

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine
Science de la matière

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de L'environnement

Thème

**Extraction de l'Huile Essentielle à partir du Déchet
d'Agrume (Orange).
Etude Paramétrique et Caractérisation.**

Présenté par :

**MEGHNEM Rosa
SADI Amina Cylia**

Soutenu publiquement, le 20 / 07 / 2016, Devant le jury composé de :

Mr	ELIAS	Abdelhamid	Pr	UMMTO	Président
Mme	BENAMAR	Malika ep. MANSOUR	MC B	UMMTO	Examinatrice
Mr	KADOUCHE	Slimane	MC B	UMMTO	Examineur
Mr	MOUSSAOUI	Ramdane	MC A	UMMTO	Promoteur

Remerciements

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

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre promoteur Monsieur **MOUSSAOUI Ramdane**, Maître de Conférences A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour nous avoir conseillé, encouragé et pour sa bonne volonté, ainsi que pour sa patience et ses précieux conseils qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **ELIAS Abdelhamid**, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir bien voulu présider notre jury.*

*Nous remercions profondément Madame **BENAMAR Malika Ep. MANSOUR**, Maitre de conférences B à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour nous avoir fait l'honneur de juger notre travail.*

*Nos plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur **KADOUCHE Slimane**, Maitre de conférences B à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour nous avoir fait l'honneur de juger notre travail.*

*Nous remercions le directeur du Laboratoire (LCAGC), Monsieur **TEZKRATT Saïd**, Monsieur **KADI Hocine** ainsi que tout le personnel du Laboratoire LCAGC pour leur accueil et aide pendant notre travail.*

Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mes chers parents, que nulle dédicace ne saurait exprimer l'immense amour que je leur porte, pour leurs grands sacrifices, leur patience, leurs encouragements ainsi que leur aide en témoignage de mon profond amour et respect, que dieu tout puissant les garde et leur procure santé, bonheur et longue vie pour qu'ils demeurent le flambeau illuminant notre chemin. Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté.

Aux joyaux de ma vie mes frères Anis et Yani je vous souhaite la réussite dans votre vie, avec tout le bonheur qu'il faut pour vous combler.

À mon cher papi et à ma chère mamie que je remercie pour tout le soutien exemplaire et l'amour exceptionnel qu'ils nous portent depuis notre enfance. Puisse dieu, tout puissant vous rétablir, et vous procurer santé et jouissance.

À mes meilleurs amis(es), Sabrina qui a été toujours là pour me soutenir m'aider et m'écouter, à Nabil qui a toujours été là pour moi, qui m'a encouragé tout au long de mon cursus universitaire, ta grande patience, ton écoute et tes conseils pertinents m'ont beaucoup apporté. À Lyes et Moh qui font partie de ces personnes rares par leur gentillesse et leurs grands cœurs.

À tous ceux et toutes celles qui m'ont accompagné et soutenu durant mes études, ainsi qu'à tout ceux qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer.

SADI Amina Cylia

Dédicaces

A ma raison d'être, ma maman chérie

A ma grande mère

A mes sœurs

Djamila et sa famille (Yanis, Lina, Sarah et le papa Mouh).

Soraya et sa famille (Samy, Mael, Ylhane et le papa Zi Yazid)

Radia et sa famille (Zaya, Neda et son mari Malik)

Nadia

A la mémoire de mon père

A la mémoire de Sofiane et Hocine

Qu'ils reposent en paix.

MEGHNEM Rosa

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures et tableaux

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre 1 : Les agrumes

1.1. Origine et histoire des agrumes.....	3
1.2. Généralités sur les agrumes.....	3
1.3. Les différents composants des agrumes.....	3
1.3.1. L'écorce.....	4
1.3.2. L'endocarpe.....	4
1.3.3. Les pépins	4
1.4. Composition physicochimique des agrumes.....	4
1.5. Production et consommation agrumicoles.....	5
1.6. L'oranger.....	5
1.7. Les variétés d'oranges.....	6
1.8. Variété Valencia Late.....	7

Chapitre 2 : Industrie et transformation des agrumes

2.1. Processus de transformation des agrumes.....	8
2.1.1. Lavage, brossage, sélection et éventuel calibrage.....	8
2.1.2. Transformation.....	9
2.1.3. Raffinage et pasteurisation ou concentration du jus.....	10
2.2. Valorisation des sous produits de l'industrie des agrumes.....	10
2.2.1. Aliment pour bétail.....	11
2.2.2. Compost.....	11
2.2.3. Pectine.....	12
2.2.4. Composés phénoliques.....	12
2.2.5. Les huiles essentielles.....	13

Chapitre 3 : Les huiles essentielles

3.1. Définition.....	14
3.2. Types d'huiles essentielles.....	14
3.3. Composition chimique des huiles essentielles de citrus.....	14
3.3.1. Dérivés terpéniques : monoterpènes et sesquiterpènes.....	15
3.3.2. Les composés aromatiques.....	16
3.3.3. Composés d'origine diverse	16
3.4. Propriétés physiques.....	16
3.5. Domaines d'utilisation des huiles essentielles.....	17
3.6. Toxicité des huiles essentielles.....	17
3.7. Le limonène.....	18
3.7.1. Propriétés physique du limonène.....	18
3.7.2. Utilisation du limonène.....	19
3.7.3. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques.....	19
3.7.4. Le Limonène et l'environnement.....	19

Chapitre 4 : Méthodes d'extraction des huiles essentielles

4.1. Paramètres influençant l'extraction.....	21
4.1.1. Matière végétale.....	21
4.1.2. Nature du solvant.....	21
4.1.3. Méthode, température et durée d'extraction.....	21
4.2. Méthodes d'extraction.....	21
4.2.1. Méthodes conventionnelles.....	22
4.2.1.1. Hydrodistillation.....	22
4.2.1.2. Entraînement à la vapeur.....	22
4.2.1.3. Extraction par solvant organique.....	22
a. Extraction au soxhlet.....	23
b. Extraction à reflux.....	23
4.2.1.4. Expression à froid.....	24
4.2.2. Méthodes non conventionnelles.....	24
4.2.2.1. Extraction assistée par micro-ondes.....	24
4.2.2.2. Extraction par ultrasons.....	25

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre 1 : Matériel et méthodes

1.1 Matériel.....	26
1.1.1. Opérations de prétraitement.....	27
1.1.1.1. Séchage.....	27
1.1.1.2. Broyage.....	27
1.2. Méthodes de caractérisation du déchet.....	28
1.2.1. Teneur en matières volatiles.....	28
1.2.2. Perte de masse par calcination et teneur en matière minérale.....	28
1.2.3. Détermination du pH.....	29
1.2.4. Masse volumique.....	29
1.2.5. Dosage des sucres totaux.....	30
1.2.5.1. Extraction.....	30
1.2.5.2. Courbe d'étalonnage.....	30
1.2.6. Dosage des composés phénoliques totaux.....	30
1.2.6.1. Extraction.....	30
1.2.6.2. Courbe d'étalonnage.....	30
1.2.7. Extraction des pectines.....	31
1.3. Extraction des huiles essentielles.....	32
1.3.1. Extraction dans un Soxhlet.....	32
1.3.2. Extraction à reflux.....	33
1.3.2.1. Etude paramétrique.....	34
a. Effet de la température.....	34
b. Effet du temps de contact.....	34
c. Effet du rapport liquide-solide (L/S).....	35
d. Effet de la composition du solvant.....	35
1.4. Méthodes d'analyse.....	36
1.4.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	36
1.4.2. UV-Visible.....	37
1.4.2.1. Courbe d'étalonnage.....	38
1.4.3. Infra Rouge.....	38
1.4.4. Microscope électronique à balayage.....	38

Chapitre 2 : Résultats et discussion

2.1. Caractérisation de la matière première.....	39
2.1.1. Teneur en matière volatile.....	39
2.1.2. Perte de masse par calcination et teneur en matière minérale.....	39
2.1.3. Détermination du pH.....	40
2.1.4. Masse volumique	40
2.1.5. Dosage des sucres totaux.....	40
2.1.6. Dosage des composés phénoliques totaux.....	41
2.1.7. Extraction des pectines.....	42
2.2. Extraction des huiles essentielles.....	42
2.2.1. Extraction au Soxhlet.....	42
2.2.2. Extraction à reflux.....	42
2.2.2.1. Etude paramétrique.....	42
a. Effet de la température.....	42
b. Effet du temps de contact.....	43
c. Effet du rapport liquide-solide (L/S).....	44
d. Effet de la composition du solvant.....	44
2.3. Méthodes d'analyse.....	46
2.3.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	46
2.3.2. UV-Visible.....	47
2.3.3. Infra Rouge.....	49
2.3.4. Microscope électronique a balayage.....	51

Conclusion.....	53
------------------------	-----------

Références bibliographiques

Abréviations

AFNOR : Association française de normalisation

CA : Compost obtenu à base d'agrumes

CCM : Chromatographie sur couche mince

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CK : Composte obtenue à base de tourteau karité

EAG : équivalent acide gallique

FAO : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture

GHz : Giga hertz

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance

IR : Infra Rouge

ISO : Organisation internationale de normalisation

KHz : Kilo hertz

L/S : Rapport liquide solide

M : Molarité

MEB : Microscope électronique a balayage

N : Normalité

nm : Nanomètre

NO_x : Oxydes d'azotes

OFSP : Office fédéral de la santé publique

PSA : Pulpe séchée d'agrumes

R_f : Rapport frontal

RMN : résonance magnétique nucléaire

SCAQMD: South Coast Air Quality Management District

T : Temps

T_J : Teneur en jus

T_{MM} : Teneur en matière minérale

T_{M.V} : Teneur en matières volatiles

T_R : Teneur en résidu

UV : Ultraviolet

W : Watt

Y : Rendement

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

- Figure 1.** Les différents composants de l'orange
- Figure 2.** Orange Valencia Late
- Figure 3.** Les différentes étapes préliminaires de l'extraction du jus d'agrumes
- Figure 4.** Extracteur système In-line
- Figure 5.** Peleuse d'agrumes
- Figure 6.** Extracteur système traditionnel Spéciale
- Figure 7.** Structure de la pectine
- Figure 8.** L'isoprène
- Figure 9.** Exemples de structures des monoterpènes
- Figure 10.** Exemples de structures des sesquiterpènes
- Figure 11.** Exemples de structures des composés aromatiques
- Figure 12.** Structure d-Limonène et du l-Limonène
- Figure 13.** Schéma des appareils d'hydrodistillation (a) et de l'entraînement à la vapeur (b)
- Figure 14.** Schéma du montage de l'extraction au soxhlet
- Figure 15.** Schéma du montage de l'extraction à reflux
- Figure 16.** Centrifugeuse
- Figure 17.** Séchage du résidu
- Figure 18.** Résidu broyé
- Figure 19.** Système d'extraction des pectines
- Figure 20.** Extraction par Soxhlet
- Figure 21.** Montage de distillation
- Figure 22.** Montage de l'extraction à reflux total
- Figure 23.** Elution
- Figure 24.** Révélation
- Figure 25.** Perte de masse
- Figure 26.** Courbe de pH
- Figure 27.** Courbe d'étalonnage des sucres
- Figure 28.** Courbe d'étalonnage des composés phénoliques
- Figure 29.** Effet de la température sur le rendement de l'extraction à reflux

