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

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : *Génie des procédés*

Spécialité : *Génie des procédés et environnement*

Thème

Extraction des huiles essentielles par hydro-distillation et récupération des résidus de l'extraction pour la dépollution des eaux _ étude expérimentale et modélisation.

Présenté par

Mlle. OULD LARBI Amina

Mlle. AYACHE Yousra

Proposé et Dirigé par

Dr. BELHADJ Abd-Elmouneïm

M. TAHRAOUI Hichem

Promotion juin 2020

Remerciements

« La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la partage »

Nous tiens à remercier en premier lieu ALLAH le tout puissant qui mes donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail.

Nous retiens à exprimer mes profondes gratitudes à Dr Monsieur ; ***Beldhaj AbElmouneïm****. mes parfaite considération et profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé ce travail, pour sa patience et ses précieux conseils. C'est une chance inouïe d'avoir eu l'occasion de travailler soussa direction*

Maitre ce Conférences à l'université Yahia Fares de Médéa, pour l'encadrement de ce mémoire,pour sa compétence, ses encouragement, ses précieux conseil et la confiance qu'il nous à donné.C'est une chance inouïe d'avoir eu l'occasion de travailler sous sa direction.

Nous remercie chaleureusement et sincèrement ma Co-promoteur : Monsieur ***Tahraoui Hichem*** *pour son aide précieux, ses conseils éclairés, sa patience et ses encouragement qu'ils n'ont cessé de mes prodiguer afin de mener à bien cette tâche.*

Mes chaleureux remerciements vont également à l'ingénieur de laboratoire dans le hall technologie de l'université de Médéa, Mme ***Ben Haoua Meriem****, qui a facilité notre travail et mis à notre disposition les moyens nécessaires au niveau de laboratoire. Pour son aide, ses précieux conseils pour la réalisation de ce projet.*

Nous remercions sincèrement à tous les enseignants du département de génie des procédés et environnement de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Médéa qui ont Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

À mes chers parents

Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

Mon professeur et cher père, que Dieu te protège toujours pour moi

Ma mère votre affection, vos sacrifices démesurés et votre soutien tant moral que matériel m'ont permis

D'atteindre mon but.

Je prie Dieu, le tout puissant, de vous protéger et de vous procurer santé, bonheur et longue vie...

À mes chères tantes : Aicha et Naima رحمه الله

Mes très chères frères : Mohamed ; Fodil et Mustapha

Mes belles sœurs et leurs enfants et surtout Farah

Mes très chères sœurs : Nesrine et Nedjet

Mon beau frère : Abd elkrim

À nos adorables enfants : Anes ; Younes

Mes amies : Yousra ; Dounia ; Messaoud ; Yousef ; Khouloud ; Bouchra

À tous ceux qui me connaissent, et surtout qui m'aiment.

Je dédie ce modeste travail

Amina

Dédicace

Je didié cet modeste travail pour ma raison de vivre et c'est bien mes parents,

Je commence par mon pére Khaled mon premier amour mon confident je le remarcie pour son sacrifices, son soutiens et pour sa présence,

Et son oublié mon oxygéne ma moitié ma chére maman Amina la source de l'amour la plus gentille et aimable de toute les femmes au monde que je ne pourrais jamais vivre son, que dieux vous garde pour moi et que dieux me donne la force pour vous récompensé le quart de ce que vous avez fais pour moi

.Et

Je didié encore une fois pour mes deux diamant mon plus beaux cadeaux dans ma vie c'est mes frère: Billel et Mohamed que dieux les protége .

En effet j'oublie pas mon entourage toute la famille mes oncles mes tente ainsi mes cousins et cousine et surtout ma cousine, Zina; mon amie ma confidente ma soeur que dieux me la pas donné

.A

Mes adorables copines :,Amina;Dounia; Hakima, Safia; Asmaa. Imen zakia et Khouloud ;Meriem ;Hadjer ;Houda; Souad; Bouchra; Marwa ,Wazna.

A

Mes soeur que dieux me la pas donné et qui m'encourage toujours: Amina;Hadjira, Assia, Nedjet et Nesrine.

Tous ceux qui me sont chers.
Tous ceux que j'ai omis dmentionné

Yousra ;

ملخص:

التين الشوكي هو نبات يتكيف مع المناخ الجاف وشبه الجاف ، يستهلك على نطاق واسع في المكسيك ولكنه لا يستخدم إلا قليلاً في الجزائر. من أجل تعزيز استخدام هذا النبات في الجزائر ، بدأنا دراسة لتحديد ميزتها في هذا العمل بناءً على عمليتين: كمية الزيت العطري الذي يمكن استخدامه في العديد من المجالات (التجميلية والطبية ...) واستخدامها لمعالجة مياه الصرف الصحي.

لهذا ، أخذنا عينة من منطقة مستغانم لاستخراج الزيوت العطرية باستخدام عملية التقطير المائي في الخطوة الأولى. أما بالنسبة للخطوة الثانية ، فقد استرجعنا بقايا استخراج الزيت الأساسية للتخلص من ديكلوفيناك بالامتزاز وفقًا لدراسة المعلمات المؤثرة على الامتزاز (وقت الاتصال ، كتلة البقايا ، التركيز الأولي ، سرعة التحريض ، الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة).

أظهرت النتائج أن هذا النبات غني بالزيوت العطرية التي يمكن استخلاصها 12.52٪ في 100 غرام وأيضا قدرة قوية جدا على التخلص من ديكلوفيناك تصل حتى 72.24٪ في الظروف المثلى (وقت الاتصال = 30دقيقة ، كتلة البقايا = 0.7 غرام ، التركيز الأولي = 1ملغ /ل ، سرعة التحريك = 500دورة /دقيقة ، الرقم الهيدروجيني = 1 ، درجة الحرارة = 18 درجة مئوية).

الكلمات المفتاحية: الإجاص الشائك ، ديكلوفيناك ، الاستخراج ، التقطير المائي ، الزيوت الأساسية ، الامتزاز ، المسح ، المجهر بالأشعة تحت الحمراء.

Résumé :

Figuie de Barbarie est une plante adaptée au climat aride et semi-aride, largement consommée au Mexique mais peu utilisée en Algérie. Dans le but de valoriser l'utilisation cette plante en l'Algérie, nous avons commencé une étude pour définir leur avantage dans ce travail basant sur deux process : la quantité d'huile essentiel qui peut utiliser dans plusieurs domaine (cosmétique, médicale..) et utilisation pour épuration des eaux usées.

Pour cela, nous avons prélevé un échantillon de la région de Mostaganem pour extraction leur huile essentiel utilisant le processus de hydro distillation dans la première étape. Quant à la deuxième étape, nous avons récupéré les résidus d'extraction d'huile essentiel pour élimination diclofénac par adsorption d'après étudie les paramètresinfluençant sur adsorption (temps de contact, la masse de résidu, concentration initiale, la vitesse d'agitation, pH, température).

Les résultats montre cette plante riche par huile essentiel qui on peut extraire 12.52% dans 100g et aussi une capacité très fort d'élimination de diclofénac arrive jusqu'à 72.24 % dans les conditions optimal (temps de contact=30 min, la masse de résidu=0.7g, concentration initial=1mg/l, la vitesse d'agitation=500tr/min, pH=1, température=18°c).

Mots clés:figue de barbarie, diclofénac, extraction, hydrodistillation, huile essential, adsorption, microscope à balayage et infrarouge.

Abstract:

Prickly pear is a plant adapted to the arid and semi-arid climate, widely consumed in Mexico but little used in Algeria. In order to promote the use of this plant in Algeria, we have started a study to define their advantage in this work based on two processes: the amount of essential oil that can use in several fields (cosmetic, medical ...) and use for wastewater treatment.

For this, we took a sample from the Mostaganem region to extract their essential oil using the hydro-distillation process in the first step. As for the second step, we recovered the essential oil extraction residues for elimination of diclofenac by adsorption according to study the parameters influencing adsorption (contact time, residue mass, initial concentration, speed of agitation, pH, temperature).

The results show this plant rich in essential oil which can be extracted 12.52% in 100g and also a very strong capacity of elimination of diclofenac arrives until 72.24 % in the optimal conditions (time of contact = 30min, the mass of residue =0.7g, initial concentration =1mg/l, the stirring speed = 500tr/min, pH = 1, temperature = 18°c).

Key words: prickly pear, diclofenac, extraction, hydro distillation, essential oil, adsorption, scanning and infrared microscope.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des acronymes

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Figuier de Barbarie……..……3
1.1. Définition……..…....3
1.2. Distribution…….…..…….3
1.3. Description…….…..3
1.4. Classification botanique …….…..…...4
1.5. Espèces et variétés de figuier de Barbarie……5
1.6. Utilisation des figuiers de Barbarie …….……6
1.6.1. Domaines d'applications des figuiers de Barbarie……....6
1.6.1.a. Cosmétique et pharmaceutique……...……6
1.6.1.b. Les huiles……..……..6
1.6.1.c. Agroalimentaire….……7
1.6.1.d. Les Colorants…….……7
1.6.1.e. Production d'alicaments ……..……..8
1.6.2. Alimentation humaine…..……8
1.6.3. Production de fourrage pour le bétail……...….9
1.6.4. Apiculture ……...……10
1.6.5. Autres utilisations……...…….10

Sommaire

2. Cladode de figuier de barbarie……..……11

2.1. Morphologie …….....11

2.2. Composition chimique……..…….12

2.2. a. A faible poids moléculaire……..12

2.2.b. Composants à haut poids moléculaire…….……18

2.3. Applications pharmaceutiques et cosmétiques…..……..19

3. Les Huiles essentielles……20

3.1. Répartition, localisation et fonction des huiles essentielles……...…20

3.2. Les propriétés des huiles essentielles……...……..21

3.2.1. Propriétés physiques……...…….21

3.2.2. Propriétés chimiques ……..……22

3.2.3. Propriétés biologique……..…….22

3.3. Composition chimique des huiles essentielles……...22

3.4. Conditions de conservation et de stockage…….23

3.5. Domaine d'utilisations des huiles essentielles.……..24

3.5.1. En industrie agro-alimentaire…..……24

3.5.2.En industrie cosmétique……..…….24

3.5.3.En industrie pharmaceutique……...…….24

3.6.Classification des huiles essentielles…….……..25

3.7.Toxicité des huiles essentielles……25

3.8.Extraction des huiles essentielles……...…….25

3.9.Principe d'extraction des huiles essentielles…..…….26

3.10. Les techniques d'extraction des huiles essentielles…..…….26

3.10.1.Distillation……..27

3.10.1.a. Extraction par Entrainement à la vapeur d'eau……...….27

3.10.1.b. Extraction par L'hydrodiffusion…..……28

3.10.1.c. Extraction par L'hydrodistillation…..……28

3.10.1.d. Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous vide……..……..29

3.10.1.e. Extraction par les solvants organiques volatils……..…….29

3.10.1.f. Extraction par macération (à froid)……...……..29

3.10.1.g. Extraction par Soxhlet (à chaud)……..…….30

3.10.1.h. Extraction par le CO2 à l'état supercritique ……...……..31

3.11.Analyse des huiles essentielles …….32

3.12.Paramètres influant sur le procède d'extraction ……...……33

3.12.1. Durée de l'extraction ……..……..33

3.12.2. Température……...……33

3.12.3. Vitesse de distillation……33

4. séchage…….…….34

4.1. Définition ……..…….34

4.2. Domaine d'applications…….…….34

4.3. Types du séchage…...…….35

4.4. Objectif de séchage d'un produit……..……..35

4.5. Principe de Séchage…...……36

4.6. Mécanismes intervenant au cours du séchage……36

4.6.1.Séchage par ébullition……..36

4.6.2.Séchage par entrainement…….……37

5. Le diclofénac…….38

5.1. Définition et structure…...……..38

5.2. Caractères……...……39

5.3. Impact du diclofénac sur l'environnement……..…….39

6.Adsorption……..…….40

6.1. Type d'adsorption ……..40

6.1.1.L'adsorption physique (physisorption)……...…….40

6.1.2.L'adsorption chimique (chimie-sorption)……41

6.2. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption……..41

6.2.1. Surface spécifique ……...…..……...…….41

6.2.2.pH du milieu ……..……..41

6.2.3.température ……..41

6.2.4.Nature de l'adsorbat ……42

6.2.5.Concentration du produit à adsorbé……..42

6.2.6.Temps de contact……..……42

6.3. Description du phénomène d'adsorption……...…….42

7. Support vecteur machine……..……..43

7.1. Présentation générale des SVM……...…….43

7.2. Le principe des SVR……..…….44

Chapitre II : Méthodes et matériels expérimentaux utilisés

1. Réactifs et solvants……..……..47

2. Procède d'extraction…..……...……48

2.1. matière végétale……...……...…….48

2.2. Modes opératoires d'extraction des huiles essentielles…….……48

2.3. Détermination du taux de l'humidité de figuier de Barbarie…….....…….. 50

2.4. Détermination du rendement en huile essentielle……...…....……50

2.5. Analyse des huiles essentielles par……...……..50

2.5.a.Spectrophotométrie d'Infrarouge (FTIR)……...……..50

3. Procédé d'adsorption……..……52

3.1.Adsorbât……..52

3.2.Préparation des solutions…..……52

3.3.Principe de la spectroscopie UVvisible…….……..52

3.4.Courbe d'étalonnage……53

3.5.Préparation de la biomasse……54

3.6. Procédure expérimentale……..54

3.7.Etude paramétrique de l'adsorption……55

3.7.1. Effet du temps de contact sous agitation…….56

3.7.2. Effet du pH initial de la solution sur l'élimination de diclofénac…..56

3.7.3. Effet de la masse d'adsorbant…….57

3.7.4. Effet de la vitesse d'agitation……..57

3.7.5. Effet de température……57

3.7.6. Effet de la concentration initiale du diclofénac…..…….57

3.8. Caractérisation du biosorbant……...……..57

3.8.a. Spectrophotométrie d'Infrarouge (FTIR)……....57

3.8. b. le microscope électronique a balayage (MEB) ……..…….58

4. Modélisation par le support vecteur machine…….…….....58

Chapitre III : Résultats et discussion

1. Extraction des huiles essentielles……..……..60

1.1. Taux de l'humidité ……...…….60

1.2. Rendement de l'extraction de l'huile essentielle de figuier de Barbarie……...…….61

1.3. Caractéristiques physico-chimique des huiles essentielles……...……..61

1.3.1. Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge…….……61

1.4. Analyse microscopique de résidu de figuier barbarie avant adsorption ……62

2. Adsorption……..……64

2.1. Etude paramétrique de la biosorption…….64

2.1.1. L'effet du temps de contact…….64

2.1.2. L'effet du pH de la solution……...…….65

2.1.3. Effet de la masse d'adsorbant ……..……66

2.1.4. Effet de la vitesse d'agitation…….…….67

2.1.5. Effet de température……...…….68

2.1.6. Effet de la concentration du diclofénac…….....……69

2.2.Caractérisation physique-chimique de résidu de figuier de barbarie après adsorption ..70

2.2.1. Analyse microscopique de résidu de figuier barbarie après adsorption….……..…70

2.2.2. Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)…….……..72

3. Modélisation par le support vecteur machine (SVM)…..……..73

Conclusion…….....74

Référence bibliographique

Annexe

CELLE DU CHAPITRE I		
Figure I.1:	Photographie de figuier de Barbarie avec ses cladodes.	**4**
Figure I.2:	Morphologie des cladodes du figuier de Barbarie.	**11**
Figure I.3:	Les étapes de l'extraction des HE.	**26**
Figure I.4:	Principe schématisé de l'appareillage d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau.	**27**
Figure I.5:	Schéma du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau.	**28**
Figure I.6:	Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression rédui.	**29**
Figure I.7:	Montage de Soxhlet.	**30**
Figure I.8:	Schéma du système d'extraction par CO2 supercritique.	**31**
Figure I.9:	procédés de traitement des solides.	**34**
Figure I.10:	la structure chimique de diclofénac sodique (Ehab et al, 2013).	**38**
Figure I.11:	phénomène d'adsorption.	**40**
Figure I.12:	Les étapes de l'adsorption.	**42**
Figure I.13:	Hyperplan linéaire séparant avec la marge Δ les exemples positifs des exemples négatifs.	**44**
CELLE DU CHAPITRE II		
Figure II.14:	Préparation de la matière végétale.	**48**
Figure II.15:	Schéma représentatif du dispositif exprimé l'hydrodistillation.	**48**
Figure II.16:	Isolation et conservation de l'huile essentielle de figuier de Barbarie.	**49**

Figure II.17:	Prise de vue La spectroscopie infrarouge (parfois désignée SpectroscopieIR).	**51**
Figure II.18 :	Prise de vue de spectrophotomètre, utilisé au cours de notre étude?	**54**
Figure II.19:	Courbe d'étalonnage de diclofénac.	**55**
Figure II.20:	Photographie de l'agitateur magnétique utilisé pour l'adsorption?	**56**
CELLE DU CHAPITRE III		
Figure III.21:	Spectre infrarouge (abs) d'huile essentielle de figuier de Barbarie(Mostaganem).	**61**
Figure III.22:	structure microscopique des résidus de figuier de barbarie avant adsorption.	**63**
Figure III.23:	Evolution du rendement d'élimination de diclofénac en fonction du temps de contact pour différente.	**64**
Figure III.24:	Effet du PH de la solution sur le rendement d'élimination de diclofénac.	**65**
Figure III.25:	Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination de diclofénac.	**66**
Figure III.26:	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de diclofénac .	**67**
Figure III.27:	Effet de la température sur le rendement d'élimination de diclofénac .	**69**
Figure III.28:	Effet de la concentration sur le rendement d'élimination de diclofénac.	**70**
Figure III.29:	structure microscopique des résidus de figuier de barbarie après adsorption.	**71**
Figure III.30:	Spectre Infrarouge (abs) de résidu de figuier de Barbarie.	**72**
Figure III.31:	Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées.	**73**

Liste des tableaux

CELLE DU CHAPITRE I		
Tableau I.1:	Principaux composants des cladodes du figuier de Barbarie.	**12**
Tableau I.2:	Composition en monosacchari des non cellulosique des cladodes de l'Opuntia ficusindica.	**13**
Tableau I.3:	Composition des cladodes enacidesorganiques à deux différents temps de récolte.	**14**
Tableau I.4:	La composition en acides aminés dans les cladodes du figuier de Barbarie.	**15**
Tableau I.5:	La composition en acides aminés dans les cladodes du figuier de Barbarie.	**16**
Tableau I.6:	Composition en vitamines dans les cladodes du figuier de Barbarie.	**16**
Tableau I.7:	Composition en polyphénols des cladodes de l'Opuntia ficus-indica	**17**
CELLE DU CHAPITRE II		
Tableau II.8:	Réactifs utilisées dans les différentes expériences.	**47**
Tableau II.9:	Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac.	**52**
CELLE DU CHAPITRE III		
Tableau III.10:	Taux d'humidité H(%), la masse initiale M_0 et la masse finale M_1 de la région de Mostaganem.	**60**
Tableau III.11:	Les résultats de la spectroscopie infrarouge sont présentés les caractéristiques chimiques d'HE de figue de barbarie.	**62**
Tableau III.12:	Représentation l'effet de temps de contact**.**	**64**
Tableau III.13:	Représentation L'effet du pH de la solution.	**65**
Tableau III.14:	Représentation l'effet de la masse d'adsorbant.	**66**
Tableau III.15:	Représentation l'effet de la vitesse d'agitation.	**67**

Liste des tableaux

Tableau III.16:	Représentation effet de température.	**68**
Tableau III.17:	Représentation l'effet de la concentration du diclofénac.	**70**
Tableau III.18:	Les résultats de la spectroscopie infrarouge sont présentés les caractéristiques chimiques de résidu de figue de barbarie.	**72**
Tableau III.19:	Performance des modèles à l'aide de valeurs optimales des paramètres des fonctions de noyau, de pénalité et de perte.	**73**

Liste des Acronymes

CAM : Crassulacean Acide Métabolisme.

HE : Huile Essentielle.

IR : Infra Rouge.

M-H : Mueller Hinton.

H(%) : Taux d'Humidité.

R(%): Rendement.

Abs : Absorbance.

T(%) : Taux d'élimination.

Ds : diclofénac sodique.

CCM : chromatographie sur couche mince.

CLC : chromatographie liquide sur colonne ouverte.

CLHP : chromatographie liquide à haute performance.

CPGP : chromatographie en phase gazeuse préparatoire.

SM : Spectrométrie de masse.

IRTF : Transformée de Fourrier.

Liste des Acronymes

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

SVM : le support vecteur machine.

SVR : Support Vecteur Régression.

UV : Ultraviolet.

R : Le coefficient de corrélation.

RMSE : l'erreur quadratique moyenne.

MEB : La microscopie électronique à balayage.

SEM : Scanning Electron Microscopy.

Introduction générale

L'augmentation du nombre de sites industriels et d'activités humaines a eu un impact négatif sur l'environnement, en raison des grandes quantités d'espèces toxiques générées et émises dans la nature, dans différents états: gazeux, solides ou liquides. Il s'agit d'une préoccupation majeure des pouvoirs publics en raison des conséquences possibles sur les espèces vivantes et leur environnement ainsi que pour les deux raisons principales suivantes: la grande variété de métaux et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent ainsi participer par les toxiques les effets qu'ils peuvent provoquer [1]. Les produits pharmaceutiques sont parmi les composants organiques les plus nocifs pour l'environnement, même à de très faibles concentrations en raison de sa toxicité, de son odeur nauséabonde et de ses propriétés cancérigènes [2]. Pour cela, ils doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement à l'aide d'un procédé de séparation technologique. Il existe plusieurs méthodes technologiques qui servent à traiter et à réduire la charge polluante des effluents, on peut citer (précipitation, filtration sur membrane, adsorption, photo-dégradation, biodégradation, irradiation et ozonation) [3]. Ces dernières années, l'adsorption a été largement étudiée par les chercheurs scientifiques comme un moyen efficace de traiter les déchets industriels, elle est classée en deux types: statique et dynamique [4].

L'adsorption dynamique ou en lit fixe est l'une des techniques les plus utilisées pour la séparation et la purification des effluents en raison de son faible coût, de son rendement élevé et de sa facilité d'utilisation. Cette technique se produit généralement dans un système ouvert où la solution de l'adsorbat passe à travers une colonne contenant un adsorbant [4].

En Algérie, la culture du figuier de barbarie (cactus) est réalisée pour des usages traditionnels comme haies de délimitation, pour lutter contre l’érosion, ou bien pour la consommation de ses fruits en frais.

Lors de cette dernière décennie, on assiste à une intensification remarquable de cette culture au niveau des régions steppiques, elle a fait l’objet de plusieurs programmes de développement durable.

Ce qui permettrait sans doute d’améliorer les revenus des agriculteurs et de créer des emplois en milieu rural, a l’instar de ce qui se fait dans certains pays comme : le Mexique, l’Italie, l’Afrique du sud et le Maroc où les industries de transformation du cactus ont connu un progrès considérable dans le domaine : médicinale, alimentaire et cosmétique.

Pour illustrer cet engouement des pouvoir publics, quant au développement de cette filière, la culture du cactus est le thème de plusieurs chercheurs qui visent à promouvoir cette plante.

Dans la présente étude, notre contribution a porté sur l'examen de cette plante. A s'avoir, l'extraction des huiles des cladodes de figuier de Barbarie et la caractérisation physico-chimique de cet extrait provenant de région (Mostaganem) et utiliser leur résidu après d'extraction huile essentiel. [5]

Finalement, créer un modèle mathématique pour prédiction le taux d'élimination de diclofénac par résidu de figuier de barbarie en utilisant le support vecteur machine (SVM) en tant qu'approche intelligente pour la simulation et la prévision des performances du système devient progressivement de plus en plus populaire ces dernières années. Sachant que, ces réseaux sont plus fiables que les modèles mathématiques conventionnels en raison de leur parallélisme élevé, de leur robustesse et de leur capacité à gérer des relations complexes entre les paramètres d'entrée et les paramètres de sortie d'un processus [6-7].

La présente étude est subdivisée en trois grandes parties engendrée par une introduction et une conclusion générale.

- Partie bibliographique, débutant par une généralité sur la plante figuier de barbarie en particulier leur cladode suivie par une illustration des huiles essentielle et différentes techniques d'extraction de ces huiles. De plus, cette partie regroupe le phénomène d'adsorption, les facteurs et les paramètres influençant sur ce phénomène ainsi la modélisation, par support vecteur machine (SVM).

- Une seconde partie récapitule, une présentation détaillée du matériel et des méthodes expérimentales utilisés dans ce travail.

- une présentation des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et discussion, seront développé dans la troisième partie de cette étude.

- La dernière partie consacrée a une étude numérique et modélisation en utilisant le support vecteur machine.

Chapitre I
Etude bibliographique

Dans ce chapitre nous exposons les différentes notions théoriques concernant le figuier de Barbarie et ces cladodes, puis nous parlons les principales caractéristiques des huiles essentielles, leur méthode d'extraction et leurs domaines d'applications. Finalement, une à proche d'une étude numérique en utilisant le support vecteur machine qui considéré comme simulation et modélisation de la précision des résultats empiriques.

1. Figuier de Barbarie:

1.1. Définition :

Le figuier de Barbarie est originaire du Mexique, il est bien adapté aux zones arides et semi-arides **[8].** Il occupe une partie importante dans l'alimentation humaine et il est également utilisé comme fourrage pour le bétail. C'est une plante intéressante en raison des conditions environnementales dans lesquelles elle se développe et sa résistance aux conditions climatiques extrêmes **[9].**

1.2. Distribution:

Le figuier de Barbarie fut introduit en Afrique du Nord (Algérie, Tunisie, Maroc) vers le 16éme siècle. Sa culture s'est diffusée rapidement dans le bassin de la Méditerranée. Elle s'est également répandue dans l'hémisphère sud, notamment en Afrique du sud, à Madagascar, à la Réunion, à l'ile Maurice, en Inde, à Ceylan et en Australie. On peut également la trouver au Canada, en Argentine et au Pérou à une altitude pouvant atteindre 5100 m. Il est actuellement introduit dans plus de 30 pays où il est cultivé pour la production des fruits, l'utilisation comme fourrage et comme plante cosmopolite **[10].**

1.3. Description:

Le figuier de Barbarie est une plante arborescente qui peut atteindre de 3 à 5 mètres de haut. Son organisation en cladodes, couramment appelés « raquettes », est particulière.

