

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Science et Génie de l'Environnement

Intitulé du mémoire

**Valorisation des déchets d'agrume (citrus climentina)
par extraction des huiles essentielles**

Présenté par :

EL ABED Ahlem

KHADRI Kaouther

Encadreur :

Mr. EL HADI Djamel

Co-promotrice:

Mme. BOUDJIT Djamila

Année universitaire 2019/202

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو استعادة مخلفات اليوسفي (الكليمنتين) عن طريق استخلاص الزيوت الأساسية (الطريقة المستخدمة هي التقطير المائي بمساعدة الميكروويف) ، وتوضح أحجام الزيوت الأساسية التي تم الحصول عليها وفقاً لقياس حبيبات اللحاء أنه تم الوصول إلى الحجم الأقصى (1.02 مل) للجزيئات ذات القطر المتوسط (200 إلى 300 ميكرومتر) ، بعد تحليل النتائج التي تم الحصول عليها من خلال دراسات العديد من الباحثين التي تهدف إلى استخراج وتوصيف لحاء مختلف أصناف الحمضيات، بطرق الاستخراج المختلفة لوحظ أن طريقة التقطير بمساعدة الميكروويف توفر مزايا كبيرة مقارنة بالبدائل مثلاً وقت الاستخلاص اقصر و إنتاجية افضل للزيوت الأساسية.

الكلمات المفتاحية: نفايات، استخراج، استخلاص، الحمضيات، الزيوت الأساسية.

RESUME

Le but de cette étude est la valorisation des déchets d'écorces de clémentine par extraction des huiles essentielles (la méthode utilisée est l'hydrodistillation assistée par micro-onde), les résultats des volumes des huiles essentielles obtenues en fonction de la granulométrie des écorces montrent que le volume maximal (1.02mL) est atteint pour les particules de diamètre (200 à 300 µm).D'après les résultats obtenus par des études de plusieurs chercheurs, qui vise pour l'extraction et la caractérisation des HE de différentes variétés d'agrumes par différentes méthodes d'extraction, on constate la méthode de distillation assisté par micro-ondes, offre des avantages importants par rapport aux alternatives, à savoir temps d'extraction plus courts et meilleurs rendements.

Les mots clés : déchets, valorisation, extraction, agrumes, huiles essentielles.

Abstract

The aim of this study is the valorization of Clementine bark waste by extraction of essential oils (the method used is microwave-assisted hydrodistillation). The results of the volumes of essential oils obtained according to the particle size of the bark , show that the maximum volume (1.02ml) is reached for particles with a diameter (200 to 300 µm). After the analysis of the results obtained by studies of several researchers who aim at the extraction and characterization of EO from different varieties of citrus fruits by different methods of extraction it can be seen that the microwave assisted distillation method offers significant advantages over the alternatives , namely shorter extraction time, better yield.

Key words: waste, recovery, extraction, citrus fruit, essential oils.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions ALLAH le tout puissant pour nous avoir accordé le courage, la volonté, la force et la patience de bien mener ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères gratitude à celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Nous adressons notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements à nos encadreurs, professeur **EL HADI DJAMEL** et Mme **BOUDJIT DJAMILA**, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour leurs orientations dont nous avons bénéficié. Ils nous ont réservé des moments précieux de discussion et nous ont facilité toutes les conditions pour mener à bien le travail, malgré ses multiples obligations ; qu'ils soient assuré de toute notre gratitude.

Notre reconnaissance va également envers tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation pour la qualité de l'enseignement qu'ils nous ont prodigué au cours des années passées à l'université, pour leurs efforts, conseils, et leur patience.

Nous remercions vivement les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Au Président de jury de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail, nous remercions vivement les membres de laboratoire de chimie organique à l'université de BLIDA 1.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Toute ma famille pour leur soutien inconditionnel à la fois moral et économique.

Particulièrement à ma mère, la femme qui a tout sacrifié pour me doter d'une éducation digne. Les mots ne peuvent pas exprimer ma gratitude pour ton éternel amour. A toi mon ange, toi qui as fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Ma petite sœur Sarrah qui m'a toujours soutenu et encouragé durant ces années d'étude.

A toute ma famille de ma grande- mère à mon petit cousin.

Mon cher binôme Kaouthar pour tout ce qu'elle fait pour la réussite de ce travail.

Ma moitié Hadjer.

Je saisis l'occasion de ce humble travail pour exprimer mon profond amour à tous les collègues de notre promo 2019/2020.

AHLEM

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mes chers parents ; que nulle dédicace ne saurait exprimer l'immense amour que je leurs porte, pour leurs grands sacrifices, leur patience, leurs encouragements ainsi que leur aide en témoignage de mon profond amour et respect. Q'ALLAH le 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 joyeux de ma vie mes frères Abdellah, Abdelouahab et Abdelhadi je vous souhaite la réussite dans votre vie, avec tout le bonheur qu'il faut pour vous combler.

A ma chère binôme Ahlem, ma douce sœur qui a eu la patience de me supporter durant ce mémoire et qui m'a encouragé pendant tous les moments je t'aime beaucoup ma chère ainsi que tous mes ami(e) sans aucune exception.

