrent donc que l'augmentation du temps d'extraction permet une meilleure pénétration du solvant dans la matrice végétale, favorisant ainsi la récupération progressive des composés extractibles.

Extraction par hydrodistillation assistée par microondes (Clevenger)

Pour la méthode d'hydrodistillation assistée par microondes, les rendements augmentent également avec le temps d'extraction et avec la réduction de la granulométrie. Le rendement maximal obtenu est de 30,56 % pour la granulométrie $\varnothing < 1$ mm après seulement 3 heures d'extraction.

Cette méthode permet donc d'obtenir des rendements relativement élevés en un temps beaucoup plus court que la méthode Soxhlet. L'effet des microondes provoque un échauffement rapide de l'eau contenue dans les cellules végétales, entraînant une rupture partielle des parois cellulaires et facilitant ainsi la libération des composés extractibles.

Les résultats de l'ANOVA montrent également que le temps d'extraction et la granulométrie ont un effet significatif sur le rendement. Les valeurs de P obtenues pour le temps (**P = 0,00257**) et pour la granulométrie (**P = 0,0019**) sont inférieures au seuil de signification de 0,05. Cela confirme que les deux paramètres influencent significativement l'efficacité de l'extraction assistée par microondes.

Contrairement à la méthode Soxhlet, la granulométrie semble avoir une influence légèrement plus importante dans cette méthode, avec une valeur de **F = 43,87** contre **F = 37,43** pour le temps d'extraction.

Comparaison des deux méthodes

La comparaison des deux méthodes montre que l'extraction Soxhlet permet d'obtenir les rendements les plus élevés, mais nécessite un temps d'extraction beaucoup plus long. En revanche, l'hydro-distillation assistée par microondes permet d'obtenir des rendements importants dans un temps réduit grâce à l'action rapide des microondes.

Les analyses statistiques ANOVA confirment que le temps d'extraction et la granulométrie sont des paramètres déterminants pour les deux méthodes. Cependant, l'effet du temps est plus marqué dans l'extraction Soxhlet, tandis que la granulométrie joue un rôle légèrement plus important dans l'extraction assistée par microondes.

Globalement, les résultats obtenus montrent que la réduction de la taille des particules et l'augmentation du temps d'extraction améliorent significativement le rendement d'extraction des feuilles de genévrier, quelle que soit la méthode utilisée.

2.2.Rendement par rapport matière solubles

- *Extraction par soxhlet*

Tableau 10: Résultats du rendement d'extraction par rapport matière solubles en fonction du temps et de la granulométrie par méthode Soxhlet.

Granulométrie	Temps d'extraction (heurs)	Rendement (%)
$\phi > 1,6$	3	$18,417 \pm 2,932$
	6	$26,181 \pm 2,874$
	9	$31,987 \pm 0,951$
	12	$32,027 \pm 1,136$
$1 < \phi < 1,6$	3	$19,428 \pm 1,479$
	6	$31,066 \pm 3,984$
	9	$33,841 \pm 1,707$
	12	$35,570 \pm 1,399$
$\phi < 1$	3	$24,372 \pm 0,768$
	6	$33,517 \pm 0,908$
	9	$34,135 \pm 0,382$
	12	$36,088 \pm 0,477$

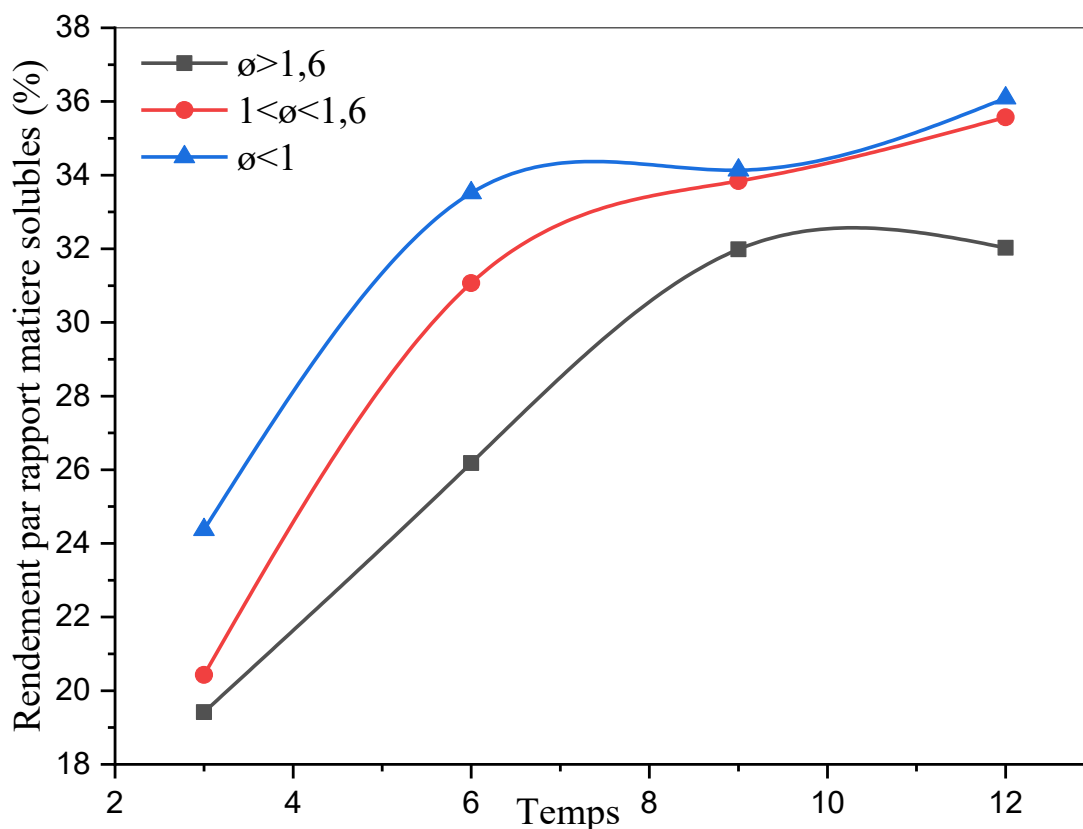


Figure 19: Résultats du rendement d'extraction par rapport matière solubles en fonction du temps et de la granulométrie par méthode Soxhlet.