Les cladodes sont des tiges modifiées de forme aplatie, de 30 à 40 cm de long, qui remplacent les feuilles dans leur fonction photosynthétique et dont la surface est parsemée d'alvéoles **[11, 12, 13] (figure I.1).**

L'appareil racinaire est superficiel, se concentre dans les 30 premiers centimètres du sol, mais en revanche très étendu **[14].**

Les fleurs sont à ovaire infère, avec de grandes corolles latérales jaunes, orange ou rouges [11, 15] un cladode fertile peut porter jusqu'à une trentaine de fleurs. Ce nombre varie selon la position du cladode sur la plante et les facteurs physiologiques **[15] (figure I.1).** Ces fleurs donnent naissance aux fruits, une grosse baie (100 à 150 g) ovale ou allongée et charnue, avec une pulpe juteuse, en générale contenant de nombreuses graines (polysémique). La couleur et la forme du fruit sont variables selon les variétés : jaune, rouge, blanche [**11, 13, 15, 16].**

Les graines sont dures, indigestes, mais riches en vitamines. On en obtient, après préparation, une huile très recherchée et une farine nourrissante **[11].**

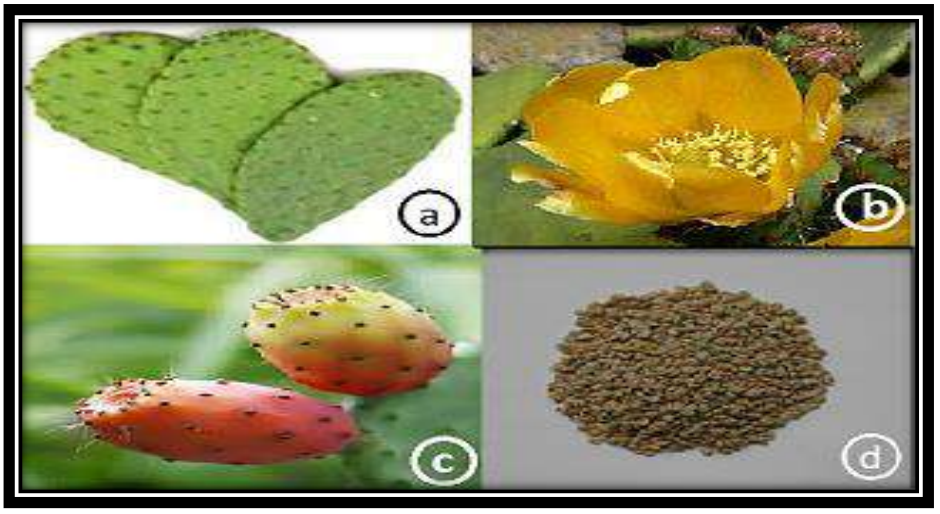


Figure I.1 : Photographie de figuier de Barbarie avec ses cladodes (a), fleure(b), Fruits(c) et graines(d) **[17, 18].**

1.4. Classification botanique :

Les cactacées ou cactées sont des végétaux phanérogames, angiospermes, dicotylédones **[11].** D'après **[19]** leur classification botanique est rappelée ci-après :

Règne : Plante.

Sous règne : Tracheobionta.

Division : Magnoliophyta.

Classe : Magnoliopsida.

Sous classe : Carophyllidae.

Ordre : Caryophyllales.

Famille : Cactaceae.

Sous-famille : Opuntioideae.

Tribu : Opuntieae.

Genre : Opuntia.

Espèce : Opuntia ficus indica.

La famille des Cactacées renferme 1600 espèces avec le centre de la diversité maximale au Mexique qui abrite 669 espèces **[20].**

Les espèces d'Opuntia les plus répandues en Algérie sont : Opuntia cylindrica, Opuntia mieckleyi, Opuntia vulgares, Opuntia schumanni, Opuntia megacantha, Opuntia maxima et Opuntia ficus indica **[21].**

1.5. Espèces et variétés de figuier de Barbarie :

Les espèces les plus connues du figuier de Barbarie sont l'Opuntia inermis (Opuntia vulgaris) très prisée en Espagne, en Afrique du Nord et dans bien d'autres pays, O.monacantha et O.dollenii privilégiées en Chine et enfin, Opuntia ficus-indica (figuier de Barbarie) espèce comestible et médicinale qui est largement distribuée **[11].**

La distinction entre les différents cultivars est basée sur la forme et la qualité des fruits et sur la période de floraison et de la maturité des fruits **[11, 22].**

Les variétés inertes : souvent domestiquées et cultivées sur des surfaces limitées. Les plants issus de semis sont épineux la première année et les aiguillons disparaissent à partir de la deuxième année.

Les variétés épineuses : caractérisées par des épines longues. Il parait que c'est une variété qui entre en production tardivement après la 6émé ou la 7émé année de plantation.

Il semble qu'il n'y ait pas de variétés absolument inermes, mais à aiguillons plus ou moins rares **[11, 22].**

1.6. Utilisation des figuiers de Barbarie :

Dans cette partie nous allons présentés l'essentiel de quelques applications et utilisations de la plante qui a fait l'objet de notre étude expérimentale.

1.6.1. Domaines d'applications des figuiers de Barbarie :

a) Cosmétique et pharmaceutique :

Le mucilage des cladodes est utilisé dans la fabrication des shampoings, des assouplissants des cheveux, des crèmes dermique et des laits hydratants. Il est également utilisé depuis longtemps par les femmes rurales au Maroc pour assouplir leurs cheveux. Ce mucilage permet également de réduire le taux de cholestérol dans le sang. La poudre séchée des cladodes ou poudre de nopal à également un effet sur le contrôle du sucre et du cholestérol dans le sang **[23].** Elle a aussi un effet amincissant et antiglycémique car, la pectine de la poudre diminue de plasma **[24].** Le thé aux fleurs est utilisé en Sicile comme remède aux maux des reins. Des capsules qui sont faites à partir des fleurs séchées sont utilisées comme régulant diurétique et comme remède au dysfonctionnement de la prostate. Le bouilli des fleurs séchées est utilisé en pharmacopée traditionnelle au Maroc comme remède aux couleurs gastro-intestinales, aux brulures et coups de soleil. L'huile essentielle des graines des fruits du cactus est riche en acides gras polyinsaturés, en stérols et en vitamines, elle est utilisée comme antiride naturel et pour la fabrication des crèmes dermiques antirides. L'huile essentielles des grains est actuellement extraite et commercialisée par des ONG et des petites sociétés privées dans certaines régions du Maroc. Les bouteilles d'huile sont exposées dans les manifestations nationales et régionales et le marketing du produit pour le marché étranger se fait par site web **[25].**

b) Les huiles :

L'huile extraite des graines du fruit du figuier de Barbarie appartient à la famille des huiles polyinsaturée es comme la plupart des huiles végétales. La valeur commerciale de cette huile est intéressante en raison de ses particularités cosmétiques recherchées. Elle est riche en acides gras insaturé comme l'acide linoléique (64.43%) et l'acide oléique (18.46%).Parmi les acides gras saturés, Le plus important est l'acide palmitique (12.60%) et l'acide stéarique (2.82). Par contre, sa particularité réside dans sa richesse en matière insaponifiable (stérols et tocophérols).Cette caractéristique pourrait être un levier pour son exploitation dans le domaine de la cosmétologie, étant donné les effets bénéfique de ces substance sur l'élasticité de la peau, le métabolisme cellulaire et restauration de la structure cutanée. Elle possède des

particularités cosmétiques remarquables, car elle prévient le vieillissement et les rides de la peau. Les graines servent également pour la préparation de crème à usage dermique **[10].**

c) Agroalimentaire :

La transformation des raquettes et des fruits concerne :

La conservation des cladodes : les jeunes cladodes sont conservées en petits morceaux dans des boites en conserves. Des usines modernes de mise en boite des « Napolitos » existent au Mexique et aux Etats Unis **[25].**

Les principaux produits élaborés sont : les cladodes au vinaigre, les cladodes en saumure, la confiture de cladodes, les cladodes confites et les frites de cladodes. On utilise égalemens cladodes comme matière première pour la production du biogaz par fermentation naturelle **[10]**. Des essais de conservation des jeunes cladodes sont également en cours de réalisation au sud du Maroc par des ONG **[25].**

La transformation technologique des fruits : Les fruits sont transformés en jus, en nectar, en jus concentré, en conserve, en miel, en marmelade, etc. La teneur en sucre qui est relativement élevée chez les fruits de la plupart des variétés leur permet de se transformer favorablement en produits agroalimentaires. Les fermentés sont utilisés pour produire des boissons alcooliques ou l'eau de vie **[25].**

Récemment, il a été démontré qu'il y'a une possibilité de produire du vinaigre à partir du jus de fruit du cactus **[10].** Au Maroc, des essais de transformation des fruits en confiture sont actuellement en cours de réalisation par ses ONG du Sud qui font l'exportation de leurs produits. Le séchage des fruits au soleil est utilisé au Sud du Maroc pour la conservation de la production qui n'est pas vendue à l'état frais et de celle qui n'est pas autoconsommée **[25].**

d) Les Colorants :

Les deux colorants extraits à partir de la figue de Barbarie sont le carmin et bétalaine : **Carmin :** c'est un colorant naturel de couleur rouge carmin (acide carminique). Actuellement il est de nouveau très recherché par les industries alimentaires et cosmétiques pour ses caractères biochimiques. Il est produit par l'élevage des cochenilles Dactylopius coccus et Dactylopius opuntiae qui sont des insectes hôtes du cactus. Les cochenilles sont collectées sur le cactus et sont séchées à l'air libre pour obtenir un produit brut qui est appelé Grana à partir

du quel on peut extraire 10 à 26% de carmin. Il a été demandé sur le marché international au début du 19ème siècle, moment ou l'élevage de la cochenille à carmin était pratiqué au sud du Maroc par la colonisation espagnole. Il a disparu par la suite à cause des colorants synthétiques et il est actuellement de nouveau recherché sur le marché international à cause de ses qualités naturelles et biochimiques **[25].**

Bétalaine : Le fruit de cactus de couleur rouge ou pourpre contient de la bétalaine qui peut être utilisée principalement comme colorant d'aliment qui ne requiérent pas de traitement thermique tels que les glaces alimentaires, les yaourts, les friandises, les desserts, les sirops et les sauces. Ces colorants naturels n'ont pas un E-numéro ; ce qui permet au produit alimentaire coloré par ces substances naturelles de garder un label bio. Ces colorants extraits de légumes et fruits fournissent des substances supplémentaires nécessaires à l'augmentation de la valeur nutritionnelle du produit concerné. Ce qui constitue une spécificité de la bétalaine du jus de fruit de cactus c'est de préserver leur couleur à un PH situé entre 3 et 7, là où la majorité des anthocyanes communément utilisées perdent leur performance et se dégradent **[10].**

e) Production d'alicaments :

Les technologies mises au point récemment ont démontré la possibilité de production des alicaments sous forme de gélules ou capsules. Ce sont des aliments naturels qui ont des fonctions thérapeutiques pour le traitement des maladies comme l'obésité, le cholestérol, la constipation et les coliques. Ils contribuent à la régulation du transit de l'intestin. **[10]**

1.6.2. Alimentation humaine :

Fruit : Il existe prés de 200 espèces d'Opuntia, mais seuls les fruits d'une vingtaine d'espèces sont exploités. Les fruits sont connus par leurs teneurs élevées en sucre, minéraux et vitamines. Ils sont produits et vendus en été et en automne, selon la précocité de la variété.

Au Mexique, par exemple, ces fruits comestible appelés « tuna », sont commercialisés à l'état frais ou transformé : séchés, congelés, sous forme de confit, de jus et d'alcool **[10].**

Cladode : Les jeunes cladodes sont consommées en tant que légume car elles sont tendres et fibreuses. Leur valeur nutritive est similaire à celle d'un grand nombre de légumes et feuilles. Elles sont riches en eau, en hydrates de carbone, en protéines, en vitamine C et β-carotène qui

est un précurseur de la vitamine A. Ces jeunes cladodes sont appelés « Napolitos » au Mexique où elles sont considérée comme un légume traditionnel depuis des siècles. Elles sont consommées à l'état frais ou après cuisson en tant que légume vert. Elle sont conseillées pour les diabètes à diabétisme indépendant de l'insuline, car leur consommation peut améliorer le contrôle du sucre chez ces patients et peut réduire le taux du cholestérol dans le sang **[25].** Il existe d'autres produits dérivés à partie des cladodes : confiture, cornichon et cladodes confits. Alors que les cladodes ont été traditionnellement utilisés comme un substitut de viande pendant les périodes de jeûne, elles sont aujourd'hui servies avec un repas semblable à des haricots verts **[26].**

1.6.3. Production de fourrage pour le bétail :

Elle représente la deuxième importance économique du cactus dans le monde. L'utilisation du figuier de Barbarie dans l'alimentation du bétail représente également la deuxième importance de cette plante au Maroc. Le cactus est utilisé depuis longtemps dans l'alimentation du bétail des zones arides et sa production dans ces zones est plus rentable que celle d'autre espèce fourragère comme le maïs et le sorgho. Il est cultivé comme espèce fourragère dans plusieurs pays dans le but d'assurer un stock alimentaire pour le bétail dans le cas d'une situation critique de sécheresse. Un certain nombre de pays : Mexique, USA, Brésil, Pérou produisent des quantités importantes de cladodes en tant qu'aliment pour le bétail.

Les cladodes sont appréciées par le bétail, car elles sont riches en eau, en fibre, en protéine et en élément minéraux. Leur consommation permet d'améliorer la saveur du lait et la couleur du beurre [**25].** Les cladodes sont broutées directement sur le champ par le bétail de pâturage comme ce qui se fait dans le Mexique et aux Etats-Unis où il y'a de grands ranchs de cactus pour le pâturage, ou bien elles sont récoltées et coupées pour les distribuer au bétail domestique comme ce qui se fait dans certains pays de l'Afrique du Nord comme le Maroc et la Tunisie où les plantations de cactus qui sont destinées à la production de fruits sont utilisées dans l'alimentation du bétail, En comparaison avec d'autre éléments fourragers, la valeur énergétique des raquettes est proche de celle de la luzerne avec 0.12 unité fourragère/kg. Avant de les donner au bétail, les cladodes sont déshydratées pour quelques jours afin d'éviter les diarrhées aux animaux et qui sont dues à la consommation de cladodes gorgées d'eau. Les espèces épineuses peuvent passer sous un coup de feu afin de les débarrasser des épines **[25].**

En raison de leur effet laxatif attribué à la forte teneur en acide oxalique, une combinaison avec de la paille, l'atriplex, le foin de luzerne ou les tiges de maïs est recommandée. D'une autre part la faible teneur phénolique et tannin dans les cladodes facilite la digestion et améliore la production de viande **[26].**

1.6.4. Apiculture :

Le cactus est une plante à floraison abondante et son cycle de floraison peut s'étendre de 3 à 6 mois selon la région et la variété. Sa floraison attire les abeilles en masses par leurs grandes fleurs de couleurs jaune, leur pollen abondant et leur nectar. Elle assure l'activité des abeilles pour une certaine période et les autres espèces mellifères assurent leur activité pour les autres périodes de l'année **[26].**

1.6.5. Autres utilisations :

Engrais vert : Les résidus de raquettes ou des fruits et les autres parties de la plante constituent un excellent fertilisant **[27].**

Protection : Cette plante constitue des haies vives qui permettent la fixation des terrains ravinés par les pluies et stabilisent les terres sablonneuses et sont infranchissables aux animaux sauvages. Elles nécessitent peu d'entretien tout en offrant la richesse de leurs fruits et leurs raquettes. Néanmoins, il faut tenir compte du caractère invasif de cette plante **[27].**

Combustible : C'est une plante qui fournit un excellent bois de chauffage et une flamme éclairante **[27].**

2. Cladodes du figuier de Barbarie :

2.1. Morphologie :

Le terme feuilles de figuier de Barbarie est fréquemment utilisé dans la littérature pour désigner les segments de tiges aplaties de la plante qui remplacent les feuilles dans leurs fonctions. Ces tiges de cactus, les raquettes de cactus ou cladodes sont les termes corrects, synonyme de « nopales ». Les tiges sont composées d'un parenchyme blanc (tissu de base) et le contenant de la chlorophylle au sein du chlorenchyme (tissu de cortex) **(figure I.2).**Ce dernier est recouvert d'épines (feuilles modifiées) et poils ou trichomes multicellulaires, qui forment l'aréole et qui est une caractéristique des membres de la famille des cactacées **[28].** Les glochides sont composées de 100% de cellulose cristallin **[29].** Les micro fibrilles de cellulose sont de 0.4 mm de longueur et de 6 à 10 µm en diamètre, et sont parallèlement ancrées dans une matrice d'arabinose. Celle-ci est en présente sous forme de gel solide, tissé et serré avec la cellulose. Les épines sont constituées de 96% de polysaccarides, qui euxmême sont divisés en 49.7% de cellulose et 50.3% d'arabinose, le reste est constitué de cendres, matières grasses, cires et la lignine **[30].** Elles mesurent 1 à 3 cm de longueur et forment 8.4% du poids total de cladode. Leurs fonctions comprennent la protection mécanique face aux herbivores, la réflexion de la lumière, l'ombre pour la tige, et donc permettent la réduction de la perte en eau ainsi que la condensation du brouillard **[28]**

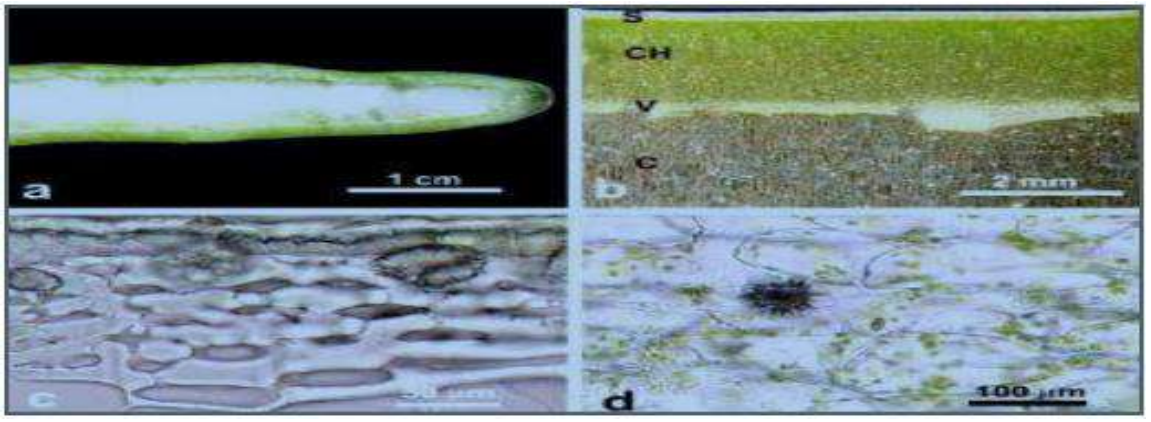


Figure I.2 : Morphologie des cladodes du figuier de Barbarie, (a) : Coupe Transversale (CT) de l'ensemble de la cladodes ; (b) : CT des couche extérieures de la cladodes montrant la peau(S), hlorenchyme (CH), vaisseaux conducteurs (V), parenchyme (C) (c) : CT de la peau montrant un hypoderme à parois épaisse ; (d) : CT du chlorenchyme avec des plasmides et des cristaux oxalate **[31].**

2.2. Composition chimique :

La composition chimique des cladodes varie en fonction des facteurs édaphiques, de la culture, la saison et l'âge de la plante. Par conséquent, les teneurs en éléments nutritifs respectifs varient à la fois entre les espèces et les variétés et ils ne devraient pas être pris comme des valeurs absolues **(Tableau I.1) [26].**

Tableau I.1 : Principaux composants des cladodes du figuier de Barbarie **[26].**

Composants	Matière sèche (g/100g)	Poids frais (g/100g)
Eau	-	88-95
Glucides	64-71	3-7
Cendres	19-23	1-2
Fibres	18	1-2
Protéines	4-10	0.5-1
Lipides	1-4	0.2

Les jeunes cladodes ont des valeurs élevées en glucides, en protéines, et la teneur en eau. Fait intéressant, la fertilisation faible en azote conduit à une augmentation de la teneur en protéines brutes, alors que pour l'alimentation des animaux et spécialement les vaches allaitantes, les doses d'azote recommandées sont de 224kg /ha. Un supplément de 112 kg /ha de phosphate améliore la faible teneur en phosphate des cladodes **[32].** Au cours de la croissance, l'ossature fibreuse est décomposée dans le parenchyme, mais se développe dans le cortex. Cependant, les protéines totales et les fibres diminuent avec l'âge. Le jus de cladodes présente un pH de 4,6 avec 0,45% d'acidité titrable et 6,9 g /100 g de matières sèches **[26].** Les cladodes ont une haute teneur en calcium et en fibres. Elles sont moins nutritives que les épinards et plus nutritives que la laitue **[26].** La teneur en eau varie entre 88 à 95%, elle donne aux cladodes une valeur alimentaire en étant pauvre en calories (27 kcal /100 g) **[33].**

a). A faible poids moléculaire :

- **Minéraux**

Le potassium est le principal minéral, il occupe 60% de la teneur totale en Cendres (166 mg /100 g de poids frais), suivie par le calcium (93 mg /100 g de poids frais), sodium (2 mg /100 g de poids frais) et le fer (1,6 mg/100 g de poids frais) tandis que le magnésium n'a

pas été détecté [30]. Des études récentes ont démontré que la composition minérale est de 50 mg /100g de poids sec, 18-57 mg /100g de poids secs pour le potassium, 11-17 mg /100 g pour le calcium et magnésium, suivie du manganèse (62-103 µg /g), du fer (59-66 µg /g), du zinc (22 à 27 µg /g) et du cuivre (8-9 µg /g).

Encore une fois, ces valeurs doivent être considérées comme approximatives puisque les teneurs en minéraux varient avec les espèces, le site de culture et l'état physiologique du tissu de cladodes. Il est à noter que le calcium joue un rôle crucial dans la rétention d'eau des tissus succulents **[26].**

- **Glucides :**

Les glucides constituent un total de 36% à 37% de l'ensemble du poids sec des cladodes **(Tableau I.2).** La teneur en glucides est comprise entre 64 et 71 g /100 g par rapport au poids sec. Des variations peuvent dues aux facteurs agronomiques et environnementaux ainsi que l'âge de la cladode. Les jeunes cladodes sont plus riches en glucides **[31].**

Tableau I.2 : Composition en monosaccharides non cellulosique des cladodes de l'Opuntia ficus indica **[31].**

Glucides	Matière sèche (µg / mg)
Rhamnose	7,13 ± 1,28
Fructose	0,74 ± 0,11
Arabinose	39,64 ± 1,96
Xylose	18,64 ± 0,84
Mannose	13,64 ± 0,81
Galactose	33,69 ± 2,89
Glucose	153,15 ± 6,54

- **Acides organiques :**

L'acide malonique et l'acide citrique représentent respectivement 36 et 178 mg/100g de poids frais **(Tableau I.3)**. En revanche, les cladodes âgées ne contiennent plus d'acide malonique. L'acide tartrique et succinique ont été trouvés seulement en état de traces. L'augmentation de l'acide piscidique est due à l'augmentation avec l'âge, alors que l'acide phorbique a été réduit de moitié de la valeur initiale. Les deux acides phorbique et piscidique

sont rarement rencontrés dans le nature et limités aux plantes présentant un métabolisme acide succulent (CAM) **[35].**

Tableau I.3 : Composition des cladodes en acides organiques à deux différents temps de récolte **[26].**

Acides organiques	Poids frais (mg/100g)	
	6h (matin)	18h (après-midi)
Acide oxalique	35	35
Acide malique	985	95
Acide citrique	178	31
Acide malonique	36	Traces
Acide succinique	Traces	Traces
Acide tartrique	Traces	Traces

En outre, l'acide malique varie de 95 à 985 mg/100g de poids frais. Il est influencé par les changements diurnes en raison du type de photosynthèse (CAM) : la plante fixe le dioxyde de carbone sous forme d'acide malique et l'oxygène pendant la nuit pour éviter les pertes d'eau par transpiration. Durant la journée, l'acide malique est décarboxylé en acide malonique et le dioxyde de carbone est libéré et transformé en glucose par l'action de la photosynthèse quand les stomates sont fermés. Le principal acide, cependant, est l'acide oxalique (0.61 mg/g de poids sec). Il joue un rôle intéressant avec le calcium et le métabolisme des pectines **[26].**

- **Acides aminés :**

Il existe 18 acides aminés compris dans les cladodes du figuier de Barbarie **(Tableau I.4) [36].** La teneur en protéine est de 11g/100g de poids frais ou de 0.5g/100 de poids sec **[28].** D'autres auteurs ont confirmé qu'elle varie entre 77-112mg/g de poids sec en fonction du mois de récolte **[37].** Les principaux acides aminés sont la glutamine, suivie par la leucine, la lysine, la valine, l'arginine, la phénylalanine et l'isoleucine **[38].**

Tableau I.4 : La composition en acides aminés dans les cladodes du figuier de Barbarie **[36].**

Acides aminés	Poids frais (mg/100g)
Alanine	0.6
Arginine	2.4
Asparagine	1.5
Acide asparaginique	2.1
Acide glutamique	2.6
Glutamine	17.3
Glycine	0.5
Histidine	2.0
Leucine	1.9
Lysine	1.3
Méthionine	2.5
Phénylalanine	1.4
Serine	1.7
Thréonine	3.2
Tyrosine	2.0
Tryptophane	0.5
Valine	3.7

- **Acides gras :**

Les analyses chromatographiques des lipides totaux extraits à partir des cladodes de cactus montrent que la contribution totale en acide gras est de 13.87% pour l'acide palmitique (C16 : 0), 11.16% pour l'acide oléique (C18 : 1), 34.87% pour l'acide linoléique (C18 : 2) et 32.83% pour l'acide linolénique (C18 : 3) (Tableau 5). Ces quatre gras acides représentent ainsi plus de 90% des acides gras totaux. Les acides linoléiques et linoléniques constituent les principaux acides gras polyinsaturés (67.7%) **[39].**

Tableau I .5: La composition en acides aminés dans les cladodes du figuier de Barbarie **[39].**

Acides Gras	Matière sèche (g/100g)
C12 :0	1.33
C14 :0	1.96
C16 :0	13.87
C16 :1	0.24
C18 :0	3.33
C18 :1	11.16
C18 :2	34.87
C18 :3	33.23
C20 :0	-
C22 :0	-
C22 :1	-
C24 :0	-

Une étude sur la fraction stérol de la chlorophylle présente dans le cortex (chlorenchyme) a démontré la présence de 5.0% de chlestérol, 8.0% du methylcholesterol, ainsi que 87.0% de sitostérol [**26].**

- **Vitamines, caroténoïdes et chlorophylles :**

La teneur totale de la vitamine C (acide ascorbique et déhydroascorbique) dans 100g de matière fraiche s'élève à 22mg, b-carotène à de 11.3 à 53.5 µg, thiamine à 0.14 mg, riboflavine à 0.6 mg et niacine à 0.46 mg **(Tableau I. 6) [26].**

Tableau I.6 : Composition en vitamines dans les cladodes du figuier de Barbarie **[26].**

Vitamines	Pour 100 g de poids frais
Vitamine C totale	7-22 mg
Niacine	0,46 mg
Riboflavine	0,60 mg
Thiamine	0,14 mg
β-Carotène	11,3 – 53,5 µg

En ce qui concerne le profil des caroténoïdes, il y'a présence d'α-cryptoxanthine (20%), du β-carotène (36%) et de la lutéine (44%) sachant que le tout englobe une somme de 229 µg/ g de poids sec total et de plus la valeur s'élève avec un traitement thermique **[40].**

Alors que la lutéine est typique des légumes verts, aucune information n'est encore disponible chez les cactus. Elle accompagne habituellement la chlorophylle dans les tissus végétaux verts tels que les épinards, la laitue ou les blettes **[26].**

La Chlorophylle totale dans les cladodes est estimée à 12,5 mg/ 100g de poids frais, sachant que la teneur en chlorophylle (a) est de 9,5 mg dépassant la chlorophylle (b) avec 3,0 mg **[41].**

- **Composants phénoliques :**

La teneur en polyphénols totaux dans les cladodes mexicains représentent 8 à 9 mg/ 100 g de poids frais **[42].**

Parmi les acides phénoliques qui ont été détectés : acide ferulique, acide pCoumarique, acide 4-Hydroxbenzoïque, acide caféique, acide salicylique gallique.