Kaouther

TABLE DE MATIERE

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES DECHETS AGRO-ALIMENTAIRE ET LEUR GESTION

1.1. Introduction :.....	4
1.2. Définition des déchets agro-alimentaire :.....	5
1.3. Caractéristiques des déchets :.....	5
1.4. Traitement et valorisation des déchets :.....	6
1.4.1. Définition du traitement des déchets :.....	6
1.4.2. Définition de la valorisation des déchets :.....	6
1.5. Traitement par élimination :.....	6
1.5.1. Mise en décharge :.....	7
1.5.2. Incinération	7
1.6. Traitement pour la valorisation	8

CHAPITRE 2 : LES AGRUMES

2.1. Généralités sur les agrumes :	9
2.1.1 Histoire et origine d'agrumes :.....	9
2.1.2 Définition des agrumes :	10
2.1.3 Production d'agrumes dans le monde :	11
2.1.4 Anatomie générale des agrumes :	12
2.1.5 Les déchets résultant du pressage des agrumes :.....	13
2.1.6. Notion de coproduits:	13
2.2. La Mandarine :.....	14
2.3. Citrus climentina :	15
2.3.1 Historique :.....	16

2.3.2 Définition :.....	16
2.3.3 Classification :.....	17
2.3.4 Caractéristiques :.....	17

CHAPITRE 3 : LES HUILES ESSENTIELLES

3.1 Définition	18
3.2 Caractères physico-chimiques des huiles essentielles :.....	19
3.3 Toxicité des huiles essentielles :.....	19
3.4 Domaines d'utilisation des huiles essentielles :.....	19
3.5 Huiles essentielles d'agrumes :.....	20
3.6 Méthodes d'extraction des huiles essentielles :.....	20
3.6.1 Méthodes conventionnelles :.....	20
3.6.1.1 Hydrodistillation :.....	20
3.6.1.2 Entraînement à la vapeur d'eau :.....	21
3.6.1.3 L'extraction par les solvants organiques:.....	22
3.6.1.4 Expression à froid :.....	22
3.6.2 Méthodes non conventionnelles :.....	23
3.6.2.1 Extraction assistée par micro-ondes ultrasons :.....	23
3.6.2.2 Extraction assistée par micro-ondes :.....	23
3.6.2.3 Extraction par ultrasons :.....	23

PARTIE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

Introduction	25
--------------------	----

CHAPITRE 1 : MATERIELE ET METHODES

1.1 Matière végétale.....	25
1.2 Préparation de la poudre d'écorce de clémentine.....	25
1.3 Extraction des huiles essentielles par hydrodistillation assisté par micro-onde.....	27
1.4 Rendement en huile essentielles.....	29
1.4.1 Méthode de calcul	29
1.5 Analyse physico-chimique	30
1.5.1 Test organoleptique	30
1.5.2 La teneur en eau	30

1.5.3 Densité relative a 20°C.....	31
1.5.4 L'indice de réfraction à 20 °C.....	32
1.6 Analyse de l'huile essentielle par GCMS.....	33

CHAPITRE 2 : RESULTATS ET DISCUSSION

2.1 Résultats de notre étude sur la climentine (ce qu'on a pu réalisées au laboratoire).34	
2.1.1 La teneur en eau des écorces de climentine.....	34
2.1.2 Volumes des huiles essentielles extraites	34
2.1.3 Caractères organoleptique	35
2.2 Analyses des résultats d'après les études faites par les autres chercheurs.....	35
2.2.1 Le rendements	36
2.2.2 Analyse physico-chimique.....	41
2.2.3 Analyses des huiles essentielles par CGMS.	44
CONCLUSION GENERALE.....	50
REFERENCES.....	51
ANNEXE	60

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Photographie montrant es déchets agro-alimentaires.....	5
Figure 1.2. Schéma d'un centre d'enfouissement technique.....	7
Figure 1.3. Schéma d'une usine d'incinération.....	8
Figure 2.1. Carte sur l'origine des agrumes.....	9
Figure 2.2. Schéma montrant les déférentes variétés des agrumes	10
Figure 2.3. Histogramme montrant les différentes productions fruitières mondiales.....	11
Figure 2.4. Production mondiale d'agrumes en tonnes.....	12
Figure 2.5. Coupe transversale schématique d'un agrume typique.....	13
Figure 2.6. Les principales molécules bioactives présentes dans les agrumes après leur pressage.....	14
Figure 2.7. Photographie montrant la mandarine.....	14
Figure 2.8. Classifications de mandarine.....	15
Figure 2.9. Photographie montrant la Clémentine (citrus climentina).....	16
Figure 3.1. Huiles essentielles d'agrumes.....	18
Figure 3.2. Schéma représentant la méthode d'hydrodistillation.....	21
Figure3.3. Schéma représentant la méthode d'extraction par entrainement a la vapeur d'eau.....	21
Figure 3.4. Schéma représentant la méthode d'extraction par solvant.....	22
Figure 3.5. Schéma représentant la méthode d'extraction assistée par micro-onde.....	23
Figure 1.1. Climentinier.....	26
Figure 1.2. Les écorces de la clémentine après séchage et découpage.....	26
Figure 1.3. Poudre d'écorce après broyage.....	27
Figure 1.4. Les échantillons étiquetés selon leurs granulométries.....	27
Figure 1.5. HE stockée dans un ependorf.....	28
Figure 1.6. Schéma d'un dispositif d'hydrodistillation assisté par micro-onde.....	29
Figure 2.1. Histogramme montrant l'évolution du volume d'H.E. en fonction du diamètre des particules.....	35

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Classification de la clémentine.....	17
Tableau 1-1. Les granulométries des échantillons.....	28
Tableau 2.1. Résultats des volumes en fonction de la granulométrie des particules.....	34
Tableau 2.2. Rendements pondéraux d'extraction des huiles essentielles des pelures de 5 espèces du citrus.....	39
Tableau 2.3. Composition physico-chimique d'HE des deux variétés d'agrume.....	41
Tableau 2.3. Propriétés organoleptiques des HE d'écorces de bigarade.....	41
Tableau2.4. Propriétés physico-chimique des HE de citrus nobilis.....	42
Tableau2.5. Propriétés physico-chimique des HE d'orange.....	42
Tableau2.6. Propriétés organoleptique des HE de mandarine verte.....	42
Tableau2.7. Propriétés organoleptique des HE de limon.....	43
Tableau2.8. Indices physico-chimique de 27 huiles de mandarine.....	44
Tableau2.9. Propriétés physico-chimique des HE des écorce de pamplemouss.....	45

LISTE DES ABREVIATIONS

HE : Huile essentielle.

