

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**EXTRACTION D'HUILE ESSENTIELLE A PARTIR DES
ECORCES DES ORANGES -MODELISATION**

Présenté par : MASSAID Faténe

Soutenu publiquement, le 27 /09 /2017, devant le Jury composé de :

M^{ME} DOUANI Rachida

MCB-UMMTO Présidente.

M^{ME} IBOUKHOULEF Hamida

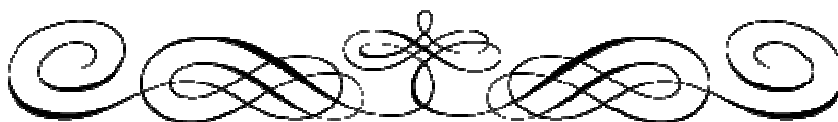
MCB –UMMTO Rapporteur.

M^{ME} YAHIAOUI Nouara

MAA –UMMTO Examinatrice.

M^{ME} HATEM Rokia

MAA--UMMTO Examinatrice.



Remerciement



e mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

En premier lieu, je remercie ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches, ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la faculté des sciences de l'UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, pour la richesse et la qualité de leur enseignement.

Je tiens à remercier sincèrement ma promotrice Madame IBOUKHOULEF.Hamida qui m'a témoigné son soutien et m'a prodigué une orientation judicieuse et rigoureuse, qui s'est toujours montrés à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

J'adresse mes sincères remerciements à M^{me} DOUANI Rachida ,maitre de conférences B à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou qui m'a fait l'honneur de présider mon jury et pour l'intérêt qu'il a porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par ses propositions.

Je remercie profondément M^{me} YAHIAOUI Nouara, maitre de conférences A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de le diriger, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques.

Je remercie profondément M^{me} HATEM Rokia , maitre de conférences A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail



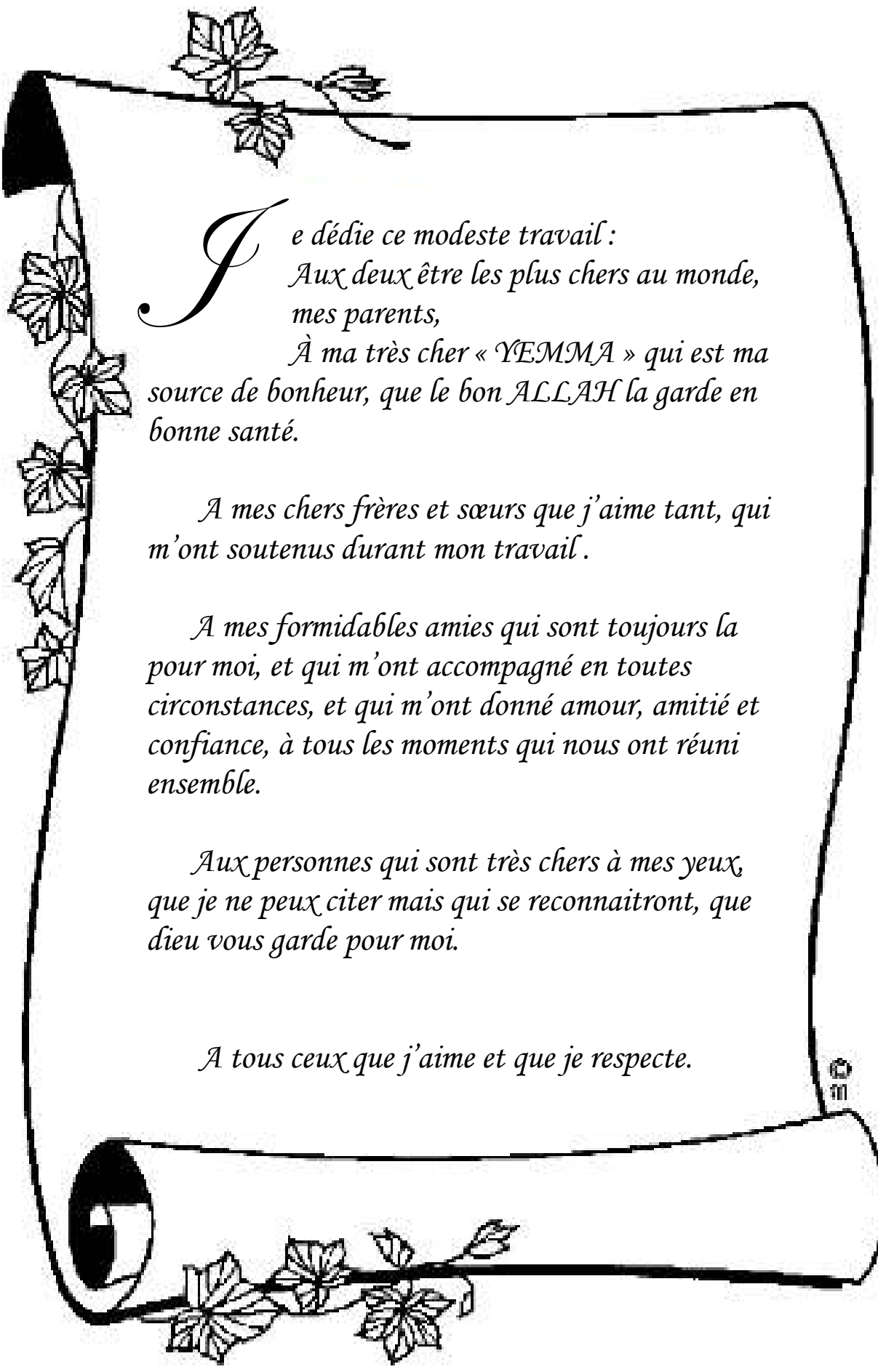


Je remercie particulièrement mes très chers parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et ami(e)s, qui m'ont toujours encouragé, pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.





*J*e dédie ce modeste travail :
Aux deux être les plus chers au monde,
mes parents,
À ma très cher « YEMMA » qui est ma
source de bonheur, que le bon ALLAH la garde en
bonne santé.

*A mes chers frères et sœurs que j'aime tant, qui
m'ont soutenus durant mon travail.*

*A mes formidables amies qui sont toujours la
pour moi, et qui m'ont accompagné en toutes
circonstances, et qui m'ont donné amour, amitié et
confiance, à tous les moments qui nous ont réuni
ensemble.*

*Aux personnes qui sont très chers à mes yeux,
que je ne peux citer mais qui se reconnaîtront, que
dieu vous garde pour moi.*

A tous ceux que j'aime et que je respecte.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

PREMIERE PARTIE: Synthèse bibliographique

I-LES AGRUMES	3
I.1-Description des agrumes	3
I.2-Produits dérivés des agrumes	3
I.3-Coproduits des agrumes	4
I.4-Différentes variétés d'agrumes	5
I.5-Les orange	6
I.5.1-Descriptif du fruit.....	6
I.5.2-Composition	7
II-LES METHODES D'EXTRACTION	8
II.1-Définition	8
II.2-Types d'extraction	8
II.2.1-L'hydrodistillation	8
II.2.2-Entrainement à la vapeur	10
II.2.3-L'hydrodiffusion	10
II.2.4-L'extraction sans solvant assistée par chauffage micro-onde.....	11
II.2.5-Extraction par solvant sur appareillage Soxhlet	12
III-LES HUILES ESSENTIELLES	14
III.1-Définition	14
III.2-Composition chimique	14
III.3-L'huile essentielle d'écorce d'orange	15
III.3.1-Présentation de l'huile essentielle d'orange	15
III.3.2-Propriétés médicinales	15
III.3.3-Composition des l'huile essentielle d'orange	16

III.3.3.1-Caractérisation du limonène d'orange	16
--	----

DEUXIEME PARTIE: Technique expérimentale

I-Techniques expérimentales et présentation des modèles	18
I.1 Matériels et méthodes	18
a) Préparation des échantillons	18
I.2. Méthode d'analyse	22
I.3. Présentation des modèles mathématiques	22
I.4. Présentation des fonctions thermodynamiques	23

TROISIEME PARTIE: Résultats et discussion-modélisation

II- RESULTAS ET DISCUSSION	24
II.1- Cinétique de l'extraction	24
a) Effet du solvant	24
b) Effet de la température	24
II.2- Modélisation	26
II.3-Aspect thermodynamique de l'extraction	27
II.3.1. Energie d'activation	27
II.3.2. Fonctions thermodynamiques d'activation	28
II.3.3. Fonctions thermodynamiques du processus d'extraction	29
II.4- Analyse UV-visible	31

CONCLUSION	32
------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RESUME

L'étude des huiles essentielles est toujours d'une brûlante actualité malgré son ancienneté. Les développements exponentiels des biotechnologies végétales ainsi que les progrès de la science ont permis de faire des plantes aromatiques d'authentiques médicaments.

L'huile essentielle est un concentré de substances huileuses, d'odeur et de saveurs généralement fortes, extraites à partir des différentes parties de certaines plantes aromatiques, ⁽¹⁾ de fleur de tiges, des racines ou des feuilles. Elles sont employées comme ingrédients en parfumerie ou comme agent de saveur dans l'alimentation. Elles sont largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.

Les huiles essentielles sont isolées par plusieurs méthodes : hydrodistillation, reflux, soxhlet, et autre. Parmi ces méthodes d'extraction, nous avons opté pour l'extraction à reflux.

L'objectif de notre travail consiste à l'extraction des huiles essentielles à partir des écorces d'orange broyées en utilisant l'acétate d'éthyle. Notre travail a été réalisé au Laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique. L'une des préoccupations de l'équipe est de valoriser les déchets d'agrumes et d'optimiser le processus de l'extraction.

Toutes les variables pouvant avoir un effet sur le rendement de l'extraction ont été étudiées (nature du solvant, température et temps de contact). La vitesse d'agitation, fixée à 300 tr/mn, a été maintenue constante pour tous les essais car ce paramètre ne semble pas avoir une influence significative sur l'extraction ; l'agitation servirait uniquement à maintenir les solides en suspension dans le solvant. Faute de temps, le rapport liquide/ solide n'a pas été étudié. Nous avons utilisé le rapport optimum trouvé précédemment par la même équipe de recherche.

Gouvernée essentiellement par la dissolution de la matière grasse par le solvant, la cinétique de l'extraction à partir des écorces des oranges peut être décrite par plusieurs modèles. Pour tenter de rendre compte de cette cinétique, nous avons utilisé le modèle de Patricelli. Comme le rendement dépend aussi de la température, nous avons également utiliser les constantes données par ce modèle pour calculer l'énergie d'activation du processus d'extraction puis déterminer par la suite les fonctions thermodynamiques.