Les flavonoïdes détectés sont : rutine, iso-quercitrine, nicotiflorine, narcissine **(Tableau I.7) [43]**

Tableau I.7 : Composition en polyphénols des cladodes de l'Opuntia ficus-indica **[38].**

Polyphénols	**Matière sèche (mg / 100 mg)**
Acide gallique	0,64-2,37
Coumarique	14,08-16,18
3,4- dihydroxybenzoïque	0,06-5,02
4-hydroxybenzoique	0,5-4,72
Acide ferulique	0,56-34,77
Isoquercetine	2,29-39,67
Isorhamnetin-3-O-glucoside	4,59-32,21
Nicotiflorine	2,89-146,5
Rutine	2,36-26,17
Narcissine	14,69-137,1

b). Composants à haut poids moléculaire :

La teneur moyenne de la cellulose dans les cladodes par rapport à la matière sèche est de 11%, hémicellulose 8% et la lignine 3,9% **[44].**

La teneur en amidon dans les cladodes fluctue en fonction des saisons et atteint une valeur moyenne de 85 à 171 mg/ g de poids sec **[45].**

Les hydrocolloïdes occupent 36% du volume total de la cladode, cela est dû à leur grande capacité à gonfler. Le stockage de l'eau atteint 50% de leur poids total. Il est aussi à noter que les glucines agissent comme source de carbone pour l'acide malique dans la CAM **[46].**

La composition moyenne du sucre dans le mucilage du figuier de Barbarie est composée de 42% d'arabinose, 22% de xylose, 21% de galactose, 8% d'acide galactose turonique et 7% de rhamnus. La précipitation a été obtenue par addition de cations tel que le calcium, le plomb, le baryum, l'argent, le cuivre, le fer, le cobalt ou le nickel pour viser la déstabilisation du polyélectrolyte anionique **[47].** Il est à noter que la viscosité la plus haute du chlorenchyme a été enregistrée entre un pH 4 et 6 et étant plus faible pour le chlorenchyme. A pH entre 2 et 4, une légère augmentation a été détectée par contre il y'a pratiquement pas de modifications de viscosité entre un pH 6 et 10. Quand la valeur de pKa atteint 3,2 à 3,5 la molécule change de la forme globulaire à linéaire **[48].**

Le plus souvent dans la littérature, les auteurs ne font pas de distinction entre le mucilage et les pectines. Afin de prouver les différences chimiques de ces deux fractions macromoléculaires, un protocole d'extraction a été proposé pour les différentier. Alors que le mucilage ne forme pas un gel par addition de calcium, les pectines sont sensibles aux divalents cations. Avec le moyen de l'ultrafiltration, une séparation des molécules à un haut poids moléculaire (10%) et celle de faible poids moléculaire (90%) a été réalisée à partir d'un extrait de cladodes. Ce dernier est composé de 80% de protéines qui avaient une solubilité assez faible dans l'eau. Bien que la fraction de poids moléculaire élevé a montré une légère sensibilité vis-à-vis du calcium en solution, aucune d'augmentation de la viscosité n'a été observée lors de l'addition du calcium pour les molécules à faible poids moléculaire. Ce n'est que lorsque la concentration du mucilage augmente de 10 g/100 g d'eau, qu'il y'a formation d'un gel du a des ponts intermoléculaire. Il a été conclu que la fraction de protéines en interaction avec polysaccharides forme des liaisons intermoléculaires **[49].**

2.3. Applications pharmaceutiques et cosmétiques :

Traditionnellement, les cladodes de cactus contribuaient considérablement à l'alimentation humaine au Mexique et servent jusqu'à présent comme des agents thérapeutiques. En médecine populaire, elles sont utilisées pour le traitement de la gastrite, de la fatigue, de la dyspnée et des maladies du foie suite à l'abus d'alcool **[26].** Les cladodes chauffées ont été utilisées pour traiter le rhumatisme, les érythèmes et les infections chroniques de la peau, mais aussi pour améliorer la digestion et améliorer le processus général de désintoxication **[34].**

Récemment, des effets positifs des cladodes ont été démontrés sur l'hyperglycémie, l'acidose, et l'artériosclérose. Le rôle des polysaccharides des cladodes dans le secteur des médicaments est intéressant comme la réduction du cholestérol et son action préventive du diabète et les thérapies adiposes. Depuis qu'il a été démontré que la fraction hydrocolloïdale est également riche en protéines, davantage de recherches doivent être effectuées pour prouver si les effets positifs sont dus à des substances pectiques ou plutôt aux protéines **[26].** Depuis que lutéoléine est connue pour réduire considérablement le cholestérol par inhibition indirecte de la 3-HMG-CoA réductase qui est l'enzyme clé de biosynthèse du cholestérol. L'action des flavonoïdes sur le métabolisme du cholestérol serait intéressante à poursuivre **[50].** Les hydrocolloïdes d'Opuntia pourraient être appliqués dans les crèmes similaires à l'Aloe vera (L.) **[51].**

3. Les Huiles essentielles :

Les huiles essentielles sont des mélanges naturels complexes de métabolites secondaires volatils, isolés par hydro distillation ou par expression mécanique .Elles sont obtenues à partir de feuilles, de graines, de bourgeons, de fleurs de brindilles, d'écorces, de bois, de racines, de tiges ou de fruits, mais également à partir de gommes qui s'écoulent du tronc des arbres. Les huiles essentielles sont obtenues par hydro distillation, expression à froid, comme les agrumes **[52].**

Pour la 8ème édition de la pharmacopée 1965, les huiles essentielles (essences) ou bien (huiles volatiles) sont : « des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation » **[53].**

3.1. Répartition, localisation et fonction des huiles essentielles :

- **Répartition des huiles essentielles**

Les huiles essentielles sont largement réparties dans le règne végétal dont certaines sont particulièrement riches (conifères, rutacées, myrtacées, ombellifère, labiées, composées).

Elles peuvent être rencontrées dans tout les organes végétaux : somites fleurie (lavande, menthe), écorces (cannelier), racine (vétiver), rhizomes (gingembre), fruits (anis, fenouil), bois (camphrier). Dans une même plante, elles peuvent être présente à la fois dans différents organes. La composition des essences peut varier d'un organe à un autre comme l'huile essentielle des fleurs, de feuilles et des fruits de divers citrus **[54].**

La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence de structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur ou à proximité de la surface de la plante : cellules à huiles essentielles des Lauraceae au des Zingiberaceae, poil sécréteurs des Lamiaceae, poches sécrétrices des Myrtaceae au des Rutaceae, canaux sécréteurs des Apiaceae **[55].**

Quantitativement, les teneurs en huiles essentielles sont plutôt faibles, assez souvent inférieures à 1%. Des teneurs fortes comme celle du bouton floral de giroflier (15% et plus de la drogue sèche) sont exceptionnelles **[55].**

- **Localisation des huiles essentielles dans les plantes**

Les huiles essentielles sont synthétisées naturellement grâce à l'énergie du soleil par des cellules sécrétrices. Elles sont localisées dans le cytoplasme de certaines cellules végétales sécrétrices qui se situent dans un ou plusieurs organes de la plante (fleur, écorces, bois, racines, rhizomes, fruits et graines.), à savoir **[56]** :

- ✓ Les poils sécréteurs ou trichomes : peuvent être externes (labiées, géraniacées) ou internes comme dans les divers eucalyptus.
- ✓ Les cellules sécrétrices isolées (lauracées, magnoliacées) pouvant être épidermiques ou internes.
- ✓ Les canaux sécréteurs (ombellifères, conifères)
- ✓ Les poches sécrétrices.

- **Fonction des huiles essentielles**

La fonction biologique des huiles essentielles demeure le plus souvent obscure. Ces fonctions possibles sont multiples :

- ✓ Protection contre les prédateurs de la plante.
- ✓ Attraction des insectes pollinisateurs.
- ✓ Inhibition de la germination, de la croissance, de la multiplication des bactéries et des champignons.

Il est souvent difficile de les préciser pour chaque cas particulier **[57]**. Pour quelques auteurs, ils pourraient constituer des supports à une « communication ».

L'utilité des huiles essentielles pour les plantes désertiques, a été rattachée à la conservation d'une humidité indispensable à la vie des plantes, exposée à des climats désertiques **[58]**.

3.2. Les propriétés des huiles essentielles :

3.2.1. Propriétés physiques :

Les huiles essentielles ont aussi des propriétés physiques communes :

- ✓ ne sont pas solubles dans l'eau mais en revanche elles le sont dans les solvants organiques.
- ✓ Leur densité est, le plus souvent, inférieure à 1.
- ✓ Elles possèdent un indice de réfraction souvent élevé et sont douées de pouvoir rotatoire. (sont supérieurs à 1, 45).
- ✓ Les indices d'acides d'ester. **[59]**
- ✓ Généralement des liquides à température ambiante.
- ✓ Elles sont généralement incolores ou jaune pale. Il existe cependant quelques exceptions (huiles essentielles à azulène, de coloration bleue)
- ✓ Très sensibles à l'oxydation.
- ✓ Leur volatilité et leurs caractères odorants les opposent aux huiles fixes. **[60]**

3.2.2. Propriétés chimiques :

- ✓ Elles réagissent avec le chlore, le brome, l'iode avec dégagement de chaleur
- ✓ Elles s'oxydent facilement à la lumière et se résinifient en absorbant l'oxygène, en même temps que leur odeur se modifie, leur point d'ébullition augmente et leur solubilité diminue.
- ✓ peu solubles dans l'eau et solubles dans la plupart des solvants organiques et dans les huiles fixes. **[61]**

3.2.3. Propriétés biologique :

- ✓ elles sont des propriétés antiseptiques, antibactériennes et antifongiques.
- ✓ elles possèdent également des propriétés cytotoxiques qui les rapprochent donc des antiseptiques et désinfectants **[62].**
- ✓ pourraient également être employés comme agents de protection contre les champignons phytopathogénes et les micro-organismes envahissant les denrées alimentaires.
- ✓ peuvent être des précurseurs de biosynthèse **[63].**

3.3. Composition chimique des huiles essentielles :

Les HE constituent des mélanges complexes organiques qui possèdent des structures et des fonctions chimiques très diverses. L'ensemble de ces composés peut être divisé en deux grands groupes :

- ✓ Les hydrocarbures terpéniques
- ✓ Les composés aromatiques.

D'autre part, elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus dégradatifs mettant enjeu des constituants non volatils. **[64]**

- **Les composés terpéniques :**

Ce sont des hydrocarbures cycliques, volatils de formule générale $(C_5H_8)n$ qui se trouvent dans les huiles essentielles naturelles.

- ✓ Les terpènes simples, formés de deux isoprènes, $C_{10}H_{16}$.
- ✓ Les sesquiterpènes, formés de trois isoprènes, $C_{15}H_{24}$.
- ✓ Les diterpènes, formés de quatre isoprènes, $C_{20}H_{32}$.

- **Les Composés aromatiques :**

Les dérivés du phénylpropane (C6-C3) sont beaucoup moins fréquents que les précédents, très souvent des allyl- et propénylphénols, parfois des aldéhydes. On peut également rencontrer dans les huiles essentielles des composés C6-C1comme la vanilline (assez fréquente) ou comme l'anthranilate de méthyle. **[65]**

- **Les Composés d'origines diverses :**

Il s'agit là de produits résultant de la transformation de molécules non volatiles (composés issus de la dégradation d'acides gras ou de terpènes, autres composés).

Ces composés contribuent souvent aux arômes de fruits. Compte tenu de leur mode de préparation, les concrètes et les absolues peuvent en renfermer. Il en est de même pour les huiles essentielles lorsqu'ils sont entraînables par la vapeur d'eau.

3.4. Conditions de conservation et de stockage :

Beaucoup de dégradations peuvent modifier les propriétés et /ou mettre en cause l'innocuité de l'huile essentielle lors du stockage, il convient de les éviter, pour cela, on préconise l'utilisation de flacons propres et secs en aluminium vernissé, en acier inoxydable ou en verre teinté anti-actinique, presque entièrement remplis et fermés de façon étanche

(l'espace libre étant rempli d'azote ou d'un autre gaz inerte). Le stockage doit être réalisé à l'abri de la chaleur et de la lumière. Dans certains cas, un antioxydant approprié peut être ajouté. Dans ce cas, cet additif est à mentionner lors de la vente ou l'utilisation de l'huile essentielle. Par ailleurs, des incompatibilités sérieuses peuvent exister avec certains conditionnements en matières plastiques. **[66]**

3.5. Domaine d'utilisations des huiles essentielles :

Les HE représentent une source immense de molécules chimiques complexes exploitées par l'homme dans l'industrie des parfums, agro-alimentaire, cosmétique et pharmaceutique.

3.5.1. En industrie agro-alimentaire :

Les HE sont utilisés en agro-alimentaire comme aromates dans les préparations culinaires. Plusieurs secteurs alimentaires sont consommateurs :

- ✓ De nombreux arômes de fruits sont utilisés dans les laitages.
- ✓ Les boissons non alcoolisées font appel aux HE d'agrumes, de menthes...
- ✓ La charcuterie, les sauces, vinaigres, moutardes font appel à de nombreuses formes de présentations des plantes aromatiques. **[67]**

3.5.2. En industrie cosmétique :

A titre d'exemple, l'essence de vétiver, grâce à son odeur agréable, est recherchée en cosmétologie haut de gamme associée à d'autres essences telles que le santal, le patchouli ou la rose pour les quelles elles jouent le rôle de fixateur naturel. L'HE d'ylang-ylang est très employé en cosmétologie, en parfumerie et en savonnerie de luxe. Les HE servent aussi en hygiène, en esthétique corporelle sous forme de lotions, d'eaux florales, de crèmes, de gels, de pommades, etc. **[68]**

3.5.3. En industrie pharmaceutique :

L'industrie pharmaceutique utilise les HE dans le domaine des antiseptiques externes; elle tire la partie des propriétés (bactériostatiques, bactéricides, antifongiques, protectrices), des essences naturelles. Les HE sont également utilisés pour l'aromatisation des formes médicamenteuses destinées à la voie orale **[24]**. Elles constituent également le support d'une thérapeutique particulière : l'aromathérapie. Ces dernières années, l'attention de chercheurs quant à leur possible activité contre le cancer. De ce fait, les HE et leurs constituants volatils

font dorénavant l'objet d'études dans la recherche de nouveaux produits pharmaceutiques naturels anticancéreux**. [69]**

3.6. Classification des huiles essentielles :

Selon leur composition chimique, les auteurs classent les huiles essentielles en plusieurs groupes :

- ✓ Huiles essentielles à carbures terpéniques et ses qui terpéniques.
- ✓ Huiles essentielles à alcools.
- ✓ Huiles essentielles à mélange d'esters et d'alcools.
- ✓ Huiles essentielles à aldéhydes.
- ✓ Huiles essentielles à acétones.
- ✓ Huiles essentielles à phénols.
- ✓ Huiles essentielles à éthers.
- ✓ Huiles essentielles à peroxydes. **[70]**

3.7. Toxicité des huiles essentielles :

Sa toxicité est d'autant plus importante que sa concentration est forte. De nombreuses précautions doivent être prises avant tout emploi et surtout en ce qui concerne le dosage ainsi que le mode d'application interne ou externe **[71]**. En général, chez l'homme, l'ingestion de 10 à 30 ml de l'huile essentielle peut être mortelle. Aux doses plus faibles, on note des troubles digestifs, d'hypotension, d'hypothermie et une confusion mentale. Les huiles essentielles présentent une certaine toxicité pour celles qui contiennent de la cétone comme, l'anis, le romarin, la menthe, le thuya, la sauge officinale. **[72]**

3.8. Extraction des huiles essentielles :

Les huiles essentielles sont obtenues avec des rendements très faibles (de l'ordre de 1%). Ce qui en fait des substances fragiles, rares, mais toujours précieuses. Ainsi, les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles ou extraites aromatiques doivent d'une part, tenir compte de ces caractéristiques et d'autre part, apporter des performances quantitatives satisfaisant une forte demande toujours plus exigeante **[73].**

Basée sur différents phénomènes physiques la distillation, l'extraction, ces techniques de récupération des HE seront présentées selon le principe sur lequel elles sont basées. C'est

en général par un ensemble de ces méthodes que l'on obtient un extrait aromatisant d'où la qualité, la composition et le rendement de cet extrait dépendent surtout de ces méthodes.

3.9. Principe d'extraction des huiles essentielles :

Les étapes de l'extraction des huiles essentielles d'origines végétales restent identiques quel que soit le type d'extraction utilisé. Il est nécessaire dans un premier temps d'extraire de la matière végétale les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle, puis dans un second temps de séparer ces molécules du milieu par distillation (Figure I-3) **[74].**

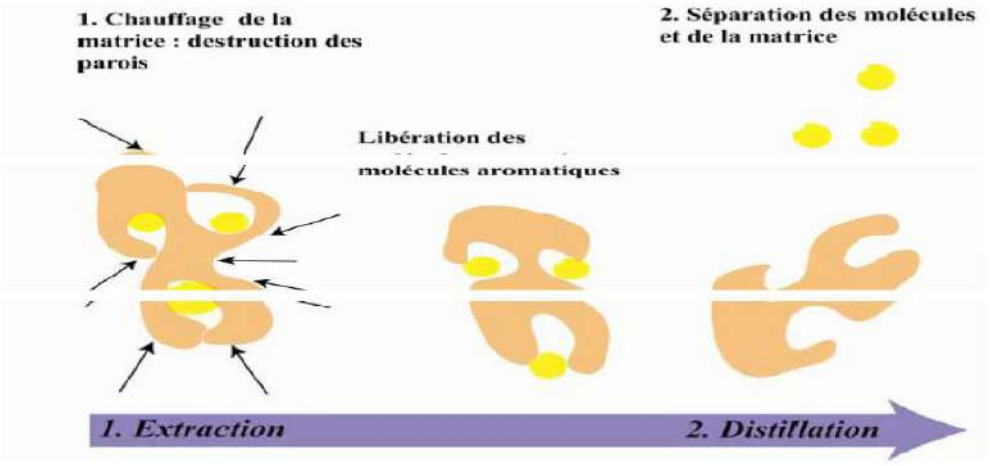


Figure I.3: Les étapes de l'extraction des HE **[74].**

3.10. Les techniques d'extraction des huiles essentielles :

Le choix de la technique d'extraction des huiles essentielles doit d'une part, tenir compte de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire, de l'usage de l'extrait et l'arôme du départ au cours de l'extraction, et d'autre part, apporte des performances quantitatives satisfaisants une forte demande toujours plus exigeante **[75].**

Parmi ces divers procédés, deux seulement sont admis par la Pharmacopée Française (ainsi que par l'AFNOR et l'ISO): L'entrainement à la vapeur d'eau et l'expression à froid du péricarpe frais de certains Citrus **[76].**

Les principaux procédés d'extraction des Huiles Essentielles sont :

3.10.1. Distillation :

La distillation peut être définie comme un procédé de séparation des composés d'un mélange, qui est basé sur la différence de leur volatilité relative. Dans le cas des huiles essentielles, la distillation est habituellement menée selon deux objectifs: la récupération et le fractionnement.

La première opération consiste en la séparation de l'huile à partir de la matière végétale, tandis que la deuxième est la séparation d'un composé à partir du mélange constituant l'huile **[51].**

a). Extraction par Entrainement à la vapeur d'eau :

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydro-distillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille.

Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique « L'huile essentielle ».

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile **[52, 53]**

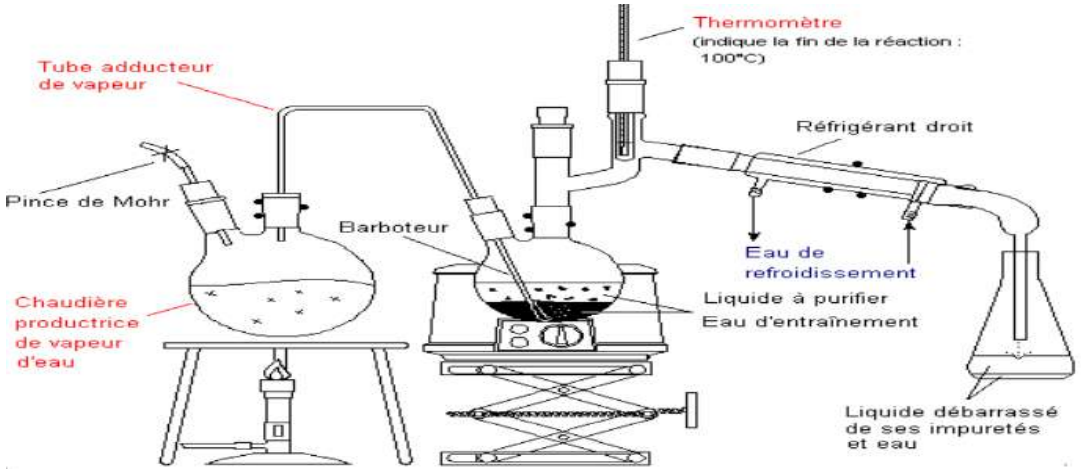


Figure I.4 : Principe schématisé de l'appareillage d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau **[52].**

b). Extraction par L'hydro-diffusion :

L'hydro-diffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur. Dans le cas de l'hydro-diffusion, le flux de vapeur n'est pas ascendant, mais descendant. Cette technique exploite ainsi l'action osmotique de la vapeur d'eau. Le principe de cette méthode réside dans l'utilisation de la pesanteur pour dégager et condenser le mélange «vapeur d'eau – huile essentielle » dispersé dans la matière végétale .Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydro-diffusion présente l'avantage de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. De plus l'hydro-diffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation donc à la réduction de la consommation de vapeur **[74].**

c). Extraction par L'hydro-distillation :

L'hydro-distillation consiste à placer la plante directement dans l'eau portée ensuite à ébullition généralement à pression atmosphérique (figure I- 5).La chaleur permet a libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales, ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique «HO+HE». Le mélange est distillé à une température égale 100°C à pression atmosphérique, il est ensuite refroidi et condensé dans un essencier ou vase florentin. Une fois condensées, eau et molécules aromatiques se séparent en une phase aqueuse et une phase organique qui est l'huile essentielle **[80].**

L'hydro-distillation est réservée au dosage des huiles essentielles dans les matières végétales.

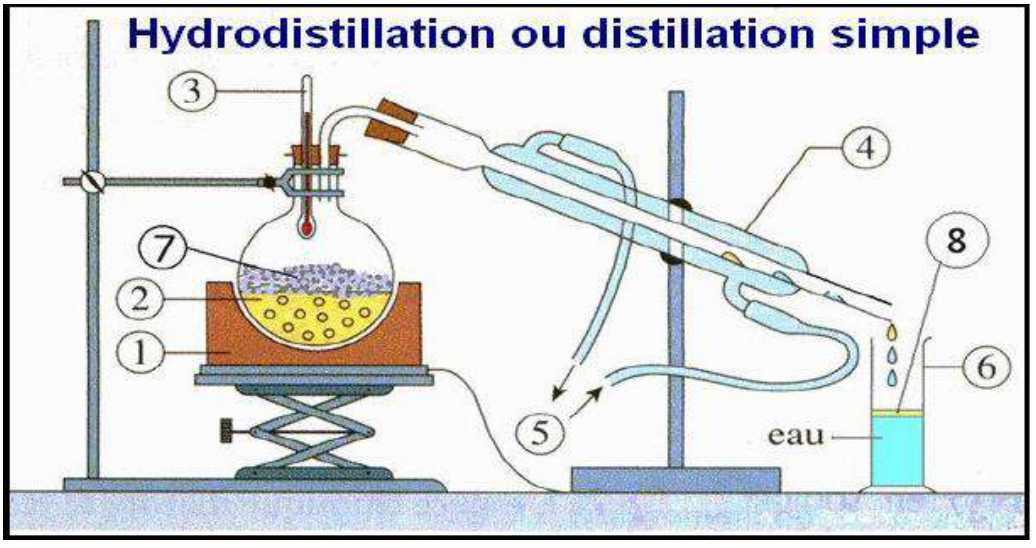


Figure I.5: Schéma du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau**.**

1: Chauffe ballon; **2**: Eau bouillante ; **3:** Colonne contenant la matière végétale;

4: Thermomètre; **5:** Eau froide; **6:** Réfrigérant; **7:** Récipient; **8:** Distillat.

d) Hydro-distillation assistée par micro-ondes sous vide :

Dans ce procédé, la plante est chauffée sélectivement par un rayonnement de microondes dans une enceinte dont la pression est réduite de façon séquentielle, l'huile essentielle est entraînée dans le mélange isotopique formé avec la vapeur d'eau propre à la plante traitée. Très rapide et peu consommateur d'énergie, ce procédé fournit un produit de qualité et de quantité supérieure à celle obtenu par l'hydro-distillation **[58].**

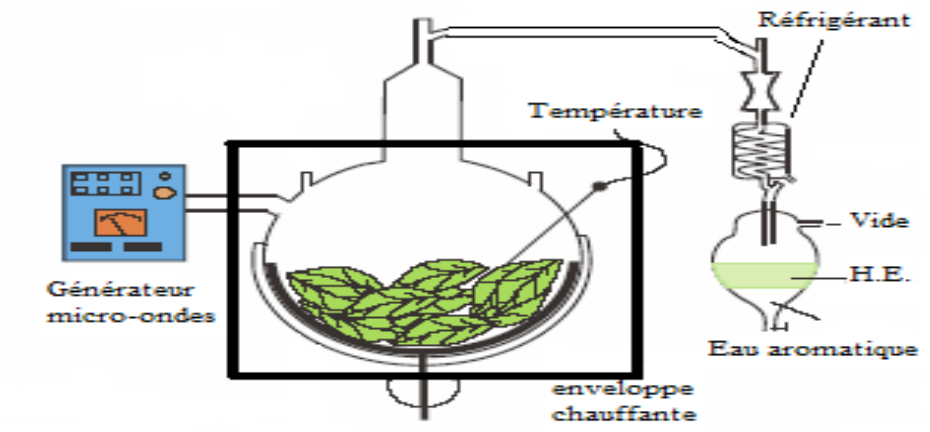


Figure I.6 : Hydro-distillation assistée par micro-ondes sous pression réduite **[52]**

e). Extraction par les solvants organiques volatils :

Cette méthode est basée sur le fait que les essences aromatiques sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Le procédé consiste à épuiser le matériel végétal par un solvant à bas point d'ébullition qui par la suite, sera éliminé par distillation sous pression réduite.