CGMS : Chromatographie phase gazeuse / spectrométrie de masse.

IAA : Industrie agro-alimentaire.

CET : Centre d'enfouissement technique.

FAO : Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (Food and Agriculture Organization).

AFNOR : Association Française de Normalisation.

ISO : Organisation international de normalisation.

PF : Pression a froid.

HD : Hydrodistillation.

MASD : Distillation a la vapeur assisté par micro-onde.

MGH : Hydrodifusion généré par micro-onde et gravité.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début des années 1990, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation collective. La question des déchets est quotidienne et touche chaque individu tant sur le plan professionnel que familial. En tant que consommateur, jeteur, usager du ramassage des ordures ménagères, et trieur de déchets recyclables, citoyen ou contribuable, chacun peut et doit être acteur d'une meilleure gestion des déchets. Des gestes simples permettent d'agir concrètement pour améliorer le cadre de vie et préserver le bien-être de chacun : chaque citoyen peut jeter moins et jeter mieux [1].

Les déchets générés après le pressage des agrumes (peaux, pulpes, pépins), représentent 50 à 60% de la masse des fruits pressés et les peaux constituent plus de la moitié (60 à 65%) de la masse de ces déchets [2]. Parmi les méthodes traditionnelles d'élimination des déchets, on peut citer la valorisation en alimentation animale, le compostage, l'incinération, la gazéification et l'épandage [3]. Cependant les déchets et principalement les peaux d'agrumes sont une source de molécules bioactives tels que les huiles essentielles.

En général, les huiles essentielles des agrumes ont été reconnues comme une ressource importante naturelle. En effet elles possèdent un atout considérable et jouissent d'une popularité grâce à la découverte progressive de leurs propriétés : antibactériennes, anti inflammatoires, antiseptiques, antivirales, antifongiques, antioxydantes, stimulantes, calmantes et relaxantes [4].

La clémentine est un fruit qui peut être consommé en l'état, transformé en jus, ou en confiture ... 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 telles que les huiles essentielles, les polyphénols, les polysaccharides, les pectines... [5]. L'objectif de cette étude est la valorisation donc des déchets d'agrumes (citrus climentina) par l'extraction de leurs huiles essentielles.

Pour ce faire, le présent travaille est repartie en deux grande parties:

La partie synthèse bibliographique comporte deux chapitres, un premier chapitre sur les agrumes en générale, la climentine en particulier. Le second chapitre sur les huiles

essentielles à savoir : leurs compositions chimiques, techniques d'extraction, ainsi que leurs principaux domaines d'application.

La partie expérimentale est répartie en deux chapitres, dont un premier chapitre sur les matériels et méthodes consacré aux différentes étapes de préparation de matières végétales pour l'extraction, la méthodologie adoptée pour le travail expérimental et le matériel manipulé. Ensuite un deuxième chapitre sur les résultats et discussions de ce qu'on a pu réalisées au laboratoire, suivie d'une analyse des études faites par les autres chercheurs.

PARTIE I Synthèse bibliographique

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES DECHETS AGRO-ALIMENTAIRES ET LEUR GESTION

1.1 Introduction

Aujourd'hui, la question des déchets urbains se pose avec acuité dans un contexte général de croissances urbaine et démographique, mais aussi en raison de l'évolution rapide des modes de production et de consommation qui génèrent davantage de restes. Dans des situations de pauvreté ou d'accentuation des inégalités, de plus en plus d'individus récupèrent des déchets qui deviennent des ressources indispensables à leur survie. En effet, dans de nombreuses villes latino-américaines, africaines ou asiatiques, et ce depuis longtemps, les chiffonniers, fouillent les dépotoirs ou les poubelles à la recherche de matières qu'ils peuvent revendre ou recycler [6].

Ces pratiques de récupération, de tri, de réutilisation et de recyclage contribuent au traitement d'une partie des déchets urbains : elles fournissent parfois un réel service aux citoyens, mais assurent également des emplois et revenus à des populations se situant aux marges du marché du travail et, souvent, aux marges de la société. D'autres, percevant les bénéfices qui peuvent être tirés des rebuts, deviennent de véritables « entrepreneurs » des déchets via le recyclage et le commerce [6].

1.2 Définition des déchets agro-alimentaire

Ce type de déchet est issu essentiellement de l'industrie agro-alimentaire et du secteur agricole. Les déchets et sous-produits organiques des industries agroalimentaires (IAA) sont générés par les activités de transformation des produits végétaux et animaux. Ils se caractérisent par une grande hétérogénéité (lactosérum, marcs de raisin, vinasses, déchets de légumes ou de fruits, déchets de l'industrie de la viande...) (Figure 1-1) et par leur capacité à subir une fermentation [7].