Dans ce travail, la première partie regroupe les fondations et les considérations théoriques décrivant les procédés conventionnels d'extraction des molécules aromatiques. L'importance écologique et économique des agrumes ainsi que l'intérêt accru porté par les

huiles essentielles. Dans la deuxième partie, nous avons introduit les techniques expérimentales utilisées pour l'extraction de l'huile à partir des écorces des oranges.

Le troisième chapitre donne les résultats expérimentaux trouvés, leurs interprétations et leurs modélisations.

I -Les agrumes

I.1-Description des agrumes

Le mot " agrumes " est un nom collectif désignant les espèces utilitaires du genre Citrus. Le terme général d'agrumes regroupe toute une famille de fruits qui ont comme points communs une écorce épaisse et odorante, chargée d'huiles essentielles, et une chair juteuse divisée en quartiers, contenant des pépins plus ou moins acide.

La culture de la plantation des agrumes se situe principalement dans le Sud-est Asiatique. Les agrumes ont été diffusés au Moyen-Orient, puis dans les pays méditerranéens, par les échanges commerciaux de l'antiquité. C'est ainsi, qu'à la fin du XVIème siècle, les agrumes à l'exception du mandarinier, sont répandus dans presque toutes les régions tropicales et subtropicales ⁽²⁾.

Les agrumes sont des fruits très répandus dans notre alimentation : pamplemousses, citrons, oranges, clémentines, mandarines...etc. Ces fruits possèdent de très nombreuses vertus notamment en raison de leur teneur en vitamine C qui est un puissant antioxydant. Elle est intéressante pour lutter contre les radicaux libres responsables de certains cancers et de certaines pathologies cardiovasculaires. Ils stimulent également les défenses immunitaires et permettent d'éviter un certains nombres de maladies (angine, rhume,... etc.).

I.2- Produits dérivés des agrumes

Les agrumes sont soit consommés comme un fruit frais, soit utilisés dans la fabrication de produits dérivés ou de coproduits. Environ le tiers de la production totale d'agrumes est destiné à être transformé. Cette proportion est encore plus importante dans le cas des oranges, ou plus de 40% des oranges récoltées dans le monde sont transformées. En outre, ce fruit représente plus de 80% de la totalité des agrumes transformés⁽³⁾.

Le produit le plus important issu de la transformation des agrumes est le jus d'orange. Il est évalué en degrés de brix, qui est une unité de mesure permettant d'évaluer la concentration de solides ainsi que le ratio sucre/acide.

I.3-Coproduits des agrumes

➤ Huiles essentielles d'agrumes

Les huiles essentielles d'agrumes sont des huiles obtenues par le pilage des écorces d'agrumes. Elles sont utilisées par l'industrie agro-alimentaire afin de donner de la saveur aux boissons et aux aliments. Elles sont également l'un des intrants de l'industrie pharmaceutique pour la préparation de médicaments et de savons, de parfums et autres cosmétiques, et pour des produits d'entretien à usage domestique⁽⁴⁾.

➤ D-limonène

D-Limonène est un élément de l'huile extraite des écorces ou des pépins de citron et d'orange. Il est considéré comme une des sources les plus pures de terpène monocyclique. Il est employé dans la fabrication de solvants industriels et en tant qu'élément de synthèse des autres produits chimiques. Il est également utilisé comme élément de saveur des composés aromatique.

➤ Granulés de pulpe de citron

Les granulés de pulpe de citron sont le résultat de la conversion du zeste et de la pulpe qui ont été mis de côté lors de l'extraction du jus. Ils sont utilisés dans l'alimentation du bétail⁽⁴⁾. Les granulés sont également connus pour avoir des propriétés médicinales qui sont utiles dans la lutte contre certaines maladies.

➤ La pectine

La pectine est un polysaccharide complexe extraite de la paroi cellulaire des plantes. Chimiquement elle est un polymère d'acide D- α (1→4) galacturonique anhydre. Sa capacité de former des gels aqueux la rend utile comme ingrédient fonctionnel dans le processus de fabrication de différents produits alimentaires (confitures, gelées, boissons de fruits concentrées, jus de fruits, produits fermentés)⁽⁵⁾.

1.4-Différentes variétés d'agrumes

La figure 1 représente les différentes variétés d'agrumes consommés ou transformés.

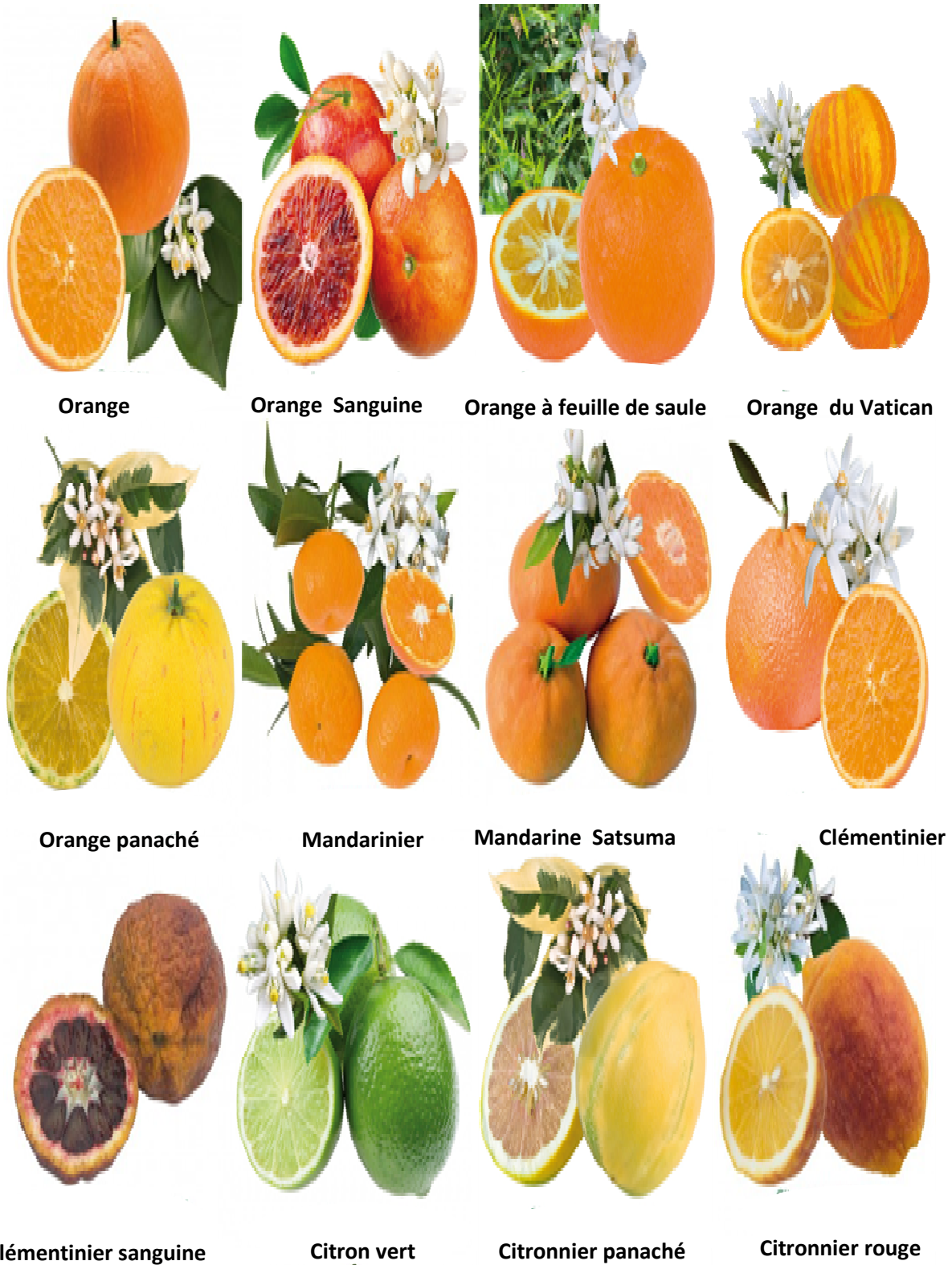


Figure.1 : différentes variétés d'agrumes.

I.5-Les Oranges (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck)

I.5.1-Descriptif du fruit

Au XVII^{ème} siècle, son appellation était Orange du Portugal, Orange douce et le plus populaire Orange de la Chine. Depuis, son nom scientifique est devenu *Citrus sinensis* (agrume chinois).

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, le péricarpe ou peau du fruit.
- La partie interne, constituée de la pulpe, est divisée en segments (carpelle) où 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⁽⁶⁾.

La figure 2 représente l'anatomie d'une orange.