- Figure 30.** Influence du temps de contact sur le rendement d'extraction
- Figure 31.** Rendement en fonction du rapport L/S
- Figure 32.** Influence de la nature du solvant sur le rendement d'extraction
- Figure 33.** Chromatogrammes
- Figure 34.** Spectre UV/Visible du limonène de référence
- Figure 35.** Spectre UV/Visible de l'extrait d'huile essentielle obtenu par l'extraction au soxhlet
- Figure 36.** Courbe d'étalonnage du limonène
- Figure 37.** Limonène dans les extraits
- Figure 38.** Spectres Infra Rouge du limonène (1), des extraits à reflux avec : 100% acétone (2), 25% hexane- 75% acétone (3), 50% hexane- 50% acétone (4), 75% hexane-25% acétone (5), 100% hexane (6) et l'extrait au soxhlet (7).
- Figure 39.** Images des surfaces des résidus obtenues par M.E.B : (a) avant extraction et (b), (c), (d), (e), (f) après extraction

Liste des tableaux

Tableau 1. Principales classes des composés phénoliques

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques du limonène

Introduction

Les agrumes ont une importance économique considérable en tant que culture de rapport dans de nombreux pays, en tant que produit d'exportation dans la plus part d'entre eux et enfin comme source d'emploi et d'activité économique, aussi bien dans le secteur agricole que dans diverses branches auxiliaires. Ils occupent la seconde place des échanges mondiaux des produits végétaux (Ferhat et al., 2010). La production mondiale d'agrumes durant l'année 2011-2012 est estimée à 115 millions de tonnes (FAO, 2012). Durant la même année, celle de l'Algérie est d'environ 571 milles tonnes dont la plus grande partie (71%) est constituée de l'orange.

La production d'agrumes est très rependue dans le globe. Selon les données statistiques de la FAO (FAO, 2004), plus de 140 pays produisaient des agrumes. Les principaux pays producteurs sont le Brésil et les Etats Unis pour le continent Américain, l'Espagne et l'Italie pour le bassin méditerranéen. Ces deux derniers représentent à eux seuls plus de 50% de la production de la région.

L'Algérie possède un potentiel important et des conditions naturelles favorables pour la culture des agrumes, cependant son verger agrumicole souffre de certaines insuffisances culturales et techniques. Les conséquences de ces insuffisances n'ont pu être que fâcheuses puisque les rendements à l'hectare sont relativement bas comparés au rendement minimum économiquement valable (Ferhat et al., 2010).

Les agrumes sont des fruits qui sont soit consommés en l'état, soit transformés en jus, en confitures,... L'industrie de transformation des agrumes en jus génèrent d'importantes quantités de déchets qui sont rejetés dans la nature sans aucun traitement. Ces déchets constituent un grave problème pour l'environnement. Alors que ces derniers, peuvent être valorisés en procédant à l'extraction des produits nobles tels que : les huiles essentielles, les polyphénols, les polysaccharides, les pectines,... (Kim et al., 2004; Bicu et al., 2011).

L'objectif de cette étude consiste en l'extraction de l'huile essentielle à partir du déchet d'agrumes (orange) avec deux méthodes : au soxhlet et à reflux en utilisant l'Hexane seul et le mélange Hexane-Acétone respectivement.

Nous avons d'abord déterminé les conditions optimales de l'extraction à reflux en étudiant l'effet des paramètres : température, temps de contact ou durée de l'extraction, rapport liquide/solide et composition du solvant sur le rendement.

Le déchet obtenu a été caractérisé en procédant à la détermination de quelques une de ces propriétés physicochimiques telles que : densité, pH, teneur en matières volatiles, ...

Enfin, les huiles essentielles obtenues ont subi les analyses physicochimiques suivantes : chromatographie sur couche mince (CCM), spectrophotométrie UV-Visible et spectroscopie infrarouge.

Première partie : Etude biobibliographique

Chapitre 1 : Les agrumes

1.1. Origine et histoire des agrumes

Les «Citrus», plus communément appelés agrumes, sont originaires d'Asie. Ils ont été introduits dans le bassin méditerranéen par Alexandre le Grand. C'est pour cela qu'on les désigne également sous le nom d'Hespéridé qui provient du grec Esperos «le jardin où se trouvaient les fruits succulents». Plus tard, les agrumes ont été introduits sur la côte et dans l'Afrique par des échanges commerciaux qu'assuraient les califes arabo-musulmans. Leur entrée, en Amérique, s'est faite par les européens après sa découverte par Christophe Colomb (Ferhat et al., 2010).

1.2. Généralités sur les agrumes

Les agrumes appartiennent à la famille des Rutacées, qui comprend de nombreuses espèces (environ 16000), pour la plupart ligneuses, l'une des caractéristiques de cette famille est la présence dans les fruits de glandes oléifères contenant des essences fortement aromatiques (Colombo, 2004).

Les citrus comprennent six espèces : oranges, mandarines, limettes, pamplemousses, citrons, et kumquats et chaque espèce comporte de nombreuses variétés. De plus, par croisement sont nés de nombreux hybrides, tels que les clémentines, ou les limes (citrons doux) (Espiard, 2002).

1.3. Les différents composants des agrumes

Les fruits des principales espèces et variétés cultivées de citrus diffèrent par leur coloration, leur forme, leur grosseur, la composition de leur jus et leur époque de maturité. Cependant, tous les fruits des citrus cultivés présentent la même structure anatomique, bien que les éléments composant cette structure varient avec l'espèce et la variété.

La composition physique d'un agrume est donnée par la figure 1.



Figure 1. Les différents composants de l'orange

1.3.1. L'écorce : elle constitue la partie non comestible du fruit. Elle est formée de l'épicarpe et du mésocarpe externe et interne. A maturité du fruit, c'est l'épicarpe (ou épiderme) qui se colore en orangé ou jaune. L'épicarpe et le mésocarpe externe constituent le flavédo où se trouvent les glandes oléifères riches en huiles essentielles. Le mésocarpe interne constitue l'albédo, plus ou moins épais, de couleur blanchâtre et de texture spongieuse (Loussert, 1989).

1.3.2. L'endocarpe : il constitue la partie intermédiaire subdivisée en loges (quartiers) par de fines membranes. A l'intérieur d'une loge se trouvent des cellules (la pulpe du fruit) remplies d'une solution aqueuse de sucre et d'acide qui peut constituer jusqu'à 50% du poids du fruit (Colombo, 2004).

1.3.3. Les pépins : ils proviennent, comme toutes les graines, de la fécondation ou fusion de deux cellules sexuelles. Leur nombre est variable, non seulement en fonction de l'espèce et de la variété, mais également suivant les conditions de la pollinisation (Loussert, 1989).

1.4. Composition physicochimique des agrumes

Pour les oranges, les mandarines et les clémentines, les teneurs en sucres dissous augmentent, quand les teneurs en acide diminuent, cette acidité est due principalement à l'acide citrique.

Les protéines ne figurent qu'en quantités très faibles dans le fruit (< 1g/100g), la vitamine C est présente dans les jus (30 à 40mg/100g) mais surtout au niveau de l'écorce (130mg/100g), les sels minéraux ne représentent guère plus de 0,4% du poids total du fruit (surtout le calcium et le phosphore) (Loussert, 1989).

Le flavédo représente 9 à 7 % du poids du fruit, donc environs 30% du poids de la peau et contient de 2 à 5 % d'huiles essentielles selon l'état de fraîcheur du fruit.

L'alédo a les caractéristiques physicochimiques suivantes :

Extrait sec total : 20 à 22 % dont : Protéines 2,15% ; Lipides 0,35% ; Cellulose 6,10% ; Sucres réducteurs 7,08% ; Sucres non réducteurs 2,32 % ; Pectine 1,30% ; Acides (en acide citrique) 0,35% ; Hespéridine 0,15%.

Les peaux déshuilées, séchées contiennent 75% de glucides totaux, dont la moitié en cellulose. Les glucides sont les composants les plus importants du jus, ils représentent les 3/4 des éléments dissous dans les jus d'oranges et moins des 2/5 dans ceux des citrons et des limes.

Les caractéristiques physicochimiques des jus sont sensiblement les suivants :

Densité 1050 à 1060 ; Teneurs en sucre 10 à 120 g/l ; Acidité (en acide citrique) 13 à 15 g/l ; Rapport sucres-acides 6,5 à 9,5 ; pH 3,2 à 3,54 ; Huiles essentielles dans le jus 0,3 à 0,5 ml/l ; Teneur en acide ascorbique 50 mg/100 g (Espiard, 2002).

1.5. Production et consommation agrumicoles

La production et la consommation mondiales d'agrumes ont connu une période de forte croissance depuis le milieu des années 80 ; la production d'oranges, de clémentines, de tangerines, de citrons et de limes s'est développée rapidement (Thomas, 2010).

La production mondiale d'orange pour l'année 2015/2016 est en baisse de 740 000 tonnes par rapport à l'année précédente qui était de 47,9 millions de tonnes (Citrus, 2016).

En Algérie, le verger agrumicole occupe 62 902 hectares. Ce potentiel est concentré sur 03 wilayas (Mascara, Chlef et Blida). Le problème clé du verger agrumicole est le vieillissement. Il est caractérisé par un faible taux de renouvellement des plantations. Plus de 60% des plantations dépasse les 30 ans (FAO, 2006).

En 2013, la production d'agrumes en Algérie est de 1 205 401 tonnes, celle de l'orange est de 890 674 tonnes. La superficie récoltée est estimée à 57 929 hectares pour les agrumes, dont 41 382 hectares pour l'orange (FAOSTAT).