Figure 1-1 : Photographie montrant les déchets agro-alimentaires.

1.3 Caractéristiques des déchets

Selon certain auteur [8], on caractérise les déchets par quatre paramètres essentiels : la densité, le degré d'humidité, le pouvoir calorifique, le rapport des teneurs en carbone et azote (C/N).

1.3.1 Densité

La connaissance de la densité est d'une grande importance pour le choix des moyens de collecte et de stockage. Toutefois comme les déchets sont compressibles, la densité n'a un sens que si on définit les conditions dans lesquelles on la détermine. C'est pourquoi on peut avoir une densité en poubelle, une densité en benne, une densité en décharge, une densité en fosse... etc. La densité en poubelle est mesurée en remplissant les ordures fraîches dans un récipient de capacité connue sans tassement.

1.3.2 Degré d'humidité

Les ordures renferment une suffisante quantité d'eau variant en fonction des saisons et le milieu environnemental. Cette eau a une grande influence sur la rapidité de la décomposition des matières qu'elles renferment et sur le pouvoir calorifique des déchets.

1.3.3 Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est défini comme la quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'unité de poids en ordures brutes. Il s'exprime en millithermie par kilogramme d'ordures (mth/kg).

1.3.4 Rapport des teneurs en carbone et azote

Le rapport C/N a été choisi comme critère de qualité des produits obtenus par le compostage des déchets. Il est d'une grande importance pour le traitement biologique des déchets, car l'évolution des déchets en fermentation peut être suivie par la détermination régulière de ce rapport.

1.4 Traitement et valorisation des déchets

On a longtemps considéré les déchets comme des matériaux qui ne servent plus et qu'il faut jeter. Il existe quatre façons de se débarrasser des déchets : les jeter, les enterrer, les brûler ou les composter [9].

1.4.1 Définition du traitement des déchets

La loi 01-19 du 12 décembre 2001, définit le traitement des déchets comme toute mesure pratique permettant d'assurer que les déchets sont valorisés, stockés et éliminés d'une manière garantissant la protection de la santé publique et/ou de l'environnement contre les effets nuisibles que peuvent avoir ces déchets. Traiter un déchet c'est lui permettre soit d'être valorisé (cas de tous les tris, récupération, transformations qui permettront de lui trouver une utilisation), soit d'être rejeté dans le milieu extérieur dans des conditions acceptables [10].

1.4.2 Définition de la valorisation des déchets

Selon la loi 01-19 la valorisation des déchets est toutes les opérations de réutilisation, de recyclage ou de compostage des déchets.

1.5 Traitement par élimination

C'est une opération différente de la valorisation même lorsque ladite opération a comme conséquence secondaire la récupération de substances, matières ou produits ou d'énergie [11].

1.5.1 Mise en décharge

Les décharges à ciel ouvert ont été remplacées par les décharges contrôlées, encore appelées centres d'enfouissement technique C.E.T [9].

La mise en décharge contrôlée des déchets urbains est une méthode de gestion des déchets dans toutes les situations concernant d'importants tonnages car elle est choisie pour sa facilité et son faible coût [12].

Les C.E.T sont différents des décharges à ciel ouvert car les déchets sont compactés dans un trou et recouverts d'une fine couche de terre quotidiennement.

Aux USA, les décharges contrôlées font payer des « frais de service » pour accepter les déchets [9].

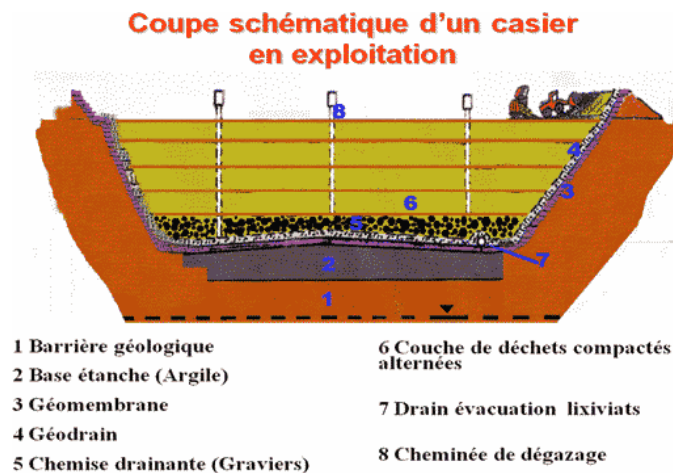


Figure 1.2 : Schéma d'un centre d'enfouissement technique [9].

1.5.2 Incinération

C'est la technique choisie par de nombreux syndicats intercommunaux en raison d'avantages majeurs. L'usine d'incinération occupe moins d'espace que la décharge et elle permet la valorisation des ordures, en produisant de la chaleur, transformée en eau chaude alimentant le réseau de chauffage urbain ou en électricité [13]. Elle a deux effets positifs :

La quantité de déchets est réduite de 90%, les cendres et les mâchefers sont, bien sûr, beaucoup plus compacts que les déchets avant incinération.

