



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
جامعة أبو بكر بلقايد - تلمسان  
**Université Aboubakr Belkaid - Tlemcen**



**Faculté des sciences de la Nature et de la Vie et Sciences de la Terre et de l'Univers**

## **Mémoire de fin d'étude**

En vue d'obtention du Diplôme de Master

Filière : Science Alimentaire

Option : Sécurité Alimentaire et Assurance Qualité

### **THEME**

**Eco-extraction d'huile essentielle de  
L'écorce d'Orange et de Citron par micro-onde sans solvant**

Présenté par : **TOUATI Amina**

Soutenu le 28 / 09 / 2020, devant le jury composé de :

<b>Présidente</b>	Mme MEROUFE Bahia	MCA	Univ de Tlemcen
<b>Examineur</b>	Mr TEFIANI Choukri	MCA	Univ de Tlemcen
<b>Encadreur</b>	Mr ZENASNI Mohamed Amine	MCA	Univ de Tlemcen

**Année universitaire : 2019/2020**

## REMERCIEMENTS

*Je remercie tout d'abord ALLAH le tout puissant et miséricordieux, de m'avoir donné la santé, la force et la patience, le courage ainsi que la volonté pour arriver à accomplir ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur **Mr ZENASNI Mohammed Amine** Maitre de conférences A à la faculté de Technologie, département de Génie Industriel, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Un grand merci à mon encadreur pour avoir dirigé ce travail, pour son sérieux et ses efforts afin de m'aider, de me conseiller et de m'orienter. Je lui exprime mon profond respect et mes remerciements.*

*J'adresse toute ma gratitude à l'enseignante **Mme MEROUFEL Bahia**, Maitre de conférences A à la faculté de Technologie Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier mon enseignant **Mr TEFIANI Choukri** Maitre de conférences A au département d'agronomie Faculté SNV/STU université de Tlemcen, pour le temps qu'il a consacré pour évaluer ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes sincères gratitudes à tous les enseignants du département d'agronomie et de Biologie qui ont contribué à ma formation, ainsi à ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail ; enfin je présente mes remerciements à tous les étudiants de la promotion de Sécurité Alimentaire et Assurance Qualité 2019/2020.*

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents que Dieu me les garde.*

***A ma mère** « Tu m'a donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte »*

***A mon père** « l'épaule solide, l'œil attentif et compréhensif. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te préserve et te procure santé et longue vie »*

***A Mes frères Hichem et Abdennour,** auxquels je souhaite une très bonne Continuité et réussite dans leurs vies.*

***A mon mari Zakaria** pour son soutien précieux et à mes petit anges **Dounia Ferdaous et Yahia.***

*A ma belle-famille.*

*A mes collègues, camarades et meilleures amies.*

*A toute autre personne que je n'ai pas citée et dont l'aide m'a été précieuse.*

*A mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.*

## SOMMAIRE

liste des abreviations.....	I
liste des figures .....	3
liste des tableaux.....	3
Introduction .....	1
<b>Chapitre 1 :Etude botanique des deux citrus « orange- citron »</b>	
1. Introduction.....	3
2. Importance de l'agrumiculture en Algérie.....	3
3. Généralités sur les agrumes.....	4
4. filière des agrumes.....	6
5. Description morphologique et physiologique d'agrumes.....	6
6. Composition chimique globale des écorces d'agrumes.....	7
7. Citrus sinensis ( Oranges).....	9
7.1. Composition chimique et valeur nutritive.....	9
7.3. différentes variétés d'oranges.....	9
7.4. Production .....	10
8. citron ( <i>Citrus limon</i> ).....	11
8.1. variétés de citron.....	12
8.2. Composition chimique et valeur nutritive du citron.....	12
8.3 .Précautions .....	12
9. Utilisation et effets thérapeutiques des fruits de genre Citrus.....	13
<b>Chapitre 2 : Huiles Essentielles</b>	
1. Introduction.....	15
2. Contexte historique.....	16
3. Variété d'huiles essentielles.....	17
4. Que font les huiles essentielles pour les plantes?.....	18
5. Comment utiliser les huiles essentielles?.....	19
6. Propriétés pharmacologiques des huiles essentielles.....	19
6.1. Antiseptiques.....	19
6.2. Expectorants et diurétiques.....	20

6.3. Spasmolytique et sédative.....	20
6.4. Autres.....	20
7. Constituants chimiques des huiles essentielles.....	20
7.1. Hydrocarbure.....	21
7.2. Terpènes.....	21
7.2.1. Monoterpènes.....	21
7.2.2. Sesquiterpènes.....	22
7.2.3. Diterpènes.....	23
7.3. Alcools.....	23
7.4. Aldéhydes.....	24
7.5. Acide.....	24
7.6. Esters.....	24
7.7. Cétone.....	25
7.8. Lactones.....	25
8. Analyse des huiles essentielle.....	25
9. Comment conserver des huiles essentielles?.....	26
10. Huiles essentielles des agrumes.....	26

### **Chapitre 3 : Procédés d'extraction des huiles essentielles**

1. Introduction.....	29
2. Historique.....	29
3. techniques d'extractions des huiles essentielles (extraction traditionnelle).....	29
3.1. Définition.....	29
3.2. Distillation.....	30
3.3. Entrainement à la vapeur d'eau.....	30
3.4. Vapo-hydrodistillation.....	31
3.5. Hydrodistillation.....	31
3.6. Distillation sèche.....	32
3.7. Enfleurage.....	32
3.8. Extraction par expression.....	33
3.9. Hydrodiffusion.....	33

3.10. Extraction par solvants volatils.....	34
3.11. Extraction aux ultrasons .....	36
4. Techniques d'extractions des huiles essentielles (extraction assistée par micro-ondes).....	37
4.1. Micro-ondes .....	37
4.2. Extraction assistée par Micro-ondes.....	38
4.3. Procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes .....	39
4.4. Hydrodistillation assistée par micro-ondes .....	39
4.5. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes.....	40

#### **Chapitre.4 : Matériel et méthodes**

1. Matériels d'expérimentation.....	41
1.1. Appareillages et verreries.....	41
2. Préparation des échantillons .....	41
2.2. Collecte de matériel végétal .....	41
3. Méthodes d'extractions des huiles essentielles.....	42
3.1. Extraction par hydro-distillation .....	42
3.2. Extraction assistée par micro-ondes sans solvant (EMSS).....	44
4. Rendement.....	46
5. Méthodes d'analyse des huiles essentielles.....	47

#### **Chapitre IV Résultat et discussion (Étude de quelque article)**

1. Introduction.....	49
2. Extraction sans solvant assistée par chauffage micro-ondes (ESSM).....	49
3.Extraction assistée par chauffage micro-ondes avec solvant (EMAS).....	51
4. Hydrodistillation.....	52
5. composition chimique de l'huile (HD) distilla et extraction essentielle (HE) obtenue par extraction par micro-ondes sans solvant (EMSS), l'hydrodistillation par micro-ondes avec solvant (EMAS) de l'écorce d'agrumes.....	54
6. Effet de la température et le temps pendant l'extraction des HEs d'écorce d'agrumes.....	55

7. Activité antioxydante: radical DPPH.....	57
8. Processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielles par micro-ondes avec et sans solvant et hydrodistillation .....	58
9. Conclusions .....	62
CONCLUSION GENERALE.....	63

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## LISTE DES ABREVIATIONS

- CPG** : Chromatographie en phase gazeuse
- CLHP** : chromatographie en phase liquide à haute performance
- DPPH** : 1,1-Diphényl-2-picrylhydrazyle)
- EMSS** : Extraction assistée par micro-ondes sans solvant
- EMAS** : Extraction assistée par chauffage micro-ondes avec solvant
- Fig.** : Figure
- FAO**: Food and agriculture organization of United Nations
- GGPP** : géranylgéranyl pyrophosphate
- GHz** : Giga Herz
- g**: gramme
- HE** : Huile Essentielle
- H** : Heure
- IC50** : Concentration inhibitrice à 50%
- INRAA** : Institut National de la Recherche Agronomique d'Algérie
- ISO** : l'Organisation Internationale de Normalisation
- MgSO4** : sulfate de magnésium
- MHz** :Méga Herz
- ml**: millilitre
- PH** : Potentiel hydrogène
- PTFE** : polytétrafluoroéthylène
- RMN** : Résonnance Magnétique Nucléaire
- T°** : Température
- USDA** : Département américains de l'agriculture
- W** : Watt
- %** : Pourcentage

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure. 1. 1.</b> Champ de Citrus de la région de Sekkak.....	3
<b>Figure. 1.2.</b> schéma détaillant la structure du péricarpe de l'orange.....	6
<b>Figure. 2. 1.</b> Histoire des huiles essentielles .....	16
<b>Figure. 2. 2.</b> Papyrus égyptiens représentant la reine Néfertari faire une offrande à Isis.....	16
<b>Figure. 2. 3.</b> Huile essentielle en Europe.....	17
<b>Figure. 2. 4.</b> L'industrie et huile essentielle.....	17
<b>Figure. 2. 5.</b> Plantes et huiles essentielles.....	19
<b>Figure.2.6.</b> Huiles essentielles des agrumes.....	26
<b>Figure.2.7.</b> Aroma zone Agrumes.....	27
<b>Figure .3.1.</b> Schéma de la distillation à la vapeur.....	30
<b>Figure .3.2:</b> Extraction par hydro distillation.....	32
<b>Figure .3.3.</b> Enfleurage de pétales de rose.....	33
<b>Figure. 3. 4</b> extractions par hydrodiffusion.....	34
<b>Figure. 3 .5 .</b> extraction par solvant.....	35
<b>Figure. 3. 6:</b> Extraction aux ultrasons.....	36
<b>Figure. 3. 7.</b> Le spectre électromagnétique.....	37
<b>Figure .3.8 .</b> Spectre électromagnétique.....	38
<b>Figure. 3. 9.</b> Schéma du procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes .....	39
<b>Figure. 3. 10.</b> Schéma du procédé entraînement à l'air assisté par micro-ondes.....	40
<b>Figure.4.1.</b> Citrus limon.....	42
<b>Figure.4.2.</b> Citrus sinensis.....	42
<b>Figure .4.3.</b> Montage d'hydrodistillation type Clevenger.....	42
<b>Figure. 4.4.</b> Extraction hydrodistillation (HD).....	43
<b>Figure. 4.5.</b> Schéma d'appareil de décantation.....	44
<b>Figure.4.4.</b> Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (EMSS).....	44
<b>Figure .4.5.</b> Montage d'extraction assistée par microonde sous vide pulsé.....	45
<b>Figure. 4.5.</b> Représentation schématique de l'appareil d'extraction par micro-ondes sans solvant utilisé dans cette étude.....	46
<b>Figure .4. 6.</b> les méthodes d'analyses d'un mélange complexe.....	47
<b>Figure .5.1.</b> La concentration d'huile d'orange Citrus auranticum dans la solution à tout moment, Ct (g L <sup>-1</sup> ) en fonction du temps (min)par microonde.....	50

<b>Figure .5.2.</b> Cinétique des huiles essentielles d'écorce d'orange; comparaison entre l'hydrodistillation pour deux matrices différentes: en morceaux et broyées en poudre.....	53
<b>Figure .5.3</b> Profils de température en fonction du temps pour les isolations EMSS(●) et HD (○) d'huile essentielle des écorces de citron.....	56
<b>Figure .5.4.</b> profil de temps-température pour extraction d'huile essentielle avec hydrodistillation (HD), extracion avec solvant par micro-ondes (EMAS) et extraction sans solvant par micro-ondes (EMSS) d'écorce de Citrus limon.....	57
<b>Figure.5.5.</b> Représentation schématique du transfert de chaleur et de masse pendant l'hydrodistillation (HD), assistée par micro-ondes hydrodistillation (MAHD) et sans solvant extraction par micro-ondes (EMSS) d'huile essentielle de zeste de Citrus limon.....	58
<b>Figure .5.6.</b> Schéma du processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielles par chauffage conventionnel et par micro-ondes.....	60

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 01</b> : composition chimique du fruit de Citrus .....	5
<b>Tableau 02</b> : Composition chimique globale des écorces de différentes variété d'agrumes.....	8
<b>Tableau 03</b> : Production orange (FAO 2017).....	11
<b>Tableau 04</b> : Composition biochimique moyenne du citron.....	13
<b>Tableau 05</b> : Composés regroupés dans les huiles essentielles d'écorce de citron obtenus par HD et EMSS.....	54
<b>Tableau 06</b> : Composition chimique (%) des échantillons d'huiles essentielles extraites d'oranges Navel par HD et EASM.....	55
<b>Tableau 07</b> : Composition chimique (%) des échantillons d'huiles essentielles extraites d'oranges Navel par HD et EASM.....	61

---

## **Introduction**

---

Au cours du dernier siècle, les industries se sont montrées disposées à convertir les déchets d'agrumes en produits commerciaux à haute valeur ajoutée. Des agrumes sont utilisés pour la transformation du jus, ce qui génère évidemment une quantité importante de déchets, principalement des écorces. Cela reste un grave problème de pollution environnementale. La récupération de ces déchets est devenue une recherche d'un grand intérêt avec des impacts énormes que ce soit pour la production de flavonoïdes, de pectine ou d'huiles essentielles. Ces produits ont intéressé plusieurs domaines (agro-industrie, cosmétique, arôme, pharmaceutique ...) dans lesquels leurs utilisations sont diverses telles que les essences et les parfums aromathérapie et les arôme alimentaire (**Allaf, 2013**).

La région méditerranéenne joue un rôle prédominant en tant qu'exportateur d'agrumes frais, avec 60 % du volume global. La production est localisée dans les pays du pourtour méditerranéen mais se concentre surtout en Espagne, en Grèce, en Italie, en Turquie, en Egypte et au Maroc

(**Bousbia, 2011**). L'Algérie est reconnue pour la qualité supérieure de ses agrumes ainsi que pour son savoir-faire tant dans la sélection des espèces que dans la production de fruits, de jus et des huiles essentielles d'agrumes.

En général, les huiles essentielles des agrumes ont été reconnues comme une ressource importante naturelle, elles possèdent un atout considérable et jouissent d'une popularité grâce à la découverte progressive de leurs propriétés : antibactériennes, anti inflammatoires, antiseptiques, antivirales, antifongiques, antioxydantes, stimulantes, calmantes et relaxantes (**Hosni, 2010**)

Avec le développement du concept de «chimie verte» pendant ces dernières années, les techniques respectueuses de l'environnement deviennent de plus en plus attractives, des recherches visant à optimiser le moyen d'extraction le plus écologique. Ainsi ajouté au conventionnel méthodes d'extraction, nouvelles méthodes telles que l'extraction de fluide supercritique (**Boukroufa, 2015**).

La production d'huile essentielle à partir d'écorces d'agrumes, est souvent réalisée par des méthodes traditionnelles comme la distillation à la vapeur à l'échelle commerciale (**Masango, 2005**). Ces méthodes conventionnelles présentent cependant certains inconvénients liés aux coûts énergétiques élevés et aux longs temps d'extraction. Les scientifiques ont donc développé des méthodologies plus vertes et plus efficaces à utiliser dans des concepts alternatifs de bioraffinage pour augmenter l'efficacité de la production et contribuer à la préservation de l'environnement.

---

L'extraction basée sur l'hydro-distillation (HD) comme ceux impliquant des appareils Clevenger et Soxhlet ont été signalés pour la première fois il y a plusieurs années (**Wang et Weller, 2006**).

L'extraction par micro-ondes sans solvant est une technologie et une nouvelle méthode utilisée pour extraire les huiles essentielles à partir de matières végétales. Cette méthode est une combinaison de chauffage par micro-ondes et distillation sèche (**Sozmen et al, 2011**).

Pour pouvoir lancer une production nationale des huiles essentielles, il est primordial de lancer des études recherchant les huiles essentielles à forte valeur ajoutée comme le cas des huiles essentielles des agrumes. Pour se faire nous nous proposons, d'étudier les méthodes d'extraction et la composition chimique des huiles essentielles des deux agrumes : Citrus (C. limon et C. sinensis) cultivées dans la région de Tlemcen. Dans cette optique, notre travail sera structuré comme suit :

La partie bibliographique comportant trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : est une étude bibliographique dans laquelle nous présenterons les procédés d'extraction des huiles essentielles.
- **Le deuxième chapitre** : une partie consacrée à la présentation des données générales sur deux agrumes : Citrus (C. limon et C. sinensis).
- **Le troisième chapitre** : présente les études des compositions chimiques des huiles essentielles des agrumes.
- **La partie expérimentale** : (procédés d'extractions) c'est une présentation le matériel utilisé et les résultats d'extraction des huiles essentielles des deux agrumes (C. limon et C. sinensis) par microonde sans et avec solvant et par hydrodistillation, en raison de l'épidémie de Covid- 19, nous n'avons pas pu faire le côté pratique en laboratoire, alors nous avons donc étudié quelques articles dans le même contexte.

La présente étude est finalisée par une conclusion générale et les perspectives qui s'imposent.

## **Chapitre 1**

### **Etude botanique des deux citrus « orange-citron»**

## 1. Introduction

Les plantes médicinales et aromatiques furent utilisées par l'Homme depuis l'antiquité, de nos jours leur utilisation a pris un essor considérable dans les industries de parfum, produits cosmétiques et pharmaceutiques.

Depuis des milliers d'années, ces plantes ont été utilisées, afin de traiter et de soigner toutes sortes de maladies. Les plantes médicinales représentent un réservoir immense de composés potentiels attribués aux métabolites secondaires qui ont l'avantage d'avoir un très large éventail d'activités biologiques (**Bruneton, 1999**).

L'histoire des agrumes, remonte à 4000 ans avant J-C.; Ils se sont développés un peu plus tard au Maghreb et en Espagne par les Arabes. Le bigaradier fut introduit par ces derniers dans l'empire des Almohades, d'ailleurs en Algérie il embellissait déjà les jardins des Beys (Casbah, hauteurs d'Alger et Constantine) pendant la période Ottomane (du 16 au 18 siècle).

Quelque siècle après, les Maures d'Andalousie ont importé l'oranger ; et le Mandarinier fut introduit au début de la colonisation en 1850 par M. Hardy en Algérie, par la suite le père Clément de l'Orphelinat agricole de Misserghin (W. d'Oran), lorsqu'il a effectué un croisement de Mandarinier avec l'Oranger a pu découvrir la Clémentine qui s'est avérée une variété prématurée parmi le groupe des mandarines. (**Hamdani,2018**)



**Figure. 1. 1.** Champ de Citrus de la région de Sekkak (**Hamdani,2018**)

## 2. Importance de l'agrumiculture en Algérie

L'agrumiculture occupe une place primordiale et constitue l'une des préoccupations majeures des décideurs au niveau du ministère de l'agriculture algérien. Le programme de reconversion mis en œuvre vise à réinstaurer l'agrumiculture dans des zones de prédilection à travers une démarche d'adaptation des systèmes de production aux vocations pédoclimatiques de chaque zone .La culture commerciale des Citrus est localisée dans les zones irrigables, dans la

partie Nord du pays où elle trouve la température clémente qui assure sa réussite. le verger agrumicole se localise essentiellement dans la plaine de la Mitidja en raison de son exigence en eau et qualité de sol .L'INRAA en 2006 a rapporté que l'Algérie détient une collection variétale composée de 227 variétés d'agrumes Cette richesse arboricole constitue un patrimoine génétique inestimable **(Hamidi et Limam, 2018)**.

### 3. Généralités sur les agrumes

Le mot « agrume » provient du latin « *acrumen*», qui désignait dans l'Antiquité des arbres à fruit acide. Les agrumes appartiennent à la famille des Rutacées. On ne dénombre pas moins de 900 variétés à ce jour. Leur tronc est assez court, leur feuillage est dense, et persistant sauf pour le genre *Poncirus* où il est caduque **(Barboni, 2006 ; Ramful et al , 2010)**.

Les agrumes comprennent trois genres principaux : le genre *Citrus*, le genre *Fortunella* et le genre *Poncirus*. la majorité des agrumes appartiennent au genre *Citrus* **(Benedicte et Michel, 2011)**.

Le genre *Citrus* regroupe les cultures fruitières les plus populaires du monde. Leurs fruits sont une source de composés phytochimiques bénéfiques pour la santé. En plus, ils permettent un apport en vitamine C, acide folique, potassium et pectine. Il a été rapporté que les extraits d'agrumes contiennent un large éventail de produits biologiques leur conférant des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes comme les flavonoïdes **(Rafiq et al, 2018)**.

Les huiles essentielles d'agrumes sont utilisées dans de nombreux produits, tels que cosmétiques, préparations médicales, aliments, comme aromatisants ainsi que dans l'aromathérapie. **(Boughendjioua et boughendjioua, 2017)** .