1.6. L'oranger

L'oranger est l'espèce du genre citrus la plus importante, tant par le nombre de variétés qu'elle renferme, que par l'importance de ses productions (Lousset, 1989).

Il existe un très grand nombre de variétés d'orangers, mais celles cultivées à grand échelle sont en nombre limité. Une plantation industrielle d'orangers d'environ 240 arbres par

hectare commence à produire quelques fruits à partir de la cinquième année. Elle n'atteindra son niveau de production qui est de l'ordre de 50 tonnes par hectare, qu'à partir de la 15^e année (Espiard, 2002).

1.7. Les variétés d'oranges

Les cultivars peuvent être subdivisés en quatre groupes : oranges à pulpe blonde, oranges pigmentées (ou sanguines), oranges «Navel» et oranges blondes tardives.

Le premier groupe comprend les oranges à pulpe blonde et à maturité précoce connues également sous le nom d'orange Portugallo. En générale, ces cultivars sont caractérisés par une bonne vigueur et par des fruits dont l'écorce et la pulpe sont d'un jaune orangé.

Dans le deuxième groupe, les fruits proviennent de plantes vigoureuses et ont une peau orangée et parfois tachetée ainsi qu'une pulpe d'un rouge plus ou moins intense. Nous trouvons les oranges à pulpe rouge, par exemple la «Moro», la «Tarocco» et la «Sanguinello».

Le troisième groupe comprenant les oranges de variété «Navel», est caractérisé par la présence à l'intérieur du fruit principal d'un autre fruit plus petit appelé nombril (navel en anglais). Les fruits en général mûrissent rapidement, la peau et la pulpe sont de couleur orange. Du fait de leurs caractéristiques génétiques qui les amènent à produire un second fruit, elles sont stériles et ne produisent pas de pépins. Parmi les variétés les plus connues, citons la «Washington Navel», la «Tompson Navel», la «Navel Late» et la «Navelina», avec des fruits plus petits et ayant un rôle ornemental.

Le dernier groupe, celui des oranges blondes à maturité tardive est caractérisé par des fruits qui restent longtemps sur la plante car le pétiole est solidement attaché au fruit. Si les conditions climatiques ne sont pas optimales, la maturation peut devenir difficile. Dans ce groupe, on remarquera la «Valencia Late», le cultivar le plus cultivé au monde (pour la production de jus) avec des fruits orange, une peau fine et une pulpe juteuse avec peu de pépins (Loussert, 1989).

1.8. Variété Valencia Late



Figure 2. Orange Valencia Late

Cette variété (figure 2) est probablement la variété d'orange la plus cultivée dans le monde. Elle est en particulier remarquable pour sa tardivité (récolte d'avril-mai jusqu'en juin-début juillet) et pour ses grandes facultés d'adaptation.

Ses fruits sont au départ de forme arrondie, mais au moment de la récolte, ils ont une forme légèrement ovale du fait de l'élongation de leur épiderme au voisinage du pédoncule. Leur poids est d'environ 170g. Leur peau, ferme et résistante, a une épaisseur de 4mm, ce qui protège le fruit des chocs lors de manipulations. Coloré en orange clair, son épiderme a tendance à reverdir à la fin du printemps, en particulier avec l'apparition des premières chaleurs. La pulpe pratiquement sans pépins est très riche en jus (Loussert, 1989).

Chapitre 2 : Industrie et transformation des agrumes

Depuis toujours, les agrumes furent exclusivement distribués frais car il était impossible d'en garantir la conservation, mais dès les années 40, l'introduction des processus modernes d'extraction auxquels Francesco Speciale apporte une remarquable contribution, fait prendre à l'histoire des agrumes un grand virage (Espiard, 2002).

2.1. Processus de transformation des agrumes

Le processus de transformation des agrumes est le suivant :

2.1.1. Lavage, brossage, sélection et éventuel calibrage

La technologie utilisée pour traiter le produit brut est pratiquement la même à travers le monde. Les opérations préliminaires(<http://www.speciale.it/francaise/sistematraddizionale.htm>) données dans la figure 3 sont les suivantes :

- Les fruits frais sont récoltés et stockés dans des silos pour être ensuite transportés sur les sites de transformation. La toute première étape consiste à éliminer les éléments qui risquent d'altérer le produit final (feuillage, fruits pourris, queues).
- Les fruits sont ensuite introduits dans les machines pour être lavés et brossés afin d'éliminer la poussière et autres matières encroûtées sur l'écorce.
- Selon le type de machine utilisé pour l'extraction, on procède au calibrage des fruits.
- Pour finir, les fruits sont dirigés vers l'extracteur.



Figure 3. Les différentes étapes préliminaires de l'extraction du jus d'agrumes

Chapitre 3 : Les huiles essentielles

Les huiles essentielles sont de plus en plus utilisées, aussi bien dans les parfums que dans les produits cosmétiques ou dans les spécialités pharmaceutiques, mais également en alimentaire comme agent de saveur.

3.1. Définition

La définition suivante provient de la pharmacopée et de la norme française AFNOR et internationale ISO.

Les huiles essentielles sont issues de la sécrétion naturelle élaborée dans les différentes parties de la plante : la fleur, la feuille, le fruit, l'écorce... La composition chimique des huiles essentielles est très complexe, les principaux constituants sont les terpènes $(C_5H_8)_n$ qui sont des hydrocarbures résultant de la combinaison de plusieurs unités d'isoprène c'est à dire (C_5H_8) (figure 8).

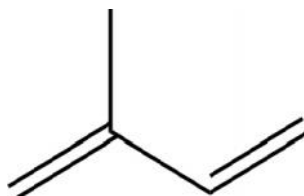


Figure 8. L'isoprène

3.2. Types d'huiles essentielles

Les différents types d'huiles essentielles sont :

- **Huile essentielle détéropénée** : C'est une huile essentielle partiellement ou totalement privée des hydrocarbures monoterpéniques ;
- **Huile essentielle détéropénée et désesquiterpénée** : C'est une huile essentielle partiellement privée des hydrocarbures mono- et sesquiterpéniques ;
- **Huile essentielle rectifiée** : C'est une huile essentielle qui a subi une distillation fractionnée, dans le but de supprimer des composants toxiques ou inintéressants ;
- **Huile essentielle privée de «X»** : C'est une huile essentielle qui a subi une séparation partielle ou totale d'un composant «X», par un moyen physique (par exemple la cristallisation ou la distillation) (kaloustian, 2012).

3.3. Composition chimique des huiles essentielles de citrus

Les huiles essentielles de citrus contiennent une proportion relativement importante d'hydrocarbures terpéniques, dont le plus abondant est le limonène.

L'arôme est dû à des aldéhydes, à des alcools, à des esters terpéniques, et à des aldéhydes aliphatiques.

Les huiles essentielles d'orange douce et de pamplemousse possèdent respectivement 96,5% et 92,5% d'hydrocarbures terpéniques dont 95% de limonène. Celle de bergamote à un pourcentage beaucoup plus faible en dérivés terpéniques 38,5% dont 25% de limonène.

Les alcools terpéniques constituent 22,5% de l'huile essentielle, avec 20% de linalol. C'est l'acétate de linalyle (un ester) qui, avec un pourcentage élevé (30%) peut sans conteste, être considéré comme le principal élément de l'huile de bergamote. Le linalol est également présent de façon notable dans les autres huiles essentielles d'agrumes : 0,5% dans l'orange douce, 2% dans la mandarine et 5% dans l'orange amère (Ferhat et al., 2010).

3.3.1. Dérivés terpéniques : monoterpènes et sesquiterpènes

Les monoterpènes, illustrés dans la figure 9 sont les plus simples constituants des terpènes dont la majorité est rencontrée dans les huiles essentielles (90%). Ils comportent deux unités isoprènes (C_5H_8)₂. Ils peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques. A ces terpènes se rattachent un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales (Padua, 1999).

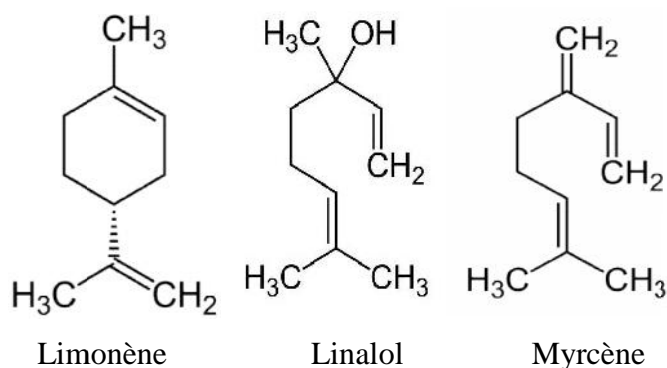


Figure 9. Exemples de structures des monoterpènes

Les sesquiterpènes sont des dérivés d'hydrocarbures en $C_{15}H_{24}$ (assemblage de trois unités isoprènes) comme le montre la figure 10. Il s'agit de la classe la plus diversifiée des terpènes qui se divisent en plusieurs catégories structurales : acycliques, monocycliques, bicycliques, tricycliques et polycycliques. Ils se trouvent sous forme d'hydrocarbures seuls ou sous forme d'hydrocarbures oxygénés comme les alcools, les cétones, les aldéhydes, les acides et les lactones (Padua, 1999).

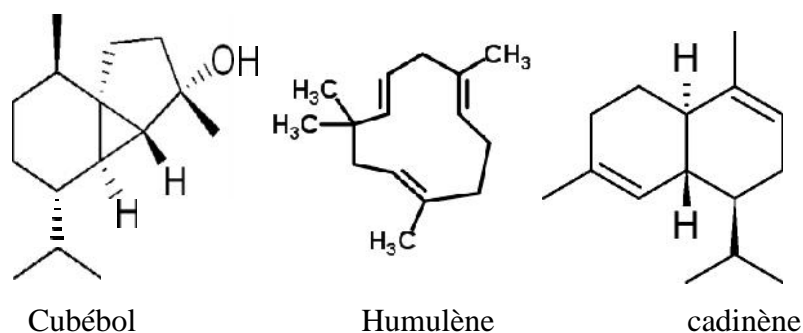


Figure 10. Exemples de structures des sesquiterpènes

3.3.2. Les composés aromatiques

Une autre classe de composés volatils fréquemment rencontrés est celle des composés aromatiques dérivés du phénylpropane (figure 11). Cette classe comporte des composés odorants bien connus comme la vanilline, l'eugénol, l'anéthole, l'estragole et bien d'autres (Kurkin, 2003).