L'évaporation du solvant donne un mélange odorant de consistance pâteuse dont l'huile est extraite par l'alcool. Les solvants les plus utilisés sont des carbures aliphatiques comme le pentane et l'hexane, ou des carbures aromatiques comme le benzène.

On opère le plus souvent à la température ordinaire, l'huile essentielle ainsi obtenue peut garder des traces du solvant utilisé dans l'opération (2 ou 3%).

C'est une méthode de plus en plus utilisée dans l'industrie des parfums **[73].**

f) Extraction par macération (à froid) :

La macération à froid consiste à laisser tremper un végétal dans le solvant (parfois salée) pendant plusieurs heures, jours ou semaines. L'intérêt de la macération est généralement la conservation du végétal ou au contraire son délitement. Les molécules de ces

substances sont toutes solubles dans un grand nombre de solvant usuels. Une fois que le végétal est en contact avec un solvant, les substances odorantes passent par diffusions à travers les parois cellulaires du végétal vers le soluté **[82].**

On soutire ensuite la solution et on l'évacué à travers un décanteur filtre vers un évaporateur primaire, ou l'on distille le solvant. On obtient finalement un produit solide, ou pâteux « concrète ».

g) Extraction par Soxhlet (à chaud) :

Un extracteur de Soxhlet (ou appareil de Soxhlet) est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique qui permet de faire à chaud l'extraction par solvant d'un solide avec une grande efficacité. Cet appareil **(Figure I.7)**, porte le nom de son inventeur : Franz Von Soxhlet.

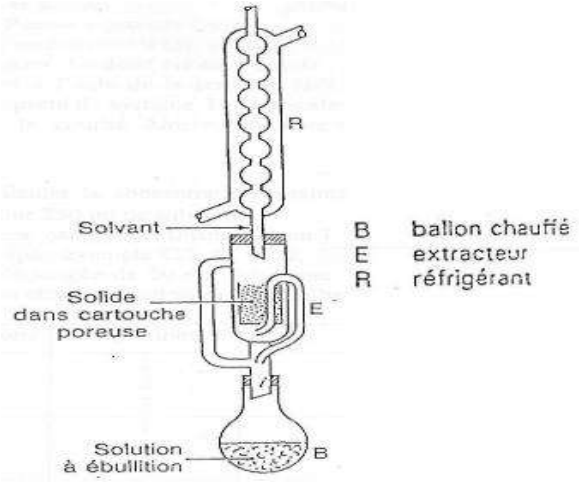


Figure I.7 : Montage de Soxhlet **[60].**

Ce montage se compose d'un corps en verre dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais, d'un tube siphon et d'un tube d'adduction. Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon contenant le solvant d'extraction.

Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placé le solide à extraire, puis un réfrigérant est adapté au-dessus de l'extracteur. Il est également souhaitable d'utiliser un chauffe-ballon avec agitation magnétique intégrée, afin d'éviter des à-coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon et non de vapeurs de solvant pures. À défaut on peut placer des billes de verres dans le ballon.

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous).

Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles. Le cycle peut se répéter indéfiniment jusqu'a épuisement complet du solide. **[60]**

h). Extraction par le CO_2 à l'état supercritique :

L'originalité de cette technique d'extraction réside dans le type de solvant employé: le CO2 supercritique. Au-delà du point critique (P = 73,8 bars et T = 31,1 °C), le CO_2 possède des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz ce qui lui confère un bon pouvoir d'extraction, qui de plus est facilement modulable en jouant sur les conditions de température et de pression.

Cette technique présente énormément d'avantages. Tout d'abord, le CO_2 supercritique est un solvant idéal puisqu'il est naturel, inerte chimiquement, ininflammable, non toxique, sélectif, aisément disponible et peu coûteux. De plus, il s'élimine facilement de l'extrait sans laisser de résidus. Outre ces avantages, le principal point fort est la qualité irréprochable de l'extrait puisqu'aucun réarrangement ne s'opère lors du processus. Son unique point faible est le coût très élevé de son installation **[84].**

En jouant sur les conditions de température et de pression, il est possible de rendre l'extraction plus sélective aux composés odorants et ainsi obtenir des extraits de composition tout à fait semblable aux huiles essentielles, non chargés en molécules non volatiles.

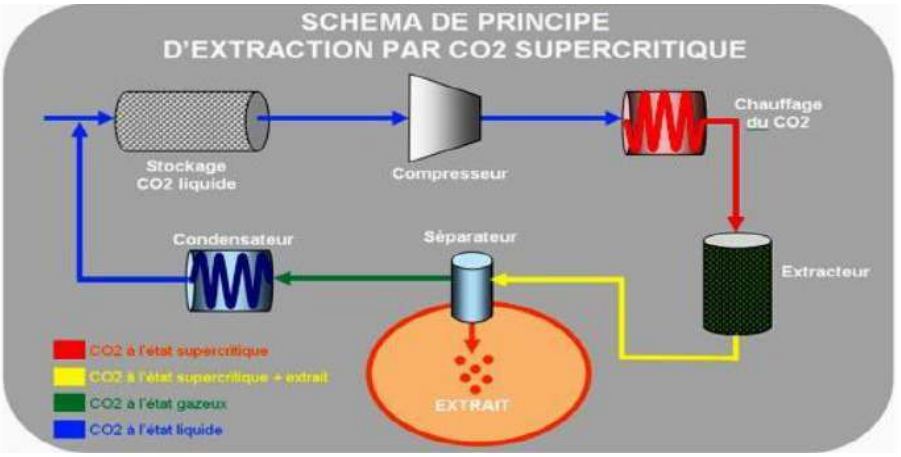


Figure I.8 : Schéma du système d'extraction par CO_2 supercritique **[50].**

3.11. Analyse des huiles essentielles :

L'analyse qualitative et quantitative des huiles essentielles (HE) font appel à plusieurs techniques en raison de la complexité de leur composition. En effet, de leur diversité chimique, ces composants sont présents en proportion très variable. On y trouve ceux qui sont majoritaires et d'autres qui sont présents à l'état de traces Les techniques physiques d'analyse les plus utilisées sont chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).Cette dernière permet l'identification de la plus part des constituants des huiles **[86].**

IL existe deux démarches analytiques en fonction de l'objectif recherché. La première est d'élucider la structure d'une molécule qui n'a jamais été décrite dans la littérature : il s'agit d l'analyse structurale. La seconde est l'identification et la quantification d'un composé déjà connu et dont les caractéristiques spectrales sont décrites.

- **L'analyse structurale :**

L'analyse structurale est basée sur la purification préalable des constituants par différentes techniques chromatographiques, chromatographie sur couche mince (CCM), chromatographie liquide sur colonne ouverte(CLC), chromatographie liquide à haute performance (CLHP) ou chromatographie en phase gazeuse préparatoire(CPGP).Elle requiert donc une quantité suffisante de produit pur afin de réaliser une étude complète par toutes les méthodes spectroscopiques habituelles, Spectrométrie de masse (SM), Infrarouge par Transformée de Fourrier (IRTF), Ultraviolet(UV), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN

du proton et du carbone-13, RMN bidimensionnelle) **[17,18].**A partir de la combinaison de toutes ces techniques complémentaires, il est possible d'établir la structure chimique de la molécule inconnue.

3.12. Paramètres influant sur le procède d'extraction :

3.12.1. Durée de l'extraction :

Elle dépend de la quantité et la qualité des extraits désirés. Dans le cas d'une extraction par hydro-distillation, le rendement augmente jusqu'à un temps donné, suite à ce la, il y a apparition d'un plateau indique la fin de l'extraction. Ce temps est long lorsque les huiles sont situées dans des glandes endogènes et court lorsque les sites sécréteurs sont exogènes **[87].**

3.12.2. Température :

La température de la distillation est liée à la solubilité et l'évaporation de l'huile essentielle, dont il faut tenir compte pour le choix. En augmentant la température, la densité des HE diminue par rapport à celle de l'eau, ce qui facilite la séparation mais le risque d'évaporation augmente **[88].**

3.12.3. Vitesse de distillation :

C'est la quantité de distillat recueillie pendant une heure à partir d'un appareillage de Distillation ayant une capacité de 100 litres. Elle est souvent exprimée en pourcentage ou en « ml/min » ou en « L/h » **[89]** .

4. Séchage :

4.1. Définition :

Le séchage est une opération unitaire qui vient en avale des opérations unitaire de traitement d'un solide (Figure I.9). Cette opération a pour but d'éliminer par vaporisation l'eau qui imprègne un produit (liquide ou solide) afin de le transformer en produit solide sec dont l'humidité résiduelle est très faible **[90]**. Il est aussi défini comme séparation thermique consistant à retirer tout ou une partie d'un liquide imprégnant (eau dans la plupart des cas) un corps dit « humide » par vaporisation de ce solvant. Le produit final est un solide, qualifié de « sec » même s'il contient une humidité résiduelle **[91].**

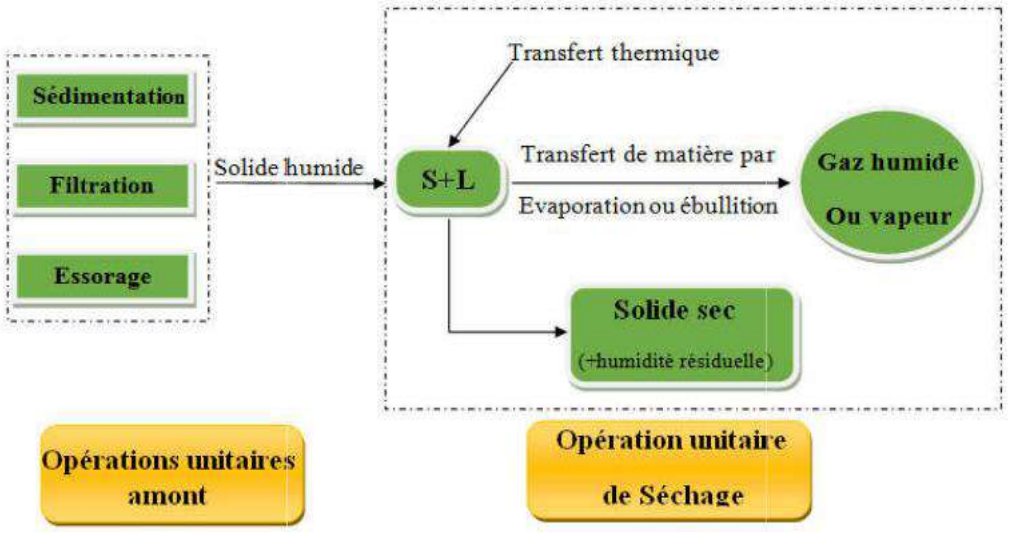


Figure I.9: procédés de traitement des solides **[91].**

Le matériau à traiter est supposé fait de deux constituants :

- **La matière sèche :** c'est le produit sec (final) à conserver, soit parce qu'elle a de la valeur, soit pour le traiter séparément du liquide.
- **La matière humide :** c'est un gaz humide qui quitte le produit sous forme de vapeur.

4.2. Domaine d'applications :

- ✓ Industrie des produits agro.
- ✓ Industrie papetière.

- ✓ Industrie des produits chimiques.
- ✓ Industrie des matières plastiques.
- ✓ Industrie du bois.
- ✓ Matériaux de construction par exemple (briques, carrelages…).
- ✓ L'industrie céramique par exemple (assiettes, bols, plats..).
- ✓ La biotechnologie et l'industrie pharmaceutique.

4.3. Types du séchage :

1. Séchage mécanique : C'est l'élimination du liquide par des forces purement mécaniques (pressage, centrifugation, compression, décantation et filtration).

2. Séchage chimique : C'est un procédé basé sur l'utilisation de produits déshydratants (chlorure de calcium) pour extraire l'eau.

3. Séchage thermique : Ce type d'opération est essentiellement un transfert de masse nécessitant au préalable une activation de l'eau par une certaine quantité d'énergie apportée par un transfert de chaleur, (McCabe et al, 1985; Seghier and Rouas, 2016).

4.4. Objectif de séchage d'un produit :

L'objectif principale de séchage ce que solide ; il est largement utilisé pour diverses raisons :

- Pour allonger la durée de vie du produit ; en effet en même temps qu'on diminue l'humidité résiduelle du produit, on diminue l'eau libre disponible pour les réactions d'altération, c'est-à dire l'activité de l'eau (aw) qui diminue en dessous de l'activité minimale de développement des microorganismes (c'est -à- dire aw< 0.6 [88]); il faut néanmoins souvent descendre à des aw beaucoup plus faibles afin d'inhiber réactions d'altération d'origine chimique et enzymatique (oxydation des lipides, réactions de Maillard) **[93].**
- Pour des raisons d'incompatibilité chimiques ou physiques à l'utilisation ultérieure du produit (conflit du liquide résiduel).
- Pour diminuer la masse et le volume des aliments et réduire leur encombrement pour faciliter leur transport. Le coût du transport est plus élevé en présence d'eau **[94].**
- Le produit humide se conserve mal (hydrolyse possible, modification de l'aspect physique par agglomération des grains) **[95].**

- le séchage permet outre l'élimination d'eau, la création de modifications de la structure interne du solide comme par exemple l'apparition d'une structure poreuse **[96].**
- De conserver les produits et amortir le caractère saisonnier de certaines activités.
- agricoles ou industrielles **[97].**
- Donner une présentation, une structure ou une fonctionnalité particulière au produit
- (flocons de purée de pomme de terre, café lyophilisé, ...etc.) **[91].**

4.5. Principe de Séchage :

Le séchage implique deux types de transferts; le transfert d'énergie thermique, de l'environnement vers le liquide à évaporer, et le transfert de masse, de l'intérieur du solide vers sa surface et ensuite le passage en phase gazeuse. La vitesse du séchage est directement liée à ces deux modes de transfert **[98].** L'élimination de l'eau peut être effectuée par trois voies principales :

- **Voie mécanique :**

Se réalise par un simple transfert de quantité de mouvement mais pas avec un transfert thermique exemple : Centrifugation, filtration, égouttage, essorage, pressage **[99].**

- **Voie chimique :**

Méthodes extractives basées sur des interactions chimiques, physiques ou physicochimiques, telle que la déshydratation imprégnée par immersion **[100].**

- **Voie thermique :**

Cette voie basée sur un transfert de masse nécessitant au préalable, une activation de l'eau par une certaine quantité d'énergie apportée par un transfert de chaleur **[100].**

4.6. Mécanismes intervenant au cours du séchage :

Parmi les techniques d'élimination d'eau par voie thermique, deux mécanismes peuvent être mis en œuvre pour extraire l'eau d'un produit solide ; c'est par les procédés d'ébullition et les procédés par entraînement. Ces deux mécanismes peuvent se succéder au cours d'une opération de séchage ou coexister dans un produit à un moment donné **[21].**

4.6.1. Séchage par ébullition :

L'idée la plus simple consiste à porter le produit à la température d'ébullition de l'eau, qui alors se vaporise. L'ébullition a lieu lorsque la température du matériau est à une valeur

telle que la pression de vapeur d'eau en équilibre avec ce matériau Pv, est égale à la pression totale ambiante Pt.

$$Pv=Pt \qquad (I.1)$$

Pv la pression de vapeur d'eau en équilibre avec ce matériau et **Pt** la pression totale ambiante.

Il découle de cette définition que, la température d'ébullition T_{eb} dépend à la fois de la pression totale et de l'activité de l'eau, elle est donnée comme suivante:

$$Pv=aw\ P_e(T)=Ps(T) \qquad (I.2)$$

Aw : l'activité de l'eau.

Ps(T) : la pression de vapeur saturante de l'eau pure à la température T du matériau.

Pe (T) : la pression de l'eau à la température T du matériau.

Le gaz en contact avec la surface du produit est de la vapeur d'eau pure, cette propriété permet de sécher des produits oxydables en l'absence d'oxygène de l'air ou d'éliminer un solvant volatil, combustible en présence d'air, par ébullition dans une enceinte fermée **[99].**

4.6.2. Séchage par entrainement :

Le séchage par entraînement est le moyen de séchage le plus universel, tous produits et secteurs alimentaires confondus (lait, œuf, charcuterie, céréales et produits végétaux, fruits etc...). Ce type de séchage consiste à placer un produit humide dans un courant de gaz (air le plus souvent) suffisamment chaud et sec, dont il s'établit entre le corps et le gaz un écart de température et de pression partielle d'eau tel que le gaz apporte au produit une partie au moins de l'énergie nécessaire à l'élimination de l'eau.

- Sous l'effet de la température s'effectue un transfert de chaleur de l'air vers le produit.
- En sens inverse du fait de la pression partielle d'eau entre l'air et la surface du produit, un transfert d'eau s'effectue.

5. Le Diclofénac : [101]

5.1. Définition et structure :

Le diclofénac est le médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) le plus couramment prescrit au monde **(CUNHA et al, 2017).** Les anti-inflammatoires non stéroidiens constituent un groupe de produits hétérogénes sur le plan chimique, ayant tous un effet anti-inflammatoire prouvé par les tests pharmacologiques et l'expérimentation clinique, leurs effets anti-inflammatoires reposent essentiellement sur l'inhibition de la cyclo-oxygénase (COX) qui réduit la synthèse des prostaglandines a partir de l'acide arachidonique.

Ces médicaments possèdent également une action antipyrétique et analgésique **(Michel Leporrier, 2011).** Le diclofénac sodique (DS) est un acide phénylacétique présentantune solubilité partielle dans les milieux hydrophobes en raison de sa caracteristique d'acide faible, la structure de la molécule est conçue comme un groupe d'acide phénylacétique et un cycle phényle contenant deux atomes de chlore **(Mahmut Ulu bay et al., 2018).** Il se trouve pricipalement sous la forme de sel de sodium et leur utilisation a pour but de traiter les deuleures, la févre et les gonflement associés a des maladies différentes, et les doses quotidiennes les plus courantes sont : 75mg et 150mg.

Ce médicament est destiné au traitement : des inflammations touchant les articulations et les tissus en dehors des articulations, des symptômes douloureux au niveau de la colonne vertébrale, des inflammations ou des gonflements (oédémes) après une blessure, une intervention chirurgicale ou dentaire, des douleurs gynécologiques et/ou des inflammations telles que des règles douloureuses, des douleurs pospératoires pendant l'hospitalisation ou leur prévbtion (solution injectable, prfusion intraveinuselent), En plus ce médicament a un rôle efficace dans le traitement de d'autres maladies, y compris : la polyarthrit rhumatoide, l'arthrose, spondylarthrite ankylosante, dysménorrhée **(Raymonde et al., 2011 ; Michel Leporrier, 2011).**

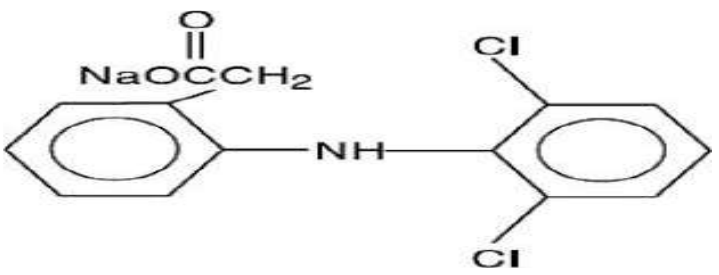


Figure I.10 : la structure chimique de diclofénac sodique **(Ehab et al, 2013).**

5.2. Caractères :

- ✓ Poudre cristalline.
- ✓ Blanche ou faiblement jaunâtre.
- ✓ Faiblement hygroscopique.
- ✓ Soluble dans l'eau.
- ✓ Facilement soluble dans le méthanol.
- ✓ Soluble dans l'éthanol à 96 pour cent.
- ✓ Peu soluble dans l'acétone**.**

5.3. Impact du diclofénac sur l'environnement :

L'Office allemand de l'environnement a déclaré que les résidus de médicaments sont un problème pour l'eau, le sol et les organismes vivants dans le monde. Commentant les résultats de l'une des études à cet égard, le bureau a déclaré hier la première dans la ville allemande de Dessau Rosslau qu'il y avait des effets de plus de 630 substances actives et des restes de produits entrant dans l'industrie pharmaceutique dans l'environnement.

Le bureau a souligné que ce phénomène ne se limite pas seulement aux pays industrialisés, mais aussi aux pays en développement et aux pays classés au seuil de la Renaissance. Les auteurs de l'étude ont déclaré avoir détecté dans les eaux de 50 pays différents les effets du diclofénac, qui est utilisé comme analgésique et comme traitement des infections.

Le diclofénac est assez mal éliminé, avec des taux variables de 17 à 70 % dans les stations d'épuration, ce qui explique sa présence assez fréquente dans les eaux de surface (Buser et al, 1998a ; Texier et al, 2003). Son taux d'élimination dans les STEP est donc assez réduit, avec parfois des taux supérieurs dans les effluents que dans les affluents comme dans l'étude de Heberer et Feldmann(2005a,b). Il peut être dégradé par photo-oxydation (Buser et al, 1998a ; Texier et al, 2003). Il importe cependant de rester prudent sur les valeurs des concentrations environnementales publiées caril existe des effets de matrice avec une sous-estimation pouvant aller jusqu'à 40 % (Reddersen et Heberer, 2003).

6. Adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisent en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles .il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement par des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule a la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van

Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeux ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé ou liquide qui subit l'adsorption est appelé : adsorbat. Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'élément dissous, le plus souvent organique et à l'état de traces.les éléments adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est attient. **[102].**

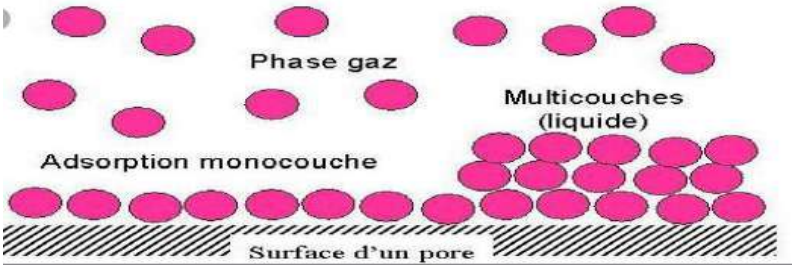


Figure I.11 : phénomène d'adsorption **[102].**

6.1. Type d'adsorption :

6.1.1. L'adsorption physique (physisorption) :

La physisorption est la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de type de Van der Waals, et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Il n'y a aucune interaction chimique des

molécules adsorbées, l'adsorption peut se faire en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour celles de la deuxième couche). Selon Sun (Sun L.M et al.2003), l'adsorption physique se produit sans modification de la structure du matériau et est parfaitement réversible **[103].** Les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en augmentant la température **[104].**

6.1.2. L'adsorption chimique (chimie-sorption) :

La chimie-sorption se réalise avec formation de liaisons de valence entre les molécules d'adsorbât et les groupements chimiques présents à la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption, le phénomène pouvant être irréversible. L'adsorption chimique qui met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées – comme dans le cas d'une réaction chimique - modifie les propriétés du solide et de la molécule **[105].**

6.2. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décris ci-après :

6.2.1. Surface spécifique:

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure **[106].**

6.2.2. PH du milieu :

Le ph a parfois un fois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux ph les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substance acide. **[107]**

6.2.3. Température :

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase fluide et la surface d'un solide **[94].**

L'adsorption est un phénomène exothermique .En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20 C° **[106].**

6.2.4. Nature de l'adsorbat :

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires**. [106]**

6.2.5. Concentration du produit à adsorbé :

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la Phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables**. [106]**

6.2.6. Temps de contact :

Pour atteindre l'équilibre, il faut que le temps de contact entre les deux phases adsorbant et adsorbât, soit suffisant ; le temps de contact perçoit aussi la vitesse d'adsorption **[106].**

6.3. Description du phénomène d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. (La figure **I**.12) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide

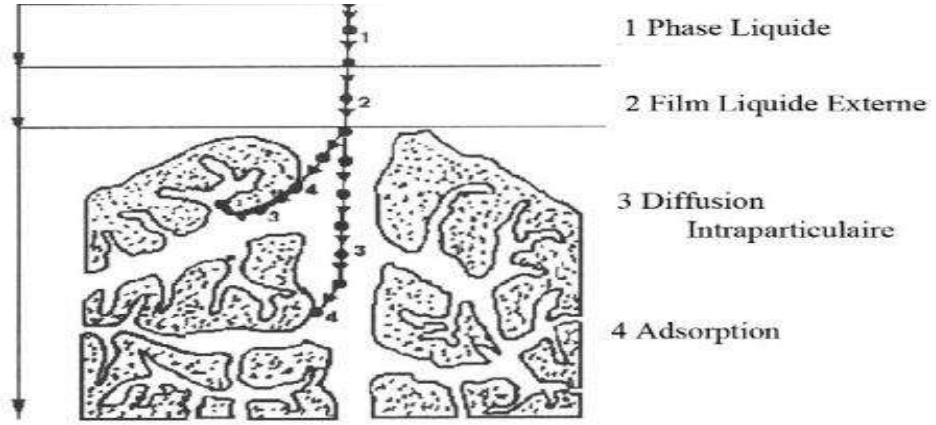


Figure I.12 : Les étapes de l'adsorption **[104].**

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes : **[108]**

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de biosorbant.