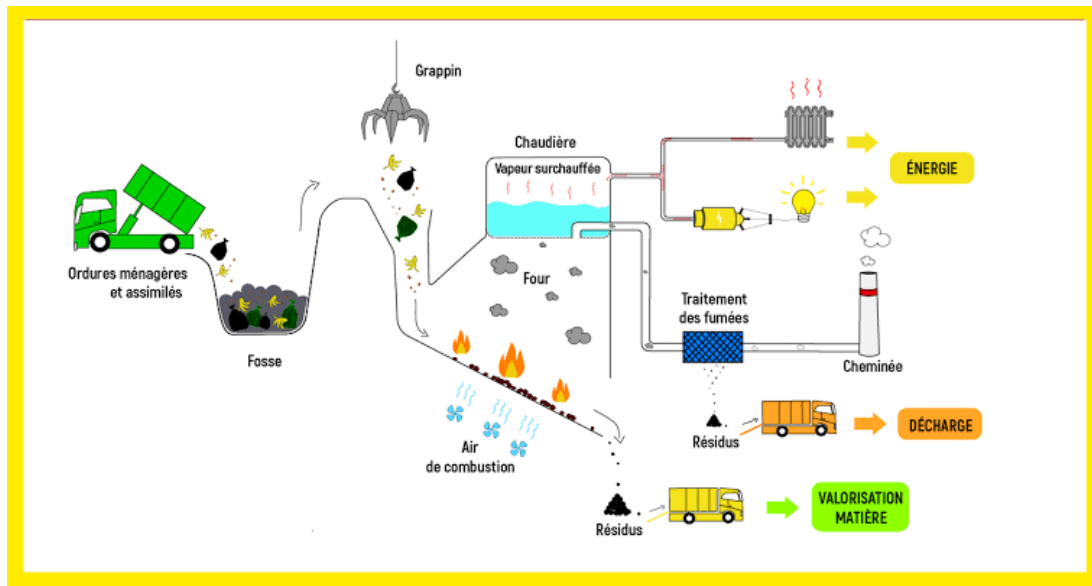


Figure 1.3 : Schéma d'une usine d'incinération [13].

1.6 Traitement pour la valorisation

1.6.1 Valorisation matérielle (recyclage)

Il est possible de valoriser, c'est-à-dire de récupérer et de réutiliser de nombreux matériaux que l'on trouve dans les déchets pour fabriquer des nouveaux produits du même type ou d'un type différent [9].

Cette valorisation permet d'économiser la matière première et l'énergie tout en diminuant les frais de traitement des déchets [13].

CHAPITRE 2 : LES AGRUMES

2.1 Généralités sur les agrumes

2.1.1 Histoire et origine d'agrumes

Les citrus, plus communément appelés agrumes, sont originaire d'Asie (Figure 2.1). 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 [14].



Figure 2.1 : Carte sur l'origine des agrumes [14].

2.1.2 Définition des agrumes

Les agrumes sont les fruits dérivant des plantes dicotylédones et appartenant à la famille des Rutaceae, sous-famille des Aurantioideae, tribu des Citreae et sous-tribu des Citrinae (Figure 2.2).

Au sein de la tribu Citreae, les agrumes regroupent six genres inter-fertiles : Citrus, Fortunella, Poncirus, Microcitrus, Eremocitrus et Clymenia [15].

Le genre Citrus regroupe un très grand nombre d'espèces d'une large diversité morphologique, résultant d'un long processus d'évolution et de possibilités de croisement entre les espèces. Il contient la majorité des espèces dont les fruits sont comestibles (les oranges, les mandarines, les citrons, les pomelos). Les agrumes appartenant à ce genre sont issus de 4 espèces de base : Citrus medica L. (cédratier), Citrus reticulata Blanco (mandarinier), Citrus maxima L. Osbeck (pamplemoussier) et Citrus micrantha (limettier)...

La combinaison entre ces 4 espèces de base est à l'origine de la diversité des agrumes. Citrus aurantium (bigaradier) est un hybride de première génération entre un pamplemoussier et un mandarinier alors que Citrus sinensis (oranger) provient de deux hybridations interspécifiques entre un pamplemoussier et un mandarinier. Citrus paradisi (pomelo) découle d'un croisement naturel entre un oranger et un pamplemoussier et Citrus limon (citronnier) résulte d'une combinaison entre un cédratier et un bigaradier [16].



Figure 2.2 : Schéma montrant les différentes variétés des agrumes.

2.1.3 Production d'agrumes dans le monde

La production mondiale d'agrumes est la deuxième plus importante, estimée à 122,6 millions de tonnes (Mt) après la production de tomates (151,7 Mt) et devant la production de bananes (102Mt), de pommes (69,5 Mt) et de raisins (67.1 Mt) (Figure 2-3) [17,18].

Les oranges sont parmi les agrumes les plus cultivés dans le monde (70,6 Mt), suivies des mandarines (25,5 Mt), des citrons (12,9 Mt) et des pamplemousses (6,4 Mt) [19]. La production d'agrumes est très répandue autour du globe (Figure 2- 4). Selon les données de la FAO (Food and Agriculture Organization), depuis l'année 1961, la Chine, le Brésil, les Etats-Unis, l'Inde, le Mexique et l'Espagne sont les principaux pays producteurs d'agrumes et représentant près des deux tiers de la production mondiale [20].