**Tableau 1.** composition chimique du fruit de *Citrus* (Sidana et al, 2013).

	<b>Citrus sinensis (oranges)</b>	<b>Citrus Aurantifolia (bigaradier )</b>	<b>Citrus aurantium (orange amer )</b>	<b>Citrus Limon (citronniers)</b>	<b>Citrus Reticulata mandarines</b>	<b>Citrus paradisi Pamplemousse</b>
<b>Moisture, g</b>	88,4	84.6	87.6	85.0	87.8	88.5
<b>Protéine, g</b>	0,8	1.5	0.7	1.0	0.9	1.0
<b>Matière graisse, g</b>	0,3	1.0	0.2	0.9	0.3	0.1
<b>Fibre, g</b>	0,5	1.3	0.3	1.7	-	-
<b>Carbohydra tes, g</b>	9,3	10.9	10.9	11.1	10.6	10.0
<b>Minéraux, g</b>	0,7	0.7	0.3	0.3	0.4	0.4
<b>Calcium, mg</b>	40	90	26	70	50	30
<b>Phosphore, mg</b>	30	20	20	10	20	30
<b>Riboflavine, mg</b>	0,17	0.3	0.3	2.3	0.2	0.2
<b>Thiamine, mg</b>	-	0.02	-	0.02 jus	40	0.12
<b>Niacine, mg</b>	0	0.1	-	0.01 jus	-	0.3
<b>Vitamine C, mg</b>	50	63	30	39 jus	68	-
<b>Carotène, mg 15</b>	04	15	1004	0	350	-
<b>Energie, k cl</b>	43	59	48	57	-	45

#### 4. filière des agrumes

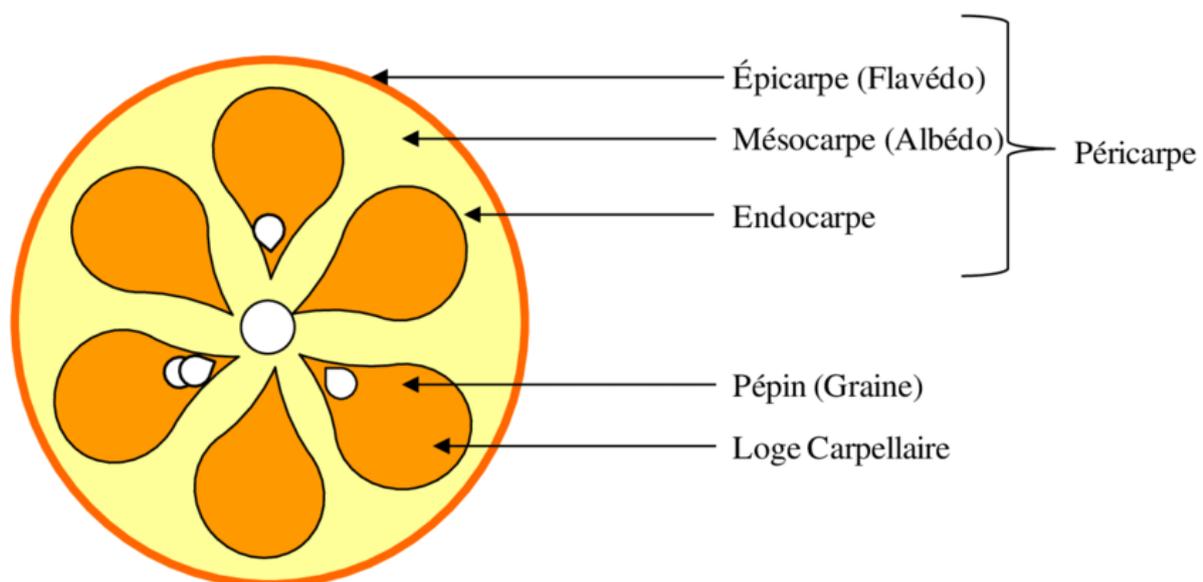
La filière fruitière des agrumes a connu une importante progression au cours de ces dernières décennies, ces écorces sont une matrice hautement valorisable vue sa richesse en vitamine C et en métabolites secondaires tels que les composés phénoliques en particuliers les flavonoïdes et les huiles essentielles. Des études récentes ont même montré que ces écorces sont une source de composés biologiquement actifs. (Lagha-Benamrouche, 2018).(Bustamante ,2016).

#### 5. Description morphologique et physiologique d'agrumes

Les fruits des principales espèces et variétés cultivées du genre *Citrus* diffèrent par leur coloration, leur forme, leur calibre, la composition de leur jus et leur époque de maturité. Cependant, tous les fruits des *Citrus* cultivés présentent la même structure anatomique présentée dans la **fig. 1 .2 (Ramful et al., 2010)**.

D'un point de vue botanique, les agrumes sont des fruits charnus de type baie avec un péricarpe structuré en trois parties bien différenciées : l'épicarpe appelé albédo et l'endocarpe (pulpe).

L'épicarpe est la surface périphérique du fruit, il est coloré par des pigments caroténoïdes être présente 8 à 10% du fruit, il contient de nombreuses glandes sécrétrices aromatiques qui sont réparties de façon irrégulière.



**Figure.1. 2** .Schéma détaillant la structure du péricarpe de l'orange (Huet, 1991)

Ces glandes sont des poches bordées par plusieurs assises de cellules sécrétrices dont la formation fait intervenir des cellules épidermiques et des nodules méristématiques superficiels. Le mésocarpe est la couche intérieure blanchâtre, de structure spongieuse, plus ou moins épaisse par rapport à la taille du fruit, elle peut constituer 12 à 30% du fruit. Elle est intimement associée à l'épicarpe avec lequel elle forme ce qu'il est convenu d'appeler les écorces d'agrumes, l'endocarpe est la partie comestible d'agrumes. Il est constitué d'une fine membrane porte des poils succulents dont l'ensemble forme la partie comestible ou pulpe renfermant les graines ou pépins. (**Hamidi et Limam, 2018**).

## 6. Composition chimique globale des écorces d'agrumes

L'écorces d'agrumes à des variations sous l'influence de divers facteurs et notamment la variété. De plus, dans une même variété, la teneur en divers composés dépend des facteurs climatiques et environnementaux. La composition chimique globale des écorces d'agrumes des principales variétés comestibles, exprimée en g pour 100g base sèche (bs). (**Tableau 2**)

Les écorces d'agrumes présentent des teneurs élevées en eau (variant de 2,97-3,79 g/100g bs), soit 60% à 75% en base humide) et en sucres solubles (6,52-47,81 g/100g bs). De ce fait, c'est un coproduit hautement périssable qui fermente et présente un développement des moisissures. De plus, ce coproduit est riche en protéines (1,79-9,06 g/100g bs) et en minéraux (2,52-10,03 g/100 bs) alors que les lipides sont très peu abondants (de 0,48 jusqu'à 4 g/100g bs).

Les écorces sont particulièrement riches en composés digestibles et offrent de nombreuses possibilités d'utilisation pour l'alimentation fonctionnelle humaine et animale ainsi qu'en tant que complément alimentaire. L'utilisation des écorces fraîche en alimentation pour bétail est limitée à cause des maladies que peut provoquer la consommation de ce produit (mycotoxicose, para kératose du rumen. Les écorces d'agrumes sont une source importante d'essences odorantes et d'huile essentielles de 0,6 à 1%; Les écorces contiennent aussi des pigments, essentiellement des caroténoïdes (0,01-0,20 g/100g bs) mais aussi des anthocyanes (dans le cas des oranges Sanguines). (**Hamidi et Limam,2018**).

**Tableau. 2.** Composition chimique globale des écorces de différentes variétés d'agrumes (g/100g bs). (Hamidi et Limam, 2018).

Variété de citrus	Orange	Mandarine	Citron	Pamplemousse
<b>Eau</b>	2,97a-3,14b	3,79b	3,01b	-
<b>Pamplemousse</b>	0,95a 1,66b 4,00c	1,57c 2,97b	0,48b 1,51c 1,89d	-
<b>Protéines</b>	1,79b 2,67e 7,90f 8,01a 9,06c	2,16e 7,33c 8,55b	5,87b 6,79d 7,88g	-
<b>Glucides</b>	15,01b 46,60a 47,81c	8,50c 18,27b -	6,52c 13,77g 14,89b	-
<b>Minéraux</b>	2,56c 3,31a 3,45b 4,24e	3,96b 4,06e 10,03c -	2,52c 4,68b - -	-
<b>Fibres</b>	6,30c 13,38e 13,90h 41,64b 42,13a	7,14e 27,89b - - -	14,00h - - - -	82,69j - - - -
<b>Caroténoïdes totaux</b>	0,04k	0,20k	0,01k	-
<b>Phénols totaux</b>	0,67e 0,96l 1,13a 1,89b 2,51l 3,94m 7,30n 16,03o 19,62p	0,78e 2,91b 17,21o - - - - - -	2,45b 4,40n 13,01o - - - - - -	22,32o - - - - - - - -
<b>Huilles essentielles</b>	0,6-1r	-	-	-
<b>Vitamine C</b>	0,145s-1,15p	0,280s	0,109s	-



## 7. Citrus sinensis(Oranges)

L'oranger (*Citrus sinensis* L.) est un arbre fruitier de la famille végétale qui produit les agrumes c'est-à-dire la famille des Rutacées ; cet hybride ancien est probablement un croisement entre le pamplemousse (*Citrus maxima*) et la mandarine (*Citrus reticulata*). C'est un arbre sempervirent, pouvant atteindre 10 mètre de haut, au port harmonieux et de croissance rapide, moins vigoureuses que les autres agrumes ; d'une durée de vie de 300 à 400 ans .(Hamdani,2018).

L'orange est un agrume, fruit des orangers, elle possède :

- ❖ une peau épaisse de couleur orange et assez rugueuse de forme sphérique. Elle se découpe en quartiers comme sa cousine la mandarine. L'orange est un fruit juteux, sucré, acide ou amer. A la surface du fruit dans l'écorce se trouve les glandes oléifères remplies d'huiles essentielles.
- ❖ Un mésocarpe (*ou albedo*) blanc, épais et spongieux, qui forme avec l'épicarpe, ou peau du fruit.

La partie interne, constituée de la pulpe, est divisée en segments (carpelle) ou se concentre le jus (avec ou sans pépins selon les variétés) et en une enveloppe radiale épaisse. Cette partie, riche en sucres solubles, renferme des quantités significatives de vitamine C, de pectine, de fibres, de différents acides organiques et de sel de potassium, qui donnent au fruit son acidité caractéristique.(Massaid ,2017).

### 7.1. Composition chimique et valeur nutritive d'orange

L'orange contient en moyenne 12 % de glucides (40% de saccharose), de la vitamine C (80mg/100g), vitamines P, B1, B9, E, provitamine A. Riche en calcium (40 mg /100 g), riche en pectines, elle a un rôle de régulateur du transit intestinal. Elle contient une flore mésophile (levures et lactobacilles) indispensable pour une bonne digestion. (Rihani, 1991).

### 7. 3. Différentes variétés d'oranges

L'orange est l'espèce de citrus la plus importante ; On distingue 03groupes de variétés : • **L'oranges navel** : elles se caractérisent par une excroissance plus au moins prononcée appelée ombilic,

« navel-ombilic en anglais », et par une absence de pépins, leur chair est peu croquante, juteuse et parfumée, on les pèle facilement et se sont d'excellente orange à déguster.

• **Oranges blondes** : leur chair est orange clair ou moyen, avec peu ou pas de pépins parfumes et très juteuses, ce sont des oranges à jus, on trouve la Shimoti en provenance de Palestine.

• **Oranges sanguines** : leur pulpe est rouge ou rouge violacée, couleur due à l'abondance des pigments, elle est très juteuse et acidulée, parfois de saveur légèrement masquée, on le trouve

dans la saison de « décembre à mai » pour la maltaise provenance de Tunisie, et « novembre à avril » pour le marro, taroco originaire de l'Italie.

- **Washington sanguine** : en provenance d'Espagne, on le trouve dans la saison de « février à avril » . (Loussert, 1989).

#### 7.4. Production

L'orange fait partie des fruits les plus importants sur le plan commercial alors qu'au début de siècle elle a été considérée comme fruit exotique. Selon les données de l'**USDA** (Département américains de l'agriculture), la production mondiale d'orange (*Citrus sinensis*) représente 54% de la production globale des agrumes pour l'année 2016/2017.

La région Méditerranéenne est le premier producteur dans le monde, suivi par le Brésil L'Inde, les Etats-Unis, l'Espagne et le Mexique occupent respectivement, la 2<sup>ème</sup> 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> place(**Onagri, 2018**).

La production Algérienne d'agrumes pour l'année 2016 est estimée de 13724000 tonnes, dont. Elle occupe la 2<sup>ème</sup> place dans la région nord-africaine et la 4<sup>ème</sup> dans la région méditerranéenne selon des études préliminaires pour l'année 2016 /2017(**FAO, 2017**). Tableau II: Production orange (**FAO, 2017**).

**Tableau. 3 .Production orange (FAO, 2017)**

<b>Pays</b>	<b>production d'orange (tonne)</b>
Mondial	66 974.1
Région Méditerranéenne	14 654.8
Brésil	14 350.0
Chine	7 000.0
Inde	6 850.2
USA	5 371.0
Espagne	3 641.4
Mexique	3 535.0
Algérie	1 025.5



### 8. citron( *Citrus limon* )

Le citron ou limon serait originaire de l'Inde. Le citronnier est un arbuste vigoureux aux branches robustes et épineuses. Les feuilles alternes et coriaces sont grandes et très parfumées.

Les fleurs sont blanches et peu odorantes, regroupées à l'aisselle des feuilles. Le fruit est lourd, charnu, ovoïde dont la texture, la forme et la couleur varient selon les espèces. Sa chair se divise en 6 ou 12 quartiers et contient peu de pépins. Le citron est cueilli avant maturité pour lui conserver son acidité. **Nathalie, 2007-2008, Isabelle, 2011).**

Le goût acide de citron provient d'acide organique (citrique et malique) ne reste pas à l'état d'acides dans les cellules. Des expériences ont largement prouvé que l'usage prolongé du citron apporte à l'organisme du carbonate de potasse lui permettant de neutraliser l'excès d'acidité du sang et du milieu hormonal.

#### 8.1. Variétés de citron

Parmi les innombrables variétés de citron que vous pouvez trouver sur les marchés voici les plus courantes :

- **Primofiori**: d'Octobre à décembre, forme ovale, peau fine, pulpe très juteuse.
- **Internado** : de Septembre à octobre, fruit de grande taille, peau très fine, pulpe juteuse et acide, pas de pépins.
- **Verna** : durant toute l'année, fruit de couleur jaune intense, peau rugueuse et épaisse, pas de pépins, peu acide.
- **Eureka** : Cultivé durant quatre saisons, forme ovoïde, un zeste difficile à prélever, juteuse et très acide. **(Espirad, 2002).**

#### 8.2. Composition chimique et valeur nutritive du citron

Le citron est un fruit très juteux renfermant 90% d'eau, fortement acide (pH inférieur à 4). L'acidité est due essentiellement à l'acide citrique accompagné de faibles quantités d'acides malique.

Le citron est un fruit remarquable par sa haute teneur en vitamine C et d'un large éventail de vitamines du groupe B avec des quantités considérables de flavonoïdes (naringosides, hesperidosides). La teneur de ce fruit en glucides est faible mais les fibres (cellulose,

hémicelluloses et pectines) représentent 2,1% du poids total. La teneur en protéines ne dépasse pas 1g/100g.

Diverses substances minérales ont été identifiées dans le citron. Le potassium est le minéral le plus abondant (**Valnet, 2001**).

Selon (**Souci et al. 1996**) la composition biochimique moyenne du citron (pour 100g de fruit frais)

**Tableau .4** . Composition biochimique moyenne du citron.

<b>Eau</b>	<b>Teneur</b>
<b>Glucides</b>	90,20 g/100 g
<b>Protéines</b>	3.16/ 100g
<b>Lipides</b>	0,70 g/100g
<b>Acides organiques</b>	4.88g/100g
<b>Fibres alimentaire</b>	0.5 g /100g
<b>Les vitamines</b>	51,26 mg/100g
<b>Les minéraux</b>	211,95 mg/100g
<b>Apports énergétiques</b>	36,48K Calories

### 8.3 .Précautions :

Le citron, la lime, ainsi que leurs jus, devraient également être évités par les personnes souffrant de reflux gastro-œsophagien, d'œsophagite peptique et de hernie hiatale (en phase aiguë de ces maladies). Ces aliments peuvent causer une irritation de la muqueuse de l'œsophage ou causer des brûlures épigastriques. Le jus de lime cause une diminution de l'activité anticoagulante de la warfarine (**Adepoju et al., 2010**) .

### **9. Utilisation et effets thérapeutiques des fruits de genre Citrus**

Plusieurs études ont montré que les espèces du genre Citrus sont riches en principes actifs tels que les composés phénoliques et les flavonoïdes, utilisés à des fins thérapeutiques ou dans les domaines cosmétiques ou alimentaires (**Hama et Saloune, 2017**).

→ La saveur amère et aromatiques de la pulpe d'orange amère ouvre l'appétit et facilite la digestion (**Touscher et al. 2005**).

→ La pulpe d'orange fraîche est utilisée pour traiter les maladies de la peau : l'acné, soins de visage. (**Valnet, 2001**)

. → Le citron a été utilisé contre l'insomnie, l'asthme et dissoudre des cristaux rénaux (**Okwu and Emenik, 2006**).

→ Stimulation de l'appétit (zestes) (**Santo et al., 2011**)

→ Activité anti-microbienne, anti-inflammatoire, anti-oxydante, anticancéreuse

→ Abaissement de la pression artérielle, traiter l'obésité (**Ramful et al., 2011**).

# **Chapitre 2**

## **Huiles Essentielles**

## 1. Introduction

Les huiles essentielles sont très volatils, les rendements aromatiques obtenus à partir de plantes. En raison de leur volatilité, ils peuvent facilement être extraits par la méthode de la distillation à la vapeur à partir de différentes sources naturelles. **(Hyldgaard et al, 2012)**

Les glandes sécrétant de l'huile sont situées dans les fruits, les fleurs, les graines, le bois, les feuilles, les racines, les écorces et parfois présentes dans tout le corps de la plante. Les huiles essentielles portent le nom de leur plante mère d'où elles sont isolées et l'odeur ressemble également à l'organe de la plante d'où elles sont extraites. L'arôme de ces rendements volatils est généralement plus concentré dans les huiles essentielles.

Différents auteurs ont défini les huiles essentielles, mais une précise est proposée par Schilcher, Hegnauer et Cohn Richter et conclue par Sonwa **(MekemSonwa, 2000)**. «Essential est un produit biochimique ou une combinaison de produits similaires, qui sont générés dans le liquide cytoplasmique et sont situés dans l'espace intercellulaire sous la forme de minuscules gouttelettes. Ils sont très odorants et de nature volatile. »

Ils peuvent être composés de combinaisons de composés aromatiques ou de combinaisons de composés aromatiques et non aromatiques, où un composé aromatique est défini comme un «composé qui possède une pureté chimique, volatile dans l'environnement ambiant et possède une odeur qui peut plaire au sens esthétique de la société». Une définition plus spécifique est proposée par l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) qui stipule «extrait obtenu à partir de matières premières d'origine naturelle, c'est-à-dire végétales par distillation à la vapeur, par des procédés qui impliquent une extraction mécanique de l'épicarpe des agrumes ou par une extraction physique telle que sèche distillation après élution de la phase aqueuse et peut également avoir une analyse physique post-extraction à condition qu'aucun changement dans sa composition n'ait lieu **(Turek et Stintzing, 2013)**. Comme mentionné précédemment, les huiles essentielles sont multiplexes, comprenant divers composants, principalement à l'état liquide mais peuvent également comprendre des particules solides. A température ambiante, ces rendements peuvent apparaître incolores à jaune clair lorsqu'ils sont obtenus actuellement, aromatiques et sont facilement absorbés par l'épiderme cutané. Ces huiles essentielles sont des fractions de faible densité à l'exception de la cannelle, des sassafras et des huiles de clou de girofle qui ont une densité élevée que l'eau mais sont solubles dans des solvants tels que l'éther diéthylique, l'éthanol et miscibles dans les huiles végétales, les cires et les graisses. Les attributs physiques des huiles essentielles comprennent une résistance à la rotation et un indice de réfraction élevés. **(Turek et Stintzing, 2013)**.

## 2. Contexte historique

Les huiles essentielles sont utilisées depuis des siècles à des fins différentes et considérées avec beaucoup d'intrigue, bien que de nombreuses utilisations aient été perdues avec le temps, il est généralement reconnu que les gens les extraient des plantes parfumées depuis le tout début de l'humanité. (MekemSonwa, 2000).



**Figure. 2. 1.** Histoire des huiles essentielles

Leur application à diverses fins est progressivement modifiée et non seulement utilisée à des fins culinaires pour améliorer l'attrait sensoriel, elles ont également été utilisées à des fins thérapeutiques, mais en plus de leur application dans la fabrication de parfums et de produits de beauté. Les huiles essentielles ont été utilisées par les anciens Égyptiens dans les médicaments, la parfumerie et dans l'art de planifier des corps pour la mise au tombeau par la conservation.



**Figure. 2. 2.** Papyrus égyptiens représentant la reine Néfertari faire une offrande à Isis

Dans la région asiatique, les Vedas ont classé les emplois de ces essences aromatiques à des fins de remédiation et de culte. En effet, à travers les âges, les humains ont utilisé des huiles

essentiels à des fins différentes, y compris des usages religieux, la production de parfums ou pour guérir des maladies mortelles.