- **Extraction par Clevenger (hydrodistillation) en association avec des microondes**

Tableau 11: Résultats du rendement d'extraction par rapport matière solubles en fonction du temps et de la granulométrie par hydrodistillation assistée par microondes (clevenger).

Granulométrie	Temps d'extraction (heures)	Rendement (%)
$\phi > 1,6$	1	$28,235 \pm 2,063$
	2	$30,274 \pm 1,445$
	3	$31,460 \pm 1,867$
$1 < \phi < 1,6$	1	$28,960 \pm 0,365$
	2	$32,658 \pm 1,898$
	3	$33,342 \pm 0,438$
$\phi < 1$	1	$31,916 \pm 1,324$
	2	$33,734 \pm 0,560$
	3	$34,106 \pm 1,199$

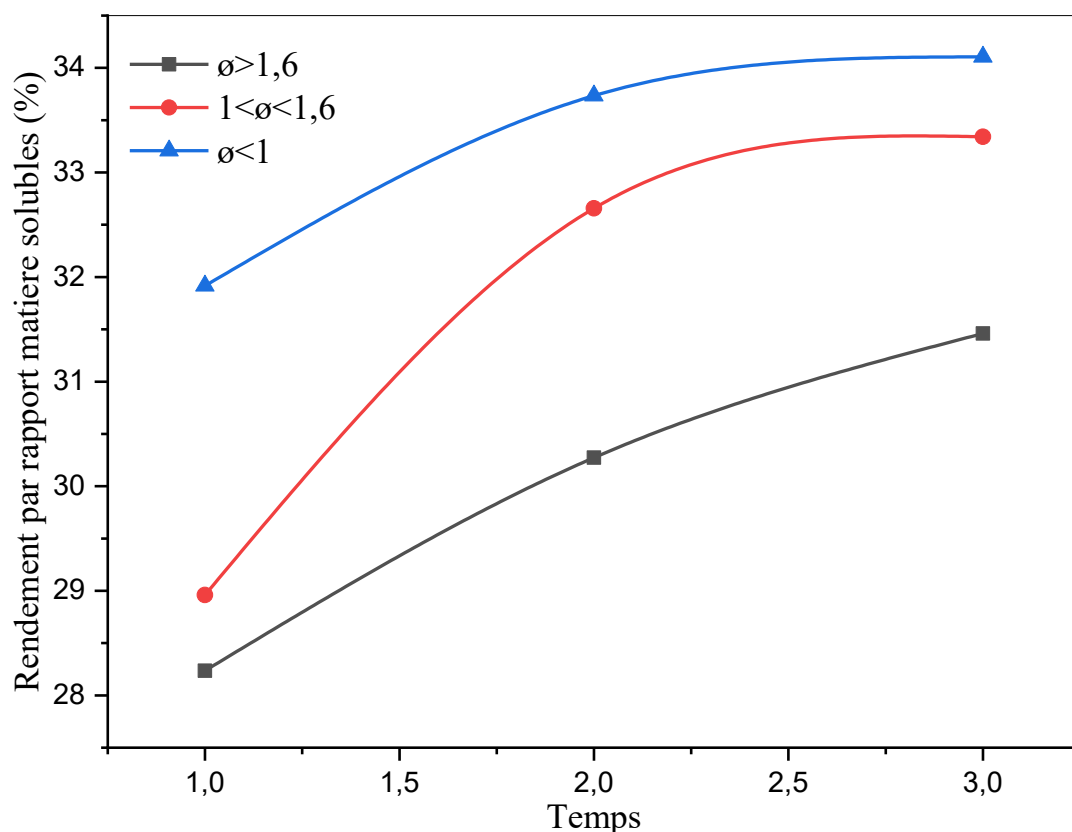


Figure 20: Influence du temps d'extraction sur le rendement par rapport matière solubles par hydrodistillation assistée par microondes (Clevenger).

Tableau 12: Analyse de variance (ANOVA) des effets du temps d'extraction et de la granulométrie sur le rendement des matières solubles obtenues par extraction Soxhlet.

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Temps	3	317,13967	105,71322	59,76927	7,33466E-5
Granulométrie	2	43,47968	21,73984	12,2915	0,00755
Model	5	360,61935	72,12387	40,77816	1,48398E-4
Error	6	10,61213	1,76869	--	--
Corrected Total	11	371,23148	--	--	--

At the 0.05 level, the population means of **Temps** are significantly different.

At the 0.05 level, the population means of **Granulométrie** are significantly different.

Tableau 13: Analyse de variance (ANOVA) des effets du temps d'extraction et de la granulométrie sur le rendement des matières solubles obtenues par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Temps	2	17,56509	8,78254	21,7118	0,00711
Granulometrie	2	15,96634	7,98317	19,73562	0,00847
Model	4	33,53143	8,38286	20,72371	0,00616
Error	4	1,61802	0,40451	--	--
Corrected Total	8	35,14945	--	--	--

At the 0.05 level, the population means of **Temps** are significantly different.

At the 0.05 level, the population means of **Granulometrie** are significantly different.

- ***Discussion des résultats du rendement des matières solubles***

Les résultats obtenus montrent que le rendement des matières solubles des feuilles de genévrier dépend fortement des conditions d'extraction et de la méthode utilisée. De manière générale, l'augmentation du temps d'extraction favorise l'amélioration du rendement, tandis que les particules fines permettent une meilleure récupération des composés solubles grâce à leur surface spécifique plus importante.