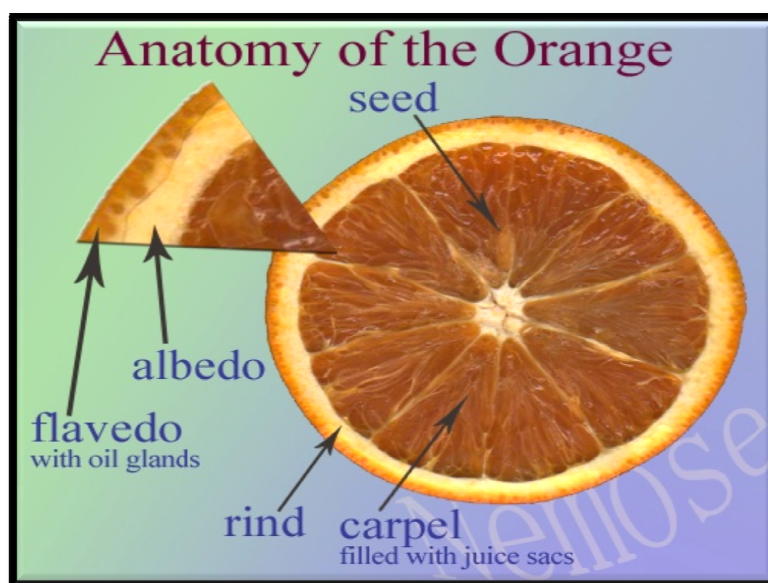
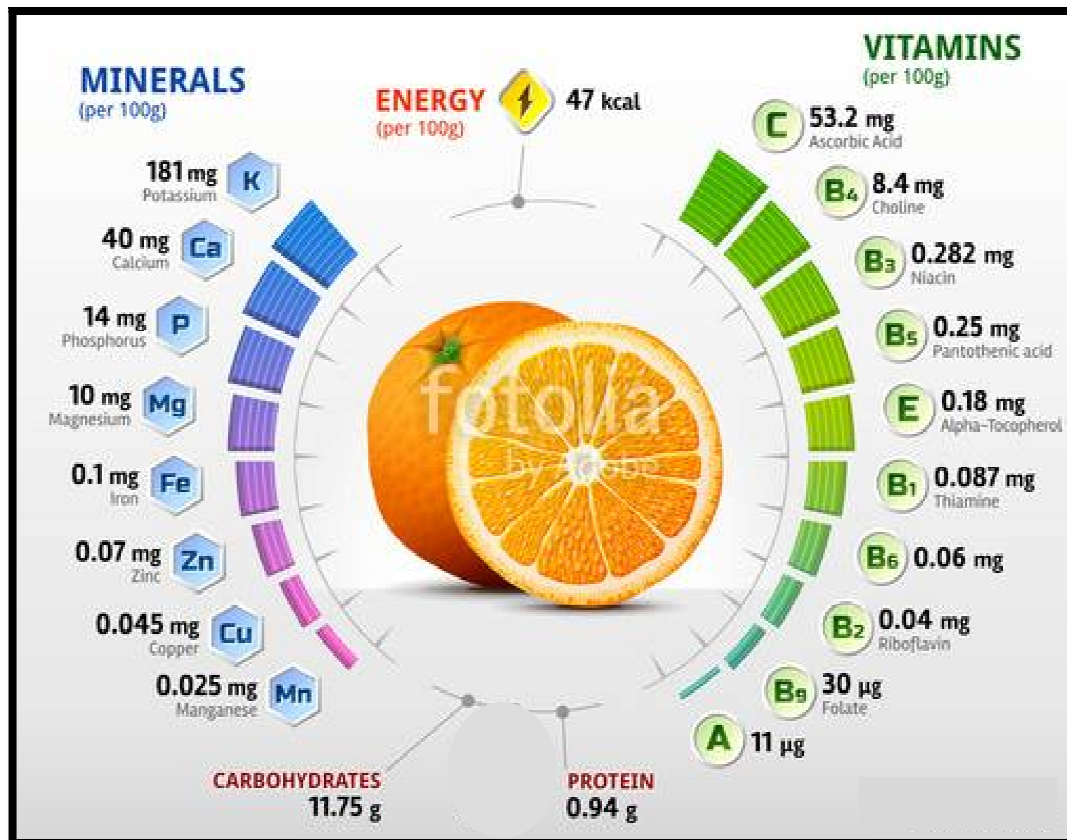


Figure 2 : Coupe transversale d'une orange.

I.5.2- Composition

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⁽⁷⁾.

La figure 3 représente la composition de l'orange.



La figure 3 : composition de l'orange.

II- Les méthodes d'extraction :

II.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⁽⁸⁾.

II.2- Types d'extraction

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

II.2.1-L'hydrodistillation

L'hydrodistillation consiste à distiller un composé par entraînement à la vapeur d'eau. C'est une méthode très utilisée dans l'extraction des huiles essentielles.

Elle consiste à placer la matière à extraire dans une chaudière avec de l'eau puis chauffer ; ou bien faire passer de la vapeur d'eau dans un récipient contenant les dites matières. L'ensemble est ensuite porté à ébullition ; la chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales, il s'agit en fait d'un mélange de composés non miscibles (l'eau et une molécule odorante).

La vapeur d'eau chargée en molécules organiques est condensée puis récupérée. Il y a alors séparation en deux phases : l'une aqueuse et l'autre organique, cette dernière contenant l'huile à extraire⁽⁹⁾.

La figure 4 illustre les étapes de l'extraction d'une huile essentielle par hydrodistillation .

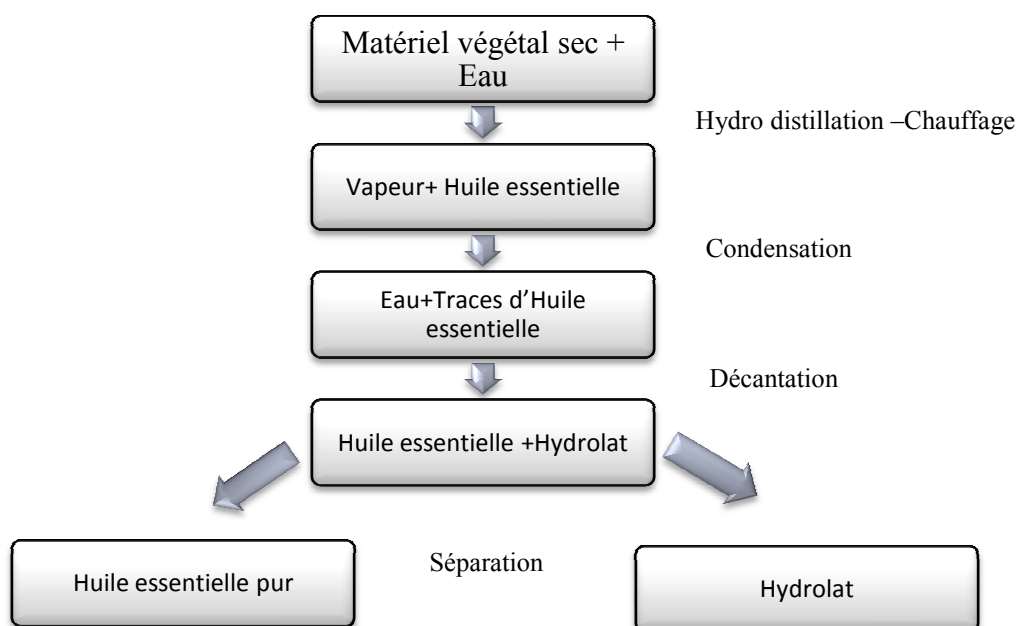


Figure 4 : Les étapes d'extraction d'huile.

La figure 5 présente un montage d'une hydrodistillation .

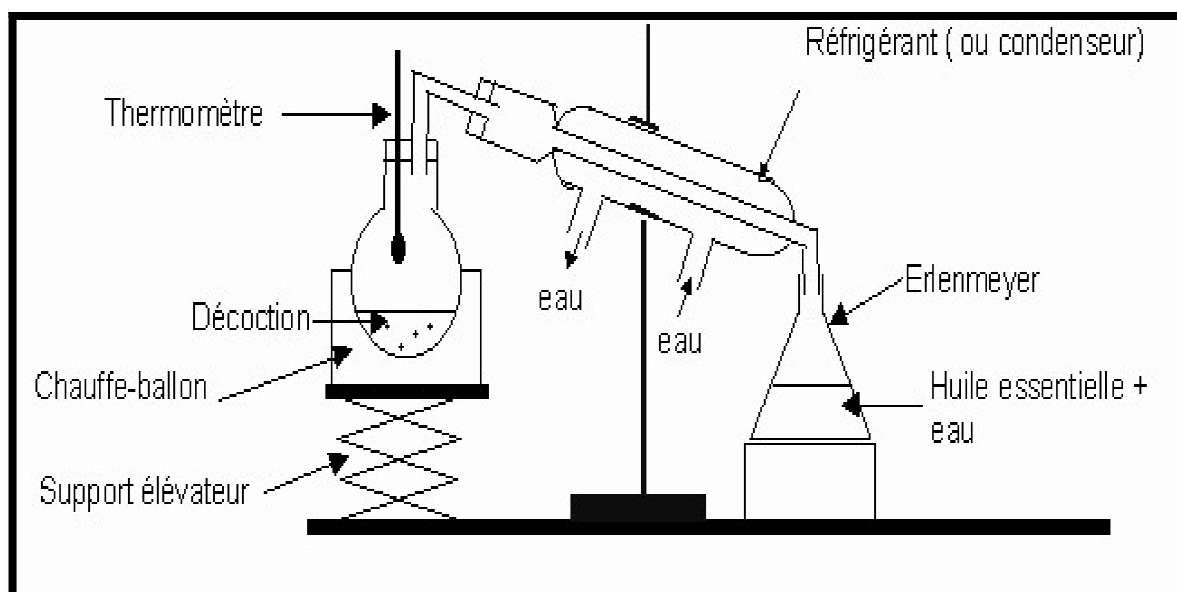


Figure 5 : montage représentatif d'une hydrodistillation.

Mais cette technique montre rapidement ses limites dans le cas de l'extraction des molécules 'fragiles'.

II.2.2-Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est une des méthodes les plus courantes pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas le contact direct de l'eau avec la matière végétale.

De la vapeur d'eau ; 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 une phase aqueuse et une phase organique⁽¹⁰⁾.

La figure 6 donne un schéma de ce type d'extraction de l'huile de lavande.

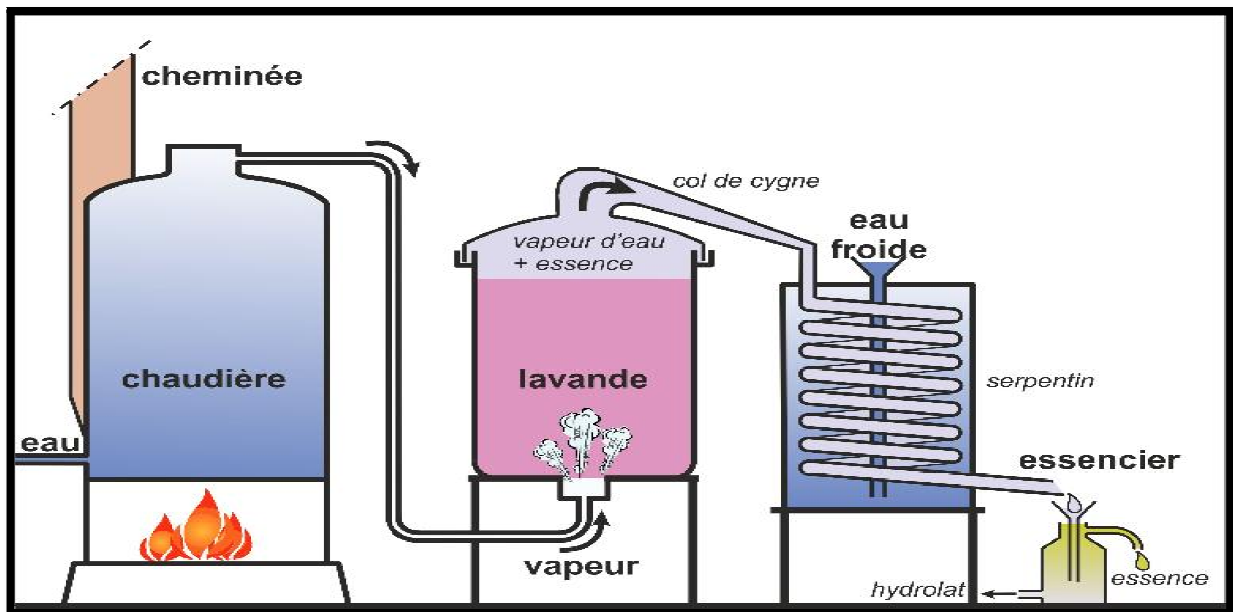


Figure 6 : Schéma d'un alambic.