Les traditions phéniciennes, romaines, juives, grecques qui étaient situées autour du bassin méditerranéen ainsi que les Aztèques et les Mayas dans l'Amérique avaient toutes une culture parfumée d'un raffinement incroyable (**MekemSonwa, 2000**).

Après la chute de l'Empire romain et avec l'apparition des avancées humaines chrétiennes et musulmanes, l'artisanat et l'exploration du parfum ont été transmis au monde arabe, où il est devenu encore plus sophistiqué.

Au Moyen Âge, cette information sur les arômes a été ramenée en Europe par les Croisés revenant de Terre Sainte et a été créée par les chimistes et les monastères. Les chimistes ont essayé de fabriquer "l'élixir de vie" en gardant à l'esprit l'objectif final de vivre de manière non concluante tandis que les monastères utilisaient des huiles essentielles pour acquérir différents produits thérapeutiques afin de récupérer diverses maladies ou pour fabriquer des parfums et du savon. Au milieu de la Renaissance, l'utilisation d'huiles essentielles en parfumerie et en agents embellissant s'est répandue partout dans le monde (**MekemSonwa, 2000**).



**Figure. 2. 3.** Huile essentielle en Europe

### 3. Variété d'huiles essentielles

Près de 3000 huiles essentielles diverses ont été représentées. Parmi ceux-ci, environ 300 sont utilisés financièrement dans l'assaisonnement et les parfums annoncés. Dans tous les cas, la grande diversité de la composition chimique des plantes aromatiques présente un problème potentiellement important pour l'industrie productrice de parfum (**Burt, 2004**).



**Figure. 2. 4.** L'industrie et huile essentielle

Par conséquent, de nombreuses recherches se sont concentrées sur les différents facteurs s'ajoutant à cet assortiment autres que ceux entièrement génétiques. Par exemple, les chercheurs ont décrit des races particulières d'espèces similaires, par exemple, *Melaleucabraceata*, qui sont riches en principaux constituants, chacun produisant une huile essentielle alternative avec du méthyl eugenol, du méthyl isoeugenol et de l'élémicine. D'autres plantes odorantes, comme le pavillon doux (*Acorus calamus*), l'absinthe (*Artemisiaabsinthium*), le basilic doux (*Ocimumbasilicum*), le camphrier (*Cinnamomumcamphora*), la mélisse (*Melissa officinalis*), le thym (*Thymus vulgaris*), la menthe poivrée (*Menthapiperita*) ou la tanaïsie (*Tanacetumvulgare*) ont été largement considérés et des chémotypes et races synthétiques distinctifs ont été représentés (Evans, 2009). Il a également été constaté que différentes variables peuvent modifier la composition chimique des huiles essentielles, par exemple, l'atmosphère, les précipitations ou l'emplacement géographique de la plante.

#### 4. Que font les huiles essentielles pour les plantes?

Les huiles essentielles sont extraites des «sacs» d'huile des fleurs, des feuilles, des tiges, des racines, des graines, du bois et de l'écorce. Ils diffèrent considérablement des huiles végétales, de noix et de graines bien connues qui sont composées de divers acides gras (les huiles essentielles ne le sont pas). Les huiles essentielles sont utilisées par les plantes de la même manière que par les humains - elles combattent les infections, contiennent des composés de type hormonal, déclenchent la régénération cellulaire et agissent comme défense chimique contre les ennemis fongiques, viraux et animaux. Cependant, malgré leur origine foliaire, les huiles essentielles ont une structure similaire à certains composés présents dans le sang et les tissus, ce qui leur permet d'être compatibles avec notre propre physiologie. (MekemSonwa, 2000).



**Figure. 2. 5.** Plantes et huiles essentielles

## 5. Comment utiliser les huiles essentielles?

La façon la plus efficace d'utiliser la plupart des huiles essentielles est par application externe ou par inhalation, bien que certaines puissent être très bénéfiques lorsqu'elles sont prises en interne. L'utilisation d'huiles essentielles comprend les huiles corporelles, les compresses, les lotions cosmétiques, les bains, les rinçages capillaires, l'inhalation de vapeur, les parfums et les vaporisateurs d'ambiance.

Les huiles essentielles sont très puissantes - certaines causeront une irritation cutanée ou auront d'autres effets nocifs si elles ne sont pas utilisées correctement. Sauf indication contraire, il est préférable de diluer toutes les huiles essentielles dans un support d'huile de base comme l'amande, le jojoba ou le noyau d'abricot avant d'appliquer sur la peau - la dilution appropriée est généralement de 1 à 10% d'huile essentielle dans le support. Pour l'inhalation, un diffuseur ou une lampe à huile est efficace pour libérer des huiles essentielles dans votre environnement - un moyen très agréable pour créer une atmosphère particulière.

## 6. Propriétés pharmacologiques des huiles essentielles

### 6.1. Antiseptiques

Les huiles essentielles ont des propriétés antiseptiques et sont actives contre un large éventail de bactéries ainsi que sur les souches antibio-résistantes. De plus, ils sont également connus pour être actifs contre les champignons et les levures (*Candida*). Les sources les plus courantes d'huiles essentielles utilisées comme antiseptiques sont: la cannelle, le thym; Trèfle;

Eucalyptus; Culin savoureux; Lavande. Le citral, le géraniol, le linalol et le thymol sont beaucoup plus puissants que le phénol (**Virendra et Diwaker, 2007**).

### 6.2. Expectorants et diurétiques

Lorsqu'elles sont utilisées à l'extérieur, les huiles essentielles comme (L'essence de térébenthine) augmentent la microcirculation et fournissent une légère action anesthésique locale. Jusqu'à présent, les huiles essentielles sont utilisées dans un certain nombre de pommades, de crèmes et de gels, grâce auxquelles elles sont connues pour être très efficaces pour soulager les entorses et autres douleurs articulaires. L'administration orale d'huiles essentielles comme l'eucalyptus ou les huiles de pin, stimule les cellules épithéliales ciliées à sécréter du mucus. Sur le système rénal, ceux-ci sont connus pour augmenter la vasodilatation et en conséquence provoquer un effet diurétique (**Virendra et Diwaker, 2007**).

### 6.3. Spasmolytique et sédative

Les huiles essentielles de la famille Umbellifereae, les espèces *Mentha* et la verveine sont réputées pour diminuer ou éliminer les spasmes gastro-intestinaux. Ces huiles essentielles augmentent la sécrétion des sucs gastriques. Dans d'autres cas, ils sont connus pour être efficaces contre l'insomnie (**Virendra et Diwaker, 2007**).

### 6.4. Autres

Cholagogue; anti-inflammatoire; cicatrisation

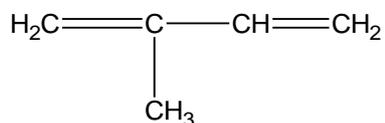
## 7. Constituants chimiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles pures sont des mélanges de plus de 200 composants, normalement des mélanges de terpènes ou de dérivés phénylpropaniques, dans lesquels les différences chimiques et structurelles entre les composés sont minimales. Ils peuvent être essentiellement classés en deux groupes (**Virendra et Diwaker, 2007**) :

- ❖ **Fraction volatile:** huile essentielle constituant 90 à 95% de l'huile en poids, contenant les hydrocarbures monoterpéniques et sesquiterpéniques, ainsi que leurs dérivés oxygénés ainsi que les aldéhydes, alcools et esters aliphatiques.
- ❖ **Résidu non volatil:** qui comprend 1 à 10% de l'huile, contenant des hydrocarbures, des acides gras, des stérols, des caroténoïdes, des cires et des flavonoïdes.

## 7.1. Hydrocarbure

Les huiles essentielles sont constituées de composés chimiques dont l'hydrogène et le carbone sont les éléments constitutifs. Les hydrocarbures basiques trouvés dans les plantes sont l'isoprène ayant la structure suivante :



Isoprène

## 7.2. Terpènes

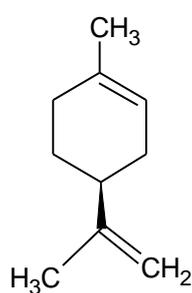
Généralement des noms qui se terminant par «ène».

*Par exemple:* Limonène, Pinène, Piperène, Camphène, etc. Les terpènes sont anti-inflammatoires, antiseptiques, antiviraux et bactéricides. Les terpènes peuvent être classés dans les monoterpènes, les sesquiterpènes et les diterpènes. Pour revenir aux unités d'isoprène sous la rubrique Hydrocarbures, lorsque deux de ces unités d'isoprène se rejoignent tête à queue, le résultat est un monoterpène, lorsque trois se rejoignent, c'est un sesquiterpène et quatre unités d'isoprène liées sont des diterpènes.

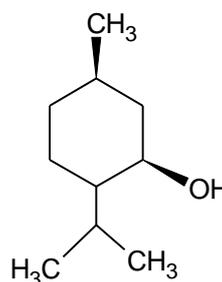
### 7.2.1. Monoterpènes [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>]

*Propriétés:* analgésique, bactéricide, expectorant et stimulant.

Les monoterpènes sont des composés naturels, la majorité étant des hydrocarbures insaturés (C<sub>10</sub>), mais certains de leurs dérivés oxygénés tels que les alcools, les cétones et les acides carboxyliques appelés monoterpénoïdes.



Limonène



Menthol

Les hydrocarbures à chaîne ramifiée en C<sub>10</sub> comprennent deux unités d'isoprène et sont largement distribués dans la nature avec plus de 400 monoterpènes naturels identifiés. De plus, en plus d'être des dérivés linéaires (géraniol, citronellol), les monoterpènes peuvent être des molécules cycliques (menthol - monocyclique; camphre - bicyclique; pinènes (α et β) - genres de

pin également. La thuyone (un monoterpène) est l'agent toxique présent dans *Artemisia absinthium* (absinthe) à partir de laquelle la liqueur, l'absinthe, est fabriquée. Le bornéol et le camphre sont deux monoterpènes communs. Le bornéol, dérivé de l'huile de pin, est utilisé comme désinfectant et déodorant. Le camphre est utilisé comme contre-irritant, anesthésique, expectorant et antiprurigineux, parmi de nombreuses autres utilisations. (Labo hevea, 2020)

**Exemple:**

- ❖ Camphène et pinène dans l'huile de cyprès.
- ❖ Camphène, pinène et thujène au poivre noir.

### 7.2.2. Sesquiterpènes

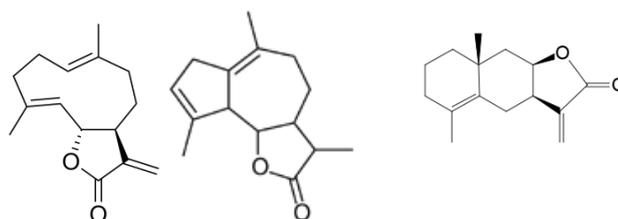
**Propriétés:** anti-inflammatoire, anti-septique, analgésique, anti-allergique.

Les sesquiterpènes sont biogénétiquement dérivés du farnésyl pyrophosphate et leur structure peut être linéaire, monocyclique ou bicyclique. Ils constituent un très grand groupe de métabolites secondaires, dont certains se sont révélés être des composés de stress formés à la suite d'une maladie ou d'une blessure.

**Lactones sesquiterpéniques:**

Plus de 500 composés de ce groupe sont connus; ce sont des caractéristiques particulières des Composées, mais elles surviennent sporadiquement dans d'autres familles. Non seulement ils se sont révélés intéressants du point de vue chimique et chimiotaxonomique, mais ils possèdent également de nombreuses activités antitumorales, anti-leucémiques, cytotoxiques et antimicrobiennes. Ils peuvent être responsables d'allergies cutanées chez l'homme et ils peuvent également agir comme dissuasifs contre les insectes.

Chimiquement, les composés peuvent être classés en fonction de leurs squelettes carboxyliques; ainsi, des germacranolides peuvent dériver les guaianolides, pseudoguaianolides, eudesmanolides, eremophilanolides, xanthanolides, etc. (Labo hevea, 2020)



Germacranolides Guaianolides Eudesmanolides

Une caractéristique structurale de tous ces composés, qui semble être associée à une grande partie de l'activité biologique, est les  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\gamma$ -lactones insaturées.

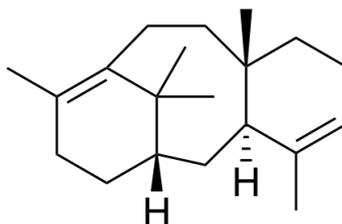
**Exemple:**

- ❖ Farnesene en camomille et lavande.
- ❖ Bêta-caryophyllène au basilic et au poivre noir (**Labo hevea, 2020**)

### 7.2.3. Diterpènes

**Propriétés:** antifongique, expectorant, équilibreurs hormonaux, hypotenseur

Les diterpènes sont constitués de quatre unités d'isoprène. Cette molécule est trop lourde pour permettre l'évaporation avec de la vapeur dans le processus de distillation, elle est donc rarement trouvée dans les huiles essentielles distillées. Les diterpènes sont présents dans toutes les familles de plantes et consistent en des composés ayant un squelette C<sub>20</sub>.



Diterpènes

Il existe environ 2500 diterpènes connus qui appartiennent à 20 principaux types de structure. Les hormones végétales, les gibbérellines et le phytol présents en chaîne latérale sur la chlorophylle sont des dérivés diterpéniques. La biosynthèse se produit dans les plastes et, fait intéressant, des mélanges de monoterpènes et de diterpènes sont les principaux constituants des résines végétales. De manière similaire aux monoterpènes, les diterpènes proviennent du métabolisme du géranylgeranyl pyrophosphate (GGPP).

Les diterpènes ont une importance thérapeutique limitée et sont utilisés dans certains sédatifs (toux) ainsi que dans les antispasmodiques et les antioxylytiques.

**Exemple:**

- ❖ Le sclaréol dans la sauge sclérée est un exemple d'alcool diterpénique. (**Labo hevea, 2020**)

### 7.3. Alcools

**Propriétés:** anti-septique, antivirale, bactéricide et germicide.

Les alcools sont les composés qui contiennent des composés hydroxylés. Les alcools existent naturellement, soit sous forme de composé libre, soit combinés avec des terpènes ou un ester. Lorsque les terpènes sont attachés à un atome d'oxygène et à un atome d'hydrogène, le résultat est un alcool. Lorsque le terpène est monoterpène, l'alcool résultant est appelé monoterpénol. Les alcools ont une réaction toxique très faible ou totalement absente dans le corps ou sur la peau. Par conséquent, ils sont considérés comme sûrs à utiliser.

**Exemple:**

- ❖ Linalool trouvé dans l'ylang-ylang et la lavande.
- ❖ Geraniol en géranium et rose.
- ❖ Nerol en néroli

#### 7.4. Aldéhydes

**Propriétés:** antifongique, anti-inflammatoire, anti-septique, antivirale, bactéricide, désinfectante, sédative.

Médicalement, les huiles essentielles contenant des aldéhydes sont efficaces pour traiter la candidose et d'autres infections fongiques.

**Exemple:**

- ❖ Citral au citron.
- ❖ Citronnelle et mélisse.
- ❖ Citronellal à la citronnelle, mélisse et eucalyptus agrumes.

#### 7.5. Acides

**Propriétés:** anti-inflammatoire.

Les acides organiques à l'état libre se trouvent généralement en très petites quantités dans les huiles essentielles. Les acides végétaux agissent comme composants ou systèmes tampons pour contrôler l'acidité.

**Exemple:**

- ❖ Acide cinnamique et benzoïque dans le benjoin.
- ❖ Citrique et lactique. (**Labo hevea, 2020**)

#### 7.6. Esters

Les esters se forment par la réaction des alcools avec les acides. Les huiles essentielles contenant des esters sont utilisées pour leurs effets apaisants et équilibrants. En raison de la présence d'alcool, ce sont des agents antimicrobiens efficaces. Médicalement, les esters sont

caractérisés comme antifongiques et sédatifs, avec une action équilibrante sur le système nerveux. Ils sont généralement exempts de précautions, à l'exception du salicylate de méthyle présent dans le bouleau et la gaulthérie qui sont toxiques dans le système. **(Labo hevea, 2020)**

**Exemple:**

- ❖ Acétate de linyle dans la bergamote et la lavande.
- ❖ Formiate de géranyle dans le géranium.

### 7.7. Cétones

**Propriétés:** anti-catarrhale, prolifération cellulaire, expectorant, vulnérabilité.

Les cétones se trouvent souvent dans les plantes utilisées pour les troubles respiratoires supérieurs. Ils facilitent l'écoulement du mucus et facilitent la congestion. Les huiles essentielles contenant des cétones sont bénéfiques pour favoriser la cicatrisation des plaies et favoriser la formation de tissu cicatriciel. Les cétones sont généralement (pas toujours) très toxiques. La cétone la plus toxique est la Thujone présente dans les huiles d'armoise, de sauge, de tanaïsie, de thuya et d'absinthe. D'autres cétones toxiques présentes dans les huiles essentielles sont la pulegone dans le pennyroyal et la pinocamphone dans les hyssops. Certaines cétones non toxiques sont le jasmin dans l'huile de jasmin, le fenchone dans l'huile de fenouil, la carvone dans la menthe verte et l'huile d'aneth et le menthone dans l'huile de menthe poivrée.

**Exemple:**

- ❖ Fenchone au fenouil, carvone à la menthe verte et à l'aneth
- ❖ Menthone à la menthe poivrée. **(Labo hevea, 2020)**

### 7.8. Lactones

**Propriétés:** anti-inflammatoire, antiphlogistique, expectorant, fébrifuge.

Les lactones sont connues pour être particulièrement efficaces pour leur action anti-inflammatoire, éventuellement par leur rôle dans la réduction de la synthèse des prostaglandines et des actions expectorantes. Les lactones ont une action expectorante encore plus forte que les cétones.

## 8. Analyse des huiles essentielles

La méthode d'analyse pour les huiles essentielles la plus fiable et la plus complète est la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode d'analyse s'adapte plus particulièrement aux substances volatiles, comme les molécules aromatiques. Elle permet d'identifier et de contrôler toutes les molécules aromatiques et ainsi de déterminer le chémotype de l'huile essentielle. Cette

analyse donne une véritable carte d'identité de l'huile essentielle et permet donc de déceler toutes les fraudes possibles ou encore de mettre en évidence tout problème qualitatif due à une mauvaise fabrication ou un mauvais stockage. Cet appareil de haute technologie est aujourd'hui l'outil indispensable pour le contrôle qualité des huiles essentielles. On détermine en plus quelques paramètres physico-chimiques comme l'indice de peroxyde, l'indice d'acide, la polarité, etc. (Labo hevea, 2020)

### 9. Comment conserver des huiles essentielles?

Toujours à l'abri de la lumière et dans leur emballage d'origine en verre. Éloigner aussi de toute source de chaleur. Les huiles essentielles sont fragiles et peuvent s'altérer dans de mauvaise condition de stockage. Conserver hors de portée des enfants (armoire sous clef). Veiller à garder une étiquette lisible afin d'éviter toute confusion (Labo hevea, 2020)

### 10. Huiles essentielles des agrumes

Les agrumes occupent une place de premier plan non seulement pour la production des fruits, mais aussi comme riche source de matières odorantes élaborées dans les diverses parties de la plante groupées en différentes associations selon l'espèce et l'organe de provenance, pour donner naissance aux huiles essentielles.



**Figure .2.6.** Huiles essentielles des agrumes

Les huiles essentielles sont la plupart du temps appliquées par massage mais elles sont aussi prises par inhalation ou encore en prenant un bain. Généralement, elles ne doivent pas être prises par voie interne (par la bouche) car elles peuvent être toxiques.



**Figure.2.7.** Aroma zone Agrumes

En chimie alimentaire, elles ont de multiples applications : boissons, conserves confiseries, glaces, produits laitiers et les industries chimiques qui utilisent des isolats (substances pures isolées des huiles essentielles) comme matière première pour la synthèse de principes actifs médicamenteux. Le limonène est une molécule à l'origine à la fois de l'odeur du citron et de l'orange. Le Limonène est composé de deux formes isométriques le R- et S-limonène, ce qui fait la différence entre eux. Le limonène comme étant le composé le plus abondant dans les huiles essentielles des agrumes, au-delà de son odeur fruitée, il est réputé pour ses propriétés antiseptiques, antivirales et sédatives et est employé pour divers usages :

- ❖ La formulation de solvants industriels (industries chimiques)
- ❖ Utilisation comme solvant biologique et dans de nombreux produits de nettoyage tels que les dégraissants, les agents de démoulage et les solutions de trempage.
- ❖ Solvant pour les produits d'esthétiques.
- ❖ Agent de saveur dans les aliments et les boissons non-alcoolisées.
- ❖ Arome dans les savons, les parfums et les produits d'entretien ménager.
- ❖ Production du plastique biodégradable.
- ❖ Préparations pharmaceutiques.
- ❖ Ralentissement du développement des cellules cancéreuses responsable du cancer du sein (propriétés thérapeutiques).

Le limonène stimule la digestion, a également une activité cholérétique et cholagogue et favorise l'expulsion des gaz intestinaux. La voie orale et cutanée sont à éviter en raison de la

photosensibilisation au soleil ; alors que la diffusion atmosphérique est recommandée (**Hamdani, 2018**).