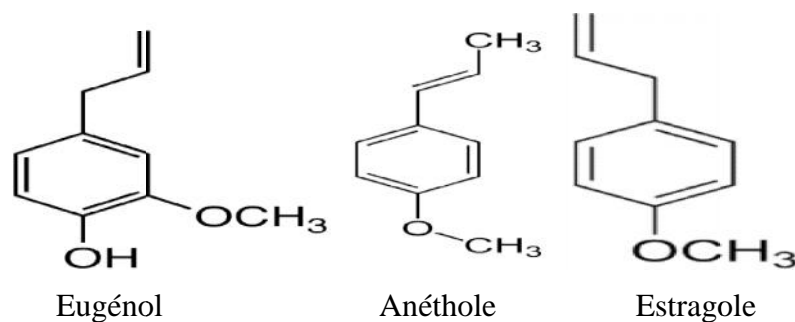


Figure 11. Exemples de structures des composés aromatiques

3.3.3. Composés d'origine diverse

Les huiles essentielles peuvent contenir d'autres produits résultant de la dégradation d'acides gras. En outre, on peut rencontrer les composés azotés et soufrés, mais ils sont souvent rares (Selles, 2012).

3.4. Propriétés physiques

Les propriétés physiques des huiles essentielles sont les suivantes :

- Elles sont généralement liquides à la température ordinaire ;
- Volatiles et entraînable à la vapeur d'eau ;
- Incolores ou jaune pâle lorsqu'elles viennent d'être préparées ;
- Leurs densités sont généralement inférieures à 1 ;
- Peu solubles dans l'eau mais lui communiquent leurs odeur ;

- Solubles dans la plupart des solvants organiques ;
- Sensibles à l'oxydation et sont donc de conservation limitée.

3.5. Domaines d'utilisation des huiles essentielles

Les domaines d'utilisation des huiles essentielles sont les suivants :

- **En parfumerie et cosmétologie :** Les huiles essentielles, à l'état dilué, sont utilisées dans les parfums et les eaux de toilettes et dans les produits cosmétiques.
- **En pharmacie :** Souvent, les huiles essentielles sont rajoutées dans la formulation des spécialités pharmaceutiques, pour masquer le mauvais goût des médicaments et pour donner un caractère plus agréable à leur consommation.
- **En agroalimentaire :** Les huiles essentielles sont utilisées comme rehausseur de goût et pour améliorer la saveur des produits alimentaires élaborés. Depuis peu, les industriels ont souhaité l'utilisation d'huiles essentielles comme conservateurs, au détriment des molécules de synthèse classique couramment utilisées.
- **Dans l'industrie chimique :** L'huile essentielle est un mélange très complexe. Il est possible d'isoler des molécules d'intérêt, soit pour un usage ultérieur en tant que produit naturel présent sous une seule forme énantiomorphe, soit pour la réalisation d'hémisynthèses avec l'obtention finale de nouvelles molécules, économiquement plus rentables que la synthèse chimique classique qui présente des rendements faibles au bout de nombreuses étapes réactionnelles (Kaloustian, 2012).

3.6. Toxicité des huiles essentielles

Les substances naturelles peuvent présenter des effets néfastes pour l'homme au même titre que certaines substances synthétiques. Les huiles essentielles contenant surtout des phénols et des aldéhydes peuvent irriter la peau, les yeux et les muqueuses.

De plus, certaines huiles essentielles peuvent provoquer des réactions cutanées allergiques variées. Ils vont du simple prurit (démangeaison) à l'eczéma allergique en passant par des plaques, un aspect psoriasique.

Les huiles essentielles qui sont utilisées en parfumerie, comme par exemple dans les sprays désodorisants, peuvent irriter les muqueuses respiratoires et favoriser le déclenchement de crises d'asthmes chez les asthmatiques.

Une ingestion accidentelle d'huile essentielle peut, selon la sorte et la quantité, provoquer une grave intoxication, le coma ou même la mort. Les huiles essentielles très liquides peuvent

atteindre les voies respiratoires si elles sont malencontreusement avalées ou vomies. Cela peut conduire à une inflammation des poumons (pneumonie).

Les huiles essentielles contenant des phénols sont toxiques pour le foie. Les cétones, et dans une moindre mesure les lactones, peuvent être neurotoxiques.

La toxicité des huiles essentielles peut aussi provenir d'impuretés et/ou des produits de dégradation de celles-ci car elles se modifient lorsqu'elles sont exposées à l'air, à la chaleur et à la lumière. Par exemple, la combustion ou simplement l'évaporation à chaud d'huiles essentielles peut libérer des résidus de combustion, des poussières fines, du formaldéhyde et d'autres substances volatiles qui peuvent affecter les voies respiratoires (OFSP, 2012).

3.7. Le limonène

Le limonène ($C_{10}H_{16}$) est un hydrocarbure liquide appartenant à la famille des terpènes. Il est produit naturellement par divers végétaux, notamment les agrumes et représente le constituant principal des huiles extraites des pelures de ces fruits, c'est aussi un sous-produit de l'industrie des jus d'oranges, de citrons et de pamplemousses.

Le limonène existe sous la forme de deux énantiomères, représenté par la figure 12. Seule la lumière polarisée peut différencier les deux formes qui sont : l'énantiomère d-limonène qui dévie à droite le plan de la lumière polarisée et l'énantiomère l-limonène qui dévie le plan de polarisation vers la gauche. Le dipentène ou dl-limonène est le mélange racémique des deux molécules (d-limonène et l-limonène) (Bégin et Gérin, 2010).

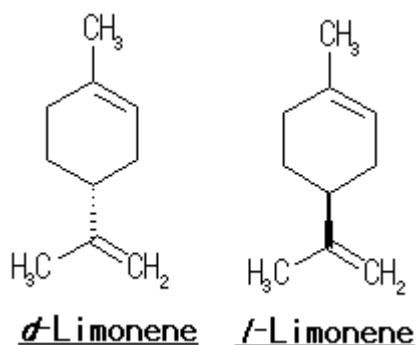


Figure 12. Structure du d-Limonène et du l-Limonène

3.7.1. Propriétés physique du limonène

Le limonène est un liquide incolore possédant une bonne odeur, fraîche et propre, caractéristique des agrumes. Ce terpène combustible est soluble dans les solvants organiques

et la plupart des huiles mais pratiquement insoluble dans l'eau. Le limonène s'oxyde lentement en présence d'air.

3.7.2. Utilisation du limonène

Le limonène est utilisé comme solvant dans le dégraissage des métaux et dans la peinture, comme arôme dans les parfums, les savons, les crèmes, les lotions et les détergents et comme flaveur dans les aliments et boissons. Il servirait aussi comme matière première dans la synthèse de résines terpéniques, pour la production de succédanés d'huiles essentielles et pour la fabrication d'édulcorants. Le limonène est également homologué comme insecticide aux Etats-Unis (Bégin et Gérin 2010).

3.7.3. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques

Les propriétés physico-chimiques sont mentionnées dans le tableau suivant : (Bégin et Gérin 2010)

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques du limonène

Formule moléculaire	C ₁₀ H ₁₆
Masse moléculaire	136,24
État physique	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Caractéristique des agrumes
Densité	0,8411 entre 4 et 20 °C
Point de fusion	-74,3 °C
Point d'ébullition	178,6 °C
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Solubilité dans les autres liquides	Hexane, éthanol, éther éthylique et autres solvants organiques

3.7.4. Le Limonène et l'environnement

Le d-limonène est une substance ubiquiste dans l'environnement. La teneur en ce terpène est élevée dans une grande variété d'aliments et d'espèces végétales. Ce composé a été décelé dans l'atmosphère urbaine et forestière, l'air ambiant intérieur, les boues d'épuration et dans l'eau de consommation (Von Burg, 1995 cité par Bégin et Gérin (2000)).

Le limonène rejeté dans l'atmosphère extérieure devrait se dégrader rapidement en réagissant avec les radicaux hydroxyles, l'ozone troposphérique et pendant la nuit avec les radicaux nitrates. Les demi-vies calculées pour ces trois processus ont été estimés à 2,3 – 2,6 heures, 25 – 26 minutes et 3,1 minutes respectivement (US National Library of Medicine, 1997 cité par Bégin et Gérin (2000)).

Le d-limonène est considéré par le South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) en Californie comme l'un des solvants les plus photochimiquement réactif. Par ailleurs, la société AccuReg considère que la présence de d-limonène dans l'atmosphère pourrait contribuer à la diminution globale de l'ozone troposphérique et favoriser ainsi la suppression du smog photochimique. Cette entreprise base son argumentation sur le fait que le d-limonène réagit plus rapidement avec l'ozone troposphérique déjà présent dans l'atmosphère et avec les précurseurs de l'ozone (NOx) qu'avec les radicaux hydroxyles (AccuReg Inc, 1997 cité par Bégin et Gérin (2000)).

Chapitre 4 : Méthodes d'extraction des huiles essentielles

Depuis longtemps, les hommes avaient cherché le moyen de séparer les éléments huileux des produits aromatiques. Ils réussirent cette opération en soumettant la matière à extraire 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 (Möller, 2008 cité par Bousbia (2011)).

4.1. Paramètres influençant l'extraction

L'extraction des huiles essentielles est influencée par les paramètres suivants :

4.1.1. Matière végétale

Le choix des plantes, la provenance (région d'origine, le sol et le climat), le stade végétatif et la partie de la plante distillée sont des paramètres qui influencent l'extraction (Sallé, 2004 ; Möller, 2008 cités par Bousbia (2011)).

4.1.2. Nature du solvant

Le choix du ou des solvants est très important. Il doit être d'une grande pureté et avoir un faible point d'ébullition pour pouvoir être éliminé facilement en limitant la perte de composés volatils. Il doit pouvoir extraire les composés polaires et apolaires ou bien être sélectif. Le choix du solvant est fonction de la matrice et des composés à étudier (Cicile, 2002, cité par Bousbia (2011)).

4.1.3. Méthode, température et durée d'extraction

- La nature des huiles essentielles dépend des méthodes d'extraction utilisées. Par exemple, l'extraction à froid permet l'obtention d'une essence alors que l'entraînement à la vapeur produit une huile essentielle (Ferhat et al., 2010).
- L'élévation de la température permet l'augmentation de la solubilité et de la diffusivité du soluté ainsi que la diminution de la viscosité. Elle doit être limitée pour éviter la dégradation thermique du soluté (Leybros et Fremeaux, 1990 cité par Bousbia (2011)).
- La durée influence le rendement de l'extraction. Elle dépend du procédé utilisé et de l'objectif de l'extraction.