II.2.3.L'hydrodiffusion :

L'hydrodiffusion est une variante de l'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. De 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 figure 7 représente l'extraction par hydrodiffusion.

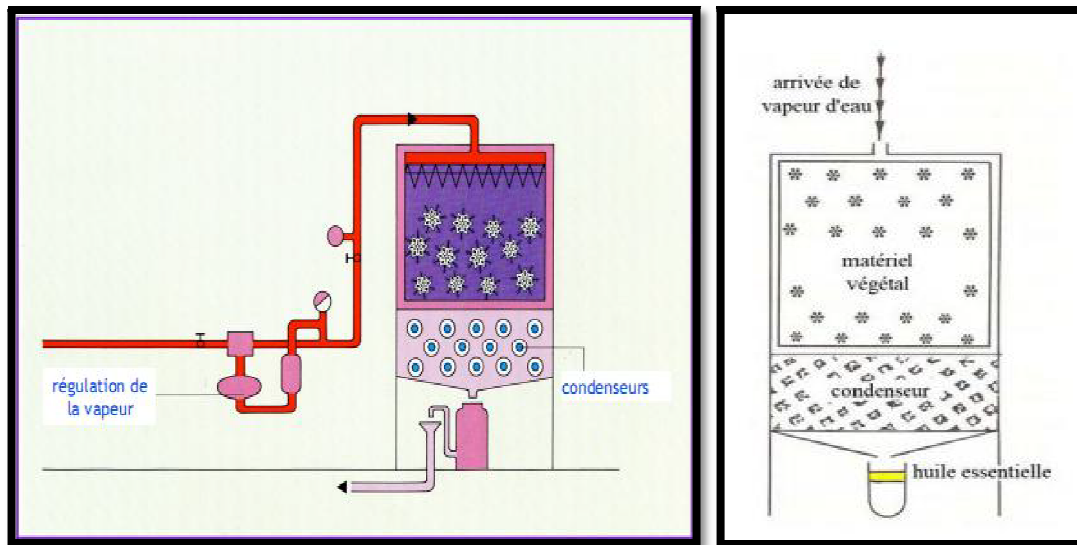


Figure 7 : montage d'hydrodiffusion.

II.2.4. L'extraction sans solvant assistée par chauffage microondes

En 1989, Craveiro et coll. proposaient une technique originale d'extraction de l'huile essentielle de *Lippia sidoides* par chauffage microondes sans solvant en utilisant un compresseur à air. L'huile essentielle extraite en 5 minutes sous chauffage micro-ondes était présentée comme qualitativement identique à celle obtenue par entraînement à la vapeur en 90 minutes⁽¹¹⁾.

Basée sur un principe relativement simple, l'extraction sans solvant assistée par microondes consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, par la suite facilement séparable par simple décantation.

La figure 8 représente l'extraction sans solvant assistée par chauffage microondes

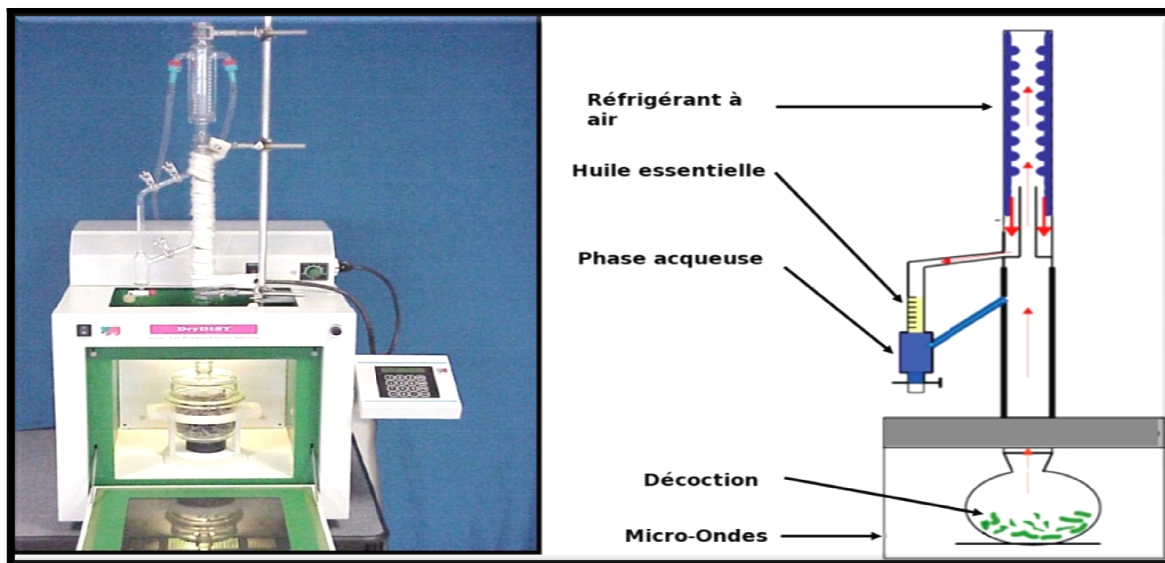


Figure 8 : schéma d'une extraction sous microonde.

II.2.5. Extraction par solvant sur appareillage Soxhlet :

La technique de l'extraction par soxhlet, consiste à placer dans un extracteur un solvant avec la matière végétale. 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⁽¹²⁾.

L'extracteur soxhlet est un ingénieux dispositif en verre permettant l'extraction d'une substance, Il est principalement utilisé dans la préparation des échantillons avant analyse, dans la détermination de matières grasses dans les eaux, de détergents... etc.

Un ensemble soxhlet est constitué d'un ballon monocol, d'un réfrigérant et d'un extracteur. Ce dernier présente un système de tube permettant la vidange du réservoir dont le volume varie d'un modèle à l'autre.

Le système doit muni d'une cartouche en cellulose, placée dans le réservoir, destinée à recevoir le composé à extraire. Le solide est toujours en contact avec le solvant pur grâce au remplissage régulier de la cartouche, ce qui présente les meilleures capacités de solubilisation des composés à extraire.

Il permet d'utiliser des petites quantités de solvants .celui-ci se condense ce qui nous permet sa réutilisation; Par ailleurs, ce système d'extraction présente quelques inconvénients des temps longs, pas de possibilité de travailler à froid, ce qui peut être gênant avec des substances sensibles a la chaleur.

La figure 9 représente le système d'extraction à l'aide d'un Soxhlet.

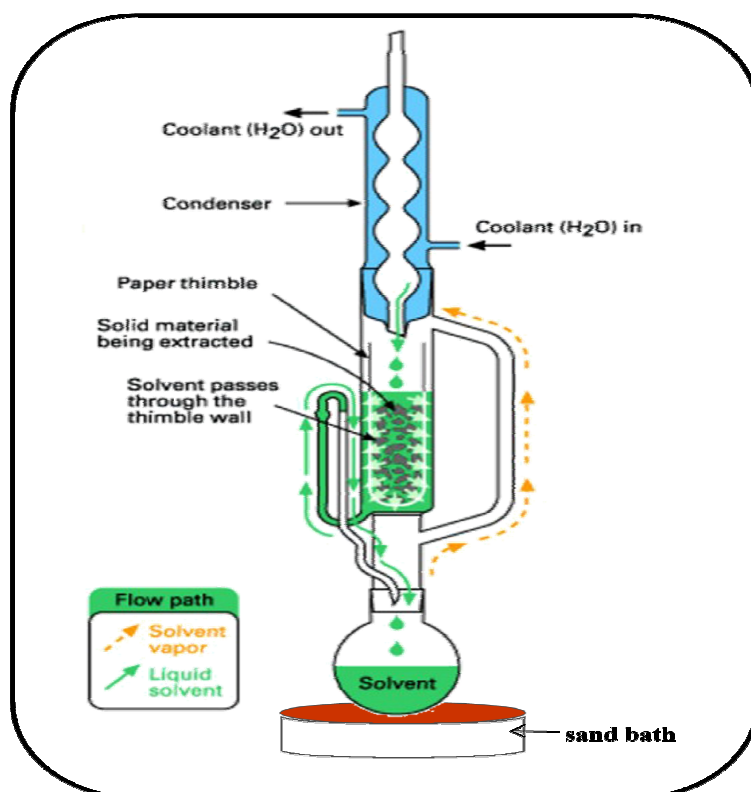


Figure 9 : montage de l'extraction par solvant sur appareillage Soxhlet.

III- Les huiles essentielles

III.1-Définition des huiles essentielles

D'après le dictionnaire Larousse édition 2000, une « huile essentielle » est « un mélange de substances terpéniques pour la plupart. Les huiles essentielles résultent du métabolisme secondaire ; elles ont des fonctions diverses : insecticide; responsables du parfum des fleurs, elles sont utilisées dans la fabrication des parfums ».

Ces essences sont des concentrés de molécules aromatiques, se trouvant dans certaines cellules sécrétrices des fleurs, des feuilles, des graines, des pelures ou des racines, ainsi que dans l'écorce, la résine ou le bois des arbres. Ce sont des mélanges complexes de divers principes en proportions variables d'une essence à l'autre.

La norme française AFNOR NF T75-006 définit l'huile essentielle comme: «un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus, et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques »⁽¹³⁾.

III.2-Composition chimique des huiles essentielles

L'étude de la composition chimique des huiles essentielles relève qu'il s'agit de mélange complexe et variable de constituants appartenant exclusivement à deux groupes caractérisés par des origines biogénétique distinctes : Les terpénoïdes et les composés aromatique dérivés du phenylpropane ; ils peuvent être acyclique, monocyclique ou bicyclique⁽¹⁴⁾.

➤ composés terpénoïdes : de formule générale $(C_5H_8)_n$

Ce sont des hydrocarbures cycliques et volatils de formule $(C_5H_8)_n$ composés d'unités isoprènes (figure 11). A la série isoprénique, se rattache des composés acycliques : certains contenant 5 carbones (hémiterpènes n=1 constitués d'unités isoprène), d'autres à 10 carbones (hydrocarbures, alcools et aldéhydes) qui possèdent un enchaînement se retrouvant régulièrement dans beaucoup de terpènes cycliques. Cette section réunit les monoterpènes n=2, les sesquiterpènes, les diterpènes. Tous ont généralement des effets assez faibles mais leurs usages secondaires complètent l'action des autres constituants de l'huile. Ils ont surtout des propriétés bactéricides, antiseptiques, analgésiques, antivirales, expectorantes et anti-inflammatoires. Cependant, certains d'entre eux peuvent irriter la peau⁽¹⁵⁾.