2. Diffusion externe de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains)
3. Transfert interne de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs)
4. Réaction de biosorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

7. Support vecteur machine :

Les Support Vector Régression (SVR) sont une adaptation du problème de la classification au problème de la régression de l'algorithme des Machines à Supports Vecteurs, en anglais Support Vector Machines (SVM).Nous ne rentrerons pas dans ce qui suit dans les détails théoriques de ces méthodes, des informations plus détaillées peuvent être trouvées dans [Vapnik, 2000].

Les SVM et les SVR sont appliqués dans divers domaines. Historiquement l'application majeure des SVM est la reconnaissance de caractères [Scholkopfetal.,1997], [Boseretal., 1992] et [Guyonetal.,1992],mais aussi la reconnaissance de la parole [Schmidt et [Gish, 1996] et la détection de visages [Osunaetal.,1997].Ceux qui nous intéressent ,les SVR, sont utilisés dans la prévision des séries temporelles [Müllеretal.,1997] et [Druckeretal.,1997]ainsi que dans l'estimation de densité [Westonetal.,1999].

7.1. Présentation générale des SVM :

Les SVM (ainsi que les SVR) sont une classe d'algorithmes d'apprentissage supervisé. Les SVM sont basés sur les mêmes principes d'apprentissage que les réseaux de neurones. Toute fois, ils possèdent l'avantage d'être plus simple sa configurer.

Le modèle du classifier est construit à partir d'un ensemble d'apprentissage de N exemples étiquetés (x_i, y_i) avec $x_i \in R^p$ et $y_i \in \{1;-1\}$ selon la classe (représente la dimension des vecteurs d'entrée ou encore le nombre de caractéristiques dans les exemples d'entrées). Il est à remarquer que la version originale des SVM traite uniquement le cas binaire à deux classes, mais des extensions existent pour la multi-classe. L'apprentissage permet de construire la fonction f de décision appelée aussi hyper plan séparateur

$$F(x) = \text{signe}(\langle w, x\rangle + b) \qquad \textbf{(I.3)}$$

Avec w∈ R pet b les paramètres permettant de déterminer dans quelle partie de l'hyper plan se trouve l'exemple x. La Figure **I**.13 présente le cas linéairement séparable, où la marge Δ est définie par la distance minimale entre les deux points des différentes classes.

7.2. Le principe des SVR :

Le principe des SVM est repris et adapté par les SVR pour modéliser un problème de régression .Le but est d'approximer une n semble de données (xi, yi) par une fonction f :

$$F(x)=<w, x>+b \qquad \textbf{(I.4)}$$

Telle que

$$f(xi) - yi \leq \in \qquad \textbf{(I.5)}$$

Avec i∈ {1,.., N}.

L'idée consiste à minimiser le terme w tout en étant sous la contrainte de ne pas dépasser un taux d'erreur .De point de vue graphique, ceci revient à trouvez un e zone du plan qui contient tous les exemples xi de largeur 2 appelé tube, (voir Figure **I**.13).Si on considère la minimisation de ||w||2 on obtient le problème quadratique suivante :

Minimiser $\|W\|^2$

$$\text{Tel que } \begin{cases} Y_i - \langle w, X_i \rangle - b \leq \epsilon \\ \langle w, X_i \rangle + b - y_i \leq \epsilon \end{cases} \qquad \textbf{(I.6)}$$

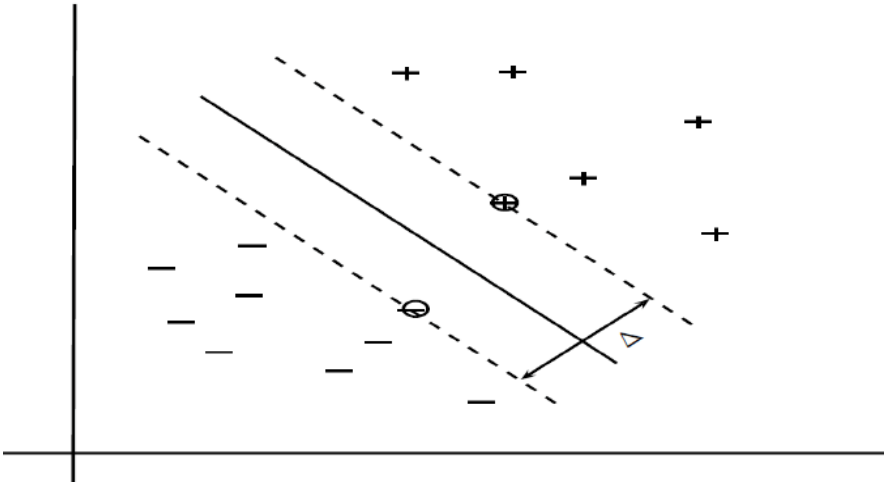


Figure I.13: Hyperplan linéaire séparant avec la marge Δ les exemples positifs des exemples négatifs.

En passant par la formulation du a le et l'équation de Lagrange, la fonction obtenue peut être écrite sous la forme :

$$f(x) = \sum_{i=1}^{N}(\alpha_i - \alpha_i^*)\langle X_i, X\rangle + b \qquad \textbf{(I.7)}$$

ὸù α_i et α^* son les multiplicateurs de Lagrange issus de la formulation du a le et à déterminer. Il est à noter qu'en pratique, il est difficile de satisfaire la contrainte stricte du tube.

A fin de résoudre ce problème, il est possible d'assouplir les contraintes comme le montre la figure **I**.13.

L'idée fondamentale des SVM est de trouver la fonction objectif tout en minimisant un certain risque .Théoriquement le risque peut être défini en fonction de la fonction perte et de la fonction **f** trouvée comme le montre l'équation **(I.8)**.On peut voir dans la figure **I**.13 que les exemples a l'intérieur du tube posse dent une valeur de la fonction perte nulle. Pour les exemples en de hors du tube, la valeur de la fonction perte est positive et linéairement croissante.

$$R[F] = \int l\big(x, y, f(x)\big)dP(x, y) \qquad \textbf{(I.8)}$$

Où l(.,.,.) représente la fonction perte. En pratique, comme la distribution est inconnue, on se contente de minimiser le risque empirique définit par l'équation **(I.9) :**

$$R_{emp}[F] = \frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N} l(x, y, f(x)) \qquad \textbf{(I.9)}$$

Ce pendant, dans un espace assez riche en caractéristiques, utiliser un petit nombre de donnée pour définir le risque n'est pas adapté et peut Mener à un sur apprentissage.

L'idée est d'utiliser une version régularisée du risque en y intro du i Sant un terme de contrôle. Le risque régularisé peut ainsi être défini par l'équation **(I.10) :**

$$R_{reg}[F] = R_{emp}[F] + \qquad \textbf{(I.10)}$$

Où $\lambda>0$ est appelée constante de régularisation.

Afin de résoudre le problème non linéaire, l'idée consiste à passer par l'intermédiaire d'une fonction de mappage vers une espace de caractéristiques de plus grande dimension. Une régression linéaire est a lors appliquée dans ce nouvel espace. Le problème est que le calcul dans cet espace peut être long voire même impossible. Pour cela, la fonction de mappage doit être choisie de manière à transformer le

produit scalaire de l'espace des caractéristiques en un produit dans l'espace d'origine .Si on considère comme exemple la fonction de mappage Φ

$$\Phi : R^2 \to R^3$$
$$(x_1, x_2) \to (x_1^2, \sqrt{2x_1, x_2, x_2^2}) \quad \textbf{(I.11)}$$

On peut facilement vérifier la propriété suivante :

$$\langle (x_1^2, \sqrt{2x_1x_2, x_2^2}), (x'^2_1, \sqrt{2x'_1, x'_2, x'^2_2}) \rangle = \langle x, x' \rangle^2 \quad \textbf{(I.12)}$$

Chapitre II

Méthodes et matériels expérimentaux utilisés

Dans ce chapitre, nous aborderons le matériel et les méthodes utilisées ainsi que les échantillons qui ont servi à cette étude. Initialement Nous avons préparé la matière végétale pour l'étude de l'extraction des huiles essentielles subséquemment, nous avons huile étudier et extraire à partir des figuiers de Barbarie menés de la région de Mostaganem. Dans un second temps, nous valoriserons le déchet de l'extraction pour l'élimination du diclofénac sodique**.** Pour cela, nous commencerons par la caractérisation physico-chimique du matériau. Finalement, une étude paramétrique a fait l'objet de notre travail en utilisant la modélisation par support vecteur machine.

1. Réactifs et solvants :

Les solvants, les réactifs et produits chimiques utilisés dans les différentes investigations, ainsi que leur origine et pureté, sont présentés dans le **(Tableau II.8) :**

Tableau II.8 : Réactifs utilisées dans les différentes expériences.

Nom chimique	Formule chimique	Nom du laboratoire	Degré de pureté en %
Diéthyl éther	$C_4H_{10}O_1$	Analyse physico-chimique (hall technologie)	99,5
Sulfate de Magnésium	$MgSo_4$	Analyse physico-chimique (hall technologie)	99
Soude	Na OH	Analyse physico-chimique (hall technologie)	98
Acide Chlorhydrique	H Cl	Analyse physico-chimique (hall technologie)	36
Chlorure de sodium	Na Cl	Analyse physico-chimique (hall technologie)	99,5
Diclofénac sodique	$C_{14}H_{10}C_{l2}NNaO_2$	Analyse physico-chimique (hall technologie)	99,9

2. Procèdes d'extraction :

2.1. Matière végétale :

La méthode utilisée pour l'extraction des huiles végétales est l'hydro-distillation. Le procédé d'extraction appliqué sur la plante qui a servi lors de notre travail est résumé par la suite :

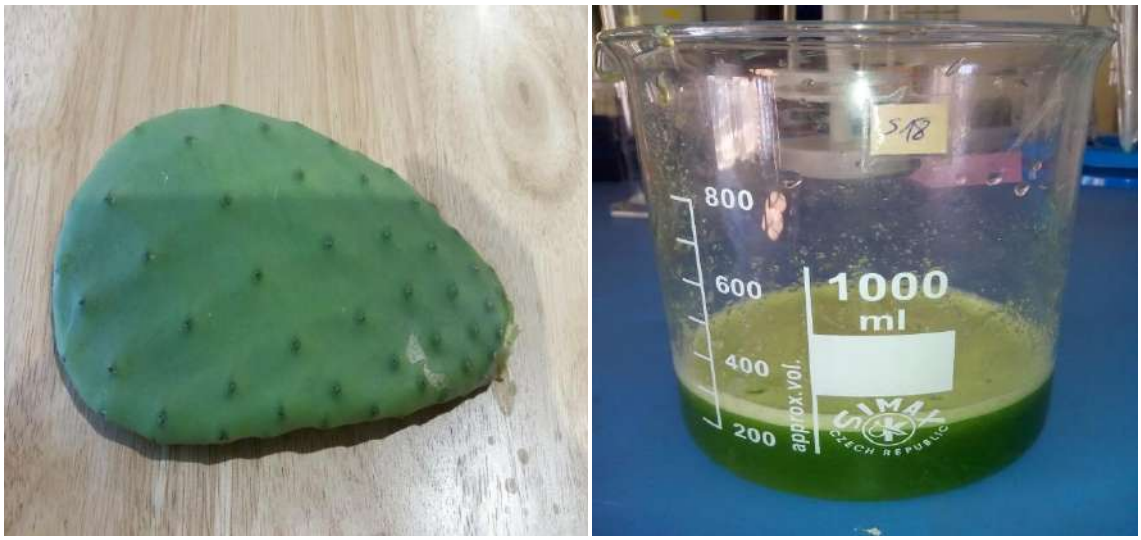


Figure II.14 : Préparation de la matière végétale.

2.2. Modes opératoires d'extraction des huiles essentielles :

L'extraction des huiles essentielles de figuier de Barbarie a été réalisée au sein du Laboratoire de technique d'analyse, Université de Médéa, en utilisant la technique Hydro-distillation. Le dispositif expérimental est donné par la **(figure II.15).** Nous avons procédé de la manière suivante :

- ✓ Peser 100g de la plante figuier de barbarie.
- ✓ Le mettre dans le mixeur.
- ✓ Introduire la plante pesée dans un ballon de un litre et verser l'eau déjà remplie.
- ✓ l'intérieur pour immerger cette dernière.
- ✓ Relire le réfrigérant au robinet.
- ✓ Mettre l'ensemble dans le chauffe ballon et ouvrir le robinet.
- ✓ Attendre environ 60 min après l'apparition de la première goutte pour arrêter la chauffe ballon.

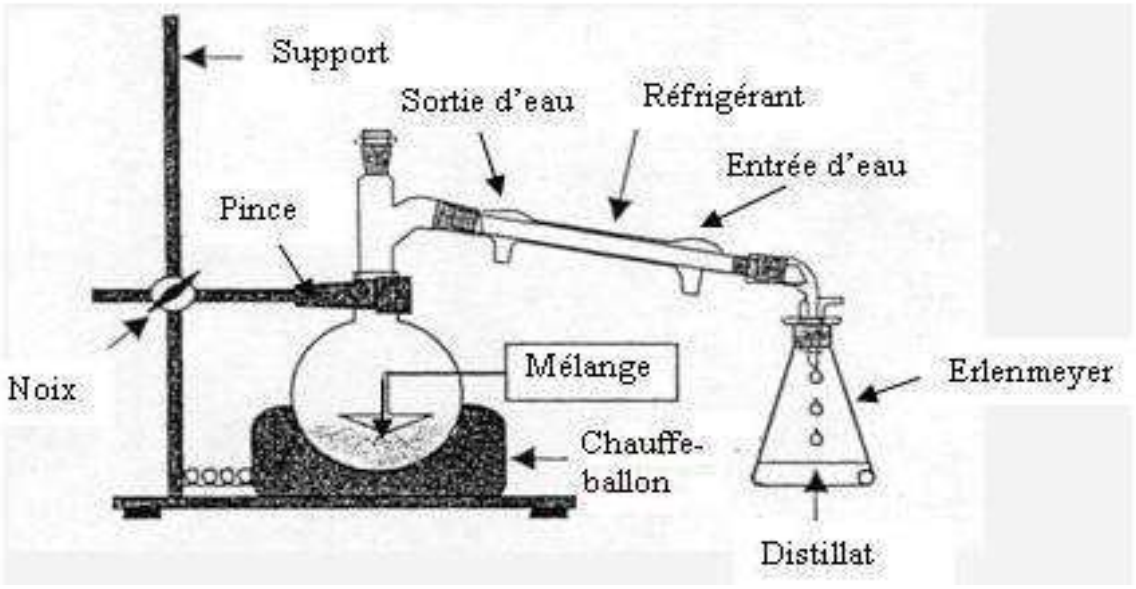


Figure II.15: Schéma représentatif du dispositif exprimé l'hydrodistillation

Une fois les échantillons sont extraits, on ajoute 5g de Nacl avec un peu de remuant le mélange obtenu est ensuite récupéré dans des ampoules à décanter et on ajoute 30ml de Diéthyl Ether avec tremblements et Chaque fois que nous éliminons les gaz. Pendant la décantation, nous remarquons l'apparition de deux phases non miscibles une phase aqueuse (L'hydrolat), ainsi que une phase organique (huile essentielle). Après on ajoute une quantité de MgSO4 à la phase organique récupéré. Le mélange a été soumis à une agitation pendant quelque minute puis on le filtre. Le filtrat obtenu à été concentré par une deuxième extraction qui nommée évaporation rotative à 35 °C jusqu'à élimination complète du solvant.et l'huile essentielle se conserve au réfrigérateur.



Figure II.16 : Isolation et conservation de l'huile essentielle de figuier de Barbarie

2.3. Détermination du taux de l'humidité de figuier de Barbarie :

La teneur en eau de figuier de Barbarie a été effectuée par le procédé de séchage. Nous avons pesé des échantillons 100g à chaque fois est les mètre dans l'étuve (de 105°C) et refaire la pesée jusqu'à la stabilisation du poids de la biomasse **[109].** Le taux de l'humidité est déterminé par l'équation suivante :

$$\mathbf{H\ \%} = \frac{M0-M1}{M0} \qquad \textbf{(II.13)}$$

Pour plusieurs mesures on calcule le taux de l'humidité moyenne par l'équation :

$$\mathbf{H\ \%\ (moy)} = \frac{\sum_{n=1}^{n} M0 - \sum_{n=1}^{n} M1}{\sum_{n=1}^{n} M0} \qquad \textbf{(II.14)}$$

Où :

M0 : Masse de la matière végétale humide (g).

M1 : Masse de la matière végétale sèche (g).

H : Taux d'humidité exprimé en pourcentage (%).

n : Nombre d'essai.

2.4. Détermination du rendement en huile essentielle :

Le rendement Rd est déterminé par rapport à la matière sèche à l'aide de l'équation suivante **[110] :**

$$\mathbf{R(\%)} = \frac{Mh}{Mc\ (1-H)} \qquad \textbf{(II.15)}$$

Avec :

Mh : Masse en huile essentielle en (g).

MC : Masse de la charge en (g).

H : Taux d'humidité exprimé en pourcentage (%).

2.5. Analyse des huiles essentielles par :

Dans le but d'identifier la composition chimique des huiles essentielles extraites par les différentes méthodes :

a)Spectrophotométrie d'Infrarouge (FTIR) :

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge (IR) permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants. Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un spectromètre (JASCO 3200) sur une gamme 400 cm-1 et 4000 cm-1. Chaque vibration de

groupement donne naissance à une bande d'adsorption qui lui correspond à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre. Les étapes de manipulation sont les suivantes :

- ✓ Fixer le nombre de scanne à 40, la résolution, la gamme de 400-4000 cm-1.
- ✓ Etalonner l'appareil et rectifier la ligne de base.
- ✓ Placer l'échantillon dans le compartiment d'analyse.
- ✓ Lancer l'analyse.



Figure II.17 : Prise de vue La spectroscopie infrarouge (parfois désignée Spectroscopie IR)

3. Procédé d'adsorption :

3.1. Adsorbât :

L'adsorbât utilisé dans ce travail est un produit pharmaceutique : diclofénac sous forme de poudre. Ces caractéristiques physico-chimiques sont mentionnées dans le tableau:

Tableau II.9 : Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac

Groupe	acides aryl carboxyliques
N° de lien numérique chimique	15307-86-5
Solubilité dans l'eau (mg/L)	2,37
Masse moléculaire (g/mole)	318.1
Formule chimique	$C_{14}H_{10}C_{l2}NNaO_2$
Longueur d'onde (nm)	276

3.2. Préparation des solutions :

La solution mère en diclofénac a été préparée par la dissolution 1g du diclofénac poudre dans un 1L d'eau distillée. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage du diclofénac a été déterminée.

3.3. Principe de la spectroscopie UV-visible :

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert. Le type d'Appareil utilisé pour cette étude est un spectrophotomètre est la figure II.18 montré :



Figure II.18 : photographie de spectrophotomètre UV-visible employée dans notre étude.

L'équation (II.16) représente la loi da Beer-Lambert :

$$\mathbf{A=log}\ \frac{I0}{I} = \mathcal{E}.c.L \qquad \textbf{(II.16).}$$

avec :

A : Absorbance.

I0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

Ɛ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

C : Concentration de la solution à analyser (mg/ L).

L : Epaisseur de cuve en (cm).

3.4. Courbe d'étalonnage :

La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode qui est déterminée par étalonnage. La détermination de la concentration des diclofénac a été effectuée par le dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible. La longueur d'onde du maximum

d'absorption est de 276 nm pour le diclofénac L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations en soluté variant de 0 mg/L à 30 mg/L.

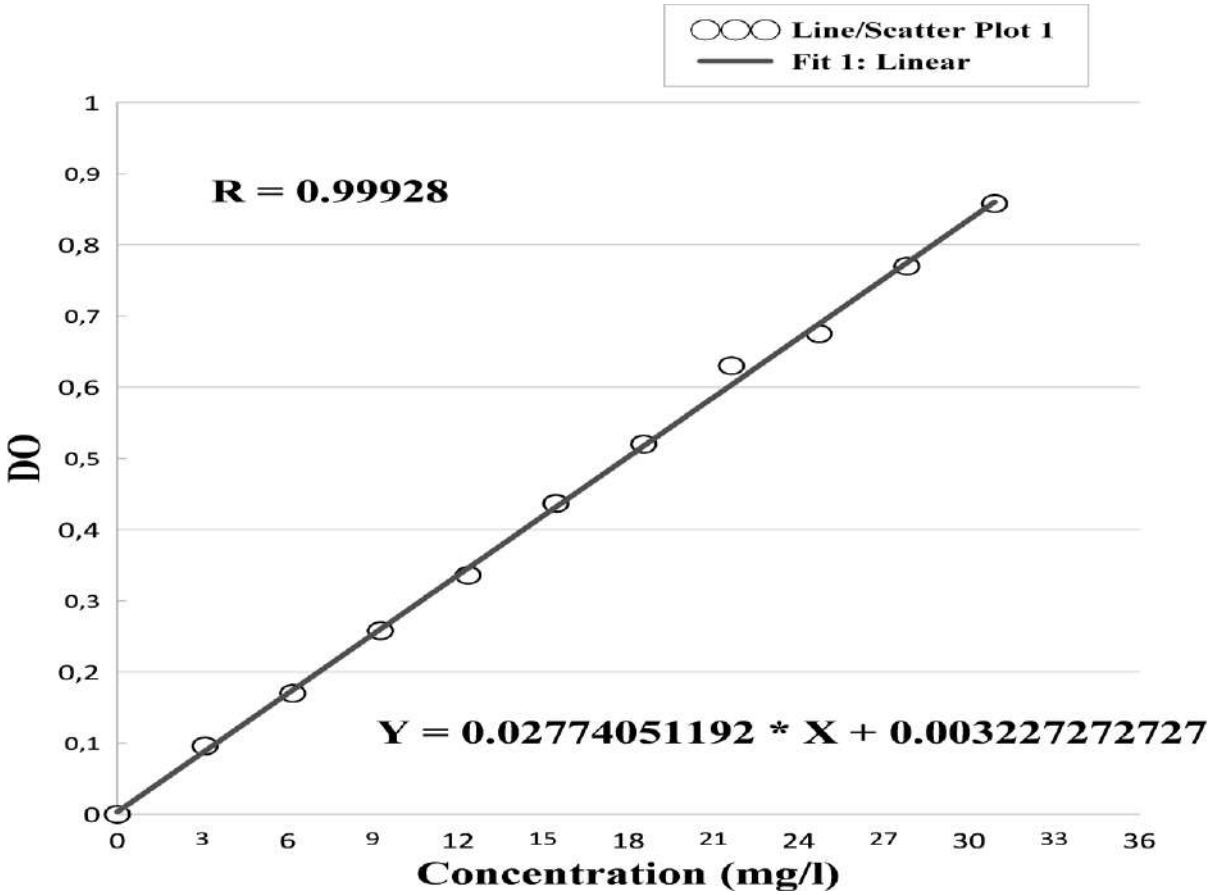


Figure II.19: Courbe d'étalonnage de diclofénac.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage, on détermine sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité, on effectue des dilutions.

3.5. Préparation de la biomasse :

Après l'extraction, le figuier de Barbarie a été séché dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures puis conservés jusqu'à l'utilisation.

3.6. Procédure expérimentale :

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un bécher, a relié à un agitateur pour étude l'effet de la température, comme illustre la **(figure II.18)**

Nous a avons broyées a laide d'un mortier Une quantité définie du matériau adsorbant préalablement séché avec certain masse connu (g). Ce dernier, a été mis en suspension dans 25 mL d'une solution aqueuse de diclofénac de concentration initiale C0 (mg/L) ; à pH des solutions et température ambiante.

Les béchers ont été disposés sur une plaque d'agitation multipostes à une vitesse d'agitation N (tr/min) permet une bonne mises en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une seringue à des intervalles de temps prédéterminés, puis sont centrifugés à 500 tr/min pendant 30 min. L'analyse de la concentration du diclofénac initial ou résiduelle est effectuée par spectrométrie d'adsorption UV-Visible avec une longueur d'onde de 276 nm.

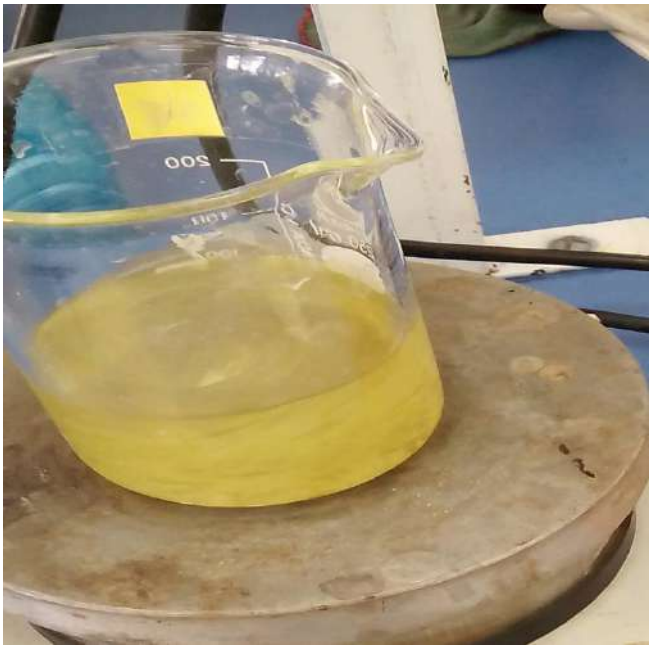


Figure II.20 : Photographie de l'agitateur magnétique utilisé pour l'adsorption.

3.7. Etude paramétrique de l'adsorption :

L'étude paramétrique du diclofénac en solution sur une surface d'un biosorbant est un équilibre réactionnel dont le rendement est réalisé dans le but de déterminer les conditions opératoires requises pour la fixation maximale de l'adsorbât. Les paramètres étudiés à optimiser dans cette étude sont :

- Influence du temps de contact entre la solution et le biosorbant (minutes).
- Effet du pH de la solution.

• Effet de la masse de L'adsorbant (g/L).

• Effet de la vitesse d'agitation (tour/min).

• Effet de la concentration initiale C0 en diclofénac dans la solution (mg/L).

• Effet de la température du milieu réactionnel (°C).

Le taux de l'élimination du diclofénac et la capacité d'adsorption sont calculé par l'équation suivant : **(II.17).**

$$\boldsymbol{T(\%)} = \frac{(C0 - Ct)}{C0} * 100 \qquad \textbf{(II.17)}$$

Avec :

. T : taux de l'élimination du diclofénac (%).

C0 : Concentration initiale du diclofénac (mg/l).

Ct : Concentration résiduelle du diclofénac à l'instant t (mg/l).

3.7.1. Effet du temps de contact sous agitation :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité du diclofénac adsorbé à différents intervalles du temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées.