4.2. Méthodes d'extraction

Parmi les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles, nous distinguons les méthodes conventionnelles et celles non conventionnelles.

4.2.1. Méthodes conventionnelles

Parmi les méthodes d'extraction conventionnelles des huiles essentielles, nous citons : hydrodistillation, entraînement à la vapeur, extraction par solvant organique et l'expression à froid.

4.2.1.1. Hydrodistillation

Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition, généralement à pression atmosphérique (figure 13 (a)). La chaleur permet l'éclatement des sacs oléifères et la libération des molécules odorantes qu'ils contiennent. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau un mélange azéotropique (Laruelle, 1993 cité par Ferhat et al., (2010)).

4.2.1.2. Entraînement à la vapeur

L'entraînement à la vapeur est réalisé en déposant les parties de la plante utilisées sur des grilles dans un récipient appelé alambic, sans que le matériel végétal ne soit en contact avec l'eau. La vapeur d'eau produite par une chaudière traverse les fruits. Ainsi les huiles parfumées contenues dans ces fruits se mélangent à la vapeur d'eau. Celle-ci s'élève alors et entraîne avec elle les parfums. Au contact du froid, la vapeur parfumée se condense et devient liquide. Ce liquide tombe dans un vase florentin (figure 13 (b)), l'huile essentielle est ensuite séparée par décantation (Cocorin et Guerin, 2003 cités par Ferhat et al., (2010)).

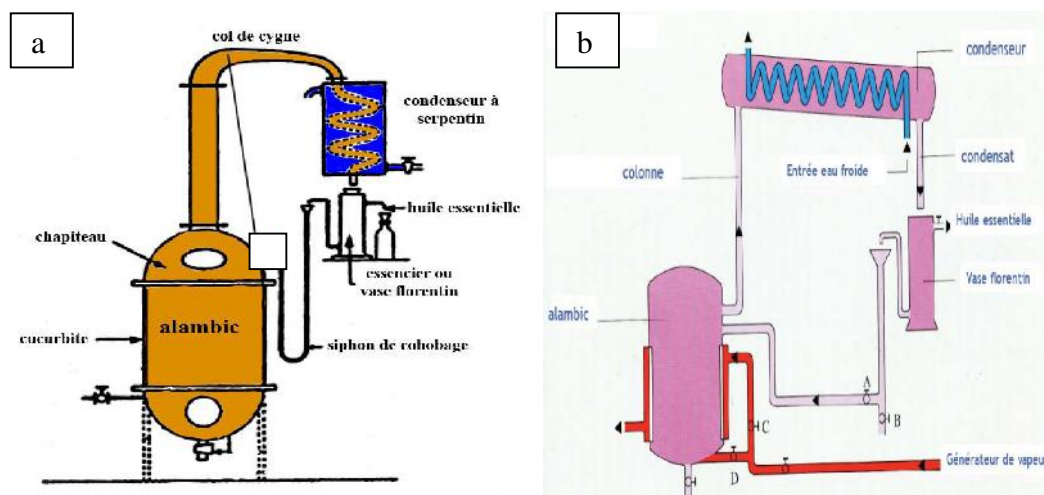


Figure 13. Schéma des appareils d'hydrodistillation (a) et de l'entraînement à la vapeur (b)

4.2.1.3. Extraction par solvant organique

L'extraction par solvant organique se fait selon les méthodes suivantes :

a. Extraction au soxhlet

L'appareil soxhlet (figure 14) se compose de trois parties : le ballon contenant le solvant, l'extracteur et le réfrigérant. La cartouche en cellulose, contenant l'échantillon de plante finement broyé, est placée dans l'extracteur en verre. Le ballon est chauffé grâce à une source de chaleur (chauffe ballon, bain de sable, ...). Lors de l'ébullition, les vapeurs passent par le tube de dérivation et se condensent dans le réfrigérant. Le solvant liquide arrive ensuite dans la cartouche et extrait peu à peu les composés solubles. Lorsqu'une partie du solvant, enrichie par les composés extraits, commence à retourner dans le ballon par le tube, une dépression se crée au niveau du tube capillaire, puis tout le liquide contenu dans l'extracteur revient dans le ballon. A nouveau, le solvant bout et contribue à une deuxième extraction suivit par un deuxième siphonage, et ainsi de suite. Cette manipulation est menée en continu pendant suffisamment de temps pour que tout le composé à extraire se retrouve dans le ballon. Il suffit, alors, de récupérer le contenu du ballon puis d'évaporer le solvant (Kaloustian, 2012).

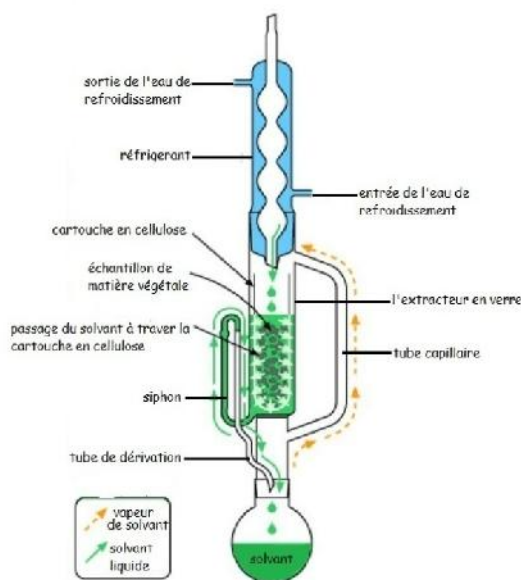


Figure 14. Schéma du montage de l'extraction au soxhlet

b. Extraction à reflux

C'est une méthode d'extraction solide-liquide (figure 15) qui consiste à mettre l'échantillon finement divisé, en contact d'un solvant adéquat à température donnée, pendant un temps plus au moins long et sous agitation (Kaloustian, 2012). La séparation du solvant mélangé à l'huile essentielle se fait par filtration. L'huile essentielle est récupérée ensuite en éliminant le solvant par distillation.

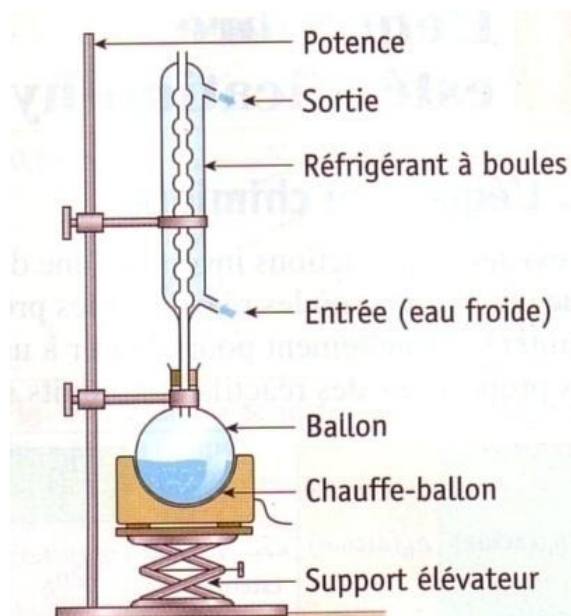


Figure 15. Schéma du montage de l'extraction à reflux

4.2.1.4. Expression à froid

Les huiles essentielles d'agrumes sont les seules à être extraites par le procédé d'expression à froid, qui est basé sur la rupture des parois des sacs oléifères. Ces huiles sont ensuite entraînées par un courant d'eau froide. Une émulsion constituée d'eau et d'essence se forme. L'essence est alors isolée par décantation (Ferhat et al., 2010).

4.2.2. Méthodes non conventionnelles

Parmi les méthodes non conventionnelles d'extraction des huiles essentielles, nous avons :

4.2.2.1. Extraction assistée par micro-ondes

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 de la cellule. 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. Le principe est appliqué à plusieurs méthodes conventionnelles parmi lesquelles nous citons (Roussy et Pearce, 1995 cités par Ferhat et al., (2010)) :

- Extraction par solvant assistée par micro-ondes ;
- Entraînement à l'air assisté par micro-ondes ;
- Hydrodistillation assistée par micro-ondes ;
- Extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

4.2.2.2. Extraction par ultrasons

L'extraction des composés bioactifs par ultrasons (20–100 kHz) est une technique émergente qui offre beaucoup de reproductibilité en peu de temps, trois fois plus rapide qu'une extraction simple par solvant. Elle est facile à mettre en œuvre et peu consommatrice de solvant et d'énergie (Chemat et al., 2008). En effet, la matière première est immergée dans l'eau ou dans le solvant, et en même temps elle est soumise à l'action des ultrasons. Cette technique peut être utilisée pour l'extraction des composés aromatique ou des essences de plantes, mais elle a surtout été développée pour l'extraction de certaines molécules ayant un intérêt thérapeutique (Salisova et al., 1997 et Vinatoru et al., 1997 cités par Bousbia (2011)).

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre 1 : Matériel et méthodes

L'étude expérimentale portant sur l'extraction des huiles essentielles à partir des déchets d'agrumes et leur caractérisation a été réalisée au Laboratoire de Recherche en Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi Ouzou.

1.1. Matériel

Le matériel végétal ayant fait l'objet de notre étude est constitué des oranges de variété «*Valencia Late*». Celles-ci proviennent du marché local situé dans la ville de Tizi Ouzou. Elles ont été collectées au mois de mars de l'année 2016.

Ces oranges ont été d'abord lavées, essuyées avec du papier absorbant et coupées en deux avec un couteau de cuisine en acier inoxydable pour ensuite subir une centrifugation à fin d'en séparer le jus du résidu (déchet). La centrifugeuse utilisée est de marque Moulinex (figure 16). Le résidu obtenu a fait l'objet de notre étude.



Figure 16. Centrifugeuse

Dans le pichet, on récupère un jus de couleur orange, d'un goût acide et légèrement amer, et dans le réservoir à pulpe on obtient le résidu qui sera utilisé pour l'extraction des huiles essentielles.

Avant de procéder aux opérations de prétraitement du déchet, nous avons d'abord déterminé la teneur en jus d'orange (T_J). Pour cela, nous effectuons l'extraction du jus à partir d'une masse m_0 d'orange.