➤ Les composés aromatiques :

Une autre classe de composés volatils fréquemment rencontrés est celle des composés aromatiques dérivés du phénylpropane (Figure 12). Cette classe comporte des composés odorants bien connus comme la vanilline, l'eugénol, l'anéthole, l'estragole et bien d'autres. Ils sont davantage fréquents dans les huiles essentielles d'Apiaceae (persil, anis, fenouil, etc.) et sont caractéristiques de celles du clou de girofle, de la vanille, de la cannelle, du basilic, de l'estragon, etc.

Autres composés : En plus des terpènes et des composés aromatiques on trouve des hydrocarbures, des esters, des phénols, des aldéhydes, des alcools, des cétones, des oxydes et autres. Présentes en grandes quantités et mélangées les unes aux autres, ces molécules vont donner aux huiles essentielles des propriétés nouvelles en plus de celles de chaque composé pris séparément. Ainsi, le nombre de propriétés apportées par les huiles essentielles s'élève à plus d'une centaine. Cette observation va induire l'action d'une huile essentielle et donc son utilisation dans un domaine précis.

III.3- L'huile essentielle d'écorce d'orange

III.3.1- Présentation de l'huile essentielle d'orange

En plus de jus, les oranges possèdent une écorce utile pour l'élaboration de certains produits et remèdes naturels

. L'huile essentielle d'orange est l'un des composants clés extrait des écorces d'orange, elle est extraite des petites glandes situées sur la peau d'orange.

III.3.2- Propriétés médicinales

L'huile essentielle d'orange fait partie des différentes huiles d'agrumes qui possèdent plusieurs propriétés thérapeutiques et qui, par conséquent, sont largement utilisées en aromathérapie. L'utilisation de cette huile naturelle ne guérit pas seulement plusieurs maladies et troubles, mais elle possède également des caractéristiques vivifiantes qui stimulent le corps et le système nerveux.

Une fois extraite du fruit, l'huile essentielle d'orange douce peut s'utiliser pendant environ 6 mois afin de garder intactes les propriétés médicinales.

Les effets aphrodisiaques, antispasmodiques, anti-inflammatoires, sédatifs, antidépresseurs et antiseptiques de l'huile essentielle d'orange font qu'elle est utilisée en aromathérapie à de nombreuses fins.

Cette huile contribue à donner un sentiment d'éveil et de joie, tout en restant très détendu. Elle permet également de purifier le sang, de ce fait, la détoxification du système et le renouvellement de la peau se fait beaucoup plus facilement.

III.3.3- Composition de l'huile essentielle d'orange

La composition de l'huile essentielle d'orange est relativement simple. Elle contient entre 91% et 97% de limonène, une petite quantité de linalol ainsi que des monoterpènes⁽¹⁸⁾.

III.3.3.1- Caractérisation du limonène d'orange

Le limonène ($C_{16}H_{16}$) est de la famille des carbures monoterpénique, est une molécule à l'origine à la fois de l'odeur du citron et de l'orange.

Le limonène est une molécule chirale et existe sous deux formes énantiomères (images l'une de l'autre dans un miroir, mais non superposables) : le R-(+)-limonène et le S-(-)-limonène⁽¹⁸⁾.

La figure 14 représente la structure chimique du limonène.

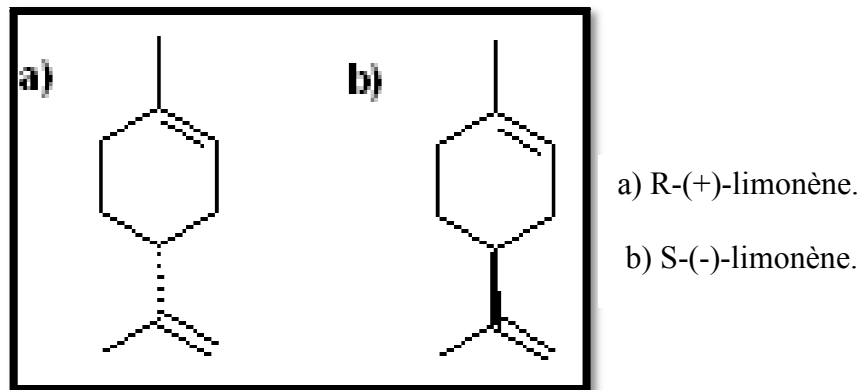


Figure 10 : Les deux formes énantiomères du limonène.

I. Techniques expérimentales et présentation des modèles

Au-delà de la partie réservée à la modélisation, le présent travail consiste à étudier l'influence de la nature du solvant, le temps ainsi que la température sur le rendement de l'extraction de l'huile essentielle à partir des écorces des oranges.

Ce chapitre est consacré au recensement de toutes les opérations effectuées au cours de cette étude.

I.1 Matériels et méthodes

a) Préparation des échantillons

Le matériel végétal ayant fait l'objet de notre étude est constitué des écorces d'oranges. Ces oranges proviennent d'une plantation d'agrumes située à Oued-Aissi. Les oranges utilisées ont été collectées au mois de mars de l'année 2017.

➤ Détermination de l'humidité initiale

Le principe de la détermination de l'humidité initiale et finale des écorces d'orange utilisées, consiste à prendre une masse m_0 d'échantillon et la porter à une température de 60°C dans une étuve jusqu'à ce que sa masse devienne constante.

L'humidité est calculée en utilisant la relation suivante:

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

m_0 : masse de l'échantillon avant le séchage.

m_1 : masse de l'échantillon après le séchage.

La prise d'essai est de 10 g et la valeur de l'humidité présentée est la moyenne de trois essais.

➤ Séchage et broyage des écorces d'orange

Les fruits fraîchement récoltés ont été d'abord nettoyés, lavés ensuite séchés avec une serviette en coton. Les oranges ont été pelées le plus finement possible pour retirer la partie orange de l'écorce (sans la peau blanche). Les écorces pelées ont été séchées à l'air libre (figure 15) puis dans une étuve portée à une température de 60°C (figure 15). Son humidité initialement à $48,3 \pm 0,5$ % a été ramenée à $6,0 \pm 0,4$ %.

Les écorces d'oranges séchées subissent un premier broyage à l'aide d'un robot multifonction de marque cobra puis réduites à l'état de poudre à l'aide d'un broyeur (figure16).

➤ Détermination de la teneur maximale en huile essentielle

La teneur maximale en huile essentielle dans les écorces des oranges a été déterminée par une extraction épuisante dans un appareil de type Soxhlet pendant 12 heures.

Le rendement de l'extraction est donné par la relation :

$$\rho (\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

ρ : rendement par rapport à la matière sèche

m_1 : masse d'huile essentielle extraite

m_2 : masse de la prise d'essai (écorces d'orange)



Figure 11 : Séchage des écorces à l'air libre

Séchage des écorces à 60°C



Figure 12 : Broyage des écorces d'orange

➤ *Appareillage et protocole d'extraction des huiles essentielles*

Le flowsheet des opérations utilisées pour la récupération de l'huile essentielle des écorces d'orange est résumé dans la figure 17.

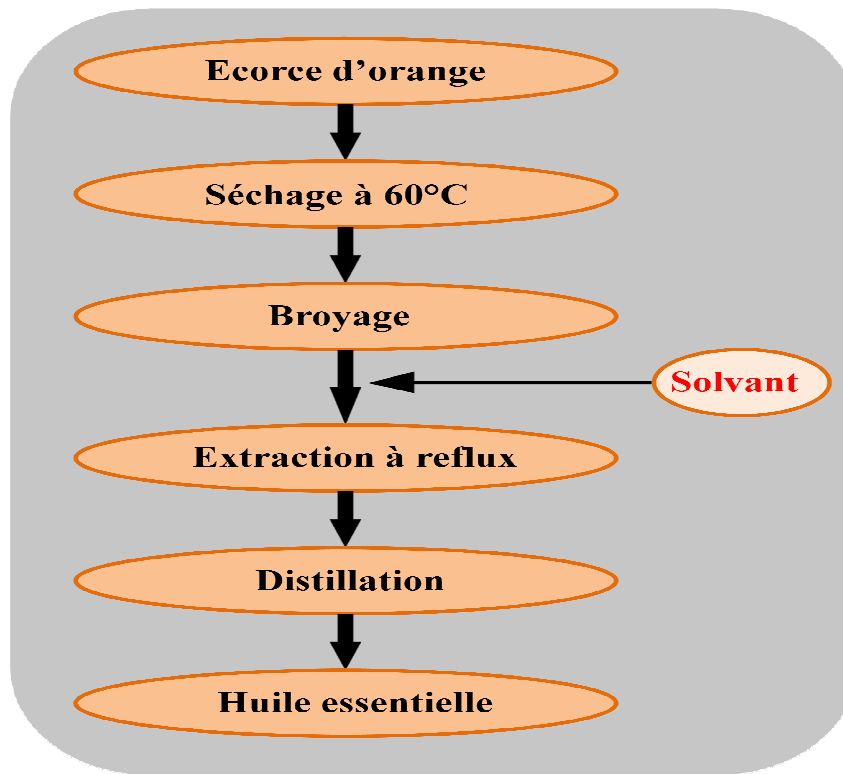


Figure 13 : Flowsheet de la récupération des huiles essentielles.

La méthode d'extraction utilisée pour obtenir les huiles essentielles à partir des écorces d'orange est l'extraction à reflux. Ce système est composé d'une cellule à double enveloppe qui contient le mélange réactionnel (écorces d'orange + solvant) muni d'un réfrigérant. L'ensemble est placé sur une plaque d'agitation. La température est maintenue constante grâce à une circulation d'eau assurée à l'aide d'un thermostat (figure 18).

Après chaque extraction réalisée, le mélange est soumis à une filtration pour séparer les solides du miscella. L'huile est alors récupérée par une distillation à l'aide d'un soxhlet (figure 19) avant de subir un séchage dans une étuve à 60°C pour éliminer les traces de solvant (figure 20).