Le nombre des espèces utilisées pour produire les huiles essentielles du commerce est toutefois relativement petit et dans cette étude, on se limite aux huiles essentielles extraites des agrumes.

## **Chapitre 3**

### **Procédés d'extraction des huiles essentielles**

## 1. Introduction

Les huiles essentielles sont composées par des molécules aromatiques d'origines végétales présentant une très grande diversité de structure. Ces huiles essentielles sont obtenues avec des rendements très faibles (de l'ordre de 1%) ce qui en fait des substances fragiles et rares, mais toujours précieuses. Ainsi les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles ou extraits 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.

Elle se base sur différents phénomènes physiques : la distillation, l'extraction ou la séparation, ces techniques d'extraction seront présentées selon le principe sur lequel elles sont basées, et classées en deux catégories distinctes selon le produit final obtenu : une huile essentielle ou un extrait aromatique. **(Lucchesi, 2005).**

## 2. Historique

Depuis la plus haute antiquité, les hommes avaient cherché les moyens de séparer les éléments huileux des produits aromatiques. Ils réussirent en soumettant la matière à l'action de la chaleur. Les substances aromatiques étaient transformées en vapeur, il suffisait de les recueillir et de les refroidir pour les obtenir sous forme liquide.

Ce procédé qui se faisait à feu nu, prit le nom de distillation. Il était certainement connu des Chinois et des Indiens depuis 20 siècles. Les Egyptiens et les Arabes ont prévalu des caractéristiques médicinales et aromatiques des plantes : la conservation des momies, l'aromatisation des bains, la désinfection des plaies avec les onguents, la fabrication des boissons aromatiques et les parfums **(Möller, 2008).**

## 3. techniques d'extractions des huiles essentielles (extraction traditionnelle)

### 3.1. Définition

L'extraction est l'action de retirer une substance d'une autre, souvent au moyen d'un solvant. Elle est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés du milieu initial. Il existe plusieurs méthodes d'extraction des huiles essentielles et le choix de la méthode la mieux adaptée se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter et des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire. La méthode choisie ne doit pas conduire à la discrimination entre les composés polaires et apolaires, ni induire de réactions biochimiques, d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse, de changement de pH ou entraîner une perte de composés. **(Rezzoug et al 2007).**

Il existe plusieurs méthodes d'extraction comme : hydrodistillation, entraînement à la vapeur d'eau, hydrodiffusion, expression à froid, extraction assistée par chauffage microondes...

### 3.2. Distillation

La distillation peut être définie comme étant la séparation des constituants d'un mélange de deux ou plusieurs composants en fonction de leur température de passage à l'état gazeux (ébullition ou sublimation). La distillation peut s'effectuer avec recyclage de l'eau de distillation, ou sans recyclage. La production des huiles essentielles se ferait donc en deux étapes : la diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des tissus vers la surface du matériel végétal, et l'évaporation et entraînement à la vapeur d'eau. **(Benjilali, 2004)**.

Le principe de la distillation repose sur la propriété qu'ont les huiles essentielles d'être volatiles sous l'effet de la chaleur, l'huile est alors entraînée par la vapeur d'eau. Après condensation, l'huile essentielle se sépare du distillat par décantation. **(Bruneton, 1999)**.

### 3.3. Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est une méthode la plus courante pour l'obtention des huiles essentielles. Cette technique ne met pas le contact direct de l'eau avec la matière végétale.

La vapeur d'eau qui est fournie par une chaudière, traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant ce passage les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui sera vaporisée sous l'action de la chaleur pour former le mélange « eau + huile essentielle ». Ce dernier est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en deux phases « la phase aqueuse et la phase organique ». **(Beliliya, 2011)**.

La figure 1 donne un schéma de ce type d'extraction par vapeur d'huile essentielle

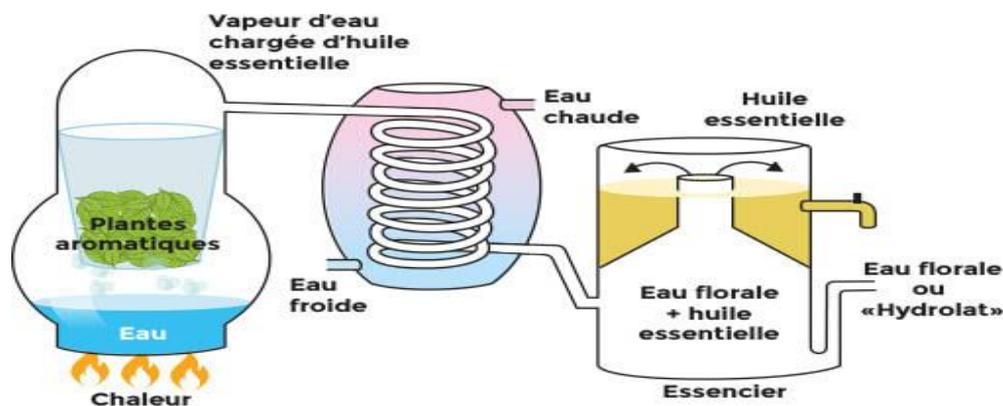


Figure .3 .1. Schéma de la distillation à la vapeur

### 3.4. Vapo-hydrodistillation

C'est une variante à mi-chemin entre l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur dans laquelle la matière végétale et l'eau se trouve dans la même enceinte mais ne sont pas en contact. L'eau est portée à ébullition par le chauffage de la cuve, se transforme en vapeur et passe au travers de la plante, posée sur une grille au-dessus de l'eau. **(Deschepper, 2017).**

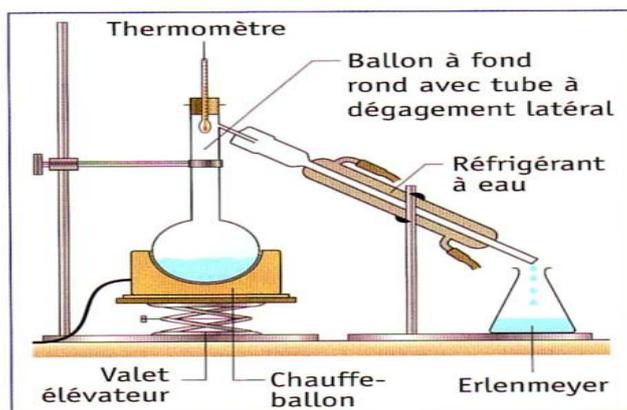
### 3.5. Hydrodistillation

Hydro distillation est une méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle, ainsi que pour le contrôle de qualité (Pharmacopée Européenne 1996), c'est la méthode la plus simple. Son principe consiste à immerger la matière végétale dans un bain d'eau, ensuite l'ensemble est porté à ébullition sous pression atmosphérique.

La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Durant l'hydrodistillation, l'eau bouillante pénètre dans les cellules végétales et solubilise une partie de l'huile essentielle contenue dans les cellules de la plante. La solution aqueuse chargée de composés volatils, diffuse ensuite à travers le tissu de l'organe végétal vers la surface extérieure où l'huile essentielle sera vaporisée. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau un mélange azéotrope, à une température d'ébullition, les pressions de vapeurs combinées sont égales à la pression d'évaporation. Ainsi, les huiles essentielles, dont les points d'ébullition varient normalement de 200 à 300 °C, s'évaporent à une température proche de celle de l'eau. Le mélange est ensuite refroidi. L'eau et les HE, une fois condensées, se séparent en deux phases.

Le contact du matériel végétal avec l'eau dans cette technique engendre notamment des phénomènes d'hydrolyse.

Bien que la distillation (l'hydrodistillation ou la distillation à la vapeur) soit la méthode normalisée pour l'extraction des huiles essentielles, l'effet de la chaleur peut causer des modifications chimiques et des dégradations des composants thermosensibles. Par conséquent, l'huile essentielle récupérée est un produit qui diffère de l'essence originelle, d'autant plus que la durée de distillation est longue (3 H). **(Mnayer, 2014).**



**Figure .3.2.** Extraction par hydro distillation.

### 3.6. Distillation sèche

C'est une méthode d'extraction des huiles essentielles reconnue par la pharmacopée européenne mais on ne retrouve dans la pratique que peu de documents s'y rapportant. Cette technique et très peu utilisée, consiste en un chauffage doux de la matière première, sans eau ni solvant organique. Les substances volatiles sont ensuite condensées et récupérées.

La température est inférieure à 100°C, ce qui limite une nouvelle fois les phénomènes de dénaturation liés au chauffage. L'absence d'eau permet également de préserver les substances volatiles de l'hydrolyse. On obtient une huile essentielle de grande qualité, assez fidèle à l'essence présente dans la plante, mais avec un rendement très faible. Donc c'est une méthode qui convient aux matières première particulièrement fragiles. (Duval, 2012).

### 3.7. Enfleurage

Il consiste à extraire naturellement le parfum des fleurs grâce à l'absorption effectuée par les corps gras. Il existe deux types d'enfleurage: à chaud et à froid, selon la résistance de la plante à la chaleur. L'enfleurage est particulièrement employé lorsque l'hydro distillation dénature les molécules à extraire.

Enfleurage à chaud (macération): faire infuser les fleurs ou autres éléments odorants dans des matières grasses, huiles ou graisses, préalablement chauffées. Les mélanges obtenus sont ensuite filtrés à travers des tissus afin d'obtenir des onguents parfumés.

Enfleurage à froid: c'est pour les fleurs qui sont fragiles et ne supportent pas la chaleur sont disposées sur des châssis de verre enduit de graisse et renouvelées tous les 3 à 7 jours selon

les espèces. Lorsque le parfumeur considère que la graisse est saturée, elle est grattée et mélangée à un peu d'alcool pour obtenir des pommades ou bien épuisée par de l'alcool. On obtient alors un liquide nommé l'absolu (**Fig. 3 .3**).

Le principe est assez simple, Les molécules odorantes étant des composés volatils, au lieu de les laisser s'échapper dans l'air, elles sont captées par la graisse qui a la propriété de les dissoudre. Lors de l'ajout de l'alcool les molécules organiques passent dans ce solvant. (**Benabdellah ,2016**).



**Figure .3 .3.** Enfleurage de pétales de rose.

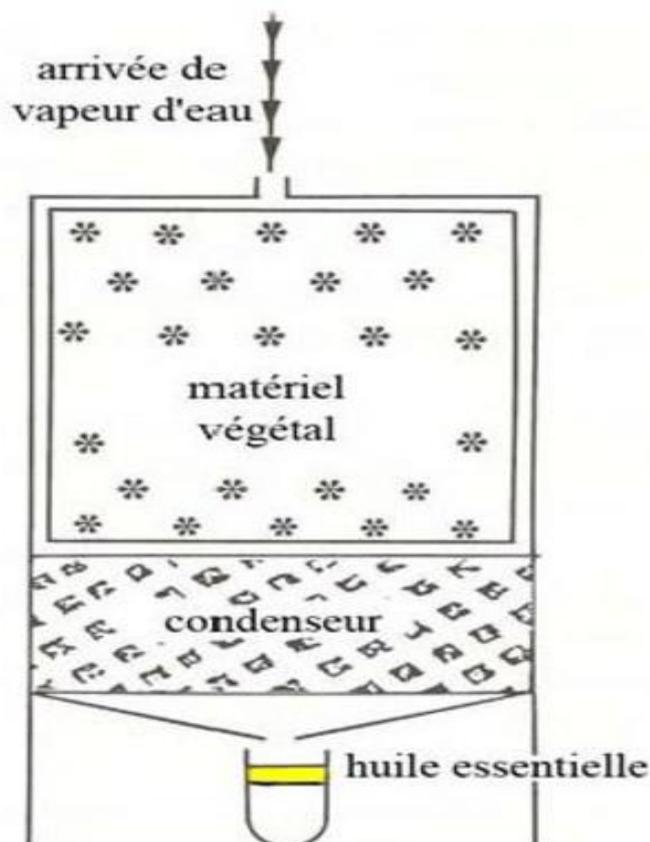
### **3.8. Extraction par expression**

L'essence, altérable par entraînement à la vapeur d'eau, est ici extraite du péricarpe frais d'agrumes par différents modes d'extractions : dans l'industrie, les zestes sont dilacérés et le contenu des poches sécrétrices est récupéré par expression manuelle ou à l'aide de machines qui rompent les poches par expression et recueillent directement l'huile essentielle, ou encore après scarifications mécaniques, un entraînement de l'huile essentielle par un courant d'eau. L'essence est séparée par décantation comme précédemment. Cette méthode artisanale est totalement abandonnée au bénéfice des machines utilisées pour permettre l'extraction des jus des fruits d'une part, et d'essence d'autre part (**Lamamra,2018**).

### **3.9. Hydrodiffusion**

C'est une variante d'entraînement à la vapeur, dans ce cas le flux de la vapeur n'est pas ascendant mais descendant. Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, elle présente l'avantage de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. et en plus l'hydrodiffusion

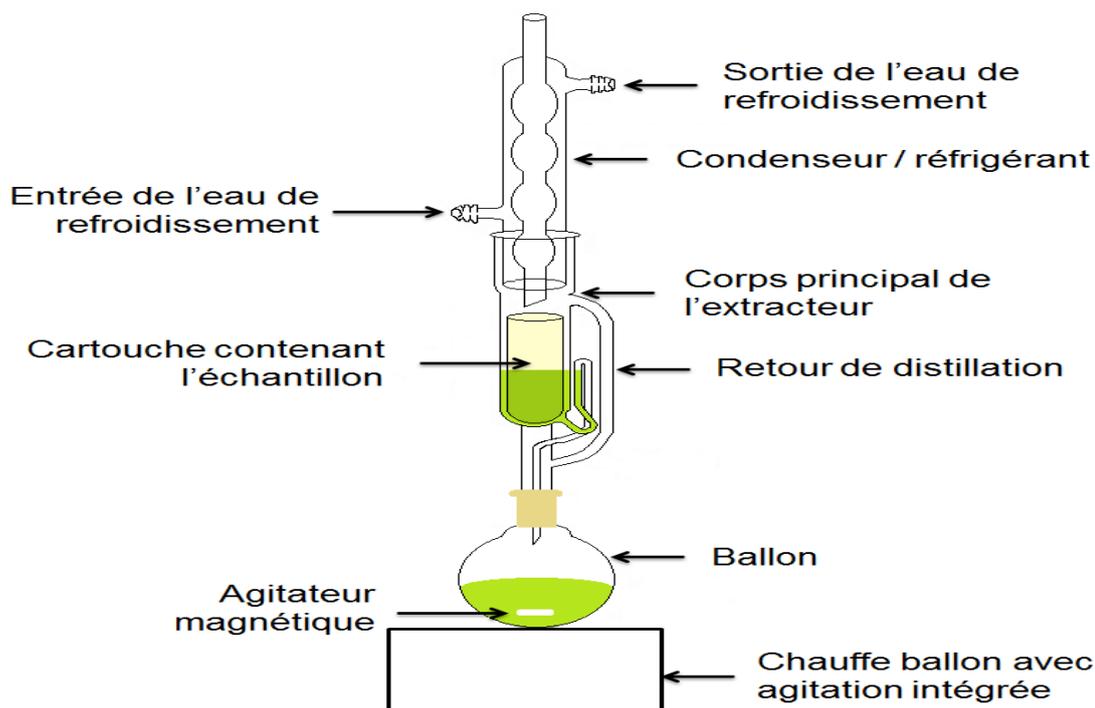
permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de la vapeur, la **fig.3.4** représente l'extraction par hydrodiffusion. (Massaid,2017).



**Figure .3. 4.**Extraction par hydrodiffusion

### 3.10. Extraction par solvants volatils

C'est une technique d'extraction « classique » par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. **Fig .3. 5.** Montre un montage d'extraction par solvant.



**Figure. 3.5** .Extraction par solvant

L'extraction par solvant organique est réalisée avec un appareil de Soxhlet ou un appareil de Lickens-Nickerson, elle reste la méthode la plus pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, le cyclohexane, l'éthanol, le méthanol, le dichlorométhane et l'acétone . Le solvant choisi, en plus d'être autorisé devra posséder une certaine stabilité face à la chaleur, la lumière ou l'oxygène, sa température d'ébullition sera de préférence basse afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait.

Ces solvants ont un pouvoir d'extraction plus élevé que l'eau si bien que les extraits ne contiennent pas uniquement des composés volatils mais également bon nombre de composés non volatils tels que des cires, des pigments, des acides gras et bien d'autres substances.

L'emploi restrictif de l'extraction par solvants organiques volatils se justifie par son coût, les problèmes de sécurité et de toxicité, ainsi que la réglementation liée à la protection de l'environnement. Cependant, les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation et cette technique évite l'action hydrolysant de l'eau ou de la vapeur d'eau.

( Tlidjane,2018).

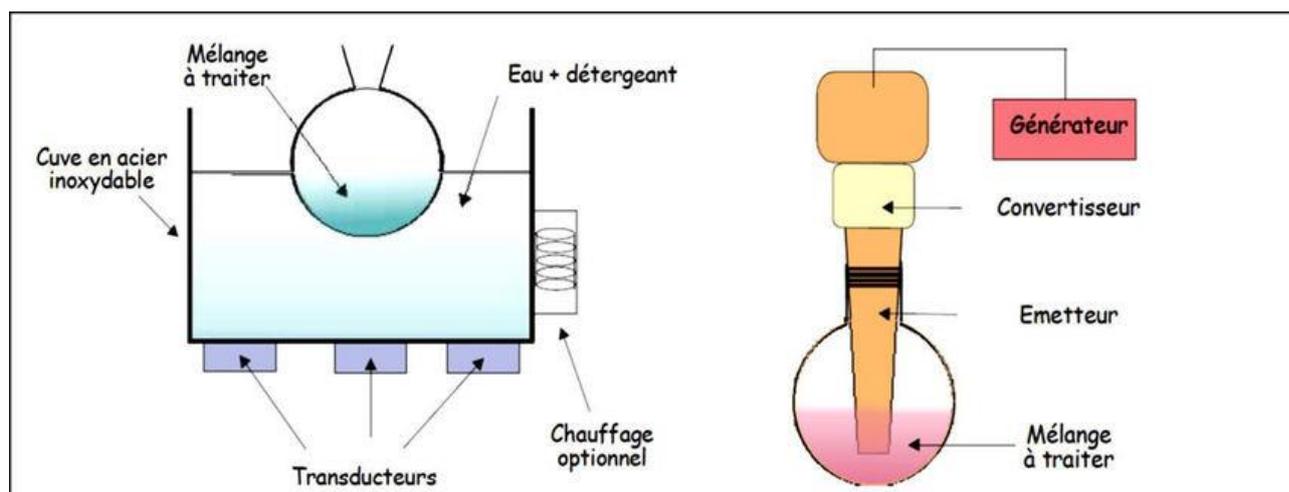
### 3.11. Extraction aux ultrasons

Les ultrasons sont utilisés pour l'extraction des arômes et d'autres molécules des plantes, les ultrasons sont des ondes mécaniques capables de se déplacer dans un milieu élastique à une fréquence supérieure à la limite maximale d'audibilité de l'oreille humaine (16 kHz). Ils sont une de puissance fonctionnant entre 20 et 100 kHz.

Le bac ou la sonde à ultrasons sont les deux types d'équipements couramment utilisés dans les laboratoires **Fig .3. 6**. Lorsque les ultrasons se propagent à travers un liquide, les oscillations des molécules provoquent la formation des zones de compression et de dépression (raréfaction).

Quand les cycles de raréfaction augmentent, les forces maintenant la cohésion du liquide sont vaincues et des bulles de cavitation apparaissent. Ce phénomène est appelé cavitation. Les bulles vont imploser à côté de la surface solide (le matériel végétal) et provoquer la rupture des membranes des cellules qui libèrent leur contenu à l'extérieur. Puisque les glandes des huiles essentielles sont généralement présentes à la surface des plantes aromatiques, l'implosion des bulles de cavitation détruit les glandes qui libèrent l'HE dans le milieu environnant.

La technologie aux ultrasons prend beaucoup d'ampleur dans le domaine agroalimentaire, elle permet de pallier à certains problèmes rencontrés par la distillation conventionnelle telle que la dégradation thermique due aux températures élevées, la grande consommation d'eau, les longues durées d'extraction et les rendements faibles (**Mnayer .2014**).