Extraction par Soxhlet

Les résultats obtenus avec l'extracteur Soxhlet montrent une augmentation progressive du rendement des matières solubles avec le temps d'extraction pour toutes les granulométries étudiées. Les rendements les plus faibles sont observés au début de l'extraction, puis une augmentation importante apparaît aux temps intermédiaires avant une tendance à la stabilisation aux temps les plus longs. Cette évolution indique qu'une grande partie des composés solubles est progressivement transférée vers le solvant jusqu'à atteindre un équilibre d'extraction.

Les meilleures performances sont obtenues avec les particules les plus fines, tandis que les particules grossières présentent les rendements les plus faibles. Cette différence peut être expliquée par l'augmentation de la surface de contact entre le solvant et la matière végétale lorsque la taille des particules diminue. Les petites particules facilitent ainsi la pénétration du solvant dans les tissus végétaux et améliorent le transfert des composés solubles.

Le rendement maximal obtenu par cette méthode est d'environ 36,09 %, ce qui montre la grande efficacité du procédé Soxhlet pour l'extraction des matières solubles. Cette efficacité est liée au fonctionnement même de l'appareil, basé sur un reflux continu du solvant chaud, permettant un contact prolongé avec la matière végétale et une extraction plus complète des composés.

L'analyse statistique ANOVA confirme l'influence significative du temps d'extraction et de la granulométrie sur le rendement des matières solubles. Les valeurs de p obtenues sont inférieures à 0,05, ce qui indique que les variations observées sont statistiquement significatives. La valeur élevée du facteur F pour le temps montre que ce paramètre joue un rôle particulièrement important dans la méthode Soxhlet.

Extraction assistée par microondes avec l'appareil de Clevenger

Les résultats obtenus avec l'appareil de Clevenger assisté par microondes montrent également une augmentation du rendement des matières solubles avec le temps d'extraction. Toutefois, contrairement à la méthode Soxhlet, des rendements élevés sont obtenus en un temps beaucoup plus court, ce qui traduit la rapidité et l'efficacité de cette technique.

Comme pour Soxhlet, les particules fines donnent les meilleurs rendements, alors que les particules de grande taille présentent des valeurs plus faibles. La réduction de la granulométrie améliore la surface d'échange entre le solvant et les tissus végétaux, facilitant ainsi la libération des composés solubles.

Le rendement maximal obtenu avec cette méthode est d'environ 34,10 %. Cette efficacité peut être expliquée par l'action des microondes qui provoquent un chauffage rapide de l'eau présente dans les cellules végétales. Cette augmentation rapide de température entraîne une rupture partielle des parois cellulaires et accélère le transfert des matières solubles vers le milieu extracteur.

Les résultats de l'analyse ANOVA montrent que le temps d'extraction et la granulométrie ont également une influence statistiquement significative sur le rendement. Les valeurs de p inférieures à 0,05 confirment que ces facteurs affectent réellement l'efficacité de l'extraction. Les valeurs du facteur F montrent que, dans cette méthode, le temps et la granulométrie contribuent de manière relativement comparable à l'amélioration du rendement.

Comparaison des deux méthodes d'extraction

La comparaison des deux procédés montre que la méthode Soxhlet permet d'obtenir le rendement maximal le plus élevé des matières solubles. Cependant, cette méthode nécessite un temps d'extraction beaucoup plus long pour atteindre son efficacité maximale.

À l'inverse, l'extraction assistée par microondes avec l'appareil de Clevenger permet d'obtenir des rendements proches de ceux du Soxhlet dans un délai beaucoup plus court. Cette méthode présente donc un avantage important en termes de gain de temps et de réduction de la consommation énergétique.

Les analyses statistiques confirment que le temps d'extraction et la granulométrie influencent significativement les rendements obtenus pour les deux méthodes. Toutefois, l'effet du temps apparaît plus marqué dans le procédé Soxhlet, alors que l'assistance par microondes accélère fortement le mécanisme d'extraction.

Globalement, les deux méthodes donnent des résultats satisfaisants pour l'extraction des matières solubles des feuilles de genévrier. Le choix de la méthode dépend principalement de l'objectif recherché : obtenir le rendement maximal avec Soxhlet ou réduire le temps d'extraction grâce à l'assistance par microondes.

2.3.Mesure de pH

Tableau 14: Variation du pH en fonction du temps d'extraction, de la granulométrie et de la méthode utilisée.

<i>Extraction par soxhlet</i>			
Temps (heures)	$\varnothing > 1,6 \text{ mm}$	$1 < \varnothing < 1,6 \text{ mm}$	$\varnothing < 1 \text{ mm}$
3	$5,38 \pm 0,03$	$5,45 \pm 0,04$	$5,52 \pm 0,22$
6	$5,36 \pm 0,04$	$5,48 \pm 0,08$	$5,49 \pm 0,01$
9	$5,16 \pm 0,11$	$5,40 \pm 0,05$	$5,49 \pm 0,03$
12	$5,04 \pm 0,06$	$5,28 \pm 0,17$	$5,30 \pm 0,06$
<i>Extraction par Clevenger (hydrodistillation) en association avec des microondes</i>			
1	$5,34 \pm 0,12$	$5,40 \pm 0,13$	$5,35 \pm 0,08$
2	$5,27 \pm 0,18$	$5,33 \pm 0,09$	$5,36 \pm 0,03$
3	$5,36 \pm 0,19$	$5,24 \pm 0,24$	$5,43 \pm 0,04$