La masse de chaque prise d'essai est de 10 g. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- Rapport liquide/solide, $(L/S = 15 \text{ cm}^3 / \text{g})$,
- Vitesse d'agitation, $V = 300 \text{ tr/mn}$,
- Température de l'extraction variable, $T = 30, 40, 50 \text{ et } 55^\circ\text{C}$,

- Temps d'extraction variable, $t = 5$ à 60 min,
- Solvant : hexane et acétate d'éthyle.



Figure 14 : Appareillage de l'extraction.



Figure15 : La distillation au soxhlet.

Figure 16 : L'huile essentielle après séchage

Le rendement de l'extraction est donné par la relation :

$$\rho (\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

ρ : rendement par rapport à la matière sèche,
 m_1 : masse d'huile essentielle extraite,
 m_2 : masse de la prise d'essai (écorces d'orange).

I.2. Méthode d'analyse

L'huile extraite est soumise à une analyse UV-Visible. Les échantillons des huiles extraites et le limonène pur ont été dissouts dans l'hexane puis introduits dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les mesures de l'absorbance ont été enregistrées sur un appareil UV/Visible de marque Shimadzu 1601PC.

I.3. Présentation du modèle mathématique de Patricelli

L'extraction de l'huile à partir d'une matière solide est généralement basée sur la dissolution de la matière grasse par le solvant. Pour décrire la cinétique de cette extraction, nous avons appliqué à nos résultats expérimentaux le modèle de Patricelli.

Dans son modèle, Patricelli considère que l'extraction se fait en deux étapes :

- l'huile se trouvant à la surface du grain est rapidement enlevée au début de l'opération par simple lavage,
- l'huile restante est récupérée par diffusion qui est un processus ayant une vitesse de transfert lente. Ce modèle est donné par (1):

$$\rho = \rho_e^L (1 - \exp (- k_L t)) + \rho_e^d (1 - \exp (- k_d t)) \dots\dots\dots(1)$$

$$\rho_e = \rho_e^L + \rho_e^d \dots\dots\dots(2)$$

ρ_e^L : rendement de l'extraction de l'étape de lavage à l'équilibre,

ρ_e^d : rendement de l'extraction de l'étape de diffusion à l'équilibre,

ρ_e : rendement de l'extraction à l'équilibre,

ρ : rendement de l'extraction,

K_L : constante de lavage ou coefficient de transfert durant la période de lavage,

K_d : constante de diffusion ou coefficient de transfert durant la période de diffusion.

Les rendements à l'équilibre en fonction de la température ont été déterminés expérimentalement. Les coefficients cinétiques (k_L et k_d) ainsi que les valeurs des rendements à l'équilibre (ρ_e^L et ρ_e^d) ont été calculés avec la méthode non linéaire de Newton. Le logiciel utilisé est statistica 7.

I.4. Présentation des Fonctions thermodynamiques

➤ La variation d'enthalpie ΔH°

La fonction enthalpie correspond à la quantité de chaleur échangée entre le système avec son milieu extérieur à pression constante. C'est une fonction d'état qui ne dépend que des états initial et finale. La variation d'enthalpie d'un système passant d'un état initial à un état final à la pression atmosphérique est donné par :

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + P\Delta V$$

➤ La variation d'entropie ΔS°

La fonction entropie d'un système thermodynamique correspond au rapport de la chaleur échangée entre ce système avec le milieu extérieur par la température. Elle mesure le degré de désordre du système. En effet, toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique global positif, autrement dit d'une création d'entropie.

➤ La variation d'enthalpie libre ΔG°

A la pression atmosphérique, on appelle enthalpie libre d'un système la fonction d'état ΔG° définie par :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Ou,

T : Température,

ΔS° : Entropie.

ΔH° : Fonction enthalpie.

ΔG° est une fonction d'état extensive, le signe de sa variation est un indicateur de spontanéité d'un système.

$\Delta G > 0$ réaction impossible.

$\Delta G < 0$ réaction spontanée.

$\Delta G = 0$ équilibre thermodynamique.

➤ Loi d'Arrhenius et énergie d'activation

Le sens intuitif qui peut être donné à cette notion est une énergie qui doit être apportée à un système chimique pour que la réaction ait lieu

Le sens théorique qui peut être donné à cette notion se réfère à l'équation d'Eyring qui découle d'un cadre théorique (et non de mesures empiriques). Dans la théorie d'Eyring (appelée théorie du complexe activé), l'énergie d'activation est l'enthalpie libre qui sépare l'énergie de l'état de transition et celle de l'état initial.

Cette énergie d'activation peut être diminuée, en utilisant un catalyseur.

L'expression de la loi d'Arrhenius fait apparaître l'énergie d'activation :

$$K = A e^{-E_A/RT}$$

où :

- K : constante de vitesse de la réaction,
- A : facteur pré exponentiel,
- E_A : énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- R : constante du gaz parfait ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
- T : température en kelvins.

II- RESULTAS ET DISCUSSION

II.1- Cinétique de l'extraction

Le rendement en l'huile extraite est étudié en fonction du temps d'extraction pour différents solvant (hexane et acétate d'éthyle) et différentes températures (30, 40, 50 et 55°C).

a) Effet du solvant

Les résultats consignés dans le tableau I montrent que le rendement en huile essentielle augmente avec le temps de l'extraction. Ces résultats indiquent que le rendement en huile extraite est influencé par la nature du solvant. Les meilleurs rendements ont été obtenus en utilisant l'acétate d'éthyle comme solvant. La différence la plus importante est observée pour un temps d'extraction de 30 min.

Tableau I : Influence du solvant sur le rendement de l'extraction

(L/S= 15cm³/g, Va=300 tr/min, T=30°C)

t (min)	5	7.5	10	15	20	30	60
Acétate	0.18	0.33	0.38	0.27	0.42	0.32	0.28
Hexane	0.15	0.15	0.28	0.34	0.20	0.18	0.20

b) Effet de la température

L'examen des résultats consignés dans le tableau II indique que le rendement en huile extraite croît avec la température. L'augmentation la plus importante est observée pour un temps d'extraction de 60 min. Elle est de 58% quand on passe d'une température de 30 à 55°C. Ces résultats s'expliquent par le fait que la température accroît la solubilité et facilite la diffusion du soluté tout en réduisant la viscosité de l'huile et du solvant ⁽²⁰⁾.

Tableau II: Influence de la température sur le rendement de l'extraction

(L/S= 15cm³/g, V=300 tr/min).

t T	ρ			
	30	40	50	55
5	0.2100	0.2263	0.2200	0.2371
7.5	0.2498	0.2909	0.2994	0.3629
10	0.1931	0.2280	0.29420	0.4283
15	0.2068	0.3218	0.3010	0.3862
20	0.2487	0.2631	0.4522	0.599
30	0.2156	0.3569	0.4407	0.5569
60	0.2554	0.3101	0.3678	0.6068
t équilibre	0.4521	0.4400	0.4400	0.7900

La Figure(20) montre l'effet de la température sur le rendement, ou on trouve que la température influe sur le rendement positivement en fonction du temps

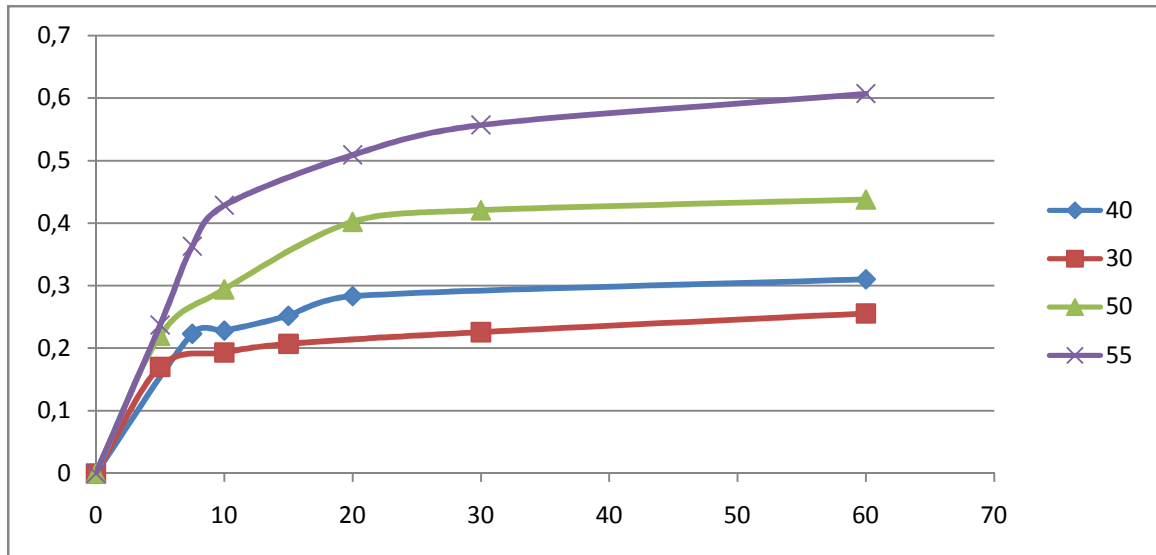


Figure (20) : Influence de la température sur le rendement de l'extraction pour différentes températures.

II.2. Modélisation

Le rendement en huile extraite dépend principalement, comme nous l'avons montré précédemment, du temps d'extraction et de la température. L'adaptation du modèle Patricelli aux résultats expérimentaux trouvés donne de bons résultats.

Le tableau III donne toutes les constantes liées au modèle pour les différentes températures. On remarque que tous les coefficients de transfert augmentent avec la température. Par ailleurs, conformément à nos attentes, le coefficient de transfert de lavage est toujours supérieur à celui de la diffusion. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Patricelli et Assogna⁽¹⁸⁾ dont l'extraction a été faite sur les graines de tournesol. Ils sont aussi en accord avec ceux trouvés par Meziane et al⁽²⁰⁾, dans l'extraction des huiles à partir de grignons d'olive, en effet les coefficients de lavage trouvés étaient huit fois supérieurs à ceux de la diffusion.

Tableau III: Influence de la température sur les coefficients de transfert

T(°C)	ρ_E	ρ_L	K_L	ρ_D	K_D	R ²
30	0.45	0.330478	0.098847	0.121202	0.016109	0.9918
40	0.44	0.326295	0.151093	0.114038	0.013351	0.9988
50	0.44	0.219245	0.147594	0.219245	0.147594	0.9934
55	0.79	0.390502	0.175169	0.398235	0.0201774	0.9637

La figure 21 montre que le rendement de l'extraction calculé est influencé positivement par le temps de l'extraction et la température. Les coefficients de détermination variant de 0.9637 à 0.9918 indiquent un bon ajustement quelque soit le temps d'extraction.