L'effet du temps de contact pour le diclofénac sur le processus de biosorption est réalisé dans la gamme [1, 3, 5, 10, 20, 30 min], une température ambiante de 18 ± 1 °C ; pH initial de la solution reste constant ; avec un volume de 25mL de solution mis en contact avec 0.5 g de la biomasse pour concentration de diclofénac 5 mg/L.

3.7.2. Effet du pH initial de la solution sur l'élimination de diclofénac :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans cette étude , nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de diclofénac en variant le pH de 1 à 7 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de soude NaOH (0,1N).

Sous ces conditions, une masse de 0.7 g de l'adsorbant a été agitée dans 75 mL de la solution à 5 mg/L. Le mélange est maintenu sous une agitation pendant 30 min.

3.7.3. Effet de la masse d'adsorbant :

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle [0.1–1.2g] pour une concentration de 5 mg/L. Le mélange est maintenu sous une agitation de vitesse 500tour /min pendant 30 min.

3.7.4. Effet de la vitesse d'agitation :

L'agitation permet de maintenir les particules solides en suspension uniforme dans le liquide et de réduire la résistance au transfert de matière autour des particules solides, nous travaillons dans un intervalle de [100 à 900tr/min].

3.7.5. Effet de température :

Pour étudier l'effet de la température, nous utilisons un agitateur et nous suivons le même protocole utilisé précédemment. Pour une gamme de température de [18 ; 30 ; 40 ; 60 ; 80 et 90 °C] après avoir optimisé le temps de contact ; la masse; la concentration et le diamètre de particules.

3.7.6. Effet de la concentration initiale du diclofénac :

Pour étudier l'influence de la concentration du matériau d'adsorbant pour dégrader du diclofénac, des essais ont été menés avec des concentrations [1 ; 2 ; 3; 4 ; 5 mg/L] pour une valeur de la biomasse de 0.7 g/L et les autres paramètres sont maintenus constants telle que :

- ✓ pH initiale de la solution égale à 7, 8.
- ✓ vitesse d'agitation et 500 tr/ min.
- ✓ température de la solution (20 ± 1 °C).

3.8. Caractérisation du biosorbant :

La caractérisation de biosorbant a été faite par plusieurs techniques d'analyse physico-chimique.

a) Spectrophotométrie d'Infrarouge (FTIR) :

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge (IR) permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants. Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un spectromètre (JASCO 3200) sur une gamme 400 cm-1 et 4000 cm-1. Chaque vibration de

groupement donne naissance à une bande d'adsorption qui lui correspond à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre. Les étapes de manipulation sont les suivantes :

• Fixer le nombre de scanne à 40, la résolution, la gamme de 400-4000 cm-1.

• Etalonner l'appareil et rectifier la ligne de base.

• Placer l'échantillon dans le compartiment d'analyse.

• Lancer l'analyse.

b). le microscope électronique a balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage MEB, ou « Scanning Electron Microscopy » SEM, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Les différentes parties de l'instrument sont décrites : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs. (Voir l'annexe A).

4. Modélisation par le support vecteur machine :

a) Base de données :

Les données utilisées dans cette étude sont celles liées aux résultats obtenus par optimisation des paramètres d'adsorption du diclofénac par les résidus de figuie de Barbarie après extraction des huiles essentielles.

Les variables dépendantes étaient le taux d'élimination du dicolfénac. Les variables indépendantes étaient les paramètres: concentration initiale, concentration finale, pH, temps, température, vitesse d'agitation, masse d'adsorbant.

Le coefficient de corrélation (R) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) sont des paramètre très important dans une étude numérique. Les valeurs correspondantes sont calculées à l'aide des équations **(II.18), (II.19) : [111], [112].**

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{\exp} - \bar{y}_{\exp}\right)\left(y_{pred} - \bar{y}_{pred}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{\exp} - \bar{y}_{\exp}\right)^2 \sum_{i=1}^{N}\left(y_{pred} - \bar{y}_{pred}\right)^2}} \qquad \textbf{(II.18)}$$

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right)\left(\sum_{i=1}^{N}\left[\left(y_{\exp} - y_{pred}\right)\right]^2\right)} \qquad \textbf{(II.19)}$$

b) Modélisation des données :

La modélisation des données est réalisée par un SVM, 75% de l'ensemble de données, choisi au hasard parmi la totalité des échantillons, sont utilisés pour la phase d'apprentissage. Les 25% restants des échantillons ont été utilisés pour tester la validité et les performances support vecteur machine. **[113]**

Chapitre III
Résultats et Discussion

Le présent chapitre récapitule tous les résultats expérimentaux et numériques obtenus par les déférentes techniques utilisées sur l'extraction des huiles végétales issues des cladodes des figuiers de Barbarie de la région de Mostaganem. A cet effet, un dépouillement des propriétés physico-chimiques ont été fait dans une première partie. Aussi, une étude relative a l'adsorption qui nécessaire, afin d'expliquer l'aptitude d'adsorption de la plante étudier, dans une deuxièmes partie. De plus, une étude numérique a été consacré en utilisant la méthode de support vecteur machine pour prédire nous résultat empirique versus la dépollution des eaux.

1. Extraction des huiles essentielles :

1.1. Taux de l'humidité :

Pour déterminer le taux d'humidité de la masse végétale de la régions (Mostaganem), par la réalisation des plusieurs mesures qui sont calculées par l'équation (**II.13**) est regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau III.10 : Taux d'humidité H(%), la masse initiale (M_0) et la masse finale (M_1) de la région de Mostaganem.

M0	M1	H %
100	**6,115**	**93,885**
100	**3,281**	**96,729**
100	**3,906**	**96,094**
100	**5,907**	**94,093**
100	**5,591**	**94,408**
100	**5,524**	**94,475**
100	**3,814**	**96,186**
100	**3.927**	**96.073**
100	**3.817**	**96.183**
100	**3.432**	**96.568**

D'après nos résultats, nous avons trouve une valeur de taux de d'humidité moyen H(moy)= 95.46%. (Voir l'annexe B).

1.2. Rendement de l'extraction de l'huile essentielle de figuier de Barbarie :

A la fin de l'étape d'extraction de figuier de Barbarie par hydro-distillation, on obtient une masse moyenne d'huile essentielle pour la régions de Mostaganem:

m (moy) = 0.506 g.

Pour la détermination de la valeur du rendement en huile essentielle, nous avons utilise l'équation **(II.15).** Avec un temps d'extraction d'une heure et demie, on obtient un rendement moyen d'extraction pour la régions de Mostaganem:

R (moy)= 12.52%.(voir l'annexe B).

1.3. Caractéristiques physico-chimique des huiles essentielles :

Une série de caractérisation ont été réalisés sur les huiles essentielles extraites lors de notre étude que nous citons comme suit:

1.3.1. Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge :

Les résultats de l'étude par spectrophotomètre infrarouge des huiles extraites par Hydro-distillation sont donnes dans la **(figure III.21).**

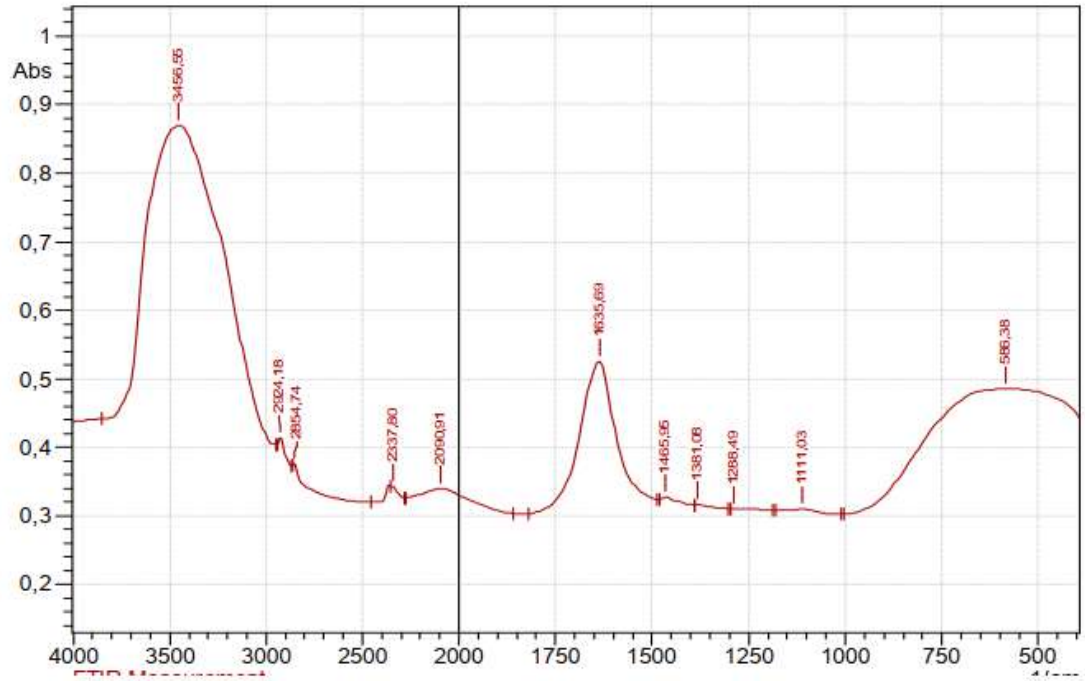


Figure III.21 : Spectre infrarouge (abs) d'huile essentielle de figuier de Barbarie.

Tableau III.11 : Les résultats de la spectroscopie infrarouge sont présentés

Les caractéristiques chimiques d'HE de figue de barbarie.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison chimique	Groupement
3456.55	N-H	$R\text{-}NH_2$
2924.18	C-H	CH_2
2854.74	C-H	CH_2
2337.80	-	-
2090.91	C≡C	R-C≡C-H
1635.69	C=C	R-CH=CH-R'
1465.95	C-H	CH_2
1381.08	C-H	CH_3
1288.49	C-O	R-CO-OH
1111.03	C-O-C	Alk-O-Alk
586.38	-C≡CH	R-C≡CH

La spectroscopie infrarouge permette d'identifier la composition chimique de notre huile essentielle, les pics du spectre obtenu ont affirme l'existence de différentes liaisons chimiques caractéristiques des constituants d'HE de Figuier de Barbarie.

D'une manière plus précise et a propose des résultats obtenus dans le tableau, on peut noter :

D'après les spectres correspondants a l'huile extraite par hydro-distillation, on note une la présence de la liaison N-H (3456.55) cm^{-1} ; ce résultat peut être explique par l'existence des amides.

1.4. Analyse microscopique a balayage de résidu de figuier barbarie avant adsorption :

Après l'achèvement du processus d'extraction de l'huile essentielle, le résidu de la plante utilisé dans le présent travail a été. Une analyse microscopique à été effectuée sur cette dernière à laide d'un microscope électronique à balayage. Nous avons observé l'existence des pores dont la taille allant de 33 à 50 µm dans les quelles le diclofénac s'adhère. La figure III.22 illustre une photographie de cette microscopie. (Voir l'annexe B)

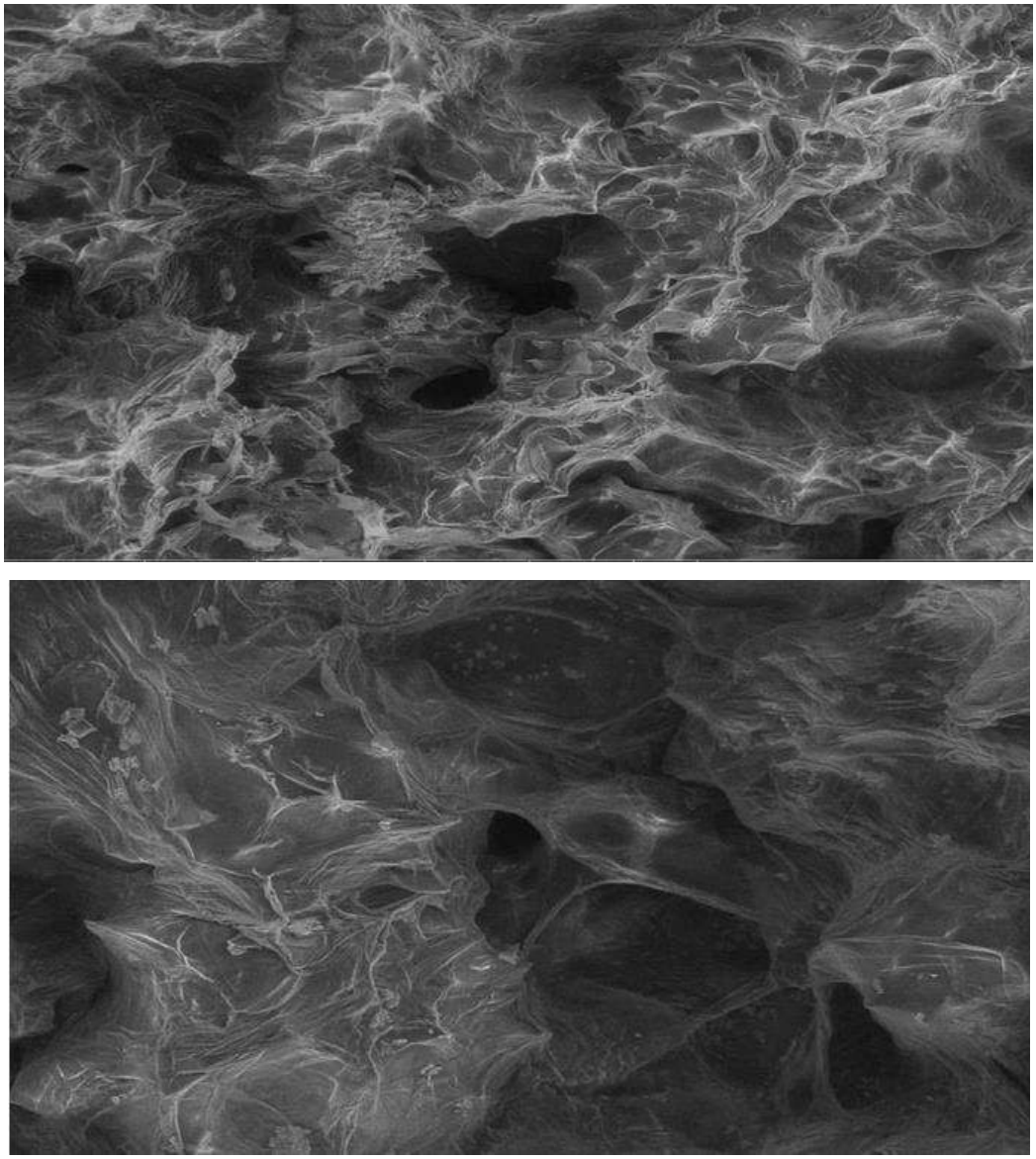


Figure III.22 : structure microscopique des résidus de figuier de barbarie avant adsorption.

2. Adsorption :

Cette partie est consacrée à l'étude de l'adsorption des résidus d'extraction des huiles essentielles de figuier de Barbarie comme un biosorbant pour élimination du diclofénac.

2.1. Etude paramétrique de la biosorption :

Cette étude est réalisée dans le but de déterminer l'influence des différents paramètres sur l'absorbance de diclofénac.

2.1.1. L'effet du temps de contact :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer le rendement d'élimination de diclofénac à différents intervalles du temps. Les résultats sont donnés par un **(Tableau III.12)** suivi par la **(figure III.23).**

Tableau III.12 : Représentation l'effet de temps de contact**.**

t (min)	1	3	5	10	20	30
Absorbance	0.583	0.436	0.346	3.333	0.283	0.265
Concentration (mg/l)	3.155	2.338	1.838	1.766	1.488	1.388
Taux d'élimination (%)	36.90	53.24	63.24	64.68	70.24	72.24

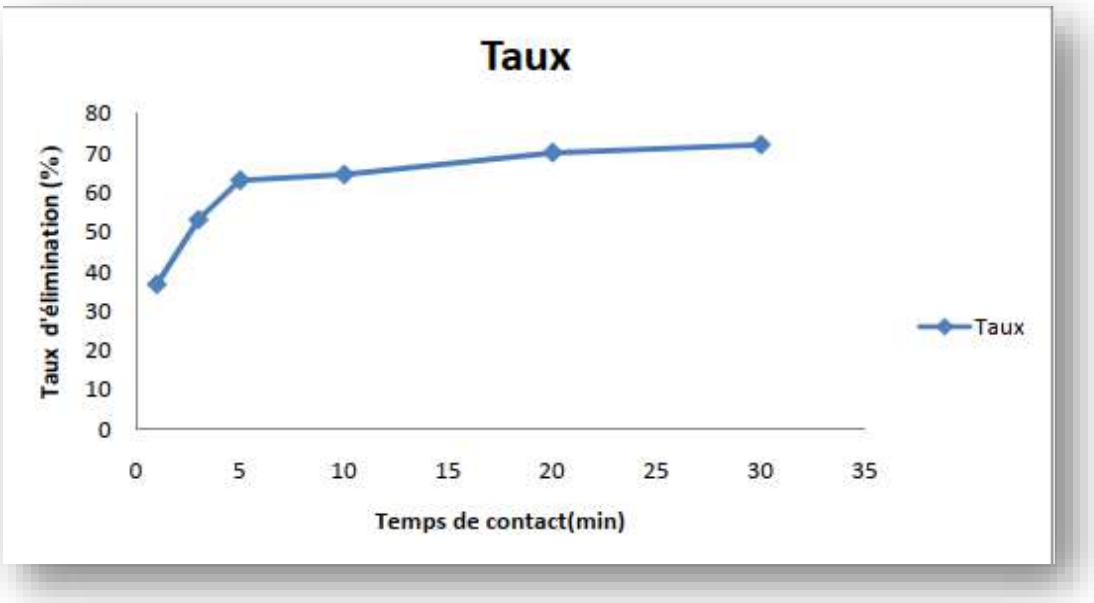


Figure III.23: Evolution du rendement d'élimination de diclofénac en fonction du temps de contact pour différentes concentrations. (m= 0.5 g; T= 18°C ; N= 500 tr/min ; t=30min et pH=7, 8 ; C_0= 5mg/l**).**

D'après l'allure de la courbe nous avons constaté que le taux d'adsorption du diclofénac utilisé est proportionnel avec le temps de contacte. En effet, nous avons conclue que les résidus de la plante de Figuier de Barbarie donnent une meilleur absorbance de diclofénac en fonction de temps.

2.1.2. L'effet du pH de la solution :

Le pH initial des solutions est un paramètre important pour contrôler le processus d'adsorption, car il conditionne à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Pour étudier L'influence du pH sur l'adsorption du diclofénac pour différents PH. Les résultats sont donnés par le **(Tableau III.13)** et la **(figure III.24).**

Tableau III.13 : Représentation L'effet du pH de la solution.

PH	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Absorbance	0.302	0.380	0.442	0.483	0.534	0.575	0.657
Concentration (mg/l)	1.594	2.027	2.372	2.600	2.883	3.111	3.566
Taux d'élimination(%)	68.12	59.44	52.55	48	42.33	37.77	28.66

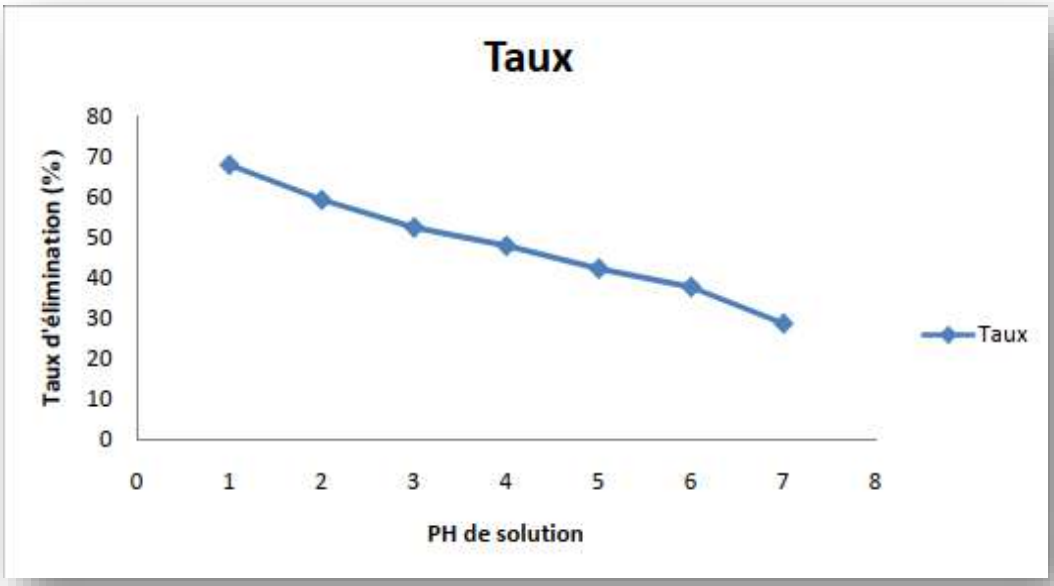


Figure III.24 : Effet du PH de la solution sur le rendement d'élimination de diclofénac (m = 0.7g ; N = 500 tr/min ; C_0 = 5 mg/L ; t =30 min et T = 18°C).

On constate d'après la figure que le taux d'élimination de diclofénac utilisé est inversement proportionnel avec le PH. En effet, nous avons conclue que les résidus de la plante de Figuier de Barbarie donnent une faible absorbance de diclofénac en fonction de PH.

2.1.3. Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la masse de adsorbant (figuier de Barbarie) sur l'adsorption de l'adsorbât (diclofénac) est un facteur déterminant dans l'amélioration du rendement d'élimination du diclofénac est représenté par la **(figure III.25) (Tableau III.14).**

Tableau III.14 : Représentation l'effet de la masse d'adsorbant.

Masse (g)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Absorbance	0.519	0.496	0.474	0.382	0.330	0.293	0.284
Concentration (mg/l)	2.800	2.672	2.550	2.033	1.750	1.544	1.494
Taux d'élimination (%)	44	46.56	49	59.34	65	69.12	70.12

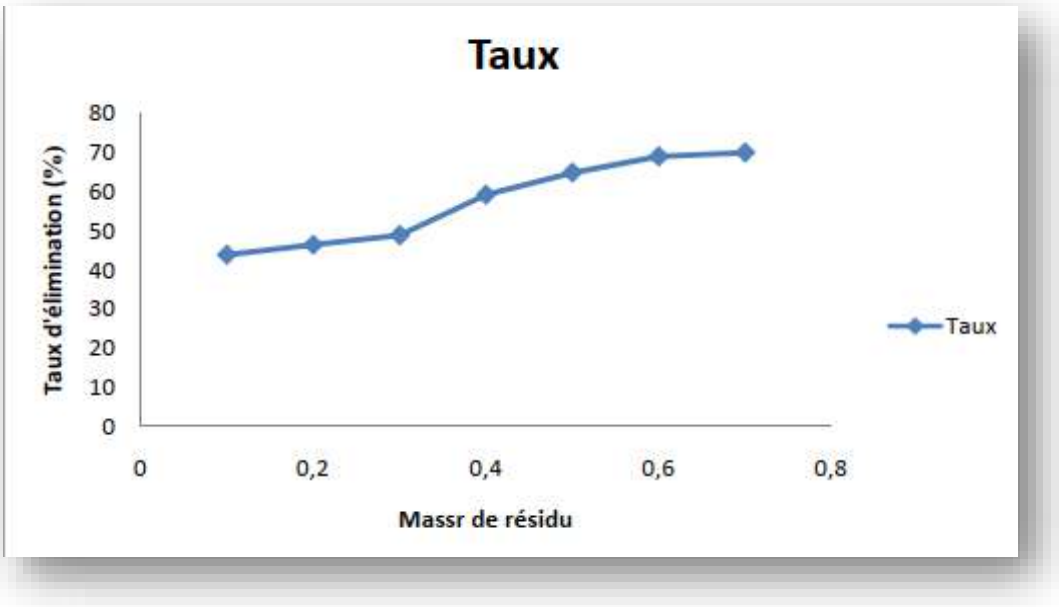


Figure III.25 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination de diclofénac. (pH= 7, 8 ; N= 500 tr/min ; t =30 min ; T= 18°C).

La **(figure III.25)** montre que le rendement d'élimination du diclofénac augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

2.1.4. Effet de la vitesse d'agitation :

Ce paramètre est varié de 100 à 900 tr/min, les autres paramètres sont maintenus constants Le rendement d'élimination de diclofénac en fonction de la vitesse d'agitation est représenté par le **(Tableau III.15)** suivi par la **(figure III.26).**

Tableau III.15 : Représentation l'effet de la vitesse d'agitation.

Vitesse (tr/min)	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Absorbance	0.485	0.425	0.411	0.399	0.397	0.400	0.438	0.500	0.589
Concertation (mg/l)	2.611	2.277	2.200	2.133	2.122	2.138	2.350	2.69	3.188
Taux d'élimination%	47.78	54.46	56	57.34	57.56	57.22	53	46.11	36.24

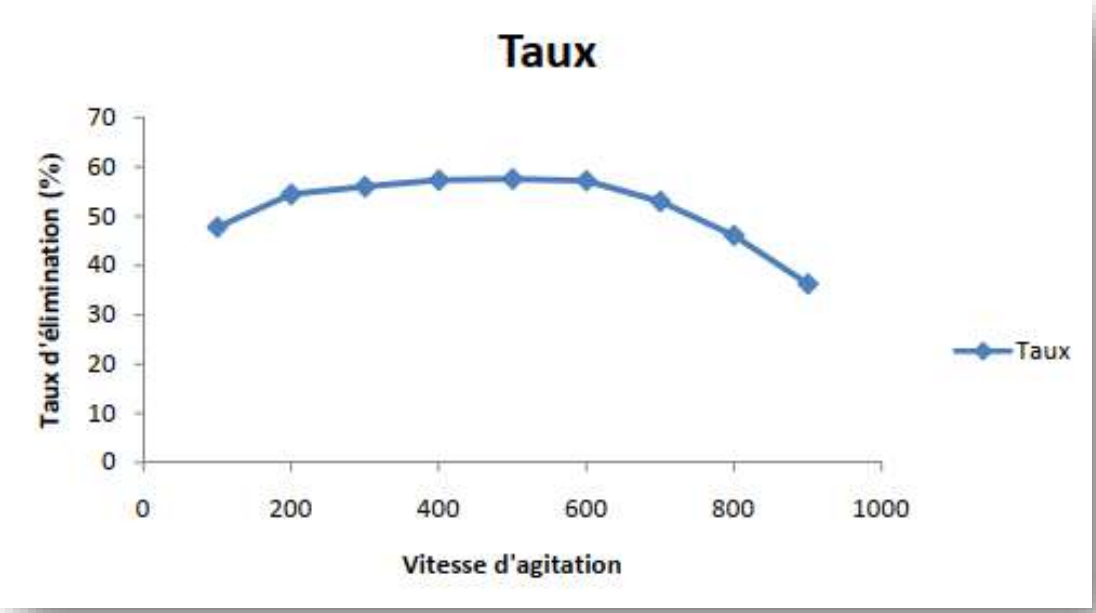


Figure III.26 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de diclofénac (pH =7, 8 ; m = 5 ; t = 30 min ; C_0 = 5 mg/L ; T= 18°C).