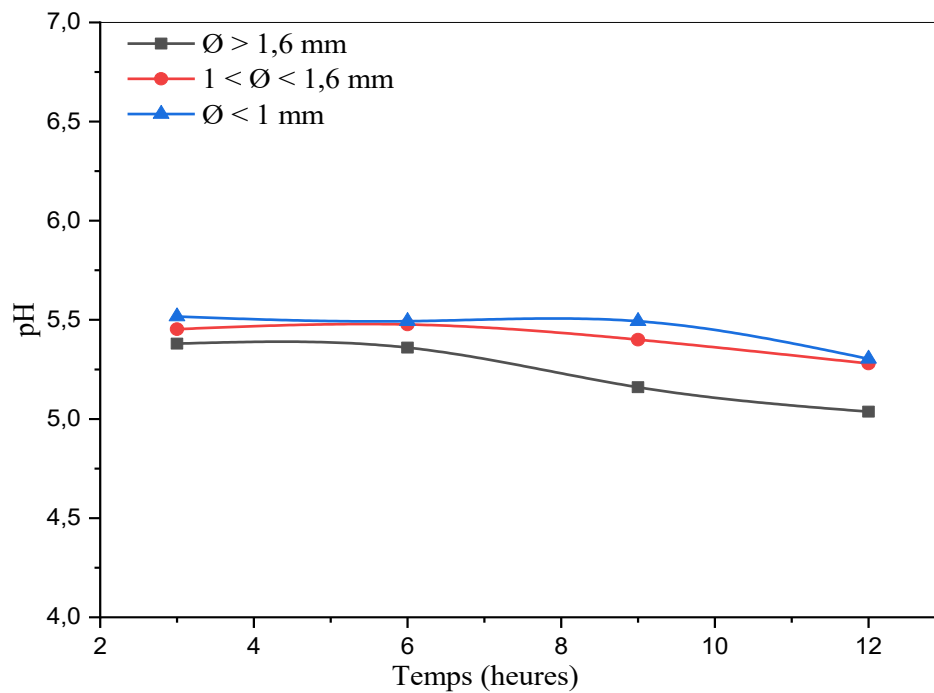


Figure 21: Variation du pH en fonction du temps d'extraction, de la granulométrie et de la méthode d'extraction par soxhlet.

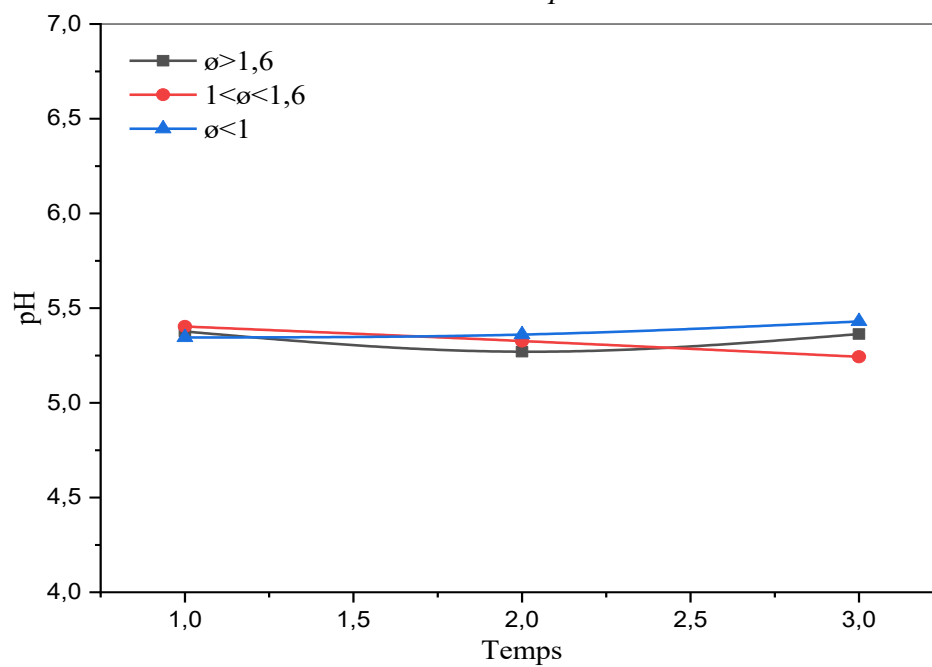


Figure 22: Variation du pH en fonction du temps d'extraction, de la granulométrie et de l'extraction par cleavage.

Tableau 15: Analyse de variance (ANOVA) de l'effet du temps d'extraction et de la granulométrie sur le pH des extraits de feuilles de genévrier obtenus par extraction Soxhlet.

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Temps	3	0,04	0,01333	1,7491	0,25631
Granulométrie	2	0,03734	0,01867	2,4493	0,16686
Model	5	0,07734	0,01547	2,02918	0,20706
Error	6	0,04574	0,00762	--	--
Corrected Total	11	0,12308	--	--	--

At the 0.05 level, the population means of **Temps** are not significantly different.

At the 0.05 level, the population means of **Granulométrie** are not significantly different.

Tableau 16: Analyse de variance (ANOVA) de l'effet du temps d'extraction et de la granulométrie sur le pH des extraits de feuilles de genévrier obtenus par hydro-distillation assistée par microondes (Clevenger).

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Temps	2	0,00473	0,00236	0,49874	0,64065
Granulometrie	2	0,00479	0,00239	0,50541	0,63724
Model	4	0,00952	0,00238	0,50208	0,73951
Error	4	0,01895	0,00474	--	--
Corrected Total	8	0,02847	--	--	--

At the 0.05 level, the population means of **Temps** are not significantly different.

At the 0.05 level, the population means of **Granulometrie** are not significantly different.

• Discussion des résultats du pH

Les résultats obtenus montrent que les extraits de feuilles de genévrier présentent des valeurs de pH légèrement acides, avec de faibles variations selon le temps d'extraction, la granulométrie et la méthode utilisée. Cette légère acidité peut être liée à la présence naturelle de composés phénoliques, d'acides organiques et d'autres substances polaires extraites à partir du matériel végétal.

L'analyse statistique réalisée par ANOVA indique que les paramètres étudiés n'ont pas d'effet significatif sur le pH des extraits pour les deux méthodes d'extraction utilisées, puisque toutes les valeurs de p sont supérieures au seuil de signification de 0,05.

Effet du temps d'extraction

Pour l'extraction par Soxhlet, le facteur temps présente une valeur de p égale à 0,25631, ce qui montre que l'augmentation de la durée d'extraction ne provoque pas de modification significative du pH. Malgré cela, une légère tendance à la diminution du pH peut être observée

lorsque le temps augmente. Cette évolution peut s'expliquer par l'extraction progressive de composés légèrement acides présents dans les feuilles de genévrier.