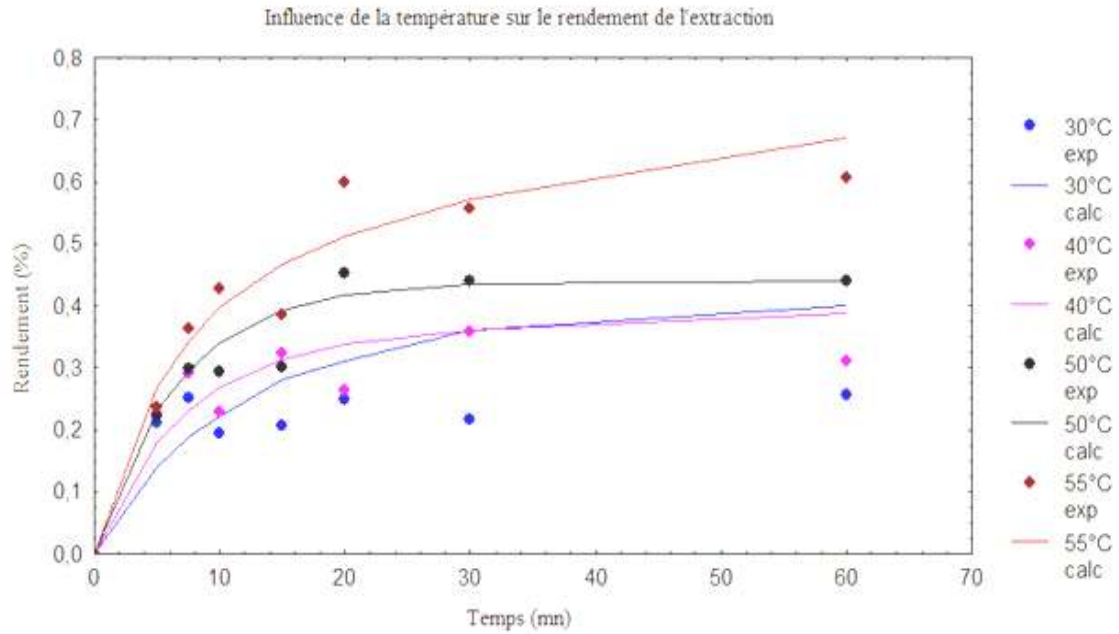


Figure 21 : Influence de la température sur le rendement d'extraction pour différents temps d'extraction.

II.3. Aspect thermodynamique de l'extraction

L'influence de la température sur l'extraction des huiles essentielles en utilisant l'acétate d'éthyle a permis en appliquant le modèle mathématique de Patricelli, de déterminer les différents coefficients cinétiques du processus d'extraction. Ces résultats nous permettront de déterminer les paramètres de l'équation d'Arrhenius et les fonctions thermodynamiques du processus d'extraction.

II.3.1. Energie d'activation

Les coefficients cinétiques donnés par le modèle de Patricelli (Tableau III) permettent le calcul de l'énergie d'activation E_a en utilisant la loi d'Arrhenius. Selon la valeur de cette énergie, le processus d'extraction peut être à prédominance⁽²¹⁾ :

- Physique si $E_a \leq 20$ kJ/mole
- Chimique si $E_a \geq 20$ kJ/mole

L'équation d'Arrhénius est donné par :

$$K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

K : coefficient cinétique (s^{-1}),

A : facteur de fréquence (s^{-1}),

E_a : énergie d'activation (J),

R : constante des gaz parfaits (J/mole.K),

T : température absolue (K).

Le tracé de $\ln K$ en fonction de $(1/T)$ nous donne une droite de pente $(-E_a/R)$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln A)$ (figure 22).

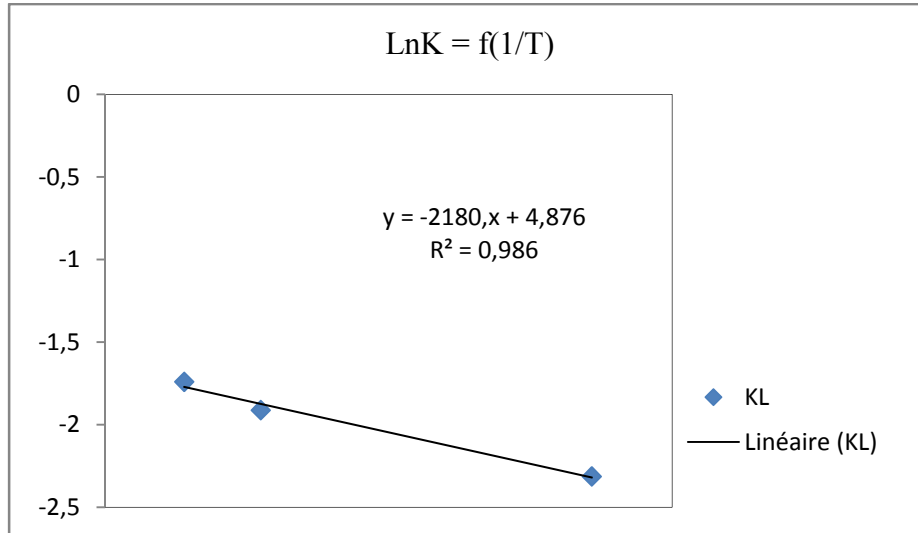


Figure 22: Détermination de l'énergie d'activation.

L'équation de la droite est donnée par la relation suivante

$$y = -2180.9X + 4.88$$

Ce qui nous donne

$$\Rightarrow E_a = 2180.9 \times R$$

$$E_a = 18.24 \text{ KJ/mole}$$

$$\Rightarrow \ln A = 4.88 \text{ donc } A = 131.6 \text{ s}^{-1}$$

La valeur de l'énergie d'activation est faible, elle est caractéristique d'un régime de nature physique.

II.3.2. Fonctions thermodynamiques d'activation

Les fonctions thermodynamique d'activation (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger et ΔG^\ddagger), à la température T pour un système en phase liquide, sont données par les relations⁽²²⁾ :

$$\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger = E_a - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln(NhA/RT)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

ΔH^\ddagger : variation d'enthalpie d'activation,

$\Delta S^\#$: variation d'entropie d'activation,

$\Delta G^\#$: variation d'enthalpie libre d'activation,

h : constante de Planck = $6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s,

N : Nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ atome.

R : constante des gaz parfaits = 8.314 J/mole.K,

A : facteur de fréquence = 131.6 s⁻¹.

Les valeurs des fonctions thermodynamiques d'activation calculées pour différentes températures sont regroupées dans le tableau IV.

Tableau IV : Fonctions thermodynamiques d'activation

T (K)	Ea (kj/mole)	$\Delta H^\#$ (J)	$\Delta S^\#$ (J)	$\Delta G^\#$ (kj)
303	18,24	15720,858	-204,480	77,678
313		15637,718	-204,750	79,724
323		15554,578	-205,011	81,773
328		15513,008	-205,139	82,798

D'après les résultats trouvés, on remarque que l'effet de la température est important sur le processus de l'extraction de l'huile essentielle.

II.3.3. Fonctions thermodynamiques du processus d'extraction

Selon Meziane et al⁽²⁰⁾, les fonctions thermodynamique du processus globale de l'extraction sont déterminées à partir de la relation suivante :

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

où K_{eq} est la constante d'équilibre définie comme :

$$K_{eq} = \frac{\rho_e}{\rho_s}$$

ρ_e : Pourcentage en huile à l'équilibre dans le mélange à la température T,

ρ_s : Pourcentage en huile dans la phase solide à la même température,

R : Constante des gaz parfaits.

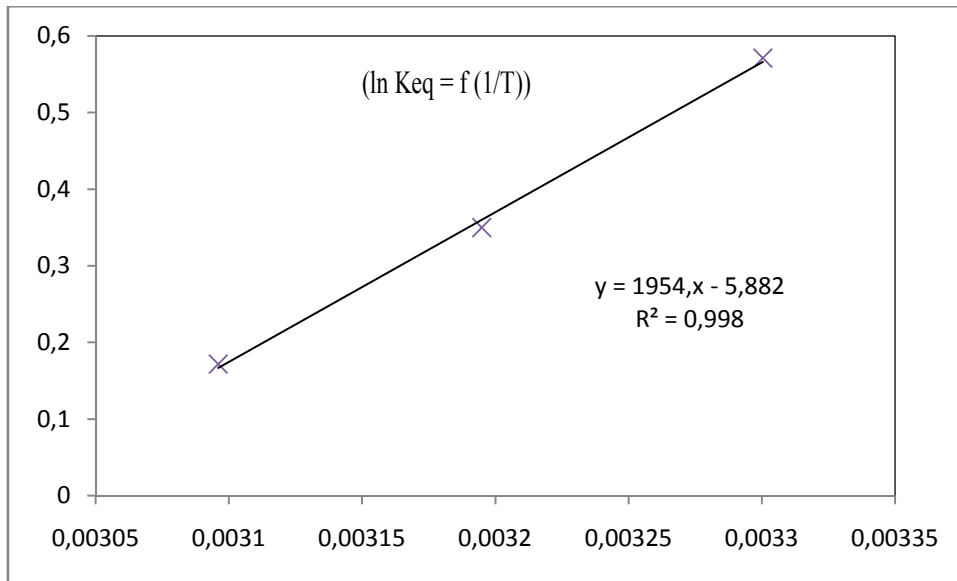


Figure 23 : Détermination des fonctions thermodynamiques
($\ln K_{eq} = f(1/T)$).

La valeur de ΔH est obtenue à partir de la pente du graphe $\ln K_{eq}$ en fonction de $(1/T)$ et celle de ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine (figure 23). La valeur de ΔG est déduite ensuite de la relation de Gibbs Helmotz : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

ΔH° : variation d'enthalpie du processus d'extraction,

ΔS° : variation d'entropie du processus d'extraction,

ΔG° : variation d'enthalpie libre du processus d'extraction.

Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau V.

Tableau V : Fonctions thermodynamiques du processus d'extraction.

T(K)	ΔH° (J)	ΔS° (J/K)	ΔG° (J)	ΔG° (KJ)
303	-16246,387	-48,910	-1426,526	-1,426
313	-16246,387	-48,910	-937,422	-0,937
323	-16246,387	-48,910	-448,318	-0,448

La variation d'enthalpie libre est négative. Elle indique que l'extraction de l'huile essentielle est un processus spontané et il est favorisé par l'augmentation de la température.

II.4-UV-visible

Le spectre UV visible de l'huile essentielle extraite par la méthode (reflux totale) et celui du limonène pur sont donnés par la figure 23.