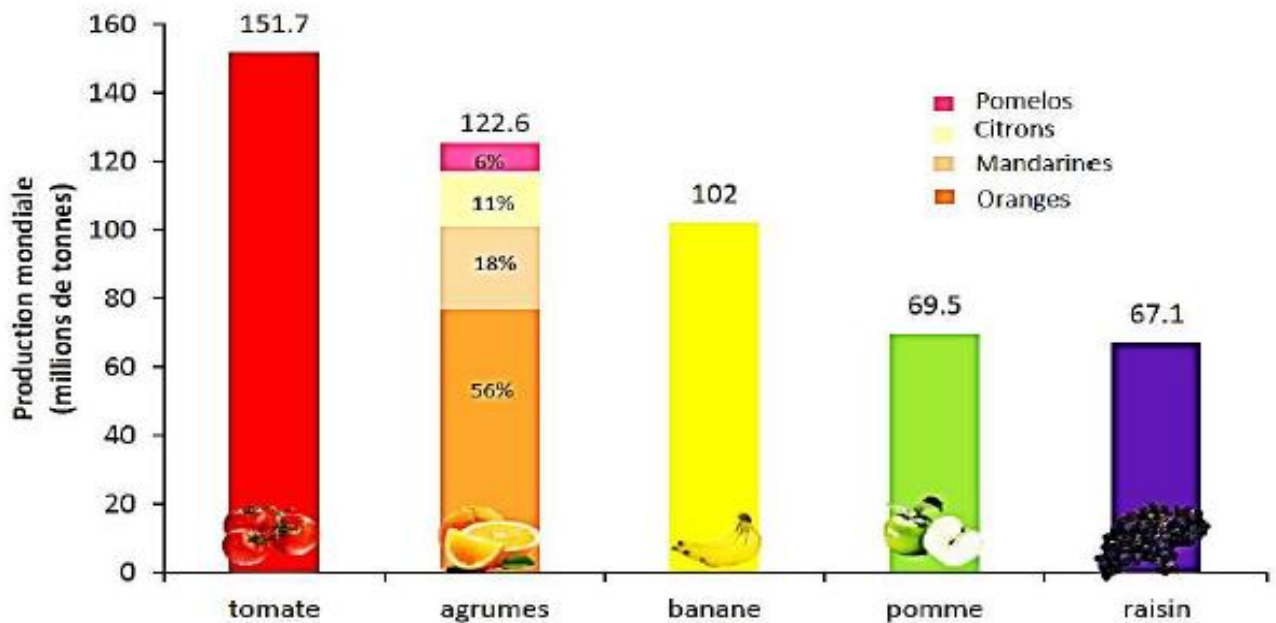


Figure 2.3 : Histogramme montrant les différentes productions fruitières mondiales [17].

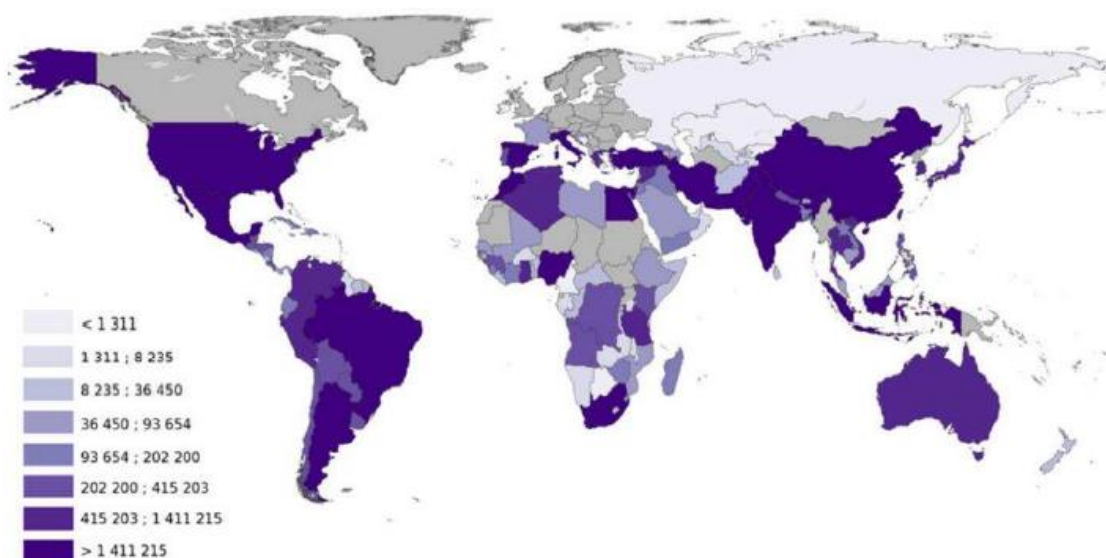


Figure 2.4 : Production mondiale d'agrumes en tonnes (FAO, 2013).

2.1.4 Anatomie générale des agrumes

Les fruits d'agrumes se caractérisent par une diversité morphologique importante. Leur forme peut varier entre aplatie, ronde et oblongue et leur couleur du vert au rouge foncé. Le poids d'un fruit peut aller de quelques grammes (kumquat) à plusieurs kilogrammes (pamplemousse) et son diamètre entre quelques centimètres et plusieurs dizaines de centimètres. Malgré cette diversité, les fruits d'agrumes présentent la même structure anatomique (figure 2.5). Cette structure correspond à une baie pluriloculaire composé de deux parties distinctes : le péricarpe et l'endocarpe [21]. L'écorce ou le péricarpe est la partie non comestible du fruit. Elle est composée de deux couches : le flavédo (épicarpe) et l'albédo (mésocarpe). Le flavédo est la couche externe, dont la couleur peut varier (jaune, verte, rouge ou orange) en fonction de sa composition en pigments. Le flavédo est riche en composés phénolique. Ses glandes oléifères contiennent les huiles essentielles qui confèrent aux agrumes leurs odeurs caractéristiques. L'albédo est la couche moyenne, blanche et spongieuse. L'épaisseur de cette couche varie selon les espèces. Elle peut varier de quelques millimètres chez les mandarines ou les oranges jusqu'à plusieurs centimètres chez les cédrats ou les pamplemousses. L'albédo contient essentiellement les polysaccharides : pectine, cellulose et hémicellulose. La pulpe ou l'endocarpe est issu d'un seul ovaire constitué de plusieurs carpelles soudés. Le nombre de segments ou « quartiers » varie entre 5 et 18. Les quartiers sont entourés d'une membrane formée à partir de

l'épiderme interne des carpelles. Les sacs à jus sont implantés autour d'un axe central et leurs vacuoles se remplissent de jus au cours du développement du fruit [15].