Dans le cas de l'hydrodistillation assistée par microondes (Clevenger), le temps d'extraction présente également un effet non significatif avec une valeur de p de 0,64065. Les microondes favorisent un chauffage rapide et une libération accélérée des composés intracellulaires, mais cette intensification de l'extraction n'a pas entraîné de variation importante de l'acidité des extraits. Cela montre que les composés extraits au cours du procédé restent relativement stables chimiquement.

Effet de la granulométrie

Les résultats montrent également que la granulométrie n'a pas d'effet statistiquement significatif sur le pH des extraits. Pour Soxhlet, la valeur de p obtenue est de 0,16686, tandis qu'elle est de 0,63724 pour l'extraction assistée par microondes.

La réduction de la taille des particules augmente normalement la surface de contact entre le solvant et la matière végétale, ce qui favorise le transfert des composés solubles. Cependant, dans cette étude, cette amélioration du contact solide-solvant n'a pas modifié de manière importante la nature chimique globale des extraits ni leur acidité.

Les particules fines ont parfois montré des valeurs de pH légèrement plus faibles, probablement à cause d'une extraction plus importante de substances acides. Toutefois, ces différences restent faibles et statistiquement non significatives.

Comparaison entre Soxhlet et Clevenger assisté par microondes

La comparaison des deux méthodes révèle des comportements relativement similaires concernant le pH des extraits. Les valeurs restent proches dans tous les essais, ce qui indique que les deux techniques permettent d'obtenir des extraits ayant une stabilité chimique comparable.

Cependant, les extraits obtenus par hydro-distillation assistée par microondes présentent parfois un pH légèrement inférieur à ceux obtenus par Soxhlet. Cette différence pourrait être due à l'effet thermique rapide des microondes qui facilite l'extraction de certains composés polaires et légèrement acides.

Malgré cela, les résultats statistiques confirment que ces variations restent faibles et non significatives. Ainsi, ni la méthode d'extraction, ni le temps, ni la granulométrie n'ont provoqué de modification importante de l'acidité des extraits de feuilles de genévrier.

En conclusion, l'ensemble des résultats montre que les extraits de feuilles de genévrier conservent un pH relativement stable quelles que soient les conditions opératoires étudiées. Les faibles variations observées traduisent une bonne stabilité des composés extraits et indiquent que les deux méthodes d'extraction utilisées permettent d'obtenir des extraits chimiquement homogènes.

Conclusion générale

Ce travail a permis d'étudier l'influence de deux méthodes d'extraction, à savoir l'extraction par Soxhlet et l'hydro-distillation de type Clevenger assistée par microondes, sur les propriétés physicochimiques et antioxydantes des extraits de *Juniperus phoenicea* L. (genévrier de Phénicie). L'objectif principal était de comparer l'efficacité de ces méthodes en fonction du temps d'extraction et de la granulométrie des particules végétales.

Les résultats obtenus ont montré que le rendement d'extraction augmente généralement avec le temps d'extraction et dépend fortement de la taille des particules. Les particules fines favorisent une meilleure diffusion du solvant et améliorent ainsi l'extraction des composés bioactifs. L'analyse statistique ANOVA a confirmé que le temps d'extraction et la granulométrie ont un effet significatif sur plusieurs paramètres étudiés, notamment le rendement et l'activité antioxydante.

L'étude des matières solubles a montré que la méthode Soxhlet permet d'obtenir des rendements plus élevés grâce au contact prolongé entre le solvant et la matière végétale. Cependant, l'extraction assistée par microondes présente l'avantage d'un temps d'extraction plus court et d'une meilleure préservation des composés sensibles à la chaleur.

Les mesures de pH ont révélé une bonne stabilité chimique des extraits obtenus par les deux méthodes, avec de faibles variations malgré les changements des conditions opératoires.

En conclusion, les deux méthodes étudiées présentent des avantages complémentaires. L'extraction Soxhlet apparaît plus adaptée pour obtenir un extrait riche en composés variés et en matières solubles, tandis que l'extraction assistée par microondes constitue une méthode rapide, économique en énergie et efficace pour préserver les composés thermosensibles et volatils. Cette étude met ainsi en évidence le potentiel important de *Juniperus phoenicea* L. comme source naturelle de composés bioactifs pouvant être valorisés dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire.

Enfin, il serait intéressant, dans de futurs travaux, d'approfondir l'identification des composés chimiques par des techniques analytiques plus avancées comme la GC-MS ou la HPLC, ainsi que d'évaluer les activités biologiques des extraits obtenus sur différents microorganismes ou modèles biologiques.