La relation utilisée est la suivante :

$$T_J \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

Où m_0 représente la masse en grammes de l'orange et m_1 la masse de jus obtenue.

Nous avons ensuite déterminé la teneur en résidu frais (humide) (T_R) juste après l'extraction. Cette opération est effectuée en pesant une masse m_2 de matière récupérée dans le réservoir à pulpe.

La teneur en résidu est exprimée par la relation suivante :

$$T_R \% = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100$$

m_0 représente la masse de l'orange et m_2 la masse du résidu obtenue.

1.1.1. Opérations de prétraitement

Les opérations de prétraitement du résidu obtenu sont : séchage et broyage.

1.1.1.1. Séchage

Après extraction, le résidu est récupéré puis étalé sur du papier aluminium, pour subir un pré-séchage à l'air libre pendant 48h. Ensuite, ce séchage est poursuivi à l'étuve portée à 60°C jusqu'à obtenir une teneur en matières volatiles adéquate (figure 17).



Figure 17. Séchage du résidu

1.1.1.2. Broyage

Le résidu sec obtenu a d'abord subi un pré-broyage (broyage grossier) au moyen d'un mixeur de cuisine de marque SAYONA « 300 w Mx – 2600 » afin de réduire la taille des

particules, pour ensuite être réduit en fines particules à l'aide d'un moulin à céréales de type S.A.M.A.P « 700 w 68280 Andolsheim » (broyage fin).

La poudre de déchet obtenu après broyage est donnée par la figure 18.



Figure 18. Résidu broyé

1.2. Méthodes de caractérisation du déchet

1.2.1. Teneur en matières volatiles

La teneur en matières volatiles ($T_{M.V}$) du résidu séché et broyé a été déterminée de la manière suivante :

Une masse (m_0) de 10 g de résidu est pesée dans une boîte de pétri, puis introduite à l'étuve portée à une température de (100 ± 1) °C. Ce matériel végétal reste soumis au séchage jusqu'à l'obtention d'une masse constante (m_3). L'opération a été répétée trois fois.

La teneur en matières volatiles est donnée par la relation suivante :

$$T_{M.V} \% = \frac{m_0 - m_3}{m_0} \times 100$$

Où m_0 : masse de l'échantillon avant séchage et m_3 : masse de l'échantillon après séchage.

1.2.2. Perte de masse par calcination et teneur en matière minérale

La perte de masse est déterminée comme suit :

Une masse m_0 (5g) de résidu pesée dans un creuset en porcelaine est introduite dans une étuve portée à (100 ± 1) °C pendant 1 heure. Ce résidu est ensuite retiré de l'étuve, refroidi dans un dessiccateur puis pesé. La masse obtenue est m_1 .

Cette masse m_1 de déchet est portée successivement à des températures de 200, 300, 400, 500, 600 et 700 °C dans un four à moufle pendant une période qui est de 1 heure pour chaque température. Les différentes masses de résidu obtenues sont : m_2 , m_3 , m_4 , m_5 , m_6 , et m_7 .

La **perte de masse** est calculée selon la relation suivante :

$$m = m_i - m_{i+1}$$

Où : m_i est la masse du résidu et m_{i+1} représente la masse du résidu après une heure au four.

La **teneur en matière minérale** ($T_{M.M}$) est calculée par l'équation :

$$T_{M.M} \% = \frac{m_7}{m_0} \times 100$$

m_0 : masse du résidu avant calcination, m_7 : masse du résidu après calcination à 700 °C.

1.2.3. Détermination du pH

Le pH du résidu est déterminé à l'aide d'un pH-mètre de marque « *HANNA pH 211* » comme suit :

Des solutions aqueuses de différentes concentrations en résidu ont été préparées. Ces concentrations sont : 0,50 g/l ; 1,67 g/l ; 3,33 g/l ; 5,00 g/l ; 6,67 g/l ; 8,33 g/l et 10 g/l.

Le pH de chacune des solutions de résidu préparées a été déterminé.

1.2.4. Masse volumique

La masse volumique du résidu d'agrumes est déterminée par la méthode du pycnomètre qui est décrite par la norme « *NFT 51 063 Méthode B, 1971* » dont le principe est le suivant :

Peser le pycnomètre vide, ensuite le remplir d'eau distillée jusqu'au repère et noter la masse (m_0), vider le pycnomètre et introduire le résidu, puis faire la pesée (m_1), compléter le remplissage du pycnomètre avec de l'eau distillée et peser l'ensemble (m_2). L'essai est répété 3 fois.

La masse volumique du résidu est calculée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{eau}}{m_0 - m_3}$$

m_0 : masse d'eau distillée contenue dans le pycnomètre.

m_1 : masse du résidu.

m_2 : masse d'eau + masse du résidu.

m_3 : masse d'eau dans le pycnomètre contenant au préalable le résidu.

1.2.5. Dosage des sucres totaux

Après extraction des sucres totaux, leur dosage est déterminé selon la méthode de Geater et al., (2000).

1.2.5.1. Extraction

L'extraction des sucres totaux est effectuée à reflux. Une masse de 10g de résidu est additionnée à un volume de 120 ml d'eau distillée acidifiée avec HCL 2N (20%). Le tout est chauffé à 80°C à l'aide d'une plaque chauffante et sous agitation magnétique. Après 15 minutes, le chauffage est arrêté et une filtration nous a permis de récupérer le filtrat qui va subir un dosage afin de déterminer la quantité de sucre extraite.

1.2.5.2. Courbe d'étalonnage

Une solution standardisée de glucose est diluée de manière à obtenir les concentrations (C) suivantes : 0, 10, 20, 30, 50, 70, et 90 µg dans un ml de la solution.

1 ml de chacune de ces solutions standardisées est prélevé dans des tubes à essai, auxquelles est ajouté 1 ml de phénol à 5 %. Les solutions obtenues sont agitées pendant 2 secondes et les tubes à essai les contenant sont introduits dans de la glace pilée et nous ajoutons alors à chaque échantillon 5 ml d'H₂SO₄ (96%). Après agitation pendant 30 secondes, ces derniers sont incubés dans un bain marie à 80 °C pendant 30 minutes.

Les densités optiques (D) des solutions standardisées et de l'échantillon extrait sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre Visible de marque Shimadzu 1601PC à 490 nm.

1.2.6. Dosage des composés phénoliques totaux

Le dosage des composés phénoliques a été réalisé en utilisant le réactif de Folin Ciocalteu selon le protocole adapté de Singleton et al., (1999).

1.2.6.1. Extraction

Un bécher contenant 5g de résidus et 30 ml d'éther est soumis à une agitation magnétique (300 tr/min) pendant 15 minutes. Le mélange obtenu est filtré sur papier filtre à pression atmosphérique. La séparation du solvant et de l'extrait se fait par distillation à une température avoisinant 40 °C. L'extrait phénolique obtenu est dilué dans 2 ml de méthanol.

1.2.6.2. Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère d'acide gallique de 0,2 g/l, nous préparons plusieurs dilutions : 0,1 g/l ; 0,05 g/l ; 0,025 g/l ; 0,0125 g/l.

A un volume de 0,5 ml de chaque solution étalon préparée, nous ajoutons 10 ml d'eau distillée et 0,5 ml du réactif de Folin Ciocalteu et nous laissons reposer le tout pendant 3

minutes. Ces solutions sont contenues dans des tubes à essai. Après cela, nous rajoutons à chaque solution 1 ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 puis nous agitons pendant 10 secondes. Les solutions sont laissées à l'obscurité pendant 1h jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue et nous mesurons ensuite leur densité optique à 750 nm. L'extrait phénolique obtenu subit le même protocole.

1.2.7. Extraction des pectines

L'extraction de la pectine à partir des déchets d'agrumes est effectuée conformément à la méthode décrite par Kratchanova et al., (2004).

Une quantité de 5g de déchet d'agrumes est additionnée à un volume de 250 ml d'eau distillée. Le pH du mélange est ajusté à 1,6 par addition de l'acide chlorhydrique (2M). Le mélange obtenu est chauffé sous reflux à 94°C , sous agitation (300 tr/min) durant 50 minutes (figure 19). Ensuite, le mélange est immergé dans de la glace pour arrêter le processus d'extraction. Après refroidissement, le surnageant est récupéré par filtration. Le filtrat est coagulé par addition de l'alcool à 96° .

Le précipité filtré sous vide à l'aide d'un filtre Buchner, subit plusieurs lavages à l'acide et l'alcool.

Le rendement en pectine est calculé selon la relation suivante :

$$y \% = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

Où m_1 : La quantité de pectine extraite en g et m_2 : La quantité initiale de déchet d'agrumes.



Figure 19. Système d'extraction des pectines

1.3. Extraction des huiles essentielles

Deux méthodes d'extraction ont été utilisées pour obtenir les huiles essentielles à partir des résidus d'orange : l'extraction au soxhlet et l'extraction à reflux.

Le rendement en huile essentielle est calculé par la relation suivante :

$$y \% = \frac{m}{m_0} \times 100$$

Où m : est la masse de l'extrait et m_0 : est la masse de la matière sèche soumise à l'extraction

1.3.1. Extraction dans un Soxhlet

Une cartouche en cellulose contenant une masse de 10 g de déchet d'agrumes (orange) est introduite dans un soxhlet qui est connecté à un ballon de capacité 250 ml. Le solvant utilisé est l'Hexane. La condensation des vapeurs de solvant est obtenue grâce à un réfrigérant qui est relié au soxhlet. La source de chaleur utilisée est constituée d'un bain de sable dont la température fixée est voisine de celle d'ébullition du solvant. La durée de l'extraction est de 4 heures.

L'appareillage utilisé est représenté par la figure 20.



Figure 20. Extraction par Soxhlet

Après l'extraction, la cartouche en cellulose est retirée du soxhlet et le mélange huile essentielle solvant subit une distillation qui permet leur séparation sous l'effet de la chaleur (figure 21).



Figure 21. Montage de distillation

Les huiles extraites subissent un séchage à l'étuve portée à 80 °C, afin d'éliminer les traces de solvant. Cette opération dure jusqu'à obtention d'un poids constant.