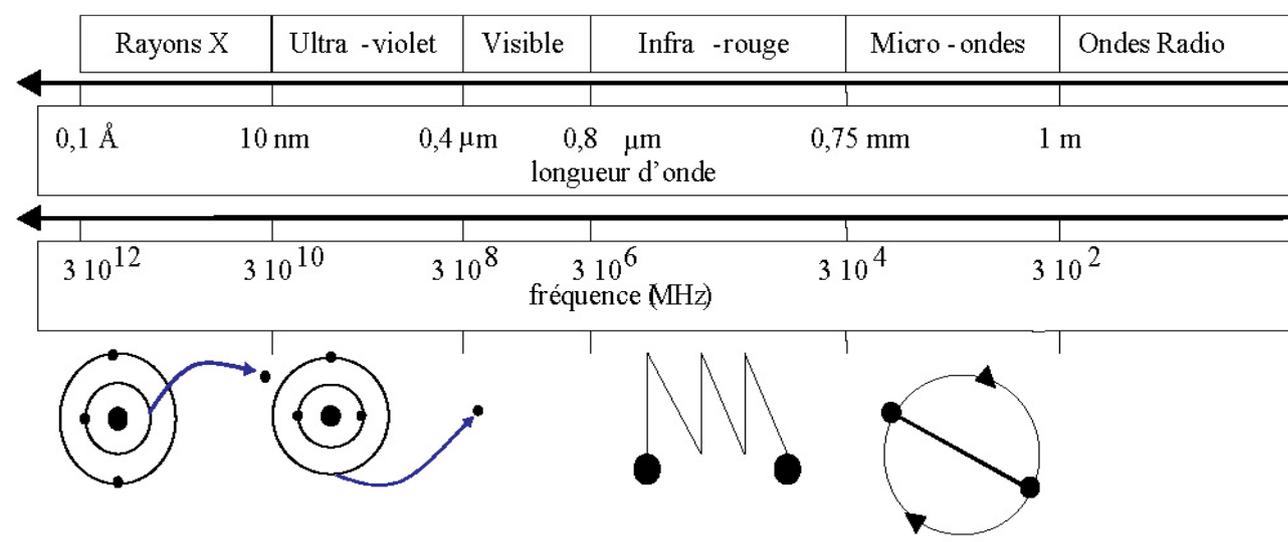


**Figure .3. 6:** Extraction aux ultrasons.

#### 4. Techniques d'extractions des huiles essentielles (extraction assistée par micro-ondes)

##### 4.1. Micro-ondes

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF (**Fig .3.7**). Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande de fréquence de trois décades de 300 GHz à 300 MHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.



**Figure. 3. 7.** Spectre électromagnétique.

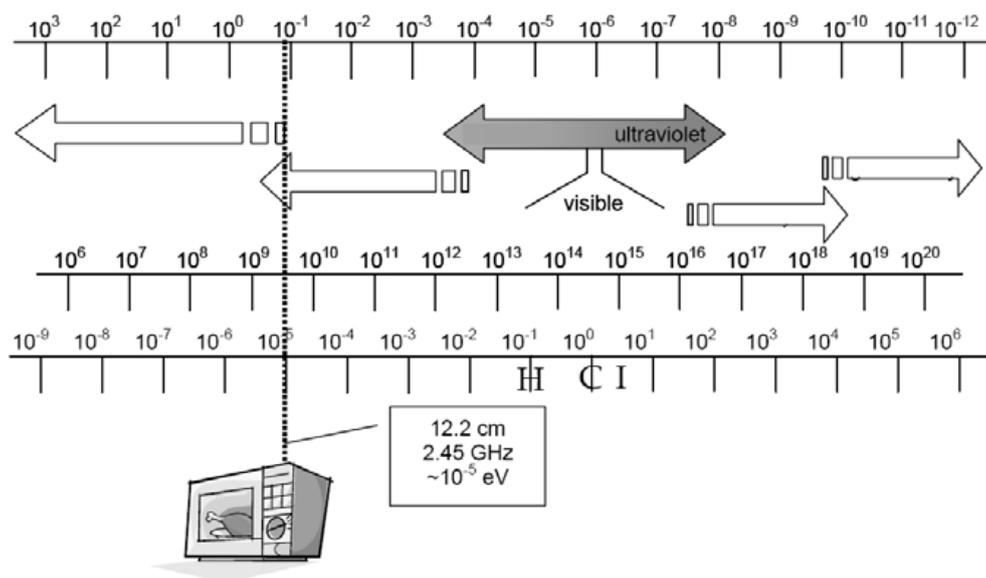
L'onde électromagnétique résulte d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B se propageant dans l'espace et variant dans le temps. La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell. Les applications de ces ondes sont nombreuses et très diverses : la détection électromagnétique ou radar, la poursuite des satellites, la mesure des dimensions d'un objet en cavités résonnantes, l'évaluation de la température par radiométrie, la mesure de l'humidité d'un matériau par le biais de ses caractéristiques, la télévision et les télécommunications par liaisons hertziennes et spatiales. Les applications énergétiques reposent sur le fait que l'onde est utilisée comme vecteur de puissance électromagnétique. Cette dernière catégorie est rencontrée aussi bien dans les foyers

domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) que dans l'industrie (séchage, réticulations, extraction). (Lucchesi ,2005).

#### 4.2. Extraction assistée par Micro-ondes

Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 30 GHz, c'est-à-dire par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm. Sur le spectre électromagnétique **Fig .3. 8**, elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges.

(Kingston et Haswell, 1997).

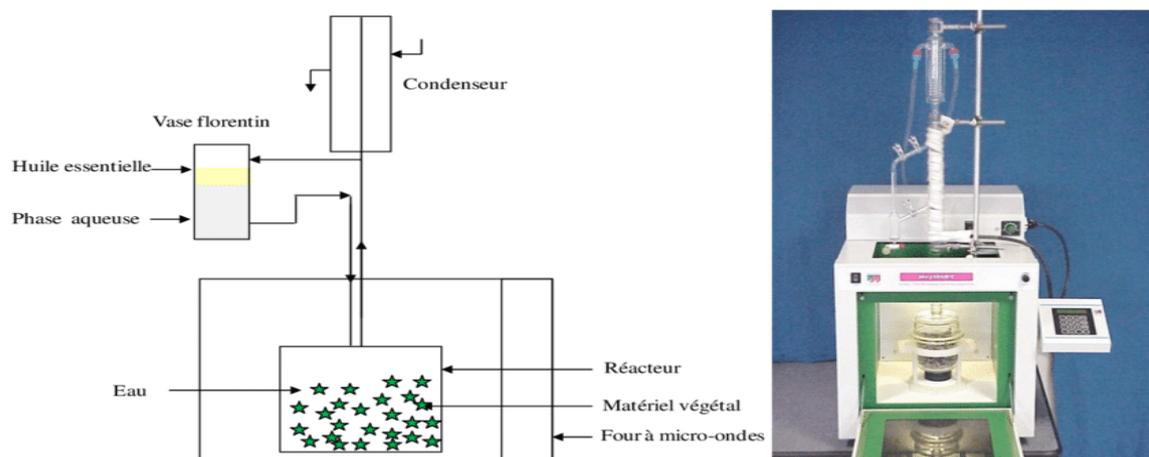


**Figure .3.8 .**Spectre électromagnétique

Les fréquences utilisables par les applications industrielles des micro-ondes sont réglementées pour éviter le risque d'interférence avec la radiocommunication et les radars, qui sont les principales utilisations des micro-ondes. La fréquence de 2,45 GHz ( $\lambda = 12,2$  cm) est généralement utilisée. Le transfert de chaleur par micro-ondes représente une propriété intéressante et est donc utilisé dans le domaine de l'extraction des huiles essentielles. En effet, contrairement à un chauffage classique, c'est le produit traité qui est la source de chaleur. Le dégagement de chaleur s'effectue de l'intérieur vers l'extérieur, tout le contraire d'un chauffage classique. Il n'est alors plus nécessaire de faire chauffer le récipient. Le matériel végétal est chauffé de manière directe. Cela est rendu possible par la rotation dipolaire. Le champ magnétique haute fréquence (2,45 GHz) appliqué dans le four micro-ondes permet un échauffement, un frottement entre les dipôles, qui conduit ensuite à un dégagement de chaleur. (Bousbia ,2011).

### 4.3. Procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes

En 2004, une méthode originale d'extraction des produits naturels assistée par microondes à pression atmosphérique, sans solvant et sans eau a été développée et brevetée par (**Chemat et al. 2004**). Elle est basée sur un principe relativement simple, cette méthode décrit une distillation sèche assistée par micro-ondes qui consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant organique. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la rupture des glandes contenant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est entraînée par la vapeur d'eau produite à partir de l'eau de la matière végétale. C'est un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation de façon continue de la distillation, il est composé de l'eau et d'huile essentielle, et le retour de l'excès d'eau à l'intérieur du ballon afin de maintenir le taux d'humidité propre au matériel végétal. (**Bousbia, 2011**).



**Figure. 3. 9.** Schéma du procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes .

### 4.4. Hydrodistillation assistée par micro-ondes

Ce procédé est basé sur le principe de l'hydrodistillation classique qui consiste à placer une partie du montage d'hydrodistillation dans le four à micro-ondes. Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four. Les avantages cités par ces auteurs sont la rapidité et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydro distillation classique. (**Stashenko et al., 2004**).

#### 4.5. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes

(Craveiro et al., 1989), ont proposé une technique originale d'extraction de l'huile essentielle de Lippiasidoides par chauffage micro-ondes sans solvant en utilisant un compresseur à air. L'huile essentielle extraite en 5 minutes sous chauffage microondes était présentée comme qualitativement identique à celle obtenue en 90 minutes par entraînement à la vapeur. Le système proposé est inspiré du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau classique.

Il se compose en fait de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le ballon où se trouve la matière végétale placée dans un four micro-ondes domestique.

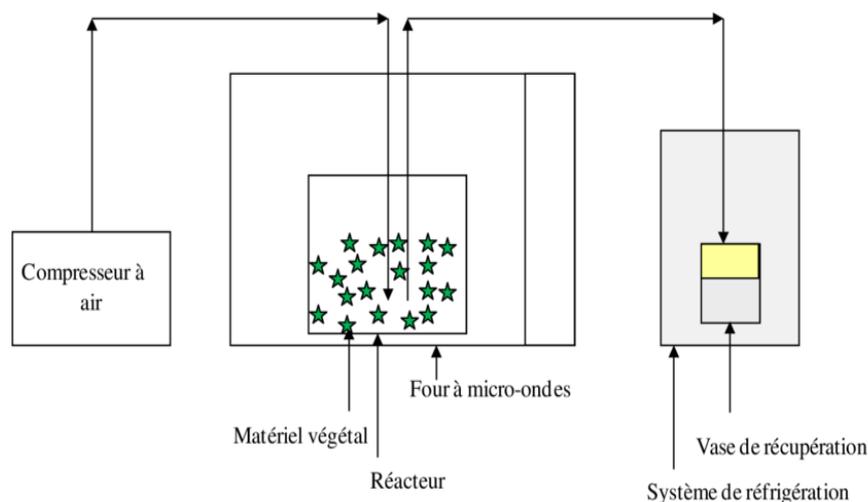


Figure .3. 10. Schéma du procédé entraînement à l'air assisté par micro-ondes

## **Chapitre.4**

### **Matériel et méthodes**

## 1. Matériels d'expérimentation

### 1.1. Appareillages et verreries

- Balance
- Chauffe ballon
- Agitateurs magnétique
- Générateur micro-onde
- Support élévateur
- Potence
- Thermomètre
- Ballon de 500mL ou réacteur
- Réfrigérant droit
- Colonne vitreux
- Erlenmeyer
- Eprouvette graduée
- Tête de colonne

## 2. Préparation des échantillons

### 2.2. Collecte de matériel végétal

Les fruits utilisés dans la présente étude comprennent une variété du citron et une autre variété d'orange, qui ont été collectées pendant le mois de Mars 2020, dans la région de Tlemcen.

Les écorces de ces produits ayant servi à l'extraction des huiles essentielles, du citron (*Citrus limon*) et d'orange (*Citrus sinensis*) frais ou secs. Les deux fruits sont bien lavés à l'eau de robinet, et ils sont coupés ensuite pour séparer les parties de fruit, donnant un rendement de 20% (poids) d'écorce d'orange et citron par rapport au fruit entier. Et puis les couper en morceaux avec une paire de ciseaux.

Ces fruits ont été donc emballés dans des sacs et étiquetés, le matériel végétal frais a été utilisé dans toutes les extractions. La teneur en humidité initiale de la peau d'orange et citron était de 90%. Les deux fruits de chaque variété sont récapitulés dans la **Fig .4.1** et **fig. 4.2**



**Figure .4.1.** *Citrus limon*



**Figure .4.2.** *Citrus sinensis*

### 3. Méthodes d'extractions des huiles essentielles

Nous avons étudié dans notre projet deux méthodes d'extractions des huiles essentielles des écorces des citrons et oranges.

#### 3.1. Extraction par hydro-distillation

Pour chaque prélèvement végétal, (2 Kg) ont été hydro-distillées pendant 3H à l'aide d'un appareil de type *Clevenger* dans le respect du procédé validé par la pharmacopée européenne.

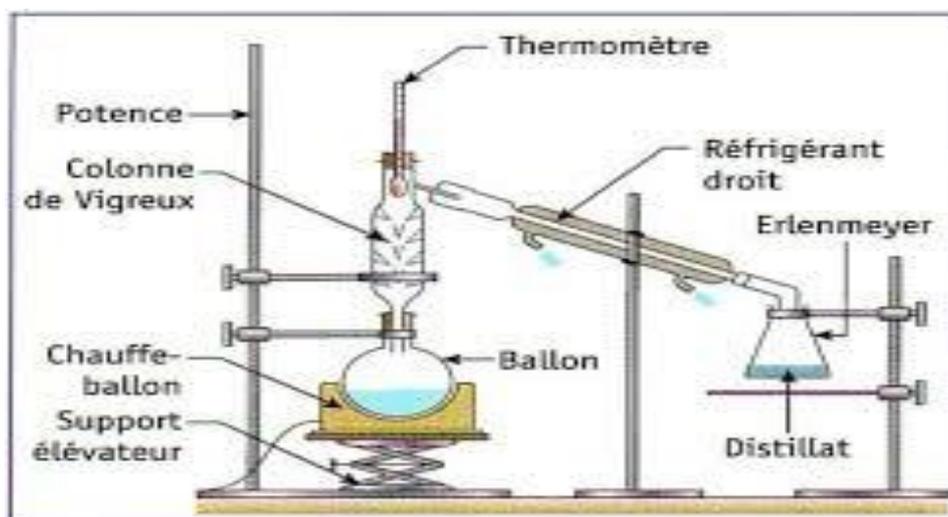
Les huiles essentielles sont conservées dans des flacons de verre ambré (**fig .4.3**) à une température de 4°C.



**Figure .4.3.** Montage d'hydrodistillation type Clevenger.

### Protocole Expérimental

- Nous avons introduit les morceaux dans le ballon et le remplir à moitié d'eau distillée.
- Nous avons réalisé le montage ci-dessous.
- Faire circuler l'eau froide dans le réfrigérant à eau (l'eau froide arrivant par le bas du réfrigérant et ressortant par le haut) puis, à l'aide du chauffe-ballon, nous portons le mélange à ébullition (thermostat maximum).
- Nous recueillons le distillat dans l'éprouvette graduée. Vérifions que la température des vapeurs reste constante.
- Au bout des 3 H, nous avons arrêté le chauffage, abaissé le chauffe ballon. Attendre que l'ensemble refroidisse et démontons le ballon. Vidons le ballon au-dessus de l'évier en récupérant les écorces avec le filtre prévu à cet effet.



**Figure. 4.4.** Extraction par hydrodistillation (HD)

- Une toute petite quantité d'huile essentielle a été extraite des écorces des agrumes par l'hydrodistillation. Cette quantité est en partie dissoute dans l'eau ou surnage à sa surface. Pour la récupérer, on réalise son extraction à l'aide d'une ampoule à décanter, voir la **fig. 4.5**.

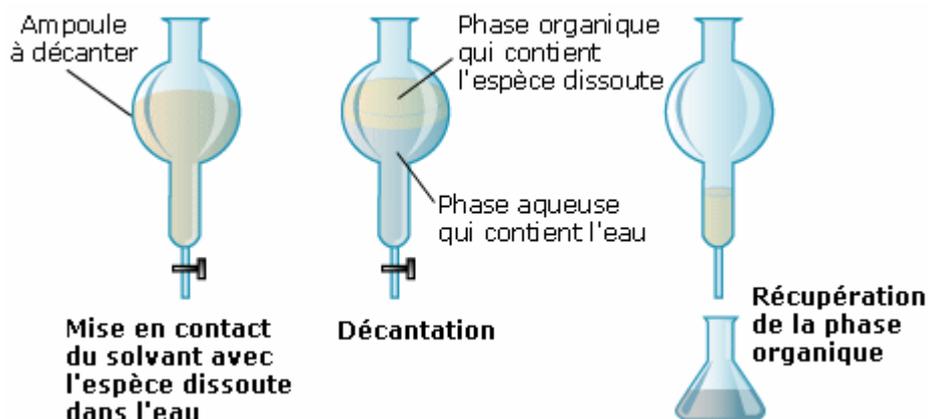


Figure. 4.5. Schéma d'appareil de décantation

### 3.2. Extraction assistée par micro-ondes sans solvant (EMSS)

(Chemat *et al*, 2004) ont développée et brevetée la technique d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (EMSS), pour l'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes, sans solvant et sans eau à pression atmosphérique. Le procédé EMSS est constitué principalement par quatre parties (Fig 4.6)

- un réacteur ou un ballon dans lequel est uniquement placée la matière végétale à traiter.
- un four à micro-ondes.
- un système de réfrigération.
- un essencier où est recueillie l'huile essentielle.

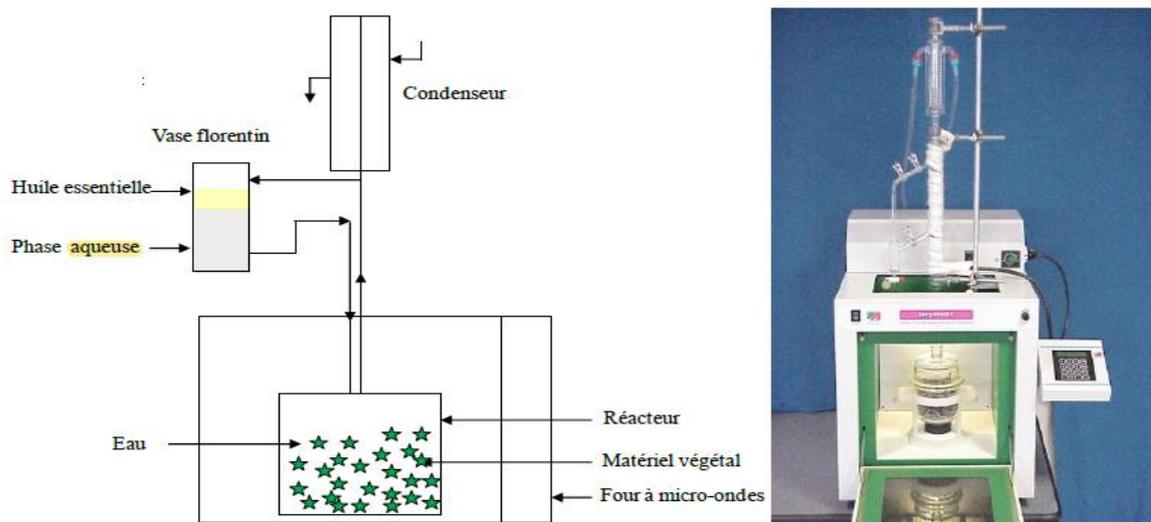


Figure. 4.6. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (EMSS). (Ferhat ;2010)



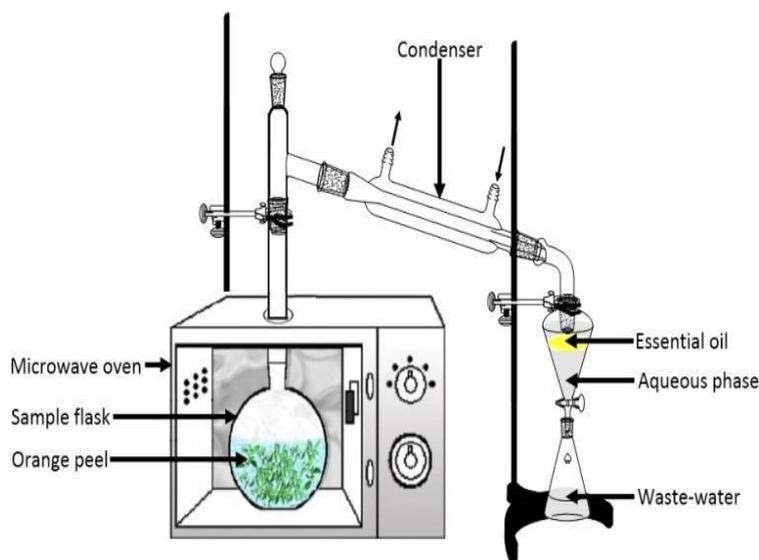
**Figure .4 .7.** Montage d'extraction assistée par microonde sous vide pulsé.