Références bibliographiques

- [1] P. Quézel and M. Gast, "Genévrier," in *Encyclopédie berbère*, vol. 20, Gaude-Girrei, 1998, pp. 3016–3023.
- [2] A. M. Shraim, T. A. Ahmed, M. M. Rahman, and Y. M. Hijji, "Determination of total flavonoid content by aluminum chloride assay: A critical evaluation," *LWT – Food Science and Technology*, vol. 150, p. 111932, 2021.
- [3] I. O. Barnawi, F. A. Nasr, O. M. Noman, A. S. Alqahtani, M. Alzharani, A. A. Alotaibi, H. M. Daradka, A. A. Al-Mishari, W. A. Alobaid, A. Alqahtani, and R. N. Herqash, "Induction of apoptosis and cell cycle arrest by chloroform fraction of *Juniperus phoenicea* and chemical constituents analysis," *Open Chemistry*, vol. 19, pp. 119–127, 2021.
- [4] S. A. Burt, "Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods: A review," *International Journal of Food Microbiology*, 2004.
- [5] Z. Wang, L. Ding, T. Li, X. Zhou, L. Wang, H. Zhang, and H. He, "Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim," *Journal of Chromatography A*, vol. 1102, no. 1, pp. 11–17, 2006.
- [6] M. T. Golmakani and K. Rezaei, "Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L.," *Food Chemistry*, vol. 109, pp. 925–930, 2008.
- [7] M. A. Ferhat, B. Y. Meklati, J. Smadja, and F. Chemat, "An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel," *Journal of Chromatography A*, vol. 1112, no. 1, pp. 121–126, 2006.
- [8] M. A. Ferhat, B. Y. Meklati, F. Visinoni, M. A. Vian, and F. Chemat, "Solvent free microwave extraction of essential oils. Green chemistry in the teaching laboratory," *Chimica Oggi*, pp. 21–23, 2008.
- [9] F. Chemat, M. Abert-Vian, and X. Fernandez, *Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds*, Food Engineering Series. New York, NY, USA: Springer, 2013.
- [10] E. Simeonov and V. Koleva, "Solid–liquid extraction of tannins from *Geranium sanguineum* L.: experimental kinetics and modelling," 2012.
- [11] E. L. Rivera and C. L. S. Migiro, "Investigation on the use of ethyl acetate as solvent for seed oil extraction," *Tanzania Journal of Science and Technology*, vol. 14, no. 1, pp. 73–83, 1990.
- [12] C. E. C. Rodrigues, F. A. Silva, A. Marsaioli Jr., and A. J. A. Meirelles, "Deacidification of Brazil nut and macadamia nut oils by solvent extraction: liquid–liquid equilibrium data at 298.2 K," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50, pp. 517–523, 2005.
- [13] J.-P. Haluk and C. Roussel, "Caractérisation et origine des tropolones responsables de la durabilité naturelle des Cupressacées : application potentielle en préservation du bois," *Annals of Forest Science*, vol. 57, pp. 819–829, 2000.
- [14] L. Bouilet, *Notes sur la technique traditionnelle d'extraction du goudron végétal*, Projet Mashrq & Mghreb III, Algeria, 2007.
- [15] M. Teibi, *Contribution à l'étude de l'estimation de biomasse aérienne d'un taillis de chêne vert (Quercus ilex) et de deux Genévriers : Genévrier oxycèdre, Genévrier de Phénicie dans la région de Kasserou*, Mémoire d'ingénieur en agroalimentaire, Univ. Batna, Batna, Algeria, 1992.
- [16] N. Achak, *Contribution à la valorisation des substances naturelles : Étude des huiles essentielles des Cupressacées de la région Tensift Al Haouz-Marrakech*, Thèse de troisième cycle, Univ. Marrakech, Marrakech, Morocco, 2006.
- [17] P. Quézel and S. Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*, vol. 1. Paris, France: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1962, pp. 34–36.
- [18] G. Bonnier, *La grande flore en couleurs*, vol. 4. Paris, France: Éditions Belin, 1990, pp. 1353–1355.
- [19] D. Louni, "Les forêts algériennes," *Forêt Méditerranéenne*, vol. 1, pp. 59–63, 1994.
- [20] M. Ait Youssef, *Plantes médicinales de Kabylie* Ibis. Paris, France: Ibis Press, 2006, pp. 177–179.
- [21] R. P. Adams, *Juniperus of the World: The Genus Juniperus*. Vancouver, BC, Canada: Trafford Publishing Co., 2004.

- [22] K. M. Elsherif, M. A. Sulaiman, and A. Mlitan, "Chemical composition and phytochemical screening of *Juniperus phoenicea* L.: Evaluation of antioxidant activity, minerals, and bioactive compounds," *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 709–722, 2024, doi: 10.18596/jotcsa.1330273.
- [23] A. Hamzal, N. Bouzidi, C. Bekhechi, and X. Fernandez, "Phytochemical screening and antioxidant activity of Algerian *Juniperus phoenicea* L. extracts," *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, vol. 6, no. 1, pp. 87–96, 2016.
- [24] S. Amalich, K. Fadili, M. Fahim, F. E. Hilali, and T. Zaïr, "Polyphenols content and antioxidant power of fruits and leaves of *Juniperus phoenicea* L. from Tounfite (Morocco)," *Moroccan Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 4, pp. 2177–2186, 2016.
- [25] S. A. El-Sawi, H. M. Motawae, M. A.-F. Sleem, A. R. O. El-Shabrawy, A. Sleem, and M. A. Ismail, "Phytochemical screening, investigation of carbohydrate contents, and antiviral activity of *Juniperus phoenicea* L. growing in Egypt," *Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants*, vol. 20, no. 1, pp. 83–91, 2014.
- [26] K. Zouari Bouassida, S. Makni, A. Tounsi, L. Jlaïel, M. Trigui, and S. Tounsi, "Effects of *Juniperus phoenicea* hydroalcoholic extract on inflammatory mediators and oxidative stress markers in carrageenan-induced paw oedema in mice," *BioMed Research International*, vol. 2018, Article ID 3069487, 2018.
- [27] A. Parab, K. Salgaonkar, O. Padwekar, and S. J. Purohit, "Extraction and formulation of perfume from lemongrass," *International Journal of Environmental & Agriculture Research (IJOEAR)*, vol. 6, no. 12, pp. 26–30, Dec. 2020, ISSN: 2454-1850.
- [28] J. F. Clevenger, "Apparatus for the determination of volatile oil," *Journal of the American Pharmaceutical Association*, vol. 17, no. 4, pp. 345–349, 1928.
- [29] W. Abdelli, *Caractérisation chimique et étude de quelques activités biologiques des huiles essentielles de *Juniperus phoenicea* et de *Thymus vulgaris**, Ph.D. dissertation, Univ. Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algeria, 2017.
- [30] K. Abdessamed, *Le cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica* M.) dans les massifs de l'Aurès et de Belezma : Étude phytosociologique et problèmes de conservation et d'aménagement*, Doctor Ing. dissertation, Univ. Marseille, Marseille, France, 1981.
- [31] P. Frank, *La végétation d'Afrique*. Paris, France: IRD Éditions, 1986.
- [32] *Etude de la composition chimique d'huiles essentielles et d'extraits de menthe de Corse et de Kumquats*, p 13. Sylvain SUTOUR. 2010.
- [33] A. Farhat, "Vapo-diffusion assistée par microondes : conception, optimisation et application," Ph.D. dissertation, Univ. Avignon et des Pays de Vaucluse, France, and École Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Tunisia, 2010.
- [34] Vernon and Richards, "Efficiency of steam-based extraction methods in comparison with other extraction techniques," 1976.
- [35] charik safia kadri yamina, *Cirblage phytochimique et extraction huiles essentielles de l'espace *lavandula officinalis**, université Mohamed Boudiaf, M'sila, 2019.
- [36] N. B. M. Nadjib, F. Amine, and A. K. Abdelkrim, "Méthodes d'extraction et de distillation des huiles essentielles : revue de littérature," vol. 9, no. 2, pp. 1653–1659, 2019.
- [37] N. Raaman, *Phytochemical Techniques*. New Delhi, India: New India Publishing, 2006.
- [38] N. N. J. Walton and D. D. E. Brown, *Chemicals from Plants: Perspectives on Plant Secondary Products*. Singapore: World Scientific, 1999.
- [39] J. Brunton, *Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales*, 3rd ed. Paris, France: Tec & Doc and EM Inter, 1999, p. 1120.
- [40] L. R. Hernández Ochoa, "Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combiné (solvant/actif) d'origine végétale," Ph.D. dissertation, Institut National Polytechnique, Toulouse, France, 2005.
- [41] R. Hubert, *Épices et aromates*. Paris, France: Tec & Doc – Lavoisier, 1992.
- [42] M. Dima Mnayer, "Eco-extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants," Ph.D. dissertation, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, France, 2014.