1.3.2. Extraction à reflux

Le système d'extraction utilisé est composé d'un ballon bicol d'une capacité de 250 ml qui contient le mélange (résidu + solvant). La masse de résidu soumise à l'extraction est de 10 g et le solvant utilisé est constitué de l'Hexane. Un thermomètre électronique plongé à l'intérieur du mélange permet de relever la température dans le ballon. Le ballon contenant le mélange est connecté à un réfrigérant. Le système baigne dans un cristalliseur rempli d'huile de silicone et la source de chaleur utilisée est constituée d'une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique (300 tr/min). Le montage est illustré par la figure 22. Nous avons procédé à l'étude paramétrique, c'est-à-dire la recherche des meilleures conditions de travail et les paramètres étudiés sont :

- Température
- Temps de contact
- Rapport solide /liquide

Une fois les conditions optimales de l'extraction déterminées, nous procédons à l'extraction des huiles essentielles du déchet d'agrumes en utilisant la même méthode d'extraction (extraction à reflux) et le mélange Hexane-Acétone comme solvant. Dans ce dernier cas, l'effet de la composition du solvant sur l'extraction a été étudié.



Figure 22. Montage de l'extraction à reflux total

Après l'extraction, le mélange subit une filtration sur papier filtre à pression atmosphérique. Le filtrat (huile essentielle et solvant) obtenu subit ensuite une distillation.

1.3.2.1. Etude paramétrique

a. Effet de la température

La détermination de la température optimale de l'extraction est effectuée en maintenant le temps de contact et le rapport liquide/solide constants ($t = 30$ min, $L/S = 14$ ml/g).

Les valeurs des températures étudiées sont : 24, 40, 52, 61 et 68 °C.

b. Effet du temps de contact

L'étude de l'influence de ce paramètre sur l'extraction est effectuée en maintenant la température et le rapport L/S constants ($T =$ température optimale = 68 °C, $L/S = 14$ ml/g).

Les durées d'extraction étudiées sont : 5, 10, 20, 30 et 40 min.

c. Effet du rapport liquide-solide (L/S)

La recherche du rapport L/S optimal, c'est-à-dire le meilleur volume de solvant pour une quantité de 10 g de résidu est effectuée en gardant constants la température et le temps de contact (T = température optimale = 68 °C, t = temps de contact optimal = 20 min).

Les valeurs du rapport L/S étudiées sont : 6, 8, 10, 12 et 14 ml/g.

d. Effet de la composition du solvant

L'étude de l'influence de la composition du solvant sur le rendement de l'extraction des huiles essentielles est effectuée en maintenant la température, le temps de contact et le rapport L/S constants (T = température optimale = 68 °C, t = temps de contact optimal = 20 min, L/S = rapport L/S optimal = 8 ml/g).

La composition du solvant utilisé est : 100% Hexane - 0% Acétone, 75% Hexane - 25% Acétone, 50 % Hexane - 50% Acétone, 25% Hexane - 75% Acétone et 0% Hexane - 100% Acétone.

Après chaque extraction, le mélange subit une filtration sur papier filtre à pression atmosphérique.

1.4. Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées sont les suivantes :

1.4.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

L'échantillon d'huile essentielle est dissout dans de l'Hexane. Cette solution est déposée en plusieurs points E sur la ligne de dépôt située à 1 cm de la partie inférieure de la plaque qui est recouverte de gel de silice 60 G (phase stationnaire). A 1 cm environ à partir de la gauche de la plaque, se trouve l'échantillon de référence (limonène) dissout dans l'Hexane. L'échantillon et la référence sont déposés sur la plaque à l'aide d'un cure-dent.

Cette plaque est introduite dans un bécher (Figure 23) contenant l'éluant (la phase mobile) qui est constitué d'un mélange binaire de deux solvants qui sont : l'Acétone et l'Hexane, avec des proportions volumiques de 50 %. Le niveau de l'éluant ne dépasse pas 0,5 cm du bord inférieur de la plaque, la phase mobile migre de bas en haut par capillarité le long de la phase stationnaire entraînant les constituants de l'échantillon.



Figure 23. Elution

Une fois que le solvant atteint la ligne de front (1 cm du bord supérieur de la plaque chromatographique), la plaque est retirée du bécher puis séchée à l'air libre. La plaque est introduite dans un récipient contenant des cristaux d'iodure de potassium qui jouent le rôle de révélateur. Après cela, les différents constituants apparaissent sous forme de taches marron (figure 24). Pour caractériser la position du limonène sur la plaque, nous calculons le rapport frontale R_f qui est défini par l'expression suivante :

$$R_f = \frac{dx}{ds}$$

Où : dx : Distance parcourue par le composé à partir de la ligne de dépôt et ds : Distance parcourue par le solvant à partir de la ligne de dépôt.

Cette démarche est effectuée pour toutes les huiles essentielles extraites par le procédé à reflux totale.



Figure 24. Révélation

1.4.2. UV-Visible

Une transition électronique correspond à un saut d'un électron d'un niveau fondamental occupé à un niveau excité. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces deux niveaux. Le domaine spectral de l'UV-Visible se situe dans la gamme 180-800 nm.

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-Visible est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. Cette dernière est exprimée sous la forme

$$\log_{10} (I_0/I) = \epsilon . l . c$$

où : I_0 et I sont les intensités de la radiation incidente et transmise respectivement, c est la concentration molaire et ϵ est le coefficient d'extinction. Le terme $\log_{10} I_0/I$ est appelé absorbance et est représenté par le symbole A . les unités utilisées pour c , l et ϵ sont mol.l^{-1} , cm et $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ respectivement.

Afin de déterminer la concentration en limonène dans les différents échantillons d'huiles essentielles obtenues, nous avons effectué un balayage afin de déterminer la longueur d'onde maximale à laquelle les groupements fonctionnels du limonène absorbent les rayons UV

ensuite nous avons tracé une courbe d'étalonnage : concentration du limonène pur en fonction de l'absorbance de celui-ci qui est dissout dans le cyclohexane.

1.4.2.1. Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère de limonène dissout dans le cyclohexane de 3,4 mg /l, nous préparons plusieurs dilutions : 2,700 mg/l ; 1,400 mg/l ; 0,700 mg/l ; 0,140 mg/l ; 0,028 mg/l. Ensuite, nous procédons à la lecture de leurs densités optiques à 206 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Thermo scientifique évolution 220.

Les différents extraits obtenus avec les différentes méthodes d'extraction sont dilués dans du cyclohexane et analysés à 206nm afin de déduire leur teneur en limonène.

Le rendement en limonène est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$y \% = \frac{m_l}{m_e} \times 100$$

Où m_l : est la masse du limonène contenu dans l'extrait d'huile essentielle et m_e : est la masse de l'extrait d'huile essentielle.

1.4.3. Infra Rouge

La spectroscopie infrarouge permet l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule par la présence de bandes vibrationnelles à des fréquences spécifiques.

Le rayonnement IR excite les atomes, lesquels subissent des vibrations selon différents modes : déformation, élongation symétrique ou asymétrique.

Pour identifier les différents constituants de l'huile essentielle, les échantillons sont analysés par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge de type TENSOR 27.

1.4.4. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet la production des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matières.

Après l'extraction des huiles essentielles à partir du déchet d'orange, on récupère le résidu solide qu'on observe avec un microscope électronique à balayage (MEB) afin de comparer l'état de surface des écorces d'orange avant et après l'extraction des huiles essentielles avec les différentes méthodes utilisées.

Conclusion

Les analyses effectuées sur le résidu issu de l'extraction du jus d'orange ont montré que celui-ci est riche en sucres totaux, composés phénoliques et en pectines. Les teneurs obtenues en ces composés sont : 0,41g eq glucose/g, 14mg EAG/g et 21,14 % respectivement.

Au vu des résultats obtenus, Le rendement de l'extraction en huile essentielle correspondant à l'extraction au soxhlet est de 2,16 % tout en sachant qu'il s'agit d'une méthode épuisante. Concernant l'extraction à reflux, le meilleur rendement (3,78 %) est obtenu avec un solvant constitué de 100% Acétone et 0% Hexane. Parmi ces deux procédés, c'est le deuxième, c'est-à-dire l'extraction à reflux qui permet l'obtention du plus grand rendement en huile essentielle. Dans ce cas, le solvant utilisé est constitué de l'Acétone pur.

L'étude paramétrique effectuée en utilisant la méthode de l'extraction à reflux nous a permis d'obtenir les conditions optimales de travail suivantes :

Température = Température d'ébullition du solvant utilisé, temps de contact = 20min, rapport Liquide-Solide (L/S) = 8 ml/g et la Nature du solvant = 100% Acétone.

L'analyse par chromatographie sur couche mince (CCM) des huiles essentielles extraites par soxhlet et à reflux avec l'acétone et l'hexane pure montre qu'elles sont constituées de limonène et d'autres composés non identifiés.

L'analyse par UV-Visible de ces mêmes huiles essentielles confirme les résultats obtenus par CCM, c'est-à-dire la présence du limonène dans les huiles essentielles obtenues par la méthode au soxhlet et à reflux avec variation de la composition du solvant. Le meilleur rendement en limonène (73,25%) est obtenu par la méthode d'extraction au soxhlet, pour l'extraction à reflux la valeur maximale du rendement 5,26% est attribué au mélange constitué de 25% Hexane et 75% Acétone.

L'analyse Infra Rouge nous a permis d'identifié certains groupements fonctionnels présent dans les huiles essentielles extraites par les deux méthodes à reflux avec un mélange de solvant hexane acétone et par soxhlet.

L'analyse par microscope électronique à balayage permet d'observer l'état de surface de la matière. En effet le déchet, soumis à l'extraction présente des micropores qui ne sont pas observés dans les écorces brutes.

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

- Etude de l'extraction par ultrasons et par micro-ondes des huiles essentielles à partir du résidu d'orange.
- Etude de l'extraction et de la composition des huiles essentielles à partir de différentes variétés d'oranges.

- Caractérisation des huiles essentielles extraites par différentes techniques (reflux total, soxhlet, extraction assisté par micro-ondes...) à l'aide des analyses physico-chimiques suivantes : Chromatographie en phase gazeuse (CPG), chromatographie en phase liquide (HPLC) et résonance magnétique nucléaire (RMN).