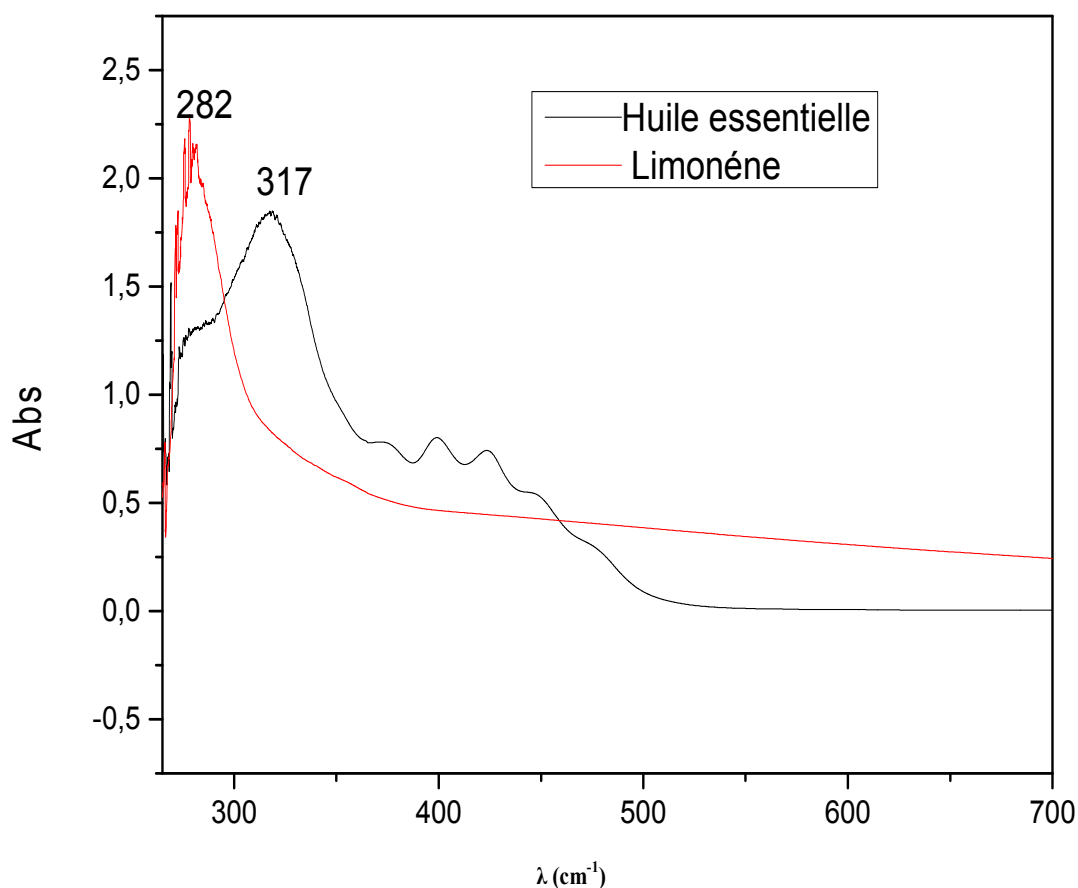


Figure 24 : Spectre UV/Visible de l'huile essentielle extraite par la méthode à reflux total et du Limonène pur.

Les spectres UV-visible des huiles essentielles extraites dans les réacteurs à reflux (Figure 23) sont composés de plusieurs bandes. Parmi celles-ci, la plus importante est située dans l'UV proche ; les autres se trouvent dans le domaine du visible.

Nous pouvons dire que cette bande intense serait le limonène. Ceci, comparaison au spectre UV-visible du limonène. L'écart entre les deux bandes serait du probablement à la présence des impuretés dans les huiles extraites.

Le principal enseignement à retenir de ce travail est que le temps de contact et la température ont une influence positive sur le rendement de l'extraction de l'huile essentielle à partir des écorces des oranges. Les huiles extraites sont limpides, de couleur jaune avec une odeur acceptable. L'analyse par spectrométrie UV-visible des huiles essentielles extraites montre qu'en plus du limonène, d'autres composés non identifiés sont présents. Toutefois, le limonène demeure le composé majoritaire.

Le modèle de Patricelli appliqué aux résultats expérimentaux obtenus donne de bons ajustements. Les valeurs du coefficient cinétiques de lavage sont supérieures à ceux de la diffusion pour toutes les températures.

L'énergie d'activation est de 18.24 Kj/mole. Cette valeur est faible prouvant ainsi la nature physique du processus. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre montrent que le processus de l'extraction est spontané et qu'il est favorisé par l'augmentation de la température.

Il serait bien de compléter et d'approfondir cette recherche en procédant à l'étude des points suivants :

- Etude de l'extraction des huiles essentielles par d'autre procédé comme micro-onde.
- Caractérisation des huiles essentielles extraites par différentes techniques (reflux total, soxhlet, hydrodistillation,...).

- [1] **SPIEGEL-ROY P. et GOLDSCHMIDT E.E.**, Biology of Citrus. 1ère édition; Edition Cambridge University Press. 239 p.1996.
- [2] **BOUSBIA N.**, Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Thèse de doctorat: Chimie. Ecole Nationale Supérieure Agronomique. 2011.
- [3] **Y. VINCENT.**, LA CHIMIURGIE DES ECORCES D'AGRUMES. Fruits -- Vol.17,n' 9.1962..
- [4] **Di Giacomo A, Rapisarda P, Safina G.**, Les produits dérivés de l'industrie des agrumes. Station expérimental industriel dérivé des agrumes. Italie. 1992.
- [5] **Zhongdong L, Guohua W, Yunchang G. & Kennedy J.F.**, Image study of pectin extraction from orange skin assisted by microwave. Carbohydrate Polymer, 2005.
- [6] **LAMAMRA MEBARKA.**, Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Tinguarra sicula* (L.) Parl. et de *Filipendula hexapetala* Gibb. Mémoire de Magistère, Département de biologie, Faculté des sciences, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.
- [7] **RIHANI N.**, Valeur alimentaire et utilisation des sous-produits des agrumes en alimentation animale. Fourrages et sous-produits méditerranéens. Zaragoza Ciheam. Options Méditerranéennes Série A. 1991.
- [8] **Sid-Ahmed Rezzoug, Zoulikha Maache-Rezzoug, Karim Allaf.**, Etude de la disponibilité de la pectine extraite _a partir d'écorces d'oranges suite a un prétraitement thermomécanique. Société Française de Génie des Procédés. 11_eme Congres de la Société Française de Génie des Procèdes- SFGP 2007, Oct 2007.
- [9] **Atti Santos A.N, Rassato M, Atti Serafini L, Cassel E, Moyna P.**, Extraction of Essential Oils from Lime (*Citrus latifolia* Tanaka) by Hydrodistillation and Supercritical Carbon. 2005.

[10] **BELKHIR MERIEM BELILIYA.**, optimisation des procédés d'extraction de l'huile essentielle de thyn et activités antimicrobienne, université M'HAMED BOUGARA de BOUMERDESS , , thèse de Magistère .2011.

[11] **B. Baghdikian, et al.**, Extraction by solvent using microwave and ultrasound-assisted techniques followed by HPLC analysis of Harpagoside from Harpagophytum procumbens and comparison with conventional solvent extraction methods, Comptes Rendus Chimie <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.020>. 2016.

[12] **BELKHIRI FATIMA ZOHRA.**, Etude de l'activités antibactérienne des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L. diplôme de Master en : Génie des Procédés, Université Mohamed Khider – Biskra. 2015.

[13] **El Kolti M.**, Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles d'*Athemis pedunculata* Desp., d'*Athemis punctata* Vahl. et de *Daucus crinitus* Desf. Mémoire de Magistère, Département de biologie, Faculté des sciences, UFA de Sétif. (2008).

[14] **P.-J. Teisseire.**, « Chimie des substances odorantes », Tec et Doc,. Ouvrage axé sur la synthèse des molécules odorantes,, relu par Hagop Demirdjian.1991.

[15] **Bégin D, Guérin M.**, La substitution de solvant par le d-limonène. Université de Montréal. Faculté de médecine du travail et d'hygiènes de milieu. 2010

[16] **Kaloustian J.**, La connaissance des huiles essentielles : qualilogie et aromathérapie. Edition springer. Paris,France. 2012.

[17] **Imen Jdidi.**, étude phytochimique et activités biologiques des extraits et des huiles essentielles de foeniculum vulgare mill. Institut national agronomique de Tunisie - mémoire d'Ingénieur 2015.

[18] **G. Alitonou et al.**, Composition chimique, propriétés antimicrobiennes et activités sur les tiques de l'huile essentielle d'Eucalyptus tereticornis Sm / C. R. Chimie 7. 1051–1055.

REFERENCE

[19] **Patricelli A, Assogna A, Casalaina A, Emmi E, Sodini G.**, Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* **56**, 136-142, 1979.

[20] **Smail MEZIANE, Hocine KADI, Hocine FELLAG.**, Etude Statistique De l'extraction De l'huile De Grignon d'olive Par l'alcool Ethylique, déchets - revue francophone d'écologie industrielle - n° 51 - 3e trimestre 2008.

[21] **Smail Meziane, Hocine Kadi** , Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Olive Cake, *J Am Oil Chem Soc*, 85:391–396, 2008.

[22] **S. Meziane, h. Kadi and o. Lamrous.**, kinetic study of oil extraction from olive foot cake, *Grasas y aceites*, 57 (2), abril-junio, 175-179, 2006

[23] **Topallar H, Gecegel.**, Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions. *Turk, J, Chem*, 24, 247-253, 2000.

Résumé

Ce travail porte sur l'extraction des huiles essentielles à partir des écorces des oranges par la méthode de reflux pour différents solvants et températures. La cinétique de l'extraction est décrite pour un modèle à deux étapes : lavage et diffusion. La valeur de l'énergie d'activation vaut 18.5Kj/mole en changeant la température de 30°C à 55°C. Les résultats obtenus par l'étude thermodynamique de l'extraction montre que les valeurs de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre sont négatives.

Mots clé : huiles essentielles, écorces des oranges, reflux, l'énergie d'activation.

Abstract

This study focuses on the extraction of essential oils from crushed orange crusts using reflux as a method of extraction for different solvent and temperature. The kinetic of essential oil extraction from crushed orange can be explained by a model based on two stage : Washing and diffusion. The value of activation energy 18.5Kj/mole by changing temperature from 30°C to 55°C. the results obtained from thermodynamic study of extraction process gave negative value of enthalpy, entropy changes and free energy.

Keywords: crushed orange, reflux, essential oil, activation energy, extraction.