Figure 2.5 : Coupe transversale schématique d'un agrume typique [17].

2.1.5 Déchets résultant du pressage des agrumes

Les déchets d'agrumes contiennent principalement, les déchets générés après le pressage des agrumes et les fruits non pressés pour des raisons commerciales (fruits endommagés) ou des raisons de réglementation limitant la production. Les principaux déchets qui résultent de l'extraction du jus sont les peaux (flavédo et albédo), les pépins et la pulpe [22]. Ils représentent 50% à 60% de la masse du fruit entier et les peaux constituent 60% à 65% de la masse de ces déchets. Ces déchets se caractérisent par un pH acide (3-4), une teneur élevée en eau (80%-90%) et une teneur élevée en matière organique (95% de la totalité du solide) [2].

2.1.7. Notion de coproduits

Les déchets résultant de la transformation des agrumes contiennent des molécules à haute valeur ajoutée telles que les flavonoïdes, les pigments, les huiles essentielles et les sucres (Figure 2-6). Ils sont donc des substrats intéressants pour l'extraction et la récupération des composés bioactifs. Pour cette raison, le terme coproduit peut être utilisé pour caractériser ces déchets. Les coproduits sont définis comme étant les produits secondaires issus du processus de transformation de la matière végétale ou animale. Il s'agit de la partie inutilisable de la matière première (peaux, pépins). Ils se caractérisent par une grande hétérogénéité et contiennent des quantités élevées des molécules bioactives [23]. Ainsi la valorisation des coproduits par l'extraction des huiles essentielles, est un moyen important pour la réduction des déchets issus de la transformation des agrumes.

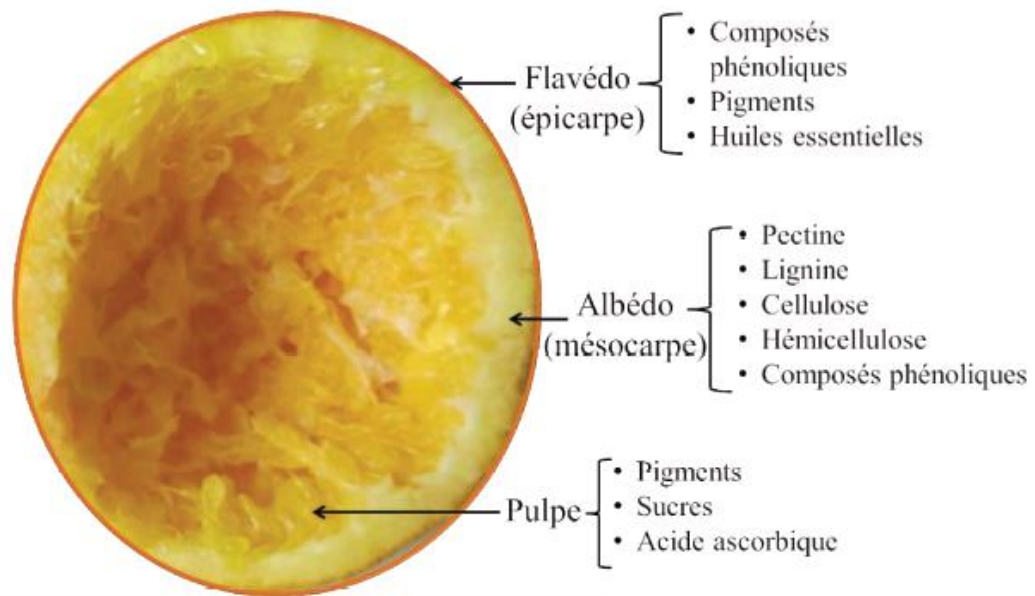


Figure 2.6 : Principales molécules bioactives présentes dans les agrumes après leur pressage [23].

2.2Mandarine

2.2.1 Définition

Les mandarines ont été cultivées en Chine et au Japon sur une grande échelle depuis le 16ème siècle. C'est le dernier agrume important arrivé en Europe au 19ème siècle. En 1805, deux variétés ont été acheminées en Angleterre en provenance de la région chinoise de Canton. De l'Angleterre, ils ont été introduits dans la région méditerranéenne. En 1850, le fruit fut solidement établi en Italie [20].



Figure 2.7 : Photographie montrant la mandarine

2.2.2 Les Variétés de mandarine

Il existe plusieurs variétés de mandarines

- Mandarine (*Citrus reticulata* Blanco.) :
 - Mandarine commune (*Citrus reticulata* « Ponkan »)
 - Clémentine
 - Tangerine
- Satsumas (*Citrus unshin*) : mandarines précoces, déjà mûres quand la peau est en coreverte.
- Mandarines méditerranéennes Willow leaf (*Citrus deliciosa*): les fruits sont sphériques et aplatis aux pôles avec une peau fine, lisse, colorée en jaune orangée. La pulpe, orange clair, est juteuse, tendre, agréablement parfumée mais présentant de nombreux pépins.
- Mandarine king (*Citrus nobilis*) [15].