- [43] M. N. Boukhatem, *Plantes aromatiques et médicinales : le géranium odorant. Description botanique, composition chimique et vertus thérapeutiques*. Saarbrücken, Germany: Éditions Universitaires Européennes, 2018. ISBN: 6202277475.
- [44] M. E. Lucchesi, "Extraction sans solvant assistée par microondes : conception et application à l'extraction des huiles essentielles," Ph.D. dissertation, Faculté des Sciences et Technologies, Université de La Réunion, France, 2005.
- [45] *Connaissance des huiles essentielles : Qualitologie et aromathérapie : entre science et tradition pour une application médicale raisonnée*, Collection Phytothérapie pratique. Paris, France: Springer-Verlag.
- [46] P. Masango, "Cleaner production of essential oils by steam distillation," *Journal of Cleaner Production*, vol. 13, no. 8, pp. 833–839, 2005.
- [47] H. Duan, "Comparison of tea water extraction and ethanol-extraction for extracting tea polyphenols from unfermented Pu-erh," *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2013.
- [48] W. Athirojthanakij and A. Rashidinejad, "Optimizing catechin extraction from green tea waste: Comparative analysis of hot water, ultrasound-assisted, and ethanol methods for enhanced antioxidant recovery," *Food Science & Nutrition*, vol. 12, no. 7, pp. 5121–5130, 2024.
- [49] O. R. Alara, N. H. Abdurahman, and O. A. Olalere, "Extraction efficace de composés bioactifs à partir des feuilles de *Vernonia amygdalina* en utilisant l'éthanol comme solvant : optimisation par la méthodologie de surface de réponse," *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 12, no. 2, pp. 1107–1122, 2018.
- [50] A. Bucić-Kojić, M. Planinić, S. Tomas, L. Jakobek, and M. Šeruga, "Influence of solvent and temperature on extraction of phenolic compounds from grape seed, antioxidant activity and colour of extract," *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 44, no. 12, pp. 2394–2401, 2009.
- [51] T. T. Garmus, H. A. Martinez-Correa, M. J. Silva, and F. A. Cabral, "Sequential extraction of *Eugenia uniflora* leaves using supercritical CO₂, ethanol, and water: Extraction yield, composition, and antioxidant activity," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 105, pp. 1–9, 2015.
- [52] M. Jacotet-Navarro, M. Laguerre, A.-S. Fabiano-Tixier, M. Tenon, N. Feuillère, A. Bily, and F. Chemat, "What is the best ethanol-water ratio for the extraction of antioxidants from rosemary? Impact of the solvent on yield, composition, and activity of the extracts," *Electrophoresis*, vol. 39, no. 15, pp. 1946–1956, 2018.
- [53] J. R. Mufari, A. C. Rodríguez-Ruiz, A. E. Bergesse, P. P. Miranda-Villa, V. Nepote, and A. R. Velez, "Extraction de composés bioactifs à partir de quinoa malté en utilisant des mélanges eau-éthanol sous conditions subcritiques," *LWT – Food Science and Technology*, vol. 138, p. 110574, 2021.
- [54] A. Monroy-Ojeda, E. Ruelas, and J. Ruelas-Inzunza, "Occurrence of rare raptors in central Veracruz, Mexico," *The Wilson Journal of Ornithology*, vol. 128, no. 3, pp. 631–635, 2016.
- [55] M. K. Addo, R. G. Aboagye, and E. E. Tarkang, "Factors influencing adherence to antiretroviral therapy among HIV/AIDS patients in the Ga West Municipality, Ghana," *IJID Regions*, vol. 3, pp. 218–225, 2022.
- [56] J. Krinsky, A. Bettis, Q. Tang, D. Moreira, and A. Bharati, "Exploring saliency bias in manipulation detection," in *Proceedings of the 2024 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP)*, 2024, pp. 3257–3263.
- [57] Y. F. Boix, C. P. Victorio, and R. M. Kuster, "Volatile compounds from *Rosmarinus officinalis* L. and *Baccharis dracunculifolia* DC. growing in southeast coast of Brazil," *Química Nova*, vol. 33, no. 2, pp. 255–257, 2010.
- [58] M. Piochon, "Étude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne : composition chimique, activités pharmacologiques et héli-synthèse," Master's thesis, Université du Québec à Chicoutimi, Québec, Canada.
- [59] M. D. Luque de Castro and L. E. García-Ayuso, "Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future," *Analytica Chimica Acta*, vol. 369, no. 1–2, pp. 1–10, 1998, doi: 10.1016/S0003-2670(98)00233-5.