**(BENOUALI,2016)**

### **Protocole expérimental**

- Un four micro-ondes, dont la température, le temps et la puissance sont contrôlés et automatisés. Nous avons utilisé un four à micro-ondes domestique, (EMM-2007X, Electrolux, 20 l, puissance maximale délivrée de 800 W) avec une fréquence d'onde de 2450 MHz. Les dimensions de la cavité revêtue de PTFE du four à micro-ondes étaient de 46,1 cm x 28,0 cm x 37,3 cm. Le four à micro-ondes a été modifié en perçant un trou en haut.
- Un réacteur, contenant le matériel végétal solide à extraire, est un ballon ou une enceinte construite sur mesure en verre de type pyrex et adapté aux microondes. Le ballon avec une capacité de 1000 ml a été placé à l'intérieur du four et a été connecté à l'adaptateur à trois voies et au condenseur à travers le trou.
- L'ouverture supérieure du four micro-ondes permet le passage le mélange « eau+ huile essentielle ». Ce mélange « eau + huile essentielle » ainsi formé, est véhiculé vers le système de refroidissement qui est muni d'un réfrigérant double enveloppe. Ce système de condensation permettant un refroidissement rapide et complet.
- Ensuite, le trou a été fermé avec du PTFE pour éviter toute perte de chaleur à l'intérieur.
- Dans cette méthode, des écorces fraîches ont été placées à la micro-onde four. 125 g d'écorces des agrumes ont été placés à l'intérieur du ballon de réaction et chauffé par irradiation micro-ondes avec 400 W (puissance 50%).
- La durée de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes des écorces frais a été fixée après observation de la quantité d'huile essentielle extraite au cours du temps.

- Aucun solvant organique n'est utilisé au cours de ce protocole.
- Les huiles essentielles et l'eau étaient simplement séparées par décantation.
- L'huile essentielle est au préalable placée sur un desséchant de type sulfate de magnésium ( $MgSO_4$ ), afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau, puis est pesée afin de calculer le rendement de l'extraction par rapport à la masse de matériel végétal frais.
- Les huiles essentielles sont conservées au réfrigérateur à l'abri de la lumière et à une température de 4°C.



**Figure. 4.8.** Représentation schématique de l'appareil d'extraction par micro-ondes sans solvant utilisé dans cette étude

#### 4. Rendement

Le rendement en huile essentielle est défini par le rapport entre le poids de l'huile extraite et le poids du matériel végétal utilisé. Il est exprimé en pourcentage (%), et calculé selon la formule suivante :

$$\text{Rdt (\%)} = [(P1 - P2)/P3] \times 100 \text{ (AFNOR 1986).}$$

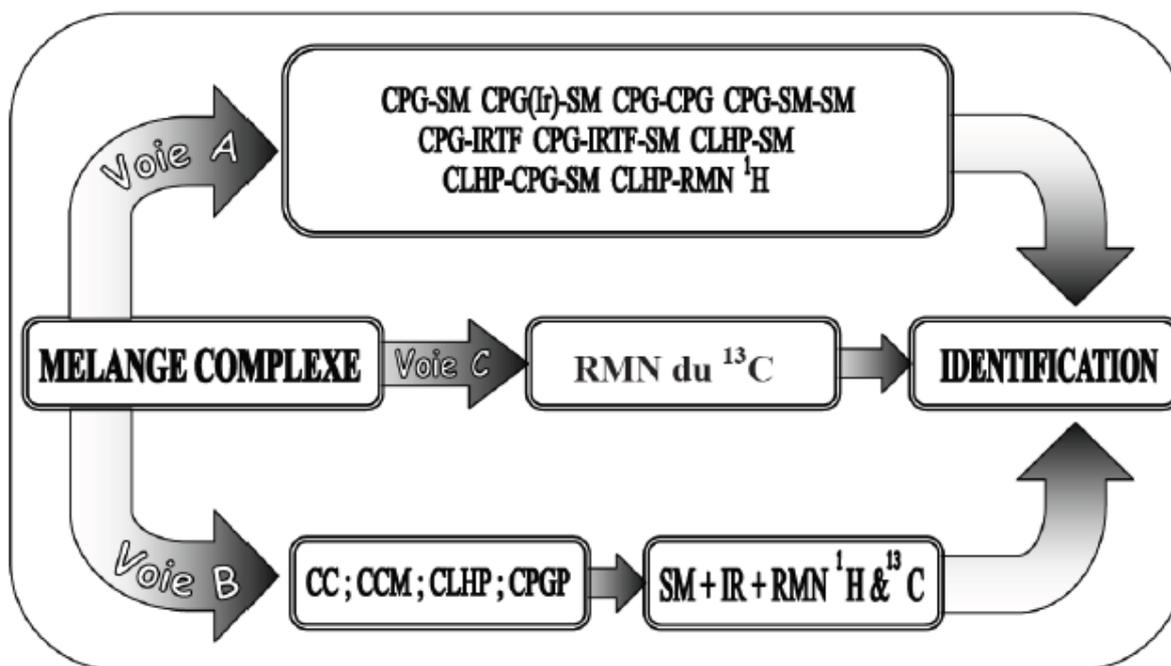
P1: poids du ballon après évaporation;

P2: poids du ballon avant évaporation (vide);

P3: poids de la matière végétale de départ

## 5. Méthodes d'analyse des huiles essentielles

L'analyse analytique de l'huile essentielle consiste à déterminer la composition chimique de chaque huile essentielle et extraits par différentes méthodes analytiques spectroscopique et/ou chromatographiques. De manière conventionnelle, l'étude de la composition chimique d'un mélange naturel complexe peut être réalisée selon différentes voies.



**Figure .4. 9.** les méthodes d'analyses d'un mélange complexe

**La voie A** est particulièrement bien adaptée aux analyses de routine (par exemple, contrôle de la qualité) d'échantillons d'huiles essentielles ou d'extraits végétaux dont les constituants ont déjà été décrits dans la littérature. Elle fait intervenir le couplage « en ligne » d'une technique chromatographique (CPG, CLHP), qui permet l'individualisation et la quantification des constituants, avec une technique spectroscopique (SM, IRTF, ...), qui permet leur identification par combinaison de leurs données spectrales avec celles de produits connus.

**La voie B**, en deux étapes, s'impose lorsque les constituants d'un mélange présentent des difficultés d'identification (structures complexes et/ou très proches).

Ainsi, le travail d'analyse comporte une étape préalable de purification de tous les composés par différentes techniques chromatographiques suivie d'une étude spectroscopique, incluant la RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ , en vue de leur identification.

*La voie C*, plus récente, qui met en œuvre la Résonance Magnétique Nucléaire du  $^{13}\text{C}$  (RMN) pour l'identification des composés en mélange sans séparation préalable ou précédée d'une étape de fractionnement réduite au minimum. Cette technique peut également être employée

**Chapitre IV**  
**Résultat et discussion**  
**(Étude de quelque article)**

## 1. Introduction

Les agrumes sont un genre de la famille des Rutacées, et c'est l'une des cultures fruitières arboricoles les plus répandues au monde, avec une production annuelle d'environ 123 millions de tonnes en 2010. Les agrumes sont un genre composé de plusieurs espèces importantes, les plus importantes c'est l'orange le citron.

Le but de ces études de quelques articles étaient d'utiliser les techniques d'extraction par micro-ondes avec solvant (EASM) et extraction par micro-ondes sans solvant (ESSM) pour l'extraction des HE à partir des écorces des agrumes séchées et fraîches, respectivement. Une autre tentative a été de comparer leur temps d'extraction, leur rendement d'extraction, leur composition chimique, leur activité antioxydante et leurs consommations d'énergie avec ceux de la méthode conventionnelle HD.

## 2. Extraction sans solvant assistée par chauffage micro-ondes (ESSM)

Plusieurs résultats ont été obtenus afin de choisir les conditions optimales d'extraction des huiles essentielles d'écorce d'agrumes, parmi lesquelles : Dans l'étude de (Heri et al .,2016) en Indonésie ) ils ont effectué une étude sur la vitesse ESSM pour les écorce d'orange *Citrus auranticum* .

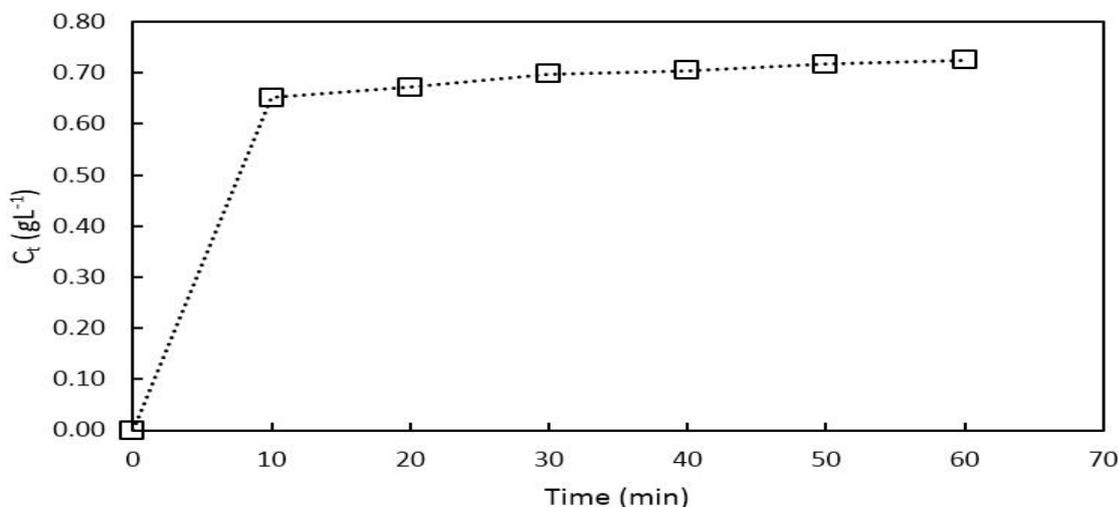
Comme le montre la **fig .5.1**, la vitesse d'extraction a augmenté à mesure que le temps d'extraction augmentait jusqu'à ce qu'il atteigne un plateau ou une constante après 50 min d'extraction. 0,65% d'huile extractible a été obtenu dans les 10 minutes d'extraction jusqu'à ce qu'elle devienne stable (0,72%).

La vitesse d'extraction était rapide au début et ralentir jusqu'à la fin du processus d'extraction.

Le processus d'extraction se déroule en trois étapes différentes : une phase d'équilibre où interviennent les phénomènes de solubilisation et de partage, dans laquelle le substrat est retiré de la surface externe de la particule une vitesse approximativement constante. Ensuite, cette étape est suivie par un intermédiaire phase de transition vers la diffusion.

La résistance au transfert de masse commence à apparaître dans l'interface solide-liquide ; en cette période le transfert de masse par convection et diffusion prévaut dans la dernière phase, le soluté doit surmonter les interactions qui lient celui-ci sur la matrice et le diffuser dans le solvant d'extraction. Le taux d'extraction pendant cette période est faible, caractérisé par élimination de l'extrait par le mécanisme de diffusion.

Ce point est une étape irréversible du processus d'extraction; c'est souvent considéré comme l'étape limitant du processus.



**Figure .5.1.** concentration d'huile d'orange *Citrus auranticum* dans la solution à tout moment,  $C_t$  ( $g L^{-1}$ ) en fonction du temps (min) par microonde (Heri et al .,2016)

D'autre part une étude et effectuée par (Taghi et al, 2015) sur l'extraction par micro-ondes sans solvant elle est basée sur la combinaison du chauffage par micro-ondes et distillation sans ajout d'eau.

Dans cette méthode, des écorces fraîches de *C. limon* ont été placées dans le four à micro-ondes le chauffage interne de l'eau in situ dans la peau de *C. limon* distend les glandes de l'HE et les fait éclater, les cellules sont rompues par surchauffe interne qui facilite la diffusion des produits chimiques de la matrice et libérant ainsi les HE, qui sont ensuite évaporés ainsi que la teneur en eau in situ des pelures de *C. limon*, L'HE passe ensuite à travers un condenseur à l'extérieur du cavité micro-ondes où il est condensé. Le distillat est collecté en continu et forme un en deux phases liquide contenu (c.-à-d. HE et eau in situ). (Uysal et al.2010).

Le temps d'extraction a été fixé à 15 min jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible d'obtenir d'HE plus loin. Pendant cette période, l'HE recueilli a été décanté du condensat à des intervalles de 5 min (c'est-à-dire 5- 10 et 15 minutes). Le rendement d'HE par la méthode EMSS et de ( $1,36 \pm 0,06\%$  p / p) après 15 min. (Taghi et al, 2015).

Les analyses de (Ferhat et al., 2005) montre que extraction d'huiles essentielles par microonde sans solvant des écorces d'orange était meilleur en termes d'économie d'énergie, de temps d'extraction (30 min),et de fraction oxygénée (11,7%), le rendement de l'HE obtenue à partir d'écorces d'orange était de ( $0,42 \pm 0,02\%$ ) .

En fin l'étude de **(Ferhat et al.,2016)** , il ont utilisé des différentes méthodes d'extractions Parmi eux une extraction innovante « extraction sans solvant assistée par micro-ondes » Pour des variétés d'agrumes étudiées, le protocole expérimental est identique: 250g d'écorces de citron râpées fraîches, sans ajout d'eau ni de solvant organique, dans un réacteur de type ballon d'une contenance de 500 ml placé dans la cavité multimode du four micro-ondes a une durée d'extraction de l'huile essentielle qu'après 30 min d'extraction, l'huile essentielle est pratiquement extraite pour un meilleurs rendement de 0.24%.

### 3. Extraction assistée par chauffage micro-ondes avec solvant (EMAS)

Dans une étude qu'ils ont menée en Iran ils ont utilisé une micro-onde domestique four avec une fréquence d'onde de 2450 MHz. Le four à micro-ondes était modifié en perçant un trou en haut. Un flacon avec une capacité de 1000 ml a été placé à l'intérieur du four et a été connecté au type Clevenger appareil à travers le trou.

Ensuite, le trou a été fermé avec du PTFE pour éviter toute perte de chaleur à l'intérieur.

Ils ont pris 50 g d'écorce de C. limon séchée et 450 ml d'eau distillée et les placés dans le réacteur et chauffés par irradiation aux micro-ondes avec 1 200 W (puissance à 100%) pendant 15 min, les différentes densités et leur miscibilité exigeant que l'eau et l'HE soient séparés l'un de l'autre et que l'excès d'eau soit reflé vers le récipient d'extraction. **(Rezvanpanah et al.,2008)** afin de fournir des conditions uniformes de rapports solide-liquide pour extraction. Toutes les 5 min (c'est-à-dire 5, 10 et 15 min), l'HE collecté a été décanté du condensat. Les rendements sont exprimés en g d'HE pour 100 g de d'écorce limon séché. Le rendement d'HE par(EMAS) et de  $(1,18 \pm 0,08\% \text{ w / w})$  après 15 min. **(Taghi et al, 2015).**

Une deuxième étude fait par **(Bustamante et al., 2016)** sur l'extraction avec solvant assistée par micro-ondes (EMAS), ce procédé est basé sur un système d'hydro-distillation conventionnel à l'exception que l'énergie micro-ondes est utilisée pendant le processus de chauffage.

A cet effet, une micro-onde Milestone RotoSYNTH (un système micro-onde rotatif en phase solide à 45 °) a été utilisée en conjonction avec une cuve de réacteur Pyrex de 4 L pour chauffer l'échantillon (un mélange d'eau dés ionisée et d'écorce d'orange Navel). La cuve est ensuite connectée à un condenseur (4 ° C) placé en ligne à l'extérieur de la cavité micro-ondes pour refroidir la phase gazeuse obtenue lors de l'extraction, les fractions liquides ont été collectées dans un ballon à fond rond à deux cols équipé à l'extrémité du condenseur.

Un deuxième condenseur (4 ° C) a été connecté entre le ballon à fond rond susmentionné et la pompe à. L'ajout d'une ligne de vide sur le système a été fait pour étudier l'effet des pressions plus basses sur le système ainsi que pour abaisser le point d'ébullition du mélange, le volume correspondant d'eau dés ionisée (poids total de 1,5 L). Le mélange d'écorce d'orange Navel et aux dés ionisée a ensuite été irradié avec des micro-ondes en utilisant différentes puissances d'irradiation. La phase gazeuse produite a été condensée, collectée et séparée en outre en utilisant une ampoule à décanter. La fraction obtenue a été stockée à 5. Le rendement en huile essentielle obtenu dans les oranges Navel représentait  $1,8 \pm 0,1\%$  après 20min.

#### 4. Hydrodistillation

En Iran, ils ont mené des études sur hydrodistillation des écorces de limon avec l'eau distillée, et les placés dans l'appareil d' HD avec un type Clevenger, et les HE ont été extraits pendant 120 min, à des intervalles de 30 min (c'est-à-dire 30, 60, 90 et 120 min). Les HE obtenus d'extraction été collectées, séchées avec sulfate de sodium anhydre et conservé dans des flacons ambrés à 4 ° C jusqu'à une analyse plus approfondie.

Le rendement finale obtenus par HD ( $1,22 \pm 0,14\%$  w / w) après 120 min. (**Taghi et al, 2015**).

Une deuxième étude fait par (**Allaf et al,2013**) en France , une hydrodistillation utilisé par un appareil Clevenger modifié en acier inoxydable de 6 litres. 200 g d'écorces d'orange séchées ont été immergés dans 3 l d'eau distillée.

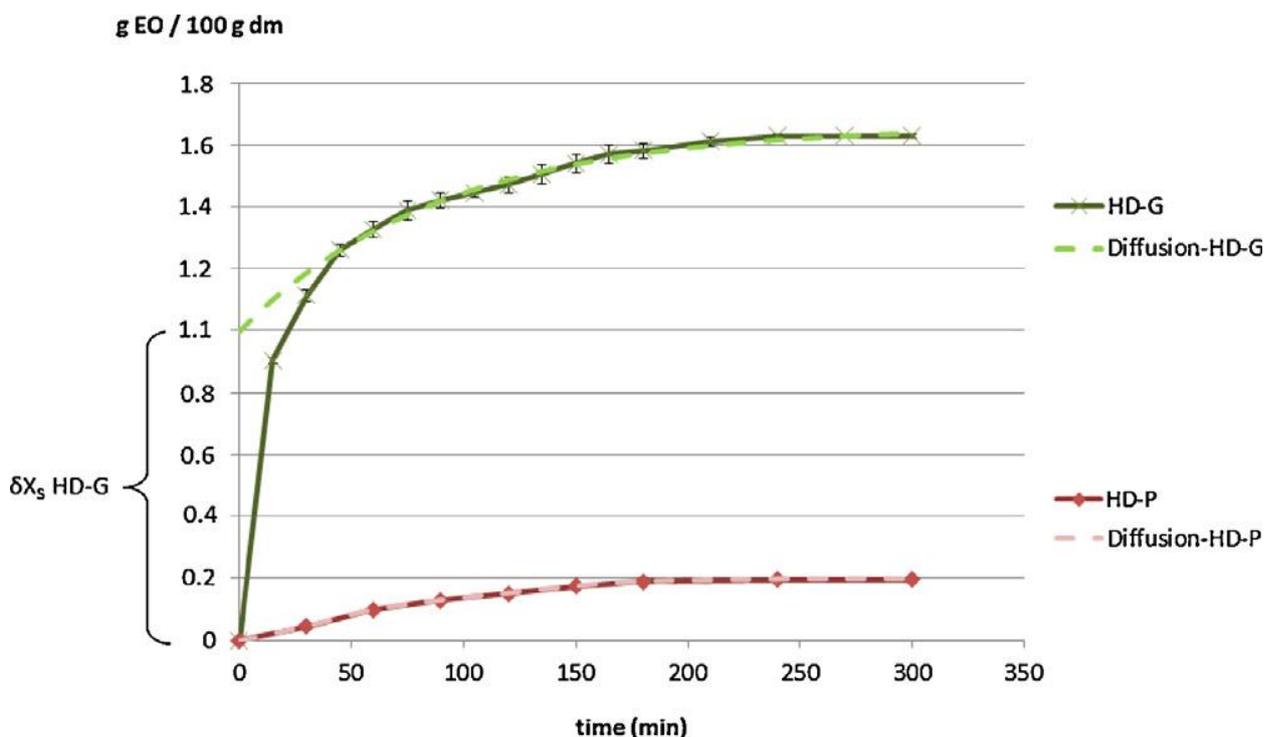
L'extraction des huiles essentielles (réalisée à la fois sur la matière, broyée et en morceaux), a été réalisée pendant 4 h de la première goutte de distillat jusqu'à la stabilisation de la quantité d'huiles essentielles.

Ils ont fait une hydrodistillation d'écorce d'orange laissées en morceaux et les écorces d'orange moulues.

Après 4 h d'hydrodistillation de la peau d'orange en morceaux, les rendements en HE ont atteint  $0,197 \pm 0,012$  g / 100 g de matière sèche (dm) contre  $1,628 \pm 0,006$  g / 100 g de dm pour les écorces d'orange moulues. Il a été possible d'observer (**Fig 5. 3**) des différences importantes en termes de cinétique d'extraction, que le produit soit broyé ou en morceaux. L' HD réalisée sur des écorces d'orange broyées et en morceaux a révélé une différence dramatique en termes de rendement en huile essentielle. La modélisation cinétique a mis en évidence le fait que le rapport d'accessibilité de départ (pourcentage de soluté se dissout immédiatement par le solvant à la surface: «lavage») était supérieur à 50% pour les pelures d'orange moulues et proche de 1% pour les pelures d'orange laissées dans pièces. Ce contraste significatif résulte de la différence des

échanges de surface spécifiques, c'est-à-dire de la granulométrie. L'HE restante suivait un modèle di fusionnel (représenté en pointillé dans le graphique cinétique. (**Fig .5.2**).