Références bibliographiques

- Abid H., Hussain A., Ali S. & Ali J. 2009. Technique for optimum extraction of pectin from orange peels and its chemical evaluation. *J. Chem. Soc. Pak*, **31**, 459- 461.
- AccuReg Inc. 1997. d-Limonene - Detailed Safety, Toxicology, Biodegradation & Regulation Report. Florida Chemical Company, Inc. In Bégin D., Gérin M. 2000. La substitution de solvant par le d-limonène. Université de Montréal. Faculté de médecine du travail et d'hygiènes de milieu. <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/b-057.pdf>
- Atti-Santos A.C., Rossato M., Atti-Serafini L., Cassel E., Moyna P. 2005. Extraction of essential oils from lime (citrus latifolia tanaka) by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide. *Brazilian archives of biology and technology*, **48**, 155-160.
- Bégin D., Gérin M. 2000. La substitution de solvant par le d-limonène. Université de Montréal. Faculté de médecine du travail et d'hygiènes de milieu. <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/b-057.pdf>
- Bicu I., Mustata F. 2011. Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents. *Bioresource Technol*, 102 (21), 10013-10019.
- Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- CICILE J.C. 2002. Distillation. Absorption Etude pratique. *Techniques de l'ingénieur J 2610*, 1-20. In Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- Citrus. 2016. World Markets and Trade. United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service. <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>
- Cocorin N., Guerin C. 2003. Valorisation chimique du végétal : les agrumes. In FERHAT M.A., MEKLATI B.Y., CHEMAT F. 2010. Citrus d'Algérie les huiles essentielles et leurs procédés d'extraction. Office des publications universitaires. Edition: 1.03.5130, Algérie.
- Colombo A. 2004. La culture des agrumes. Editions De vecchi S.A. Paris, France.
- Dahmoune F., Boulekbache L., Moussi K., Aoun O., Spigno G., Madani K. 2013. Valorization of Citrus limon residues for the recovery of antioxidants: Evaluation and optimization of microwave and ultrasound application to solvent extraction. *Industrial crops and products*, **50**, 77- 87.
- Espiard E. 2002. Introduction à la transformation industrielle des fruits. Edition Tec&doc, Lavoisier. Paris, France.

Références bibliographiques

- Évaluation des mesures concernant les agrumes. 2006. Agrosynergie, 31. http://ec.europa.eu/agriculture/eval/reports/agrumes/full_text_fr.pdf
- FAO, 2012. Citrus fruit fresh and processed. Annual Statistics, CCP: CI/ST/2012.
- FAO, 2006. Deuxième rapport national sur l'état des ressources phylogénétiques. Institut national de la recherche agronomique d'Algérie.
- FAO, 2004. <http://www.cawblida.org/images/actualites/culture-des-agrumes.pdf>.
- FAOSTAT. <http://faostat3.fao.org/compare/F>.
- FERHAT M.A., MEKLATI B.Y., CHEMAT F. 2010. Citrus d'Algérie les huiles essentielles et leurs procédés d'extraction. Office des publications universitaires. Edition: 1.03.5130, Algérie.
- Garcia-Diez F., Garcia-Mediavilla V., Bayon J.E., Gonzales-Gallego J. 1996. Pectin feeding influences fecal bile acid excretion, hepatic bile acid and cholesterol synthesis and serum cholesterol in rats. *The Journal of nutrition*, 126:1766-1771.
- Grigoras C.G. 2012. Valorisation des fruits et des sous-produits de l'industrie de transformation des fruits par extraction des composés bioactifs. Université d'Orléans, 68-77. <http://www.speciale.it/francaise/sistematraddizionale.htm>.
- <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo065.htm>. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail.
- Kaloustian J. 2012. La connaissance des huiles essentielles : qualitologie et aromathérapie. Edition springer. Paris, France.
- Kim W.C., Lee D.Y., Lee C.H., Kim C.W. 2004. Optimization of narirutin extraction during washing step of the pectin production from citrus peels. *Journal of Food Engineering*, **63**, 191-197.
- Kolédzi K.E., Baba G., Ségbéaya Kwamivi., Tchangbéjji G., Tozo K., Gnandi K.A., Matejka G. 2013. Utilisation d'un extrait organique aqueux de résidus d'agrumes comme co-substrat de compostage d'ordures ménagères. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 036 : 1-7.
- Kratchanova M., Pavlova E., Panchev I. 2004. The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extraction pectin. *Carbohydrate Polymers*, **56**, 181-185.
- Kurkin V.A. 2003. *Chem. Nat. Compd*, 39-123. In Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- Laruelle R. 1993. Un vent de fleurs dans l'art du parfum. Paris, le temps apprivoise, 105-125. In FERHAT M.A., MEKLATI B.Y., CHEMAT F. 2010. Citrus d'Algérie les huiles

Références bibliographiques

- essentielles et leurs procédés d'extraction. Office des publications universitaires. Edition: 1.03.5130, Algérie.
- Leybros J., et Fremeaux P.1990. Extraction solide-liquide, aspect théorique. Techniques de l'ingénieur J 2780, 7-8. In Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- Loussert R. 1987. Les agrumes volume1 Arboriculture. Édition Lavoisier tec & doc. Paris, France.
- Lopersto C.G., Petrillo F., Casazza A.A., Aliakbarian., Perego P., CalabroV. 2014. A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction. Journal Of Separation and Purification Technology, **137**, 13-20
- Möller K. 2008. La distillation à l'alambic, un art à la portée de tous. Edition UNICO. Paris, France. In Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- Office fédéral de la santé publique OFSP. Les huiles essentielles. Novembre 2012. In Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- Padua L.S. 1999. Bunyaphatsara N. R.H.M.J. LEMMENS. Plant Resources of South-East Asia, **12**, 711.
- 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. Séminaires Méditerranées n 1 6, 11 3-11 7.
- Roussy G, Pearce J.A. Foundations and industrial applications of microwaves and radio frequency fields. John wiley. In FERHAT M.A., MEKLATI B.Y., CHEMAT F. 2010. Citrus d'Algérie les huiles essentielles et leurs procédés d'extraction. Office des publications universitaires. Edition: 1.03.5130, Algérie.
- Sallé J.L. 2004. Les huiles essentielles, synthèse d'aromathérapie. Editions Frison-Roche, 2ème édition. In Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- Salisova M., Toma S., Mason T.J. 1997. Comparison of conventional and ultrasonically assisted extractions of pharmaceutically active compounds from *Salvia officinalis*. Ultrasonics

Références bibliographiques

- Sonochemistry, 131 – 134. In Bousbia N. 2011. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Université d'Avignon, Institut national agronomique (El Harrach, Algérie).
- Sarni-Manchado P., Cheynier V. 2006. Les polyphénols en agroalimentaire. Edition Tec&doc, Lavoisier. Paris, France.
- Selles C. 2012. Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen. <http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/2037/1/Valorisation-d-une-plante%20médicinale-a-activite.pdf>
- Sriamornsak P. 2003. Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses. Silpakorn university international. Calcium pectinate gel beads for, **3**, 206-228
- Thomas H. 2010. Projections de la production et de la consommation mondiale d'agrumes en 2010. Symposium sur les agrumes Chine/FAO.
- Tchegueni S., Kili K.A., Bodjona M., Koriko M., HAFIDI M., Baba G., Tchangbedji G. 2012. Effets des composts à base de déchets d'agrumes et du tourteau de karité sur la disponibilité du phosphore du sol. J. Biol Chem Sci, 1381-1389.
- US National Library of Medicine. 1997. Hazardous Substances Data Bank (HSDB). Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail. In Bégin D., Gérin M. 2000. La substitution de solvant par le d-limonène. Université de Montréal. Faculté de médecine du travail et d'hygiènes de milieu. <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/b-057.pdf>
- Vinatoru M., Toma M., Radu O., Filip P.I., Lazurca D., Mason T.J. 1997. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. Ultrasonics Sonochemistry, 4(2) 135 – 139.
- Von Burg R. 1995. Toxicology Update. Limonene. Journal of Applied Toxicology, **15**,(6), 495-499.
- Voragen A.G.J., Pilnik W., Thibault J-F., Axelos M., Renard C. 1991. Pectins. Food polysaccharides, 4: 375-384.
- Wu Houjiu. 2001. Situation et perspectives de l'industrie de transformation des agrumes en Chine. Symposium sur les agrumes Chine/FAO.

Résumé

Le sous produit de l'extraction de jus d'orange par centrifugeuse a fait l'objet d'une caractérisation pour connaître les différentes voies de valorisation possibles, ensuite d'une extraction des huiles essentielles qu'il contient par les méthodes au soxhlet et à reflux avec un solvant constitué d'Hexane et d'un mélange de solvant Hexane Acétone respectivement. Pour la caractérisation, les dosages des sucres totaux (0,41g eq glucose/g) et des composés phénoliques (14 mg EAG/g) et l'extraction des pectines (21%) ont été effectués. Les conditions optimales pour l'extraction à reflux ont été déterminées : température = la température d'ébullition du solvant, temps de contact = 20 min, rapport L/S = 8 ml/g et la composition du solvant = 100% Acétone. Les rendements de 2,16% et 3,78% ont été obtenus par la méthode d'extraction par soxhlet et à reflux respectivement. Les méthodes physico-chimiques d'analyse qui ont permis la caractérisation des huiles essentielles extraites sont : chromatographie sur couche mince (CCM), UV-visible, et la spectroscopie Infrarouge. Le limonène a été identifié dans tous les extraits obtenus mais en quantité variable. Il est majoritaire (75%) dans l'extrait obtenu par soxhlet mais ce n'est pas le cas pour l'extraction à reflux où les huiles essentielles extraites en contiennent moins de 6%.

Mots clés : sous produit, jus d'orange, agrume, valorisation, extraction au soxhlet, extraction à reflux, huile essentielle.

Abstract

The byproduct of the extraction of orange juice by centrifuge were characterized in order to know the different possible ways of valorization, following an extraction of the essential oils contained in this waste was done by the soxhlet and reflux method with a solvent constituted with hexane and a mix of hexane acetone respectively. For the characterization, the dosing of the total sugars (0,41g eq glucose/g) and phenolic compounds (14 mg EAG/g) and the extraction of pectins (21%) were processed. The optimal conditions for the extraction by reflux were determined: temperature = ebullition temperature of the solvent, contact time = 20mins, L/S ratio = 8ml/g and the composition of the solvent = 100% acetone. The yields 2.16% and 3.78% were obtained by the soxhlet method and reflux respectively. The physical and chemical methods of analysis that allowed the characterization of extracted the essential oils are: thin layer chromatography, UV-Visible, and infrared spectroscopy. The limonene was identified in all the extracts obtained but in a variable quantity. It is predominant (75%) in the soxhlet extract but it is not the case for the reflux extract where the extracted oils contained less than 6% of it.

Keywords: byproduct, orange juice, citrus, valorization, soxhlet extraction, reflux extraction, essential oil.