- [60] S. V. Manyele and I. F. Kahemeli, "Investigation of the effect of particle size on groundnut-oil solvent extraction," *Journal of Engineering and Technology*, vol. 31, no. 2, pp. 1–13, Dec. 2008.
- [61] P. HT'Irion, "Contribution à l'étude et à la mise au point de techniques analytiques permettant de doser les hydrocarbures totaux dans des matrices solides ou liquides," 1999.
- [62] D. Benouali, "Extraction et identification des huiles essentielles," Master's thesis, Département de Chimie et Physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algeria, 2016, p. 8.
- [63] M. E. Lucchesi, F. Chemat, and J. Smadja, "Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation," *Journal of Chromatography A*, vol. 1043, no. 2, pp. 323–327, 2004.
- [64] N. Achour, W. Aoun, and F. Khiereddine, *Méthodes d'extraction, d'identification et purification des huiles essentielles*, Mémoire de master, Univ. Larbi Tebessi, Tébessa, Algeria, 2022.
- [65] L. Lagunez-Rivera, *Étude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe*, Ph.D. dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France, 2006.
- [66] F. Chemat, V. Tomao, and M. Viot, "Ultrasound-assisted extraction in food analysis," in *Handbook of Food Analysis Instruments*, S. Ötles, Ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2008, pp. 853–903.
- [67] A. Peterson, S. Machmudah, B. C. Roy, M. Goto, M. Sasaki, and T. Hirose, "Extraction of essential oil from geranium (*Pelargonium graveolens*) with supercritical carbon dioxide," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 81, no. 2, pp. 167–172, 2006.
- [68] M. Vinatoru, "An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 8, pp. 303–313, 2001, doi: 10.1016/S1350-4177(01)00071-2.
- [69] T. J. Mason and P. Cintas, "Sonochemistry," chap. 16, pp. 372–396, in J. Clark and D. Macquarrie (eds.), *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell Science Ltd, 2002, 540 p.
- [70] "Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydantes de certaines huiles essentielles extraites des Citrus. Application sur la sardine (*Sardina pilchardus*)," Master's thesis, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algeria.
- [71] K. Emilian, « Aide-mémoire de génie chimique », Dunod, Paris, 2013.
- [72] Y. Kuang et al., "Nanoscale-controlled organic-inorganic hybrid spheres for comprehensive enrichment of ultratrace chlorobenzenes in marine and fresh water," *Journal of Hazardous Materials*, Jan. 2024.
- [73] U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA), "Compliance Demonstration for the Solvent Extraction for Vegetable Oil Extraction NESHAP," EPA-453/B-04-001, Sep. 2001.
- [74] R. J. Wakeman, "Extraction, liquid-solid," 2000.
- [75] R. Jambunathan, "Groundnut quality characteristics," in *Uses of Tropical Grain Legumes: Proceedings of a Consultants Meeting*, ICRISAT Centre, India, 1991.
- [76] U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA), "Federal Register: National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP): Solvent Extraction for Vegetable Oils Production," *Federal Register*, pp. 19006–19026, Apr. 2001.
- [77] P. I. Penchev, *Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions*, 2010, p. 129.
- [78] J. Olivero-Verbel, T. González-Cervera, J. Güette-Fernandez, B. Jaramillo-Colorado, and E. Stashenko, "Chemical composition and antioxidant activity of essential oils isolated from Colombian plants," *Revista Brasileira de Farmacognosia*, vol. 20, no. 4, pp. 568–574, 2010.
- [79] Mohammedi, *Étude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen*, Thèse de magistère en biologie, Univ. Tlemcen, Tlemcen, Algeria, 2006.
- [80] Khalfi-Habes El-Harrah, L. Ouassi, C. Boutekdjiret, and Samira, Département de Zoologie Agricole et Forestière, Institut National Agronomique, 2005.

- [81] C. N. Chen, M. S. Weng, C. L. Wu, and J. K. Lin, "Comparison of radical-scavenging activity, cytotoxic effects and apoptosis induction in human melanoma cells by Taiwanese propolis from different sources," *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, vol. 1, pp. 175–185, 2004.
- [82] G. G. Leitao, S. G. Leitao, and W. Vilagag, "Quick preparative separation of natural naphthopyranones with antioxidant activity by high-speed counter-current chromatography," *Zeitschrift für Naturforschung C*, vol. 57, pp. 1051–1055, 2002.
- [83] A. L. Smith, *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed. New York, NY, USA: Wiley, 1981.
- [84] A. H. Lettington, "Infrared Technology and Applications," in *SPIE Proceedings*, vol. 1320, Bellingham, WA, USA and London, UK, 1990.
- [85] A.-L. Smith, *Applied Infrared Spectroscopy*, Chemical Analysis Series. New York, NY, USA: Interscience Publishers, 1979.
- [86] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2007.
- [87] L. Fatela, "Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge comme un outil PAT pour la quantification de substances en solution," Ph.D. dissertation, Université Joseph Fourier, UFR de Pharmacie, Grenoble, France, 2012.
- [88] F. Moser-Boroumand, "Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance et transmittance diffuses," Ph.D. dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, 1991.
- [89] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. New York, NY, USA: Wiley, 2005.
- [90] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1994, pp. 9–79.
- [91] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed. New York, NY, USA: Wiley, 1981, p. 166.
- [92] C.-P. S. Hsu, "Infrared spectroscopy," in F. Settle (ed.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, 1997, pp. 247–279.
- [93] S. Y. Wang, J. H. Wu, L. F. Shyur, L. H. Kuo, and S. T. Chang, "Antioxidant activity of abietane-type diterpenes from heartwood of *Taiwania cryptomerioides* Hayata," 2002.
- [94] *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1989.