Il est noté que la diffusivité effective values pour le sol et en morceaux les écorces d'orange étaient assez similaires



**Figure .5.2.** Cinétique des huiles essentielles d'écorce d'orange; comparaison entre L'hydrodistillation pour deux matrices différentes: en morceaux et broyées en poudre.

(Allaf et al, 2013)

Pour l'étude de (Ferhat et al., 2007) des écorces de citron frais (200 g) ont été soumises à une hydrodistillation utilisant un appareil de type Clevenger 22 selon la norme européenne Pharmacopée et extrait avec 2 l d'eau pendant 3 H (jusqu'à plus d'huile essentielle n'a été obtenue). L'huile essentielle était collectée, séchés sur sulfate de sodium anhydre et stockés à 4 ° C jusqu'à utilisation.

Les extractions ont été effectuées au moins trois fois, et les valeurs moyennes ont été rapportées. le rendement en HE de HD (0,21%) .

En fin l'étude de (Bustamante et al , 2016) ils ont fait une hydro-distillation conventionnelle à l'aide d'un Appareil de Clevenger (Conseil de l'Europe, 1996) partir des déchets d'écorce d'orange

L'extraction a été réalisée en utilisant 100 g de d'écorces d'oranges et 1 L d'eau. L'extraction a été réalisée pendant 240 min à 100° C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'huile. La fraction obtenue était également stocké à 5° C. Le rendement en huile essentielle obtenu par Les écorces d'oranges utilisant par hydro-distillation classique ( $1,7\% \pm 0,1\%$ ; base sèche; n ¼ 3).

### 5. composition chimique de l'huile essentielle (HE) obtenue par extraction par micro-ondes sans solvant (EMSS) ,l'hydrodistillation (HD) et extraction par micro-ondes avec solvant (EMAS) de l'écorce d'agrumes

**Tableau 5.** Composés regroupés dans les huiles essentielles d'écorce de citron obtenus par HD et EMSS (Ferhat et al., 2007)

Composés groupés	HD	ESSM
Monoterpènes	93,23	86.03
Monoterpènes oxygénés	4,53	3.93
Sesquiterpènes	1,15	1.59
Sesquiterpènes oxygénés	0,04	0.20
Autres composés oxygénés	0,94	1.90
Total composés oxygénés	5,51	6.03
Total des composés non oxygénés	94,38	87.62
Temps d'extraction (min)	180	30
Rendement (%)	$0,21 \pm 0,01$	$0.24 \pm 0.01$

Le **tableau 5** est un répertoire des composants groupés de l'huile essentielle: oxygénée et non oxygénée fractions et composition des familles chimiques du citron huiles essentielles obtenues par deux différentes méthodes d'isolement, et une Comparaisons des rendements, des temps d'isolement et de la composition détaillée.

**Tableau.6.** Composition chimique (%) des échantillons d'huiles essentielles extraites d'oranges Navel par HD et EASM. (**Bustamante et al.,2016**)

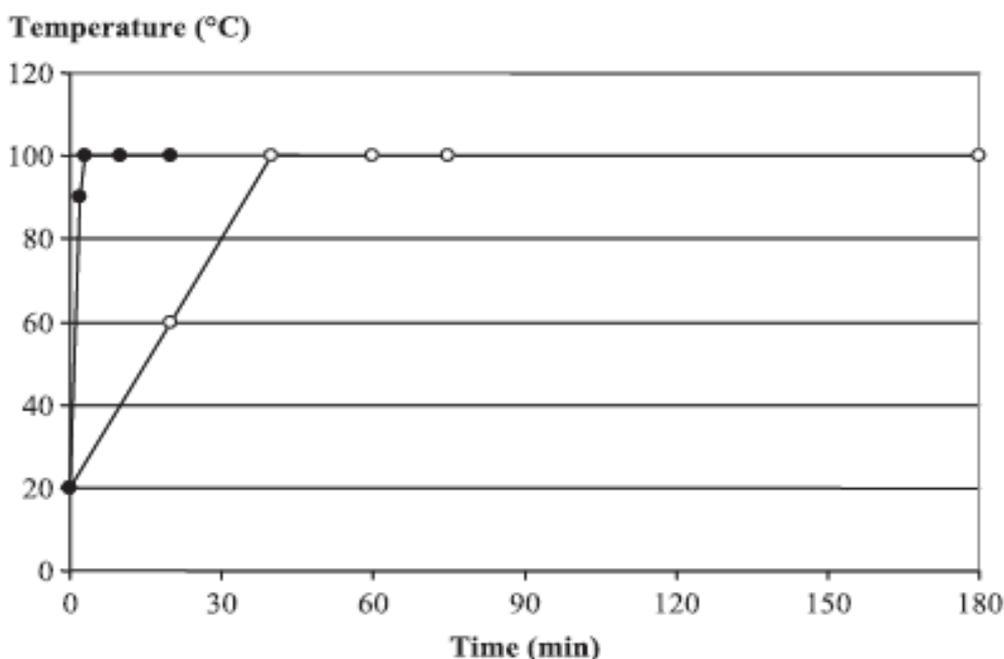
Composés groupés	HD %	EASM %
Monoterpène	<b>98.56</b>	<b>99.34</b>
Monoterpènes oxygénés	<b>0.14</b>	<b>0.14</b>
Sesquiterpènes	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>
<b>TOTAL</b>	<b>98.70</b>	<b>99.49</b>

En comparant les échantillons d'huiles essentielles extraits par HD et EMAS., aucune différence remarquable n'a été observée en ce qui concerne les composés identifiés dans cette étude. Dans tous les échantillons extraits par HD, cette technique d'extraction alternative est non seulement capable de récupérer les mêmes composés présents dans l'huile d'orange extraite mais également certains produits chimiques supplémentaires d'intérêt, ajoutant un supplément. Valeur au produit obtenu. (**Bustamante et al.,2016**)

#### **6. Effet de la température et le temps pendant l'extraction des HES d'écorce d'agrumes**

L'équipe de (**Ferhat et al., 2007**) ont fait une comparaison entre la température et le temps extraction des HES ,ils ont trouvé que ESSM était clairement plus rapide que HD. L'isolement a duré 30 min, alors que 3 H pour HD, un temps supplémentaire (30 min) pour la centrifugation de l'émulsion contenant l'huile essentielle pourrait être ajoutée au temps réel d'extraction (1 H).

Pour HD ou EMSS, la température de distillation est égale à la température d'eau bouillante à pression atmosphérique (100 ° C), **Fig 5.3** affiche les profils de température pendant ESSM et HD isolations. Pour atteindre cette température (100 ° C) et ainsi obtenir la distillation de la première goutte d'huile essentielle, il est nécessaire de chauffer pendant seulement 2–3 min avec EMSS contre 30– 40 min pour la HD.



**Figure .5.3** Profils de température en fonction du temps pour les isolations EMSS(●) et HD (○) d'huile essentielle des écorces de citron

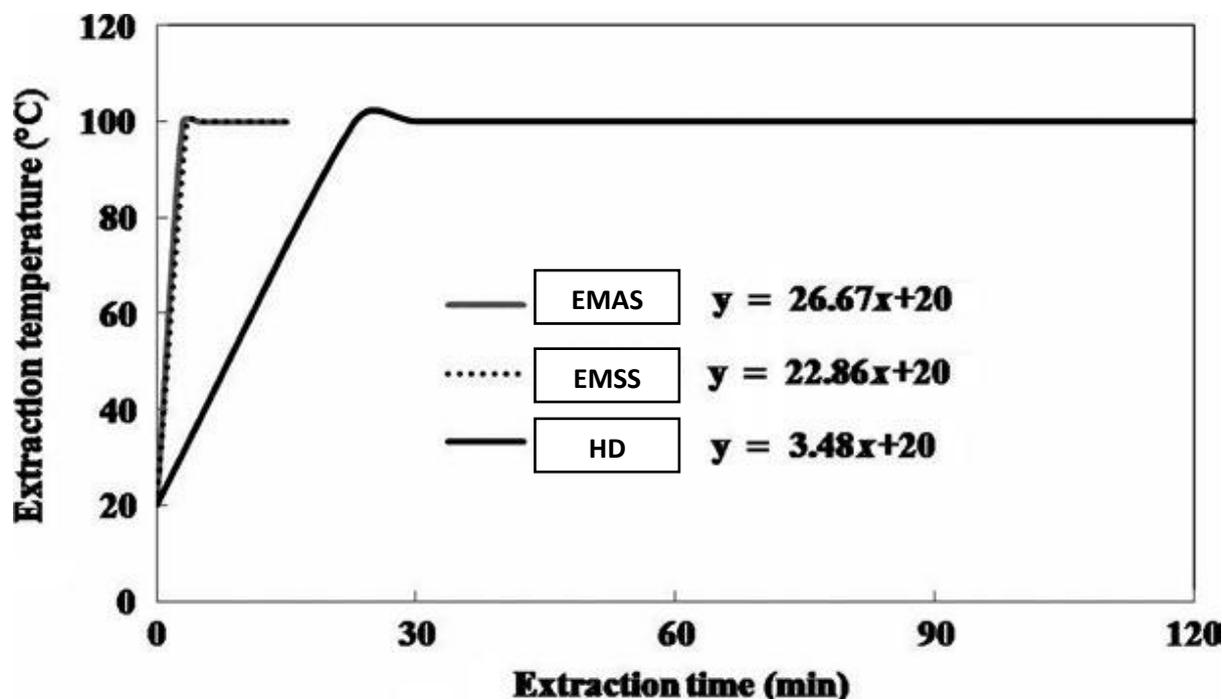
EMSS était clairement plus rapide que HD, l'isolement a duré 30 min, alors que 3 h pour HD, l'émulsion contenant l'huile essentielle pourrait être ajoutée au temps réel d'extraction (1 H). Pour HD ou EMSS, la température de distillation est égale à la température de eau bouillante à pression atmosphérique (100 ° C).

**fig .5.3** affiche les profils de température pendant isolations de EMSS et HD. Pour atteindre cette température (100 ° C) et ainsi obtenir la distillation de la première goutte d'huile essentielle, il est nécessaire de chauffer pendant seulement 2–3 min avec EMSS, contre 30– 40 min pour la HD.

D'après les résultats trouvés par (Taghi et al, 2015), la figure 5.4 montre que le profil de température lors des extractions par HD, EMAS et EMSS à partir des HEs de pelures de C. limon.

Dans toutes les méthodes d'extraction, la température initiale des échantillons était de 20 ° C la température d'extraction était égale à le point d'ébullition de l'eau (100 ° C) à la pression atmosphérique en ce qui concerne HD, EASM et ESSM, Les premières gouttelettes d'HE ont été observés après 23,0 min en HD, 3,5 min en EMAS, et 3,0 min dans EMSS.

La raison la plus importante pour cette différence est que EMAS et ESSM appliquent trois façons de transfert de chaleur à l'intérieur des échantillons, à savoir irradiation, conduction et convection.



**Figure .5.4.** profil de temps-température pour extraction d'huile essentielle avec hydrodistillation (HD), extraction avec solvant par micro-ondes (EMAS) et extraction sans solvant par micro-ondes (EMSS) d'écorce de Citrus limon . (Taghi et al., 2015).

### 7. Activité antioxydante: radical DPPH

Les activités antioxydantes des HEs des écorces de C. limon , ont été mesurés en considérant les molécules donneuses d'hydrogène ou la capacité de piégeage des radicaux de l'HE, en utilisant le radical libre DPPH stable (Brand-Williams et al., 1995).

L'effet d'un antioxydant sur le radical DPPH se manifeste lui-même dans la capacité l'hydrogène de l'antioxydant ou activité de piégeage des radicaux, mélange de la solution radicalaire DPPH avec un substrat qui donne des atomes d'hydrogène peut transformer le radical DPPH en sa forme réduite (non radical) et provoque la transformation simultanée de sa couleur du violet au jaune pâle.

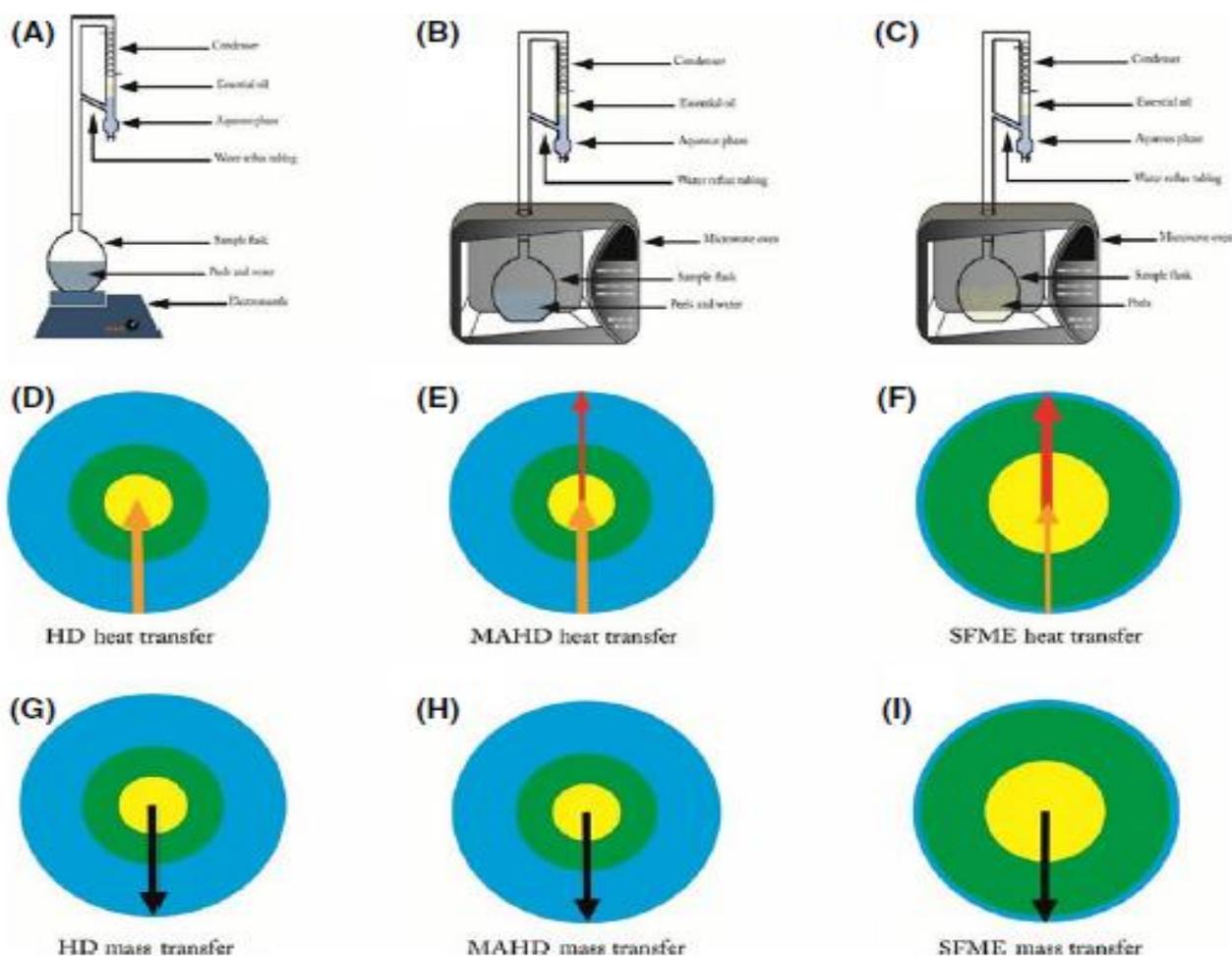
Élimination des radicaux DPPH l'activité est indiquée par la valeur IC50, définie comme la concentration de l'antioxydant nécessaire au radical DPPH activité à diminuer de 50% .(Mazidi et al.,2012).

La concentration d'HE qui fournit 50% d'inhibition (IC50) a été déterminée par les pourcentages d'inhibition tracé par rapport aux concentrations d'HE. Toutes les déterminations ont été réalisées en triple, la vitamine C étaient utilisé comme contrôle positif contre l'activité antioxydante.

Dans l'étude de (Taghi et al., 2015), ils ont fait des études sur activité antioxydante sur des écorces de C. limon, les activités de piégeage des radicaux DPPH de différentes concentrations d'HE obtenues à partir des écorces de C. limon, extrait via les différentes méthodes d'extraction appliquées dans leur étude.

L'activité de piégeage des radicaux augmente à une mesure que la concentration des HES a augmenté.

### 8. processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielles par micro-ondes avec et sans solvant et hydrodistillation



**Figure 5.5.** Représentation schématique du transfert de chaleur et de masse pendant l'hydrodistillation (HD), assistée par micro-ondes hydrodistillation (MAHD) et sans solvant extraction par micro-ondes (EMSS) d'huile essentielle de zeste de Citrus limon (Taghi et al., 2015).

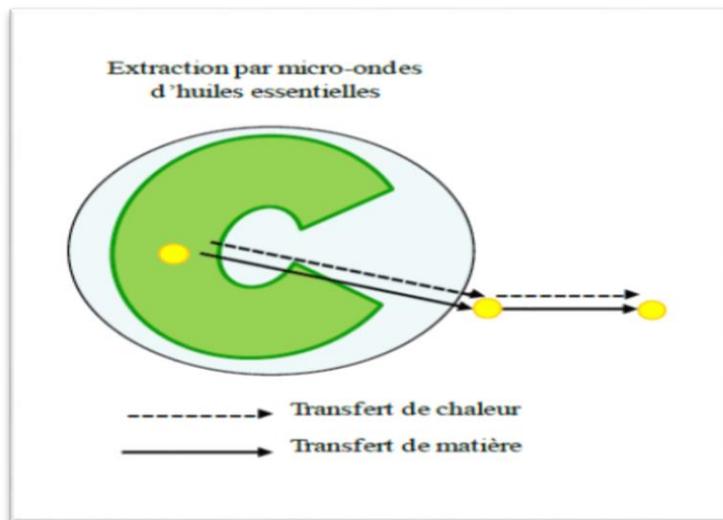
Le taux de transfert de chaleur est différent selon les méthodes d'extraction HD, ESSM et EASM. Dans le cas du HD, transfert de chaleur de l'extérieur vers l'intérieur, exclusivement à cause de la conduction et de la convection à travers l'eau entourant les pelures de C. limon

**(Fig. 5.5.D).**

Cependant, il ont suggérer que le mécanisme d'extraction de L'HE obtenu par EMAS est en partie dû à l'échauffement interne de l'eau in situ sous irradiation micro-ondes de l'intérieur à l'extérieur des pelures de C. limon, et aussi principalement en raison de transfert de chaleur de l'extérieur vers l'intérieur, similaire au boîtier de HD **(Fig. 5 .5.E)**. Dans EMSS, un transfert de chaleur s'est partiellement produit de l'extérieur vers l'intérieur et principalement de l'intérieur à l'extérieur de la peau de C. limon, ce qui facilite l'huile diffusion de l'intérieur de la peau par vapeur par augmentation dans le rendement d'extraction grâce à la combinaison synergiques des deux phénomènes de transfert - masse et action thermique dans la même direction (c'est-à-dire de l'intérieur vers l'extérieur) **(Fig. 5 .5.F)**. EMSS a entraîné un chauffage interne important, donc créant des pressions internes nettement plus élevées qui favorisent l'éclatement des glandes et l'extraction d'HE de C. limon pelure **(Bayramoglu et al.2009)**.

Dans l'extraction sans solvant assisté par microonde des écorce d'agrumes étudié par **( Heri et al .,2016)** , la température a augmenté beaucoup plus vite, en fonction des effets des micro-ondes les irradiations et le chauffage diélectrique interne du Citrus pèle sous l'action de l'eau «in situ», où les transferts de chaleur et de masse étaient dans la même direction de l'intérieur vers l'extérieur de la glande.

Comme un résultat d'une surchauffe interne qui a conduit à des vaporisation de l'eau «in situ» est localisée gradient de pression à l'intérieur de la glande, une expansion spectaculaire et une rupture rapide des parois cellulaires se produisait, finalement, les huiles essentielles ont migré rapidement de l'intérieur du Citrus.



**Figure .5.6.** Schéma du processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielles par chauffage conventionnel et par micro-ondes.( **Heri et al .,2016**)

**.Tableau .7.** Comparaison entre le rendement et le temps des différentes extractions des HEs d'agrumes par ESSM, EASM et HD

EMSS			EMAS			HD		
Nom	Rendement HE (%)	Temp (min)	Nom	Rendement HE (%)	Temp (min)	Nom	Rendement HE (%)	Temp (heures)
Taghi et al, 2015	<u>Citron</u> 1,36	15	Taghi et al, 2015	<u>Citron</u> 1,18	15	<u>Citron</u> Taghi et al, 2015	1,22	2
Ferhat et al., 2005	<u>Orange</u> 0,42	30	Bustamante et al.,2016	<u>Orange</u> Navel 1,8 ± 0,1%	20	<u>Citron</u> Ferhat et al., 2007	0,21	3
Ferhat et al.,2016	<u>Citron</u> 0,24	30	/			<u>Orange</u> Allaf et al,2013	0,197 ± 0,012 g écorces sèche 1,628 ± 0,006 g écorces moulues	4
Heri et al., 2016	orange Citrus auranticum 0,72	60				<u>Orange</u> Bustamante et al.,2016	1,70	4

Dans les processus d'extraction. L'EMSS des huiles essentielles de la peau d'orange et citron ont été étudiées et les résultats ont été comparés à ceux du EMAS et HD. Extraction d'huiles essentielles par microonde sans solvant et avec solvant des écorces d'orange et citron était meilleur en termes de rendement d'HE par rapport au temps d'extraction (15min - 60min) d'un rendement de (1,36 et 0,72) contre (2H jusqu'à 4H) pour l'extraction par (HD) d'un rendement de (1,22 et 1,70).