D'après nos résultats obtenus et représentés dans la **(figure III.26)**, nous constatons que les rendements d'élimination du diclofénac augmentent de **47.78** à **57.34%** respectivement pour des vitesses 100 à 400 tr/min. Nous avons remarqué également, que la vitesse d'agitation a une meilleure influence sur le rendement d'élimination de diclofénac utilisé. Néanmoins, nous avons repéré un palier relatif à une vitesse allant de 400 à 600 tours/minute. Ce palier représente le seuil de l'aptitude d'élimination du diclofénac utilisé au cours de notre étude.

Cependant, nous avons remarqué une diminution considérable du rendement d'élimination pour une vitesse allant de 700 à 900 tours/minute. Ce résultat montre que la vitesse d'agitation dans cet intervalle à une influence négative sur le rendement d'élimination.

2.1.5. Effet de température :

Il est important d'étudier l'influence de la température lors de l'adsorption d'un diclofénac sur un biosorbant, il est utile de savoir si la température peut avoir un impact sur les phénomènes physico-chimiques impliqués dans son traitement. Afin d'étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées pour les températures [18 ; 30 ; 40 ; 60 ; 80 ; 90 °C] le **(Tableau III.16)** et la **(figure III.27)** montrent le rendement d'élimination du diclofénac en fonction de la température.

Tableau III.16 : Représentation effet de température.

Température (℃)	**18**	**30**	**40**	**60**	**80**	**90**
Absorbance	0.397	0.577	0.640	0.704	0.739	0.747
Concentration (mg/l)	2.122	3.122	3.472	3.827	4.022	4.066
Taux d'élimination (%)	57.56	37.56	30.55	23.46	19.55	18.66

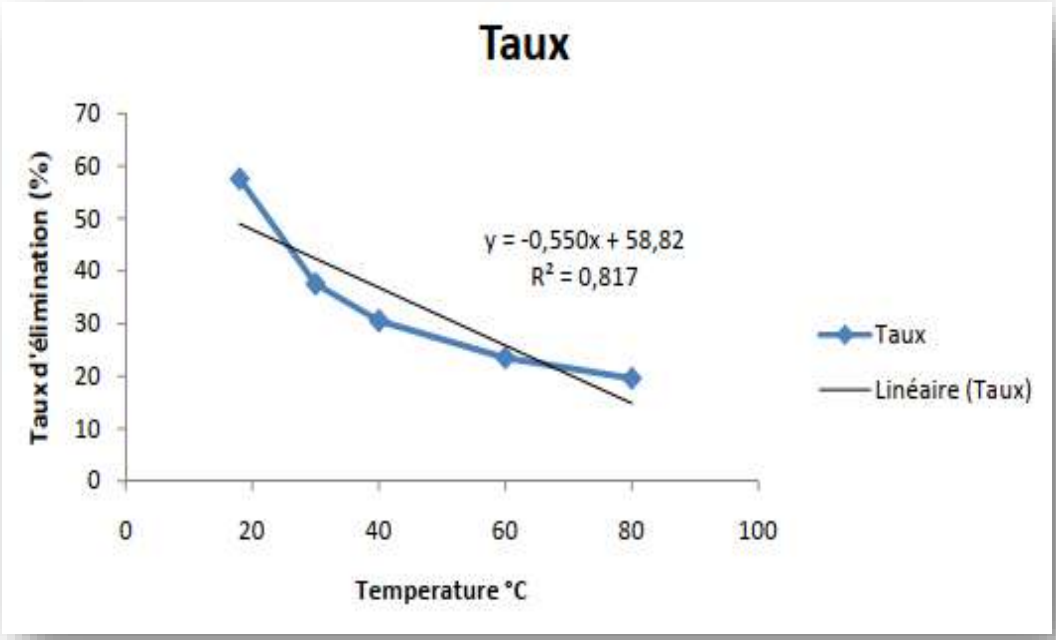


Figure III.27 : Effet de la température sur le rendement d'élimination de diclofénac (pH= 7, 8 ; C_0 =5 mg/L ; m = 0.7g ; t = 30 min ;N = 500 tr/min).

Cette courbe nous représente une hyperbole selon l'équation à la **(figure III.27)** on observe que le rendement d'élimination du diclofénac diminue respectivement avec l'augmentation de la température. Ce qui s'explique par la diminution du nombre de sites actifs disponibles à l'adsorption du diclofénac.

2.1.6. Effet de la concentration du diclofénac :

L'impact de la concentration initiale de la solution a traité sur le rendement d'élimination du diclofénac a été réalisé pour différentes concentrations à pH optimal pour le diclofénac. Les concentrations résiduelles ont été déterminées pour suivre l'évolution du rendement d'élimination du diclofénac en fonction de la concentration du diclofénac . Les résultats obtenus sont représentés dans le **(Tableau III. 17)** et la **(figure III.28).**

Tableau III.17 : Représentation l'effet de la concentration du diclofénac.

Concentration initiale (mg/l)	1	2	3	4	5
Absorbance	0.643	0.714	0.800	0.875	0.900
Concentration finale (mg/l)	3.488	3.883	4.36	4.777	4.916
Taux d'élimination (%)	30.22	22.33	12.77	4.44	1.66

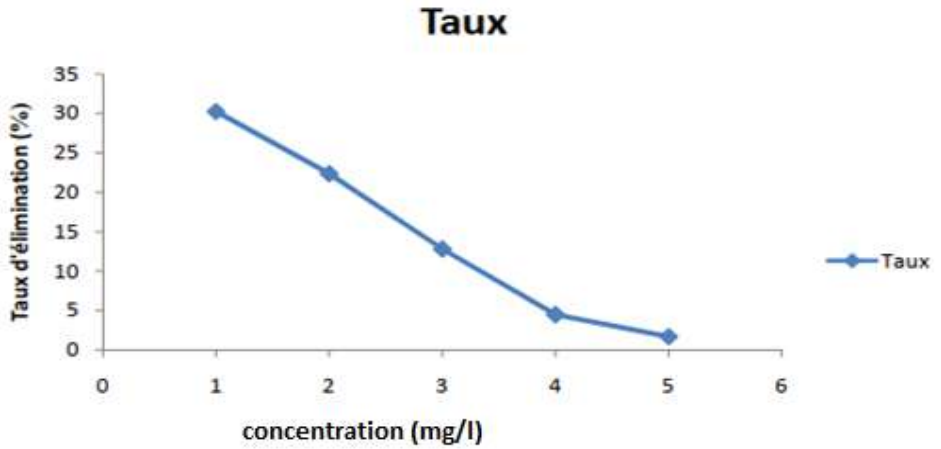


Figure III.28 : Effet de la concentration sur le rendement d'élimination de diclofénac (m = 0.7 g ; t = 30 min ; N= 500 tr/min et T= 18°C).

En analysant ces résultats, nous avons remarqué que le rendement d'élimination diminue de 30.22 à 1.66 % respectivement pour des concentrations de 1 à 5 mg/L. Le taux d'élimination est très important à faible concentration.

2.2. Caractérisation physique-chimique de résidu de figuier de barbarie après adsorption :

2.2.1. Analyse microscopique a balayage :

Après le processus d'absorption, nous avons examiné le résidu de figue de Barbarie par microscopique a balayage et remarqué la présence de diclofénac dans ces pores, ce qui indique qui' il ya absorption interne de diclofénac ou ce quand appelle la absorption adhésive (accumulation de diclofénac) et est montré a l'intérieur de ces pore, car nous voyons la

présence de diclofénac sur la surface, ce qui est appelée adsorption en surface. La figure III.29. illustre une photographie de cette microscopie. (Voir l'annexe B)

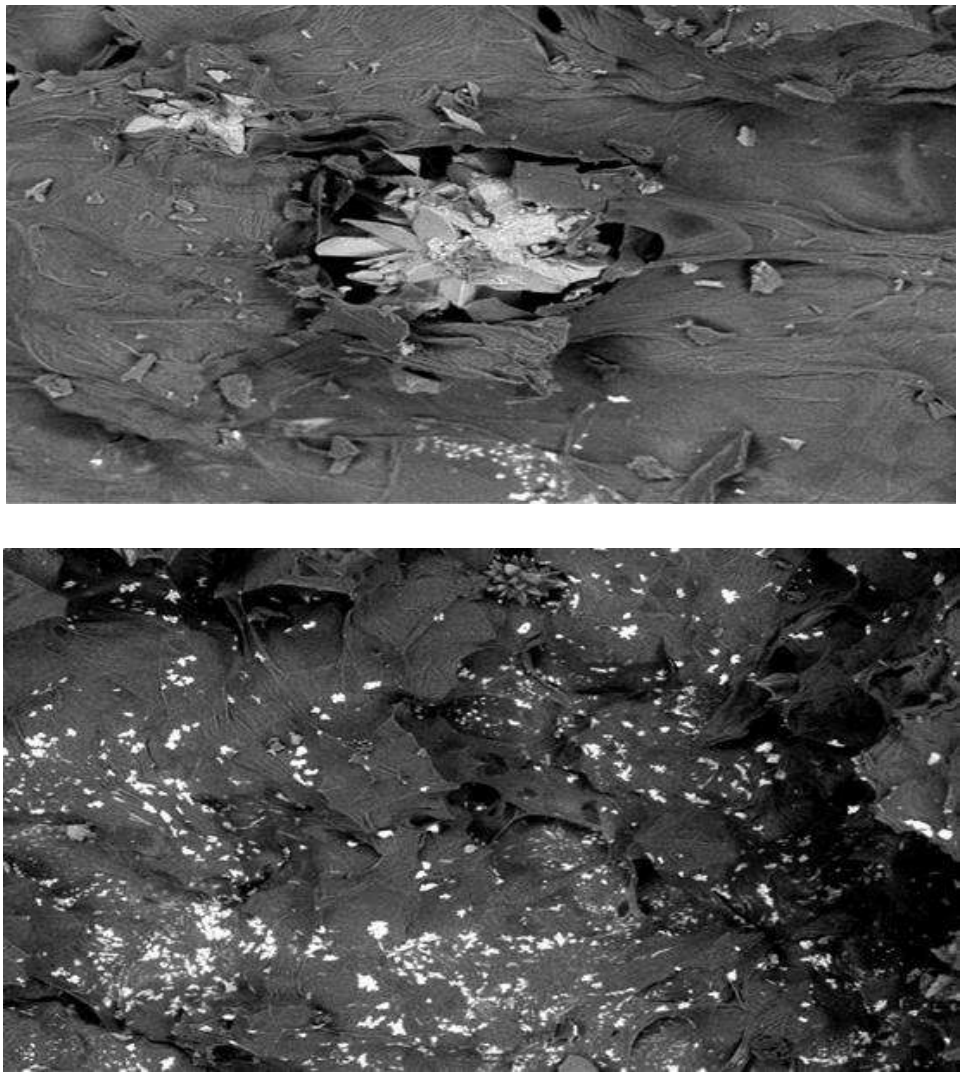


Figure III.29 : structure microscopique des résidus de figuier de barbarie après adsorption.

2.2.2. Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres infrarouges pour le biosorbant utilisé pour l'adsorption de l'adsorbat (diclofénac) sont présentés dans la **(figure III.30)** et le **(tableau III.18).**

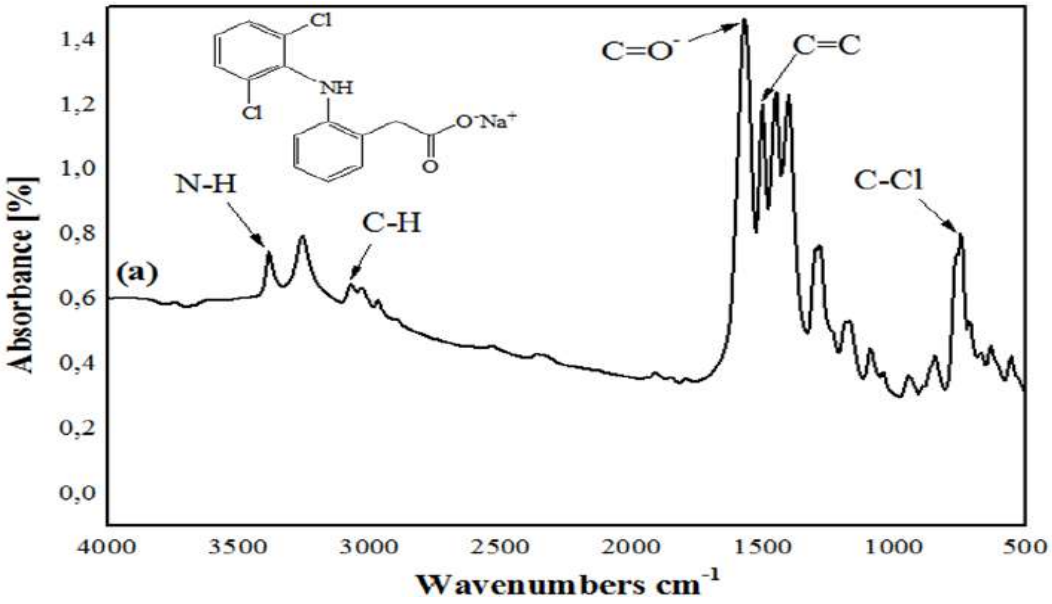


Figure III.30 : spectre infra rouge (abs) de résidu de figuier de barbarie.

Tableau III.18: Les résultats de la spectroscopie infrarouge sont présentés

Les caractéristiques chimiques de résidu de figue de barbarie.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison chimique	Groupement
3927.20	-	-
3865.48	-	-
3433.41	N-H	R-CO-NH-R'
3070.78	C-H	Comp.Aromatique
2931.90	C-H	CH2
2283.79	-	-
1627.97	C=C	RR'C=CH2
1458.23	C-H	CH2
1319.35	C-N	-
1064.74	S=O	Sulfoxyde
887.28	=C-H	1H
779.27	-	-
656.82	C-OH	Alcools
516.94	-	-

D'après ce tableau on remarque que tous les composants de diclofénac ont été identifiés. Donc, on peut conclure que le résidu de figuier de barbarie a adsorbé diclofénac.

3. Modélisation par support vecteur machine (SVM) :

Selon la discussion précédente, le support vecteur machine est développé pour prédire le taux d'élimination du diclofénac on fonction les paramètres d'optimisation qui ont été influées sur adsorption (le ph, la température, la concentration, le temps, la masse, la vitesse d'agitation). le résultat montre un coefficient de corrélation très élevé (R=0.99986) ou le coefficient de corrélation proche de 1 et une erreur quadratique moyenne très petite (RMSE=0.6257) ou RMSE proche de 0. Sur Les résultats obtenus sont démontrée l'efficacité de ce modèle présenté dans le **Tableau III.19** et sur la **Figure III.31.**

Tableau III.19 : Performance des modèles à l'aide de valeurs optimales des paramètres des fonctions de noyau, de pénalité et de perte

Fonction noyau	C	e	Sigma	Erreur de validation croisée	R (global)	RMSE
Gaussain	13.39	1.33	18.07	0.650	0.99986	0.6257

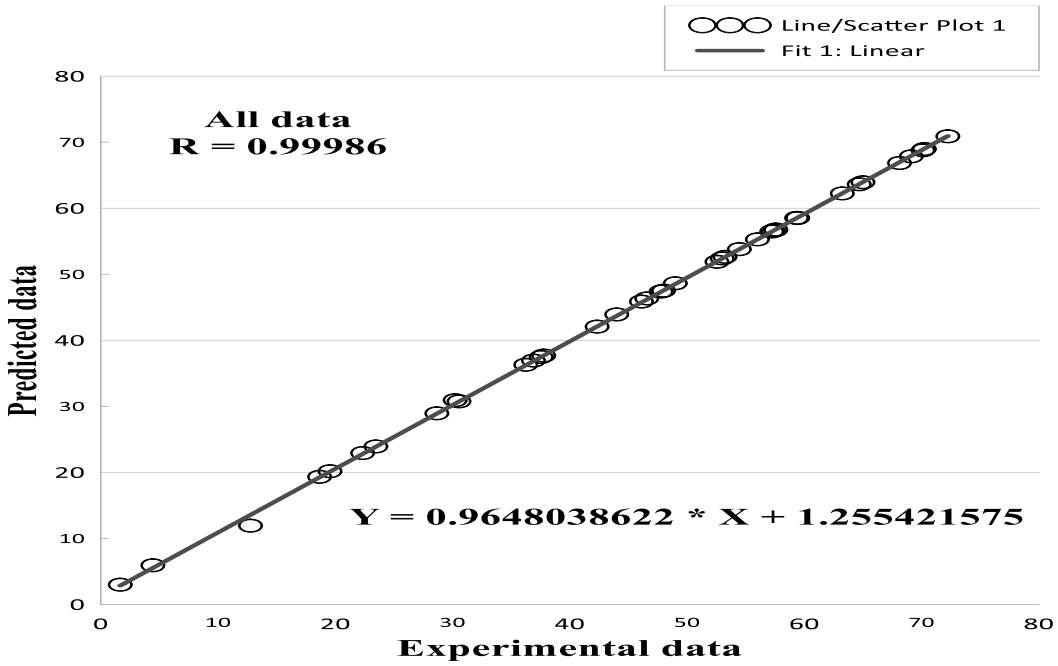


Figure III.31 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude que nous avons menée à travers l'extraction et l'analyse de l'huile essentielle de la figue de barbarie poivrée de la région de Mostaganem, nous a permis d'établir un certains nombres de conclusions.

L'Opuntia ficus indica et les produits qui en sont dérivés, notamment la cladode et l'huile extraite de se dernier et les tourteaux de son fruit, ne sont pas valorisés comme ils devraient l'être en Algérie.

Les produits naturels restent toujours une source inépuisable de structures complexes et diverses vu le rôle que peuvent jouer certains composés purs dans beaucoup d'applications, à savoir l'industrie pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, parfumerie, etc... .

Dans le but de la valorisation des produits naturels, nous avons sélectionné une espèce de figuier de barbarie pour extraire leurs huiles essentielles (H.E). Ces dernières prennent de plus en plus d'importance dans la recherche cosmétique, pharmaceutique et agroalimentaire. Les déchets issus de l'extraction ont été traités pour l'utiliser en adsorption.

L'extraction de l'huile essentielle de figuier de Barbarie a été réalisée par le procédé d'hydrodistillation . Nous avons étudiés les cladodes de deux régions (Mostaganem et Médéa). D'après nos résultats le rendement de l'extraction des huiles essentielles le plus élevé est celui de la région de Mostaganem. A cet effet, nous nous sommes focalisés notre étude sur la plante de la région Mostaganem.

L'analyse par infra rouge montre que l'huile essentielle extraite à partir de figuier de barbarie a permis la détermination de la composition chimique qui contient les amides, les alcynes, alcène… etc.

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a pour objectif d'étudier de l'adsorption sur les déchets des cladodes, nous avons constaté qu'il est possible de les utiliser comme adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination de diclofénac . D'avantage, ces résidus sont naturels et non coûteux.

Nous avons également étudie l'évaluation ;de l'analyse microscopique de résidu de figuier barbarie avant et après l'adsorption ; Cependant, nous avons conclue que avons l'analysé au microscope et remarqué qu'il y avait des pores vides qui absorbent le diclofénc ;et après l'adsorption par balayage microscopique et remarqué la présence de diclofénac dans ses pores, indiquant son absorption de diclofénac.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires liés au milieu et au système adsorbant / adsorbât sur le taux d'élimination de diclofénac . Nous avons constaté que les paramètres expérimentaux tels que : la concentration initiale , la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitaion ;le temps de contact ;le pH de la solution et la température influencent la capacité d'adsorption.

Dans cette étude, un support de vecteur machine a été utilisé pour prédire l'adsorption dynamique d'un système complexe adsorbant-adsorbat à partir de la phase aqueuse dans différentes conditions. Les résultats obtenus en termes d'erreurs statistiques et de coefficient de corrélation ont montré la supériorité et la grande capacité du modèle SVM par rapport au modèle classique dans la prédiction de la relation non linéaire entre les variables d'entrée et de sortie du processus d'adsorption dynamique.

Références bibliographiques

Référence

[1]: Hamouche A., Thèse de doctorat, université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES. (2012) Algérie.

[2]: Din A.T.M., Hameed B.H., Ahmad A.L., J. Hazard. Mater.161 (2009) 1522.

[3]: Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., J .Hazard. Mater.177(2010) 70.

[4]: Xu Z., CAI J-g., PAN B.C., J .Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys& Eng).14:3 (2013) 155.

[5] : Ali, M., Sreekrishnan, T.R. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, Adv, Environ, Res, 5 (2), 175-196

[6]: Cavas L., Karabay Z., Alyuruk H., Doğan H., Demir G.K., Chem. Eng. J. 171 (2011) 557.

[7]: Bryjak J., Ciesielski K., Zbicinski I., J .Biotechnol.114 (2004)177.

[8]:REYNOLDSS.,ARIAS-JIMENEZ.,MONDRAGON-JACOBO C.,PEREZGONZALEZS. El nopal(Opuntia spp) como forraje, Estudio FAO Production y. Protection Vegetal, 2003,169, 344-34.

[9]:HERNÀNDEZ-URBIOLAM.I.,PÉREZ-TORREROE.,RODRÍGUEZ-GARCÍA M.E.Chemical Analysis of Nutritional Content of Prickly Pads (Opuntia ficus indica) at Varied Ages in an Oraganic Harvest.Int. j. Environ. Res. Public Health, 2011, 8, 1287-1295.

[10] : Rapport du ministere de l'agriculture et de la pèche maritime. Etude du marché national et international des produits issus du cactus (fruit frais, raquettes pour aliments de bétail, huiles) et l'exploration des opportunités offertes pour l'exportation. Midfac, 2010, p. 6-53.

[11] : SCHWEIZER, M.(1997)." Docteur NOPAL, le médecin du Bon Dieu," Aloe plantes et beauté SCHWEIZER M. Docteur NOPAL, le médecin du Bon Dieu. Clamecy ; PARIS (France). Imprimerie laballery. 1997,81 p.

[12] : STINTZING, F. C., and CARLE, R. (2005). Cactus stems (Opuntia spp) : Areview on their chemistry, technology, and uses. Moleculer nutrition & food reseach, 49, 175-194.

[13] : FEUGANG, J. M., KONARSKI, P., ZOU, D., STINTZING, F. C., and ZOU, C. (2006).Nutritional and medicinal use of cactus pear (Opuntia spp) cladodes and fruits. Frontiers in Bioscience, 11, 2574-2589.

[14] : MULAS, M., and MULAS, G. (2004). Potentialites d'utilisation strategique des plantes des genres atriplex et opuntia dans la lutte contre la desertification.

[15] :REYES-AGÜERO, J., AGIRRE R, J., and VALIENTE-BANUET, A. (2006). Reproductive biology of opuntia : Areview. Journal of arid environments, 64, 549-585.

[16] : PIGA, A. (2004). Cactus pear : A fruit of nutraceutical and functional importance. Journal of the Professional Association for Cactus Development, 6, 9-22.

[17] : HABIBI, Y. (2004). Contribution à l'étude morphologique, ultra structurale et chimique de la figue de Barbarie. Les polysaccharides pariétaux : Caractérisation et modification chimique, Thèse soutenue en vu d'obtention du grade de Docteur de l'université JOSEF FOURIERE et l'université CADI AYYAD.

[18] : Anonyme, 2007. Anonyme (2007). http://www.cactustunisie.com. Consulté le 19/05/2012.

[19] : WALLACE R.S and GIBSON A.C. 2002. Cacti evolution and systematics.In : Cacti biology and uses. Pp. 1-21 (NOBEL, P.S. ED.). University of California Press Berkeley, California, United States of America.

[20] : NEFFAR S. 2012.Etude de l'effet de l'âge des plantations de figuier de Barbarie (Opuntia ficus indica L. MILLER) sur la variation des ressourceq naturelles(sol et végétation)des steppes algériennes de l'Est. Cas de Souk-Ahras et Tébessa. Thèse de doctorat en biologie végétale. Université BADJI MOKHTAR. Annaba. 236p.

[21] : ARBA M. 2000. Les opuntias fruits comestibles dans certaine région du Maroc. Dans IIème journée nationale sur la culture du cactus. El Kelaa. Dess raghna-Maroc.

[22] : ARABA, A., EL AICH, A., SARTI, B., BELBAHRI, L., BOUBEKRAOUI, A., AIT HAMMOU, A., ZEMMOURI, A., and SBAA, A. (2000). Valorisation du figuier d Barbarie en élevage. Transfert de technologie en agriculture, 1-4.

[23] : FERNANDEZ M.L., TREJO A., MCNAMARA D.J. Pectin isolated from prickly pear (Opuntia sp) modifies low density lipoprotein metabolisme in cholesterol-fed guinea pigs. J. NUTR., 1990, 120, 1283-1290.

[24] : FRATI A.C., GORDILLO B.E., ALTAMIRANO P ., ARIZA C.R. Hypoglecemis effect of opuntia streptacantha lemaire in non-insulin-dependent diabetes. Diabestes care, 1988, 11, 63-66.

[25] : ARBA M. Le cactus opuntia, une espèce fruitière et fourragère pour une agriculture durable au Maroc. Sym. Inter. Agriculture durable en région méditerranéenne(ADUMED), 2009, p. 215-222.

[26] : STINTZING F.C., CARLE. Cactus stems , (Opuntia spp) :A review on their chemistry, technology, and uses. Mol. Nutr. Food Res, 2005, 49, 175-194.

[27] : NATURE ET SANTE. Le figuier de Barbarie et son huile. NATURE ET SANTE, phytotérapie, 2011, 40-42. Disponible sur : http://pharmacies.ma/mail1/officinal_89_figuier _de_ Barbarie.pdf.

[28] : ANDERSON E. F. The cactus family, Tember, Press, Portland,2001, p. 15-72.

[29] : WALDRON K. W., PARR A. J., NGA., RALPH J. Cell wall esterified phenolic dimers : Identification and quantification by reverse phase high performance liquid chromatographyand diode array detection. Phytochem. ANAL., 1996, 7, 305-312.