## 9. Conclusions

L'extraction par micro-ondes utilise des phénomènes physiques et chimiques qui sont fondamentalement différents de ceux appliqués dans les techniques d'extraction conventionnelles (Hydrodistillation). Ce nouveau procédé peut produire de l'huile essentielle sous forme concentrée, exempte de tout solvant résiduel, contaminant ou artéfact. Les nouveaux systèmes développés à ce jour indiquent que l'extraction par micro-ondes offre des avantages nets en termes de rendement et de sélectivité, avec des temps d'extraction plus courts et de meilleures compositions d'huiles essentielles, et est respectueuse de l'environnement.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans le cadre de ce travail , nous avons étudié la réalisation, l'optimisation et l'application d'un nouveau système d'extraction des huiles essentielles ,l'extraction sans solvant assisté par microonde sur les écorces d'agrumes (C. limon et C. sinensis), Cette nouvelle méthode a été comparée à la technique conventionnelle d'hydrodistillation (HD)et l'extraction avec solvant assisté par microonde , Plusieurs étapes ont permis de parvenir à l'élaboration et à la validation de ce nouveau procédé d'extraction assisté par micro-ondes, et pour but de savoir : le rendement et le temps d'extraction, la composition chimique de l'huile essentielle, la température et temps d'extraction , Activité antioxydante et les processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielles par micro-ondes avec et sans solvant et hydrodistillation.

La synthèse des résultats des articles montre que l'extraction par microonde sans solvant était meilleure par rapport à l'autre :

- Le rendement de l'HE obtenue à partir d'écorces C.limon était de 1.36% pendant 15 min et de 0.72 % pendant 60 min pour orange Citrus auranticum.
- aucune différence remarquable n'a été observée en ce qui concerne les composés identifiés dans cette étude.
- la température initiale des échantillons était de 20 ° C,et la température d'extraction était égale à le point d'ébullition de l'eau (100 ° C) à la pression atmosphérique en ce qui concerne HD, EASM et ESSM, Les premières gouttelettes d'HE ont été observés après 23,0 min en HD, 3,5 min en EMAS, et 3,0 min dans EMSS.
- Les activités antioxydantes des HEs des écorces d'agrumes , ont été mesurés en considérant les molécules donneuses d'hydrogène ou la capacité de piégeage des radicaux de l'HE, en utilisant le radical libre DPPH.
- Le taux de transfert de chaleur est différent selon les méthodes d'extraction HD, ESSM et EASM. Dans le cas du HD, transfert de chaleur de l'extérieur vers l'intérieur, pour EMAS de l'intérieur à l'extérieur et pour un transfert de chaleur s'est partiellement produit de l'extérieur vers l'intérieur et principalement de l'intérieur à l'extérieur de l'écorce d'agrumes.

On aurait souhaité développer davantage cette exploration malheureusement les conditions actuelles dans le pays avec la propagation du COVID - 19, ne le permettent pas la réalisation de la partie pratique de ce mémoire.

**REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUE**

**A**

**Allaf T., Tomaosa V., Besombesc C. et Chemata F., 2013-** Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization, journal homepage Chemical Engineering and Processing, 2-7.

**Adepoju G et Adeyemi T. (2010)-**Evaluation of the effect of lime fruit juice on the anticoagulant effect of warfarin. J. Young Pharm.

**B**

**Barboni T., (2006)-** Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie ; Mém de doctorat . Spécialité : Chimie théorique, physique et analytique , Università de Corsica – Pasquale Paoli, p 287.

**Bayramoglu B., Sahin .S., et Sumnu. G., 2009-** Extraction of essential oil from laurel leaves by using microwaves. Separ. Sci. Technol. 44:722–733.

**Belliya B M., 2011-** optimisation des procédés d'extraction de l'huile essentielle de thym et activités antimicrobienne. Mém Magistère. université M'HAMED BOUGARA de BOUMERDESS ,45-46 p .

**Benabdellah H., 2016 -**Polycopié du Cours: Techniques d'extraction, de purification et de conservation, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie , Université Ferhat Abbas de Sétif. 14p

**Benjlali B., 2004 –** Extraction des plantes aromatiques et médicinales cas particulier de l'entraînement à la vapeur d'eau et ses équipements. Manuel pratique. Huiles essentielles : de la plante à la commercialisation. 17-59 p.

**Benedicte ; Michel B., 2011-** Agrumes (comment les choisir et les cultiver facilement), édition Eugen Ulmer, Paris; 6-11, 68-70.

**Bousbia N., 2011-** Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Mém . Doctorat , Université d'Avignon; Institut national agronomique (El Harrach, Algérie). 128p.

**Boughendjioua H., et boughendjioua Z., 2017-** Chemical Composition and Biological Activity of Essential Oil of Mandarin (*Citrus reticulata*) Cultivated in Algeria. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res, 44: 179-184.

**Boukroufa M ., Boutekedjiret C., Petigny L., Rakotomanomana N. et Chemat F., 2015-**Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin , Ultrasonics Sonochemistry . Vol. 24, 72-79p.

**Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E. and Berset, C. 1995.** Use of Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. Zeitschrift Lebensmittel – Untersuchung Forschung, 28: 25-30.

**Bruneton J., 1999-** Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales. 3ème Ed Tec et Doc. Paris.

**Burt S.**,2004 Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. *Int J Food Microbiol.* 94(3):223-53.

**Bustamante, J., et al.**, 2016- Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. *Journal of Cleaner Production*,.137: p. 598-605.

**C**

**Chemat F., Smadja J. et Lucchesie M E.**,2004- Solvent Free Micro-wave extraction of volatile natural compound. Brevet Européen, EP 1 439218.

**Craveiro A A., Matose F J A., Alencar J W. et Plumel M M.**, 1989 –Microwave oven extraction of an essential oil. *Flav. Fragr J.* 1989, Vol. 4, : 43 – 44p.

**D**

**Duval L.**, 2012 Les huiles essentielles à l'officine. Mém docteur en Pharmacie. Université de Rouen.

**Deschepper R** , Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie .mémoire de doctorat en pharmacie ,faculté » de Marseille 2017, 32p.

**E**

**Espirade E.**, 2002- Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed Tec & Doc. Lavoisier, Paris.360 p.

**F**

**Ferhat M A., Boukhatem M N., , Hazzit M. et Chemat F.**,2016- Rapid extraction of volatile compounds from citrus fruit using a microwave dry distillation. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 8(3), 753-781.

**Ferhat A .**,2010-Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes :Conception, Optimisation et Application ;Mém de Doctorat ,spécialité : Sciences des Procédés, Sciences des Aliments, L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & L'école Nationale d'ingénieurs de Gabès ,P31.

**Ferhat M A., Meklati B Y. et Chemat F.**,2007-Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation *FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL* FlavourFragr. J22: 494–504

**Ferhat M A., Meklati B Y., Smadja J. et Chemat F.**, 2005- Valorization of citrus by-products using Microwave Steam Distillation (MSD). *Journal of Chromatography A*, 11(12) : 121–126

**FAO**, 2017: food and agriculture organization of the united nationsrome, 2017 <http://www.fao.org/3/a-i8092e.pdf>

## H

**Hamdani S.**,2018-Etude chimique et activité antioxydante des huiles essentielles des agrumes cultivés dans la région de Tlemcen.Mém de Master. Département de Chimie , Faculté des sciences, UniversitéAbou-BekrBelkaid –Tlemcen,42p.

**Hamidi F et Liamam F.**,2018-Edude pétrochimique et pouvoir antioxydant l'écorce d'orange et citron .Mém de master . Département des sciences alimentaires, Faculté des sciences de la nature et de la vie et des sciences de la terre, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem,p5.

**Hama F et Saloune** ,2017- Effet d'association d'extrait de pulpe d'orange et citron sur l'activité Antioxydante , Mém de Master , en Sciences Alimentaires, Faculté des Science de la Nature et de la Vie, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, p6.

**Heri S K., Prilia D A., Cininta A. et Mahfud M., 2016**-Kinetics study of oil extraction from *Citrus auranticum*L. by solvent-free microwave extraction. Communications in Science and Technology, 1: 15-18.

**Hevealabo**, [http://fr.labo-hevea.com/downloads/HE\\_fr.pdf](http://fr.labo-hevea.com/downloads/HE_fr.pdf). 2020

**Hosni K., Zahed N. ,Cherif R .et Abid I .**,2010-Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence. Food Chemistry,. 123(4): p. 1098-1104.

**Huet R., 1991**-Les huiles essentielles d'agrumes. Fruits, 4, 551-576.

**Hyldgaard M, Mygind T, Meyer RL.2012**- Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. Front Microbiol.3:12.

## K

**Kingston M M etHaswell S J.**,1997-Microwave – Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation, and applications. Edition American Chemistry Society, Washignton, DC, 772 p.

## L

**Lagha-Benamrouche S., ADDAR L., BOUDERHEM H., TANI S, et MADANI K**-2018 Caractérisation chimiques des écorces d'oranges, identification par GC-MS et évaluation du pouvoir antioxydant de leurs huiles essentielles. Nature &Technology, (18): p. 28-35.

**Loussert., R.** ,1989-les agrumes.2.paris : production editionlavoisier. 157 p.

**Lamamra M.**,2018- Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Tinguarra sicula* (L.) Parl. Et de *Filipendulaxapetala*Gibb. Mém de Magister en Biologie et Physiologie Végétale. Université Ferhat Abbas -Setif ,

**Lucchesi M E.**, 2005- Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes conception et Application à l'extraction des huiles essentielles .Mém doctorat chimie. université de la reunion ,Faculté des Sciences et Technologies, 16-26p.

## M

**Masango P.**, 2005- Cleaner production of essential oils by steam distillation. J. Clean. Prod. 13 (8), 833-839p.

**Massaid F.**, 2017-Extraction d'huile essentielle à partir des écorces des oranges –modélisation.Mém de master ,Spécialité :Chimie de l'environnement. université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou .,11p.

**Mazidi S., Rezaei K., Golmakani M T., SharifanA,etRezazadeh SH.**,2012-Antioxidant Activity of Essential Oil from Black Zira (*Buniumpersicum*Boiss.) Obtained by Microwave-assisted Hydrodistillation,J. Agr. Sci. Tech. (2012) Vol. 14: 1013-1022.

**MekemSonwa M.**,2000 Isolation and structure elucidation of essential oil constituents: comparative study of the oils of *Cyperusalopecuroides*, *Cyperus papyrus*, and *Cyperusrotundus*..

**MÖLLER K. .**, 2008- La distillation à l'alambic, un art à la portée de tous. Editorial UNICO.152p.

**Mnayer D.**, 2014- Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens. Mém. doctorat ,chimie, l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse . 142p.

## N

Nathalie R, 2007-2008. Saveur du monde.

## O

**Onagri .**,2018- note de veille agrumicole un regard sur le marché mondial et tunisien des agrumes.

Okwn D E., Emenike I N., 2006- Evaluation of phytonutrients and vitamins contents of Citrus fruits International journal of Molecular and Advance Science 1: 1-6.

## R

**Rafiq S., Kaul R., Sofi S A., Bashir N., Nazir F, et Ahmad Nayik G.**, 2018- Citrus peel as a source of functional ingredient: A review. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences. 17, 351-358.

**Ramful D., Bahorun, T., Bourdon E., Tarnus E, et Aruoma O.I.**,2010- Bioactive phenolic and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits: Potential prophylactic ingredients for functional foods application. Toxicology. 278.

**Raymond D .**,1998-Les cinq merveilles naturelles.Edi ,Vivre en Harmonie DG Diffusion - Rue Max Planck - BP 734 31683 Labège Cedex,11p.

**Rezvanpanah, Sh, K. Rezaei, S. H. Razavi, et Moini S., 2008.** Use of microwave-assisted

hydrodistillation to extract the essential oils from *Saturejahortensis* and *Saturejamontana*. *Food Sci. Technol. Res.* 14:311–314.

**Rihani N.**, 1991-Valeur alimentaire et utilisation des sous-produits des agrumes en alimentation animale. *Fourrages et sous-produits méditerranéens. Zaragoza Ciheam. Options Méditerranéennes Série A.*

### S

**Santos R M., Fortes G A C., Ferri P H., Santos S C.**, 2011-Influence of foliar nutrients on phenol levels in leaves of *Eugenia uniflora*; *Rev. Bras. Farmacogn. Braz. J. Pharmacogn.*; 21(4): 581-586

**Sidana J., Saini V., Dahiya S., Nain P, et Bala S.**, 2013- A review on citrus ,the boon of nature. *Intern. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 18: 20–27.

**Stashenko E E., Jaramillo B E. et Martinez J R., 2004** - Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopiaromatica*(Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *J. Chroma. A.*, Vol. 1025 p.

**Souci S W., Fachmann W, et Kraut H**, 1996- Fruit. In *Food composition and nutrition tables*. Ed. CRC.: 892, 893, 928, 929p.

**Sozmen F., Uysal B., Oksal B S., Kose E O. et Deniz I G.**, (2011)- Chemical composition and antibacterial activity of *Origanum saccatum* P.H. Davis essential oil obtained by solvent-free microwave extraction: comparison with hydrodistillation. *Journal of AOAC International*, 94, 243–250.

### T

**Taghi Golmakani M. et Moayyedi M.**, 2015-Comparison of heat and mass transfer of different microwave-assisted extraction methods of essential oil from *Citrus limon*(Lisbon variety) peel, *J. Food Science & Nutrition* . 3(6):506–518

**Touscher E., Anton R., Lobstein A.**, 2005- *Plantes aromatiques*. Ed. Tec et Doc-Lavoisier, Paris. Pp: 60: 79

**Turek C, Stintzing FC.** 2013- Stability of essential oils: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 12(1):40-53.

### U

**Uysal, B., F. Sozmen, E. Odabas, I. G. Deniz, et B. S. Oksal.**, 2010- Solvent-free microwave extraction and hydrodistillation of essential oils from endemic *Origanum husnucanbaseri* H. Duman, Aytac and A. Duran: comparison of antibacterial activity and contents. *Nat. Prod. Res.* 24:1654–1663.

### V

**Valnet J.**, 2001- *La santé par les fruits, légumes et les céréales*. Ed Vigot. Pp : 207-281

**Virendra P S Rao, et Diwaker Pandey.**, 2007- Rapport sur Extraction de l'huile essentielle et ses applications. Pages 09 et 10, Session, Sous la direction de Prof. (Mme) Abanti Sahoo. Département de génie chimique, Institut National de Technologie, Rourkela-769008 Orissa

W

**Wang Z., Wang L. et Li T.,** (2006)- Rapid analysis of the essential oils from dried *Illiciumverum* Hook. f. and *Zingiberofficinale*Rosc. by improved solvent-free microwave extraction with three types of microwave-absorption medium. *Analytical and BioanalyticalChemistry*, 386, 1863-1868.

## RESUME

Les agrumes et son huile ont une grande valeur économique et médicinale en raison de leurs multiples utilisations, comme dans l'industrie alimentaire, les cosmétiques et la médecine traditionnelle. Cette étude visait comme objectif une mise au point sur l'extraction de huile essentielle d'écorces d'agrumes de Citrus sinensis (Oranges) et Citrus limon (citron) qui a été évaluée par trois techniques d'extraction. Extraction sans solvant assistée par chauffage micro-ondes (ESSM), Extraction avec solvant assistée par chauffage micro-ondes (EASM) et hydrodistillation (HD). Une comparaison a été faite entre (ESSM), (EASM) et (HD), en termes de temps d'extraction, rendement d'extraction, température, composition chimique de l'huile (HE), Activité antioxydante et Les processus de transfert de matière et de chaleur lors de l'extraction d'huiles essentielle. Notre résultat est fait sur l'étude de quelques articles s'inscrivant dans le même contexte, d'après la synthèse des résultats des articles concluant que (ESSM), et (EASM) été rapide Par rapport à (HD), le rendement d'HE par (ESSM), (EASM) et de (1.36(%)- 0.72(%)) d'un temps de 15min jusqu'à 60min. par contre l'extraction par (HD) donne un rendement de (1.22-1.70) pour un temps de (2H jusqu'à 4H). En comparant les échantillons d'huiles essentielles extraits par HD et EMAS, aucune différence remarquable n'a été observée en ce qui concerne les composés identifiés dans cette étude. Il est nécessaire de chauffer pendant seulement 2-3 min avec EMSS, contre 30-40 min pour la HD. Les activités antioxydantes des HEs des écorces d'agrumes, ont été mesurées en considérant les molécules donneuses d'hydrogène ou la capacité de piégeage des radicaux de l'HE, en utilisant le radical libre DPPH. La technique d'extraction par microonde permet une extraction très efficace, très rapide, sans solvant et une grande concentration des extraits.

**Mot clés :** Micro-onde, Extraction, huile essentielle, agrumes, Économie.

## ABSTRACT

Citrus fruits and their oil have great economic and medicinal value due to their multiple uses, such as in the food industry, cosmetics and traditional medicine. The objective of this study was to develop an essential oil extraction from citrus peel of Citrus sinensis (Oranges) and Citrus limon (lemon) which was evaluated by three extraction techniques. Microwave Heating Assisted Solvent Free Extraction (ESSM), Microwave Heating Assisted Solvent Extraction (EASM) and Hydrodistillation (HD). A comparison was made between (ESSM), (EASM) and (HD), in terms of extraction time, extraction efficiency, temperature, chemical composition of the oil (EO), antioxidant activity and the processes of transfer of matter and heat during the extraction of essential oils. Our result is made on the study of some articles in the same context, according to the synthesis of the results of the articles concluding that (ESSM), and (EASM) was fast Compared to (HD), the performance of 'HE by (ESSM), (EASM) and of (1.36 (%) - 0.72 (%)) from a time of 15min up to 60min. On the other hand the extraction by (HD) gives a yield of (1.22-1.70) for a time of (2H to 4H). When comparing the essential oil samples extracted by HD and EMAS, no remarkable differences were observed with regard to the compounds identified in this study. It is necessary to heat for only 2-3 min with EMSS, compared to 30-40 min with HD. The antioxidant activities of the HEs of citrus peels were measured by considering the hydrogen donor molecules or the radical scavenging capacity of the HE, using the free radical DPPH. The microwave extraction technique allows a very efficient, very fast extraction, without solvent and a high concentration of the extracts.

**Keywords:** Microwave, Extraction, essential oil, citrus, Economy.

## المخلص:

تتمتع ثمار الحمضيات وزيتها بقيمة اقتصادية وطبية كبيرة بسبب استخداماتها المتعددة، كما هو الحال في صناعة المواد الغذائية ومستحضرات التجميل والطب التقليدي. الهدف من هذه الدراسة هو تطوير مستخلص الزيت العطري من قشر الحمضيات من الحمضيات الصينية (البرتقال) والحامض (الليمون) الاستخلاص الخالي من المذيبات بمساعدة تسخين الميكروويف والتي تم تقييمها بثلاث تقنيات استخلاص، تسخين الميكروويف بدون مذيب (EASM)، تسخين الميكروويف بوجود مذيب (EASM) والتقطير المائي (HD) تم إجراء مقارنة بين (ESSM) و (EASM) و (HD) في شروط وقت الاستخراج كفاءة الاستخراج، درجة الحرارة، التركيب الكيميائي للزيت (HE)، نشاط مضادات الأكسدة وعمليات نقل المادة والحرارة أثناء استخلاص الزيوت العطرية. لقد استخلصنا من دراسة بعض المقالات في نفس السياق أن (ESSM) و (EASM) كانا سريعين مقارنة بـ (HD)، أداء HE بواسطة (ESSM)، (EASM) وبنسبة 1.36% - 0.72% من وقت 15 دقيقة حتى 60 دقيقة. من ناحية أخرى، فإن الاستخراج بواسطة (HD) يعطي عائد (1.22-1.70) لمدة (من 2 إلى 4 ساعات). عند مقارنة عينات الزيت العطري المستخرجة بواسطة HD و EMAS، لم يلاحظ أي اختلاف ملحوظ فيما يتعلق بالمركبات المحددة في هذه الدراسة. من الضروري التسخين لمدة 2-3 دقائق فقط باستخدام EMSS مقارنة بـ 30-40 دقيقة مع HD. تم قياس الأنشطة المضادة للأكسدة من HES لتقشير الحمضيات من خلال النظر في جزيئات الهيدروجين المانحة أو قدرة الكسح الجذري لـ HE، باستخدام DPPH الجذور الحرة. تسمح تقنية الاستخلاص بالميكروويف باستخلاص فعال للغاية وسريع جدًا، بدون مذيب وتركيز عالٍ من المستخلصات.

**الكلمات المفتاحية:** ميكروويف، استخلاص، زيت عطري، حمضيات، اقتصاد.