[30] : MALAININE1 M. E., DUFRESNE A., DUPEYRE D., MAHROUZ M., VUONG R., VIGNON M. R. Structure and morohology of cadodes and spines of opuntia ficus-indica. Cellulose extraction and characterization. Carbohydr. Polym. 2003, 51,77-83.

[31] : GINESTRA G., PARKER M.L., BENNETT R.N., ROBERTSON J., MANDALARI G., NARBARD A., LO CURTO R.B., BISIGNANO G., FAULDS C.B., WALDRON K.W. Anatomical, chemical, and biochemical characterization of cladodes from Prickly Pear (Opuntia ficus-indica (L.) Mill.). J.Agric. FOOD.Chem. 2009, 57, 10323-10330.

[32] : PIMIENTA-BARRIOS E. Prickly pear (Opuntia spp) : A valuable fruit crop for the semi arid land of Mexico. J. Arid Environ., 1994,28,1-11.

[33] : MURILLO-AMADOR B., TROYO DIGUEZ E ., NIETO GARIBAY A., AGUILAR GARCIA M. El nopal : Cultivo forrajero sostenible para el noroeste de Maxic. Centro de investigaciones biologicasdel noroeste S.C., La paz, Mexico 2002.

[34] : MUNOZ DE CHAVEZ M., CHAVEZ A., VALLES V., ROLDAN J. A. The nopal : A plant of manifold qualities.world Rev. Nutr. Dietetics, 1955, 77, 109-134.

[35] : TELES F. F.F., STULL J. W., BROWN W. H., WHITING F. M. Amino and organic acids of the Prickly pear cactus(Opuntia ficus-indical.). J. Sci. Food Agric., 1984, 35, 421-425.

[36] : BRUCKNER H., WESTHAUSER T. Chromatographic determination of L-and Damino acids in plants. Amino acids, 2003, 24, 34, 43-55.

[37] : RETMAL N. DURAN J. M., FERNANDEZ J. Seasonal variations of chemical composition in Prickly pear (Opuntia ficus-indica(L) MILLER). J.Sci. Food Agric., 1987, 38, 303-311.

[38] : EL-MOSTAFA K., EL KHRRASSI Y., BADREDDINE A., ANDREOLETTI P., VAMECQ J., EL KEBBAJ M.S., LATRUFFE N., LIZARD G., NASSER B., CHERKAOUIMALKI M. Nopal Cactus(Opuntia ficus-indica) as a source of bioactive compounds fornutrition, Health and Disease. Molecules, 2014, 19, 14879-14901.

[39] : ABIDI S., BEN SALEM H., VASTA V., PRIOLO, A. Supplementation with barley or spineless cactus (Opuntia ficus indica f. inermis) cladodes on digestion ; growth and intramuscular fatty acid composition in sheep and goast receiving oaten hay. Small Rumin. Res., 2009, 87, 9-16.

[40] : JARAMILLO-FLORES M.E., GONZALEZ-CRUZ L., CORNEJO-MAZON M., DORANTES-ALVAREZ L., GUTIRREZ-LOPEZ G. F., HERNENDEZ-SANCHEZ H. Effect of thermal treatment on the antioxidant activity and content of carotenoid and phrnolic compounds of cactus pear cladodes (Opuntia ficus-indica). Food Sci. Technol. Int., 2003, 9, 271-278.

[41] : GUEVARA J. C., YAHIA E. M., BRITO DE LA FUENETE E. Modified atmosophere packaging of prickly pear cactus stems (Opuntia spp). Lebensm. Wiss. Technol., 2001, 34, 445-451.

[42] : RPDRIGUEZ-FELIX A.Postharvest physiology and technology of cactus pear fruits and cactus leaves. Acta. Hort., 2002, 581, 191-199.

[43] : GUEVARA-FIGUEROA T., JIMENEZ-ISLAS H., REYES-ESCOGIDO M.L., MORTENSEN A.G., LAURSENC B.B., LIN L., LEON-RODRIGUEZ A., FOMSGAARD I.S., BARBA DE LA ROSA A.P. Proximate composition, phenolic acids, and flavonoids characterization of commercial and wild nopal (Opuntia spp). Journal of Food Composition and Analysis, 2010, 23, 525-532.

[44] : BEN-THLIJA, A. Nutritional value of serval Opuntia soecies. Master Thesis, Oregon State University, Corvallis/USA , 1987, ; cit.in Nefzaoui, A., BEN SALEM, H., Forage, fodder, and animal nutrition, in : Nobel, P. S. (Ed.), Cacti. Biology and Uses, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London, 2002, p. 199-210.

[45] : RETAMAL N. DURAN J. M., FERNANDEZ J. Seasonal variation of chemical composition in prickly pear (Opuntia ficus-indica(L) Miller). J. Sci. Food Agric., 1987, 38, 303-311.

[46] : SUTTON B. G., TING I. P., SUTTON R., Carbohydrate metabolism of cactus in a desert environment. Plant physiol., 1987, 68, 784-787.

[47] : NOBEL P. S., CAVELIER J., ANDRAD J. L. Mucilage in cacti : Its apoplastic capacitance assocates solutes, and influenceon tissuewater relation. J. Exp.Botany , 1992, 43, 641-648.

[48] : MAJDOUB H., ROUDESLI S., DERATINI A. Polysaccharides from prickly pear peel and nopals of Opuntia ficus-indica, extraction, characterization and polyelectrolyte be haviour. Polymer Int., 2001, 50, 552-560.

[49] : MAJDOUB H., ROUDESL S., PICTON L., LE CERF D., MULLER G. GRISEL M., Prickly pear nopal pectin from Opuntia ficus-inica physicochemical study in dilute and semidilute solutions. Carbohydr. Polym., 2001, 46, 69-79.

[50] : GEBHARDT R. Variable influence of kaempferol and myricetin on in vitro hepato cellular cholesterol biosynthesis. Planta Med, 2003, 69, 1071-1074.

[51] : ESHUN K., HE Q. Aloe vera : A valuable ingredient for the food, pharmaceutical and cosmetic industrie – areview. Crit. Rev. FoodSci. Nutr,2004, 44, 91-96.

[52] Bruneton, J. (1993). Pharmacognosie, TEC&DOC.Paris

[53] Guignard J, "Botanique : systématique moléculaire", 13éme édition Masson, Paris, 2004

[54]Paris M., Hurabielle M.1980. Abrégé de matière médicale (pharmacognosie). Masson, Paris. Bruneton J. 1993. Pharmacognosie – Phytochimie : Plantes médicinales. Tec et Doc Lavoisier. 425.

[55]Bruneton J. 1993. Pharmacognosie – Phytochimie : Plantes médicinales. Tec et Doc Lavoisier, Paris. 425.

[56] Richter G,"Métabolisme des végétaux, physiologie et biochimie", Ed Presse polytechnique et universitaire, 1993.

[57] Raven E, "Biologie végétale", Ed EBoeck, Paris, 2003.

[58] lessentieldejulien.com/2011/04/huile-essentielle-definitions

[59] tpejbs2012.canalblog.com/archives/2012/02/13/23515518.html

[60] Brenadet, M. (1983). La phyto-aromathérapie pratique.édition Dangles, 2ème édition, France .

[61] Anonyme. Plantes aromatiques. Édition Rustica, (2003).Paris

[62] Ait-ouazzou ,A. (2002).Extraction et identification des huiles essentielles de Mentha Viridis.L (menthe verte). Mémoire d'ingénieur, ENSA, Alger.

[63] Bertouche,S. (2009). Optimisation des procédés de récupération d'extrait naturels d'origine végétale. Mémoire d'ingénieur, ENSA, Alger.

[64] Bruneton J,"Pharmacognosie, phytochimie plantes médicinales", 3éme édition, Tec et Doc Lavoisier, Paris, 1999

[65] Binet P, "Physiologie végétale", Tome II, Ed Doin, 1990.

[66]Desmares C., Laurent A., Delerme C.2008. Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles .France

[67] N. Benayad;(2008) «Les huiles essentielles extraites des plantes médicinales marocaines: moyen efficace de lutte contre les ravageurs des denrées alimentaires stockées». Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences de Rabat.

[68] Abdoul Dorosso Samate; (2002) «Compositions chimiques d'huile extraites de plantes aromatiques de la zone soudanienne du Burkina Faso: valorisation», Thèse de Doctorat. Université d'Ouagadougou.

[69] Nait Achour. K; (2012) «Etude des essences de 4 espèces d'eucalyptus poussant dans la région de Tizi Ouzou», Thèse de Doctorat. Université de Mouloud Mammeri, Tizi ouzou.

[70] Georges , S.O. (1979). L es huiles essentielles, généralités et définition .Traité de phhytothérapie et d'aromathérapie. Edition Maloine . Paris.

[71] Bachelot.C, Blaise. A, Corbel. T, Guernic. A. (2006). Huiles essentielles.Edition Maloine. France.

[72] Moghrani, H. (2009). Extraction des huiles essentielles du Myrte et de l'Eucalyptus globulus par entraînement de la vapeur d'eau . Thèse de doctorat en en génie de l'environnement. USTHB. Alger.

[73] Raynaud H,"Prescription et conseil en aromathérapie", Ed Lavoisier Tec et Doc, Paris, 2006.

[74] Lucchesi M, "Extraction sans solvant assistée par micro-ondes conception et application à l'extraction des huiles essentielles", Thèse de Doctorat, université de la Reunion,2005.

[75] :A issaniK , Khamari,A.(2011). Utilisation des huiles essentielles pour lutter contre les parasites externeschez les animaux.Mémoire d'ingénieur en génie des procédés, Option génie pharmaceutique. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. USTHB. Alger.

[76] :Moghrani,H. (2009). Extraction des huiles essentielles du Myrte et de l'Eucalyptus globulus par entraînement de la vapeur d'eau. Thèsede doctoraten en génie de l'environnement. USTHB. Alger.

[77] : RICHARD. H et MULTON. JI., 1992, Les aromes alimentataires. Edition Ter et Tor movoisir.

[78] : LUCCHESI M.E., Extraction sans solvant assisrée par Micro-onde, conception et application à l'extraction des huiles essentielles, thèse de doctorat, université de la réunion, faculté des sciences et technologies.

[79] : GUENTHER. E.,1972, The essential oils, Vol.3, Ed. ROBERT KRIEGER publishing co, Huntingtons, New York

[80] : Paris, M., Hurabielle, M.(1981). Abrégé de: Matière Médicale,Tome I, édition Masson, Paris.

[81] : BRUNETTON J., Pharmacognosie, plantes médicinales, 3ème édition, Lavoisier Tec et Doc, Paris.

[82] : BLACKWAY J et SALERNO M., 1987, Pour la science. Institut des renseignement et techniques, Paris

[83] : REZAZI. S et BOUZIANI. S., 2008, Extraction et caractérisation de l'huile essentielle de lepidum sativum, évaluation d'aromatogramme,microatmosphère. L'activité hypotensive et hypoglycémiante, thése d'ingéniorat. Centre universitaire de Médéa.

[84] : N.Mathlouthi.HuitièmesJournéesde la Recherche Avicole, St Malo, 25 et 26 mars 2009.

[85] : BRUNETON. J. 1993. Pharmacognosie et phytochimie. Plantes médicinales. Paris, France : Lavoisier. 278-279.

[86]: Eissiere. P. J. (1991). Chimie des substances odorantes,édition Lavoisier, Paris.

[87]: Bernard,T, Perrineau, F.Bravo. R, Gasset, A. (1988). Extraction des huiles essentielles, Chimie et technique information chimie No298.

[88]: Salle, J.L. (1991).Le toutime en phytothérapie. Edition Frisson Roche, Paris.

[89] : Collin,G.(2000). Technique d'extraction des produits naturels.Revue scientifique No13.

[90]. Anglaret P, Filippi J, Kazmierczak S, de Gennes P-G (1998) Technologie génie chimique. Centre régional de documentation pédagogique

[91]. Arlabosse P (2008) Séchage industriel. Tech l'ingénieur

[92]. Jannot Y (2008) Isothermes De Sorption : Modeles Et Determination Sommaire 1 Definitions 2. 1–16

[93]. Cuvelier M-E, Maillard M-N (2012) Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. Oléagineux, Corps gras, Lipides 19:125–132

|**[94].** Hampikian S (2012) Les baies-Actifs bio avec femininbio. com. Marabout

[95]. Remazeilles C (2018) Corrosion des aciers en milieux naturels: Etude des produits de corrosion ferreux formés en milieux pauvres en oxygène

[96] Koller D, Friedman N, Bach F (2009) Probabilistic graphical models: principles and techniques. MIT press

[97] Solides SDES, Généralités I Séchage Des Solides. 1–17

[98]. Bachir S (2015) Modélisation mathématique de séchage solaire indirect des dattes Deglet-Nour réhumidifiées

[99]. Bonazzi, Jean-Jacques (2003) Séchage des produits alimentaires. Principes. Tech l'ingénieur 1–14

[100]. Jean-Jacques et al; (2003) Séchage des produits alimentaires Principes Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires du génie industriel alimentaire, base Documentaire. TIB430DUO (ref Artic f3000)

[101] : Mémoire :Evaluation de l'effet protecteur d'un extrait de lichen contre l'hépatotoxicité induite par le diclofenac de sodium chez le rat. Présenté et soutenu par : BERREHAL Marouane

[102] mémoire de master .traitement des eaux usées par adsorption dynamique 2015 2016

[103] : Tatianne F. (2011).Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat.UniversitéD'Orleans école doctorale sciences et technologies institut de chimie organique et analytique.

[104]: Sun L. M, Meunier F. (2003). Adsorption, aspects théoriques, Les techniques de l'Ingénieur, J2730.

[105] : Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J. (2003).Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, P 1050.

[106] : Tebani, S. (2013). Elimination des colorants par biosorption et photo dégradation dans un réacteur agite. Mémoire de magister en génie de l'environnement. Université USTHB, Alger.

[107] : mémoire de master traitement des eaux usées par adsorption 2013 2014

[108] : Nait Merzoug ,N .(2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras

[109] : TWIDWELL, E.K.(2002°. Use a Microwave Oven to determine moisture content of forages, WAGNER J.J et NANCY.J, Ex 8077.P2.

[110]: AFNOR. (2000). Recueilde normes : Les huiles essentielles. Tome 2. Monographies relative aux huiles essentielles. AFNOR, Paris, 661-663.

[111]. D. A. Belsley, E. Kuh, and R. E. Welsch, Regression diagnostics: identifying influential data and sources of collinearity. Wiley, 1980.

[112]. S. H. Hong, M. W. Lee, D. S. Lee, and J. M. Park, "Monitoring of sequencing batch reactor for nitrogen and phosphorus removal using neural networks," Biochemical Engineering Journal, vol. 35, no. 3, pp. 365–370, 2007.

[113]. H. El Badaoui, A. Abdallaoui, and L. Lancelot, "Application des réseaux de neurones artificiels et des régressions linéaires multiples pour la prédiction des concentrations des métaux lourds dans les sédiments fluviaux marocains," Université de Poitiers/France, 2012.

Annexe

Annexe (A) : Appareillage.

1. Spectrophotomètre UV visible :

n spectrophotomètre UV-visible est constitué de la réunion de trois parties : la source ; le système dispersif et le détecteur. L'échantillon (colorant+biomasse) est intercalé optique avant ou après le système dispersif .Le schéma du spectrophotomètre uv_ visible est donné dans la figure suivante.

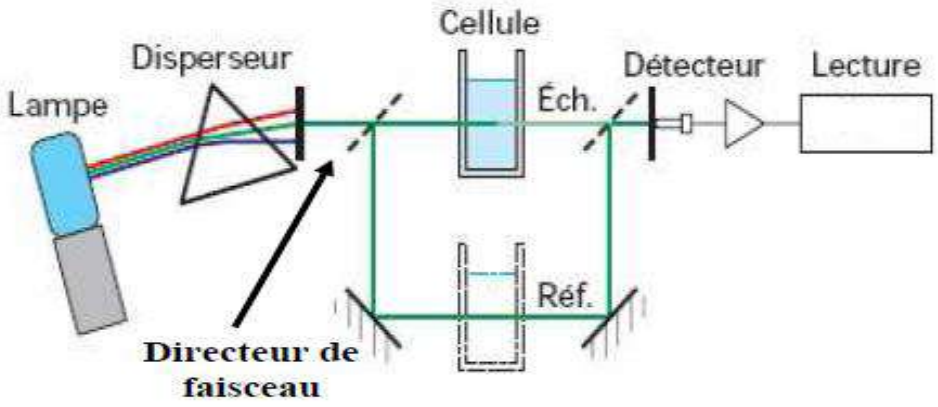


Figure A.1:L'appareillage d'un spectrophotomètre UV.

Le domaine spectral de l'UV-visible est largement exploité en analyse quantitative. les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption de la lumière par un composés à sa concentration.

2. Le microscope électronique a balayage (MEB):

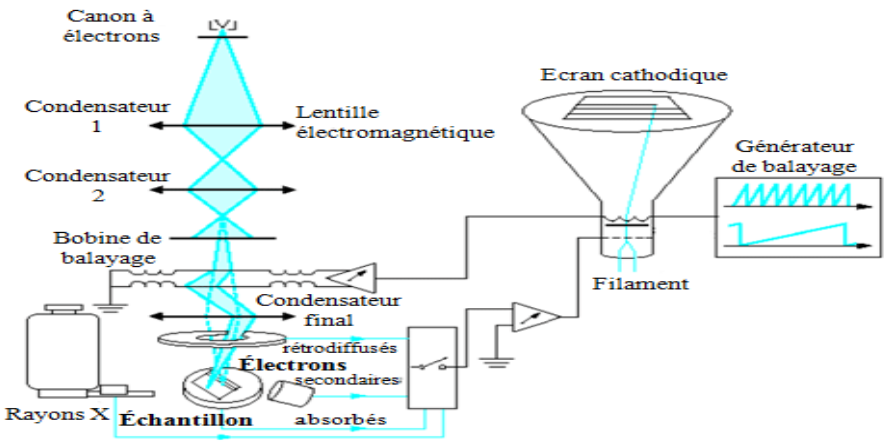


Figure A.2:L'appareillage d'un microscope électronique a balayage.

Annexe (B) : Les résultats

Tableau B.1 : Rendement d'extraction d'huile essentielle de figuier de Barbarie.

Date	m_i (g)	m_f (g)	V_h (ml)	m_h (g)	H (%)	R (%)
09/02/2020	100	6,115	0,3	0,276	93,88	4,509
10/02/2020	100	3,281	0,4	0,368	96,729	11,21
11/02/2020	100	3,906	0,3	0,276	96,094	7,058
12/02/2020	100	5,907	0,6	0,46	94,093	7,783
13/02/2020	100	5,591	0,4	0,368	94,408	6,571
16/02/2020	100	5,524	1,9	0,46	94,475	8,318
17/02/2020	100	3,814	0,3	1,744	96,186	45,64
18/02/2020	100	3,927	0,4	0,27	96,073	7,26
19/02/2020	100	3,817	0,5	0,38	96,183	9,43
20/02/2020	100	3,432	0,8	0,46	96,568	12,70
H_m =95,46				**R_m =12,52**		

- ✓ **Analyse microscopique de résidu de figuier barbarie avant adsorption :**

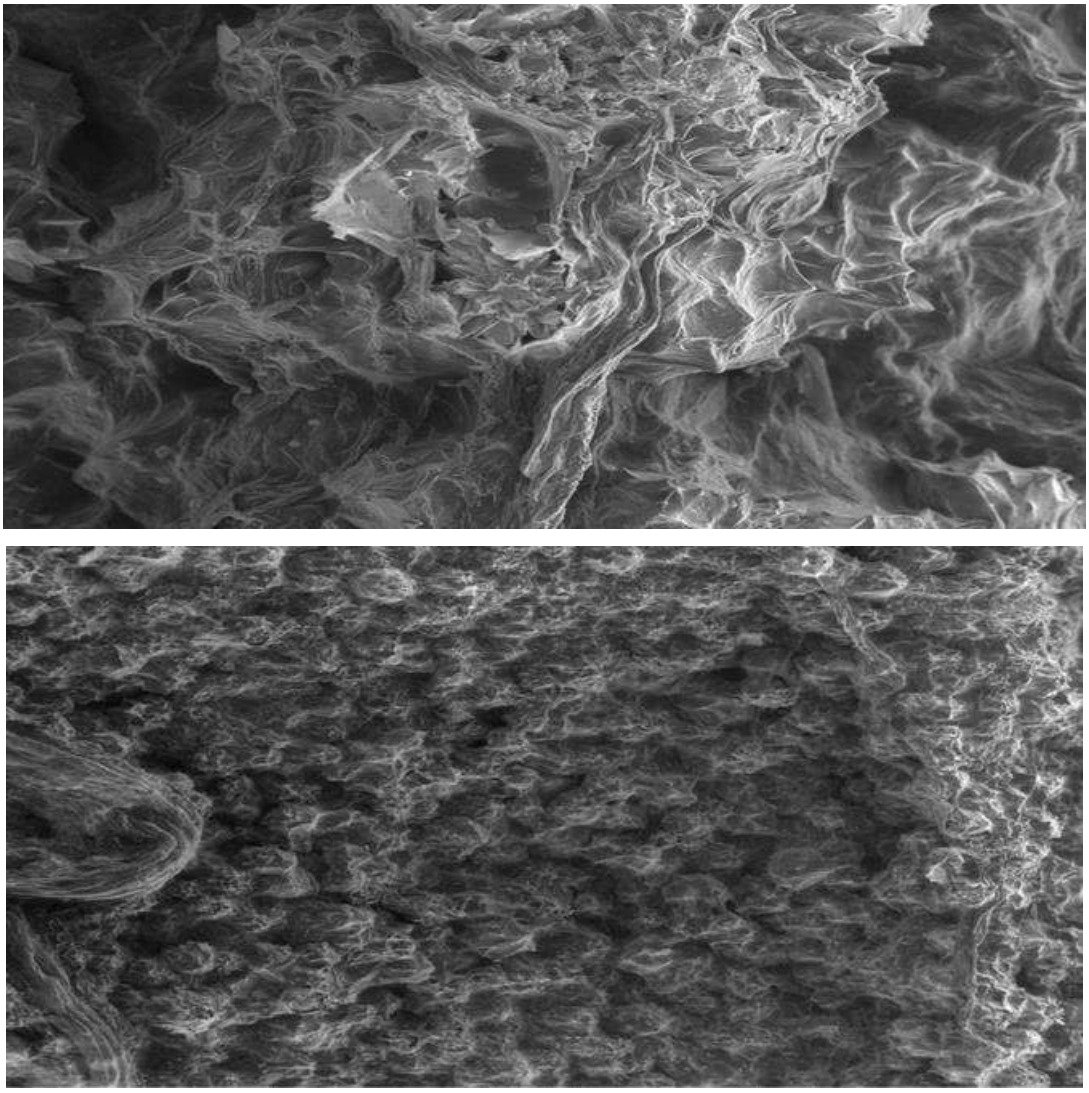


Figure B.2 : Analyse microscopique de résidu de figuier barbarie avant adsorption

- ✓ **Analyse microscopique de résidu de figuier barbarie après adsorption :**

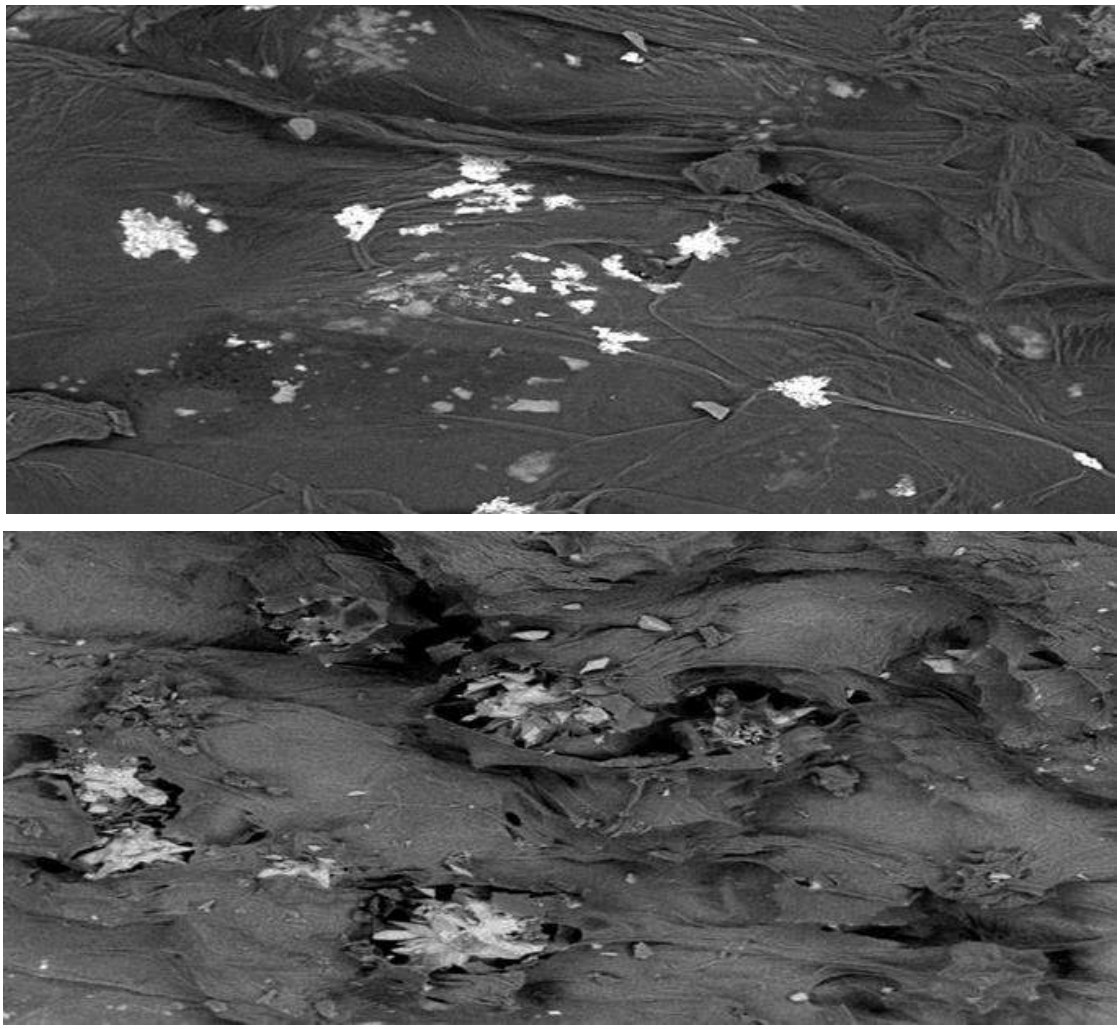


Figure B.3 : Analyse microscopique de résidu de figuier barbarie âpres adsorption