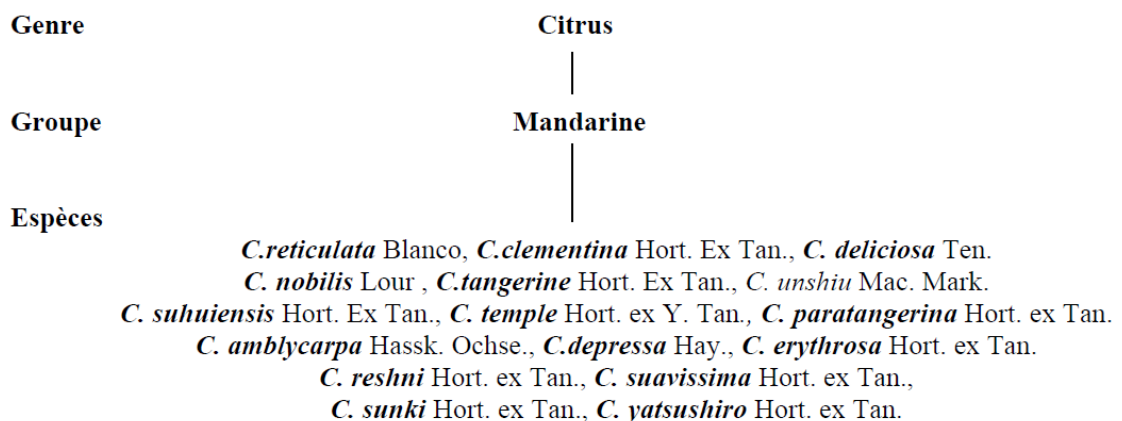


Figure 2.8 Classification de mandarine

2.3 Citrus clémentina

2.3.1 Historique

La clémentine doit son nom au frère Clément, de la congrégation du Saint-Esprit, qui était chef des pépinières de l'orphelinat agricole de Misserghin (près d'Oran, en Algérie) [24].

En 1892, Louis Charles Trabut, botaniste et médecin français, lors d'une visite à la pépinière du frère Clément, remarque des plants qui lui semblent d'origine hybride et dont certains produisent un fruit au goût nouveau et agréable [25]. La clémentine a d'abord été considérée comme un hybride entre le mandarinier (*Citrus deliciosa*) et une variété

de bigaradier à feuille de saule (*Citrus salicifolia* Raf. 'Granito'). Ce dernier avait été importé d'Espagne comme porte-greffe pour les cultures d'agrumes. Toutefois des études menées en 2013 par la station INRA de San-Giuliano en Corse consacrée à l'agrumiculture [26], ont montré à partir de l'analyse des chromosomes qu'il s'agissait en réalité d'un hybride entre le mandarinier et l'orange douce (*Citrus sinensis*). Quoiqu'il en soit, Louis Charles Trabut voulant rendre hommage à l'homme d'Église, décida de le nommer « clémentine » en son honneur.



Figure 2.9. Photographie montrant la Clémentine (*Citrus clementina*).

2.3.2 Définition

La clémentine est un agrume obtenue en 1902 en Algérie, fruit du clémentinier (*Citrus × clementina*), un arbre hybride de la famille des rutacées [27].

Elle est issue du croisement entre un mandarinier (*Citrus reticulata*) et un oranger (*Citrus sinensis*). La clémentine est dépourvue de pépins contrairement à la mandarine. C'est un fruit vert à maturité, qui ne devient orange que sous l'effet de la baisse de température hivernale. Les premières descriptions du clémentinier sont dues au docteur Louis Charles Trabut (1853-1929) qui les publia en 1902 dans la Revue horticole française n° 10 et, en 1926, dans le Bulletin agricole de l'Algérie, Tunisie et Maroc [28-30].

2.3.3 Classification :

La classification de citrus clémentina est montrée dans le tableau 2.1 [27].

Tableau 2.1 : classification de la clémentine

<u>Règne</u> :	<u>Plantae</u>
<u>Division</u> :	<u>Magnoliophyta</u>
<u>Classe</u> :	<u>Magnoliopsida</u>
<u>Ordre</u> :	<u>Sapindales</u>
<u>Famille</u> :	<u>Rutaceae</u>
<u>Genre</u> :	<u>Citrus</u>

2.3.4 Caractéristiques

Les vergers de clémentiniers purs (sans présence d'autres agrumes aux alentours) produisent des fruits sans pépins (c'est un hybride auto-incompatible, autrement dit auto-stérile). Même si sa chair est moins parfumée, la clémentine prend de plus en plus la place de la mandarine par son absence de pépins et son épluchage plus facile. Une clémentine se divise généralement en une dizaine de quartiers. Un quartier est parfois appelé une cuisse, un grain ou un taillon. Sa peau est fine de couleur verte-orange, non adhérente. Sa chair juteuse et acidulée est l'une des plus douces et sucrées des agrumes. Ce fruit est donc principalement consommé nature. Le clémentinier (*Citrus clementina*) est un arbuste haut de 4 à 6 mètres, à feuilles et fleurs très parfumées [31].

CHAPITRE 3 : LES HUILES ESSENTIELLES

3.1 Définition

Il s'agit d'un extrait pur et naturel provenant de plantes aromatiques [32-33] (figure 3-1). Elle concentre l'essence de la plante, autrement dit son parfum. Il s'agit de substances odorantes, volatiles, de consistance huileuse, très concentrées, offrant une forte concentration en principes actifs [34]. Il faut ainsi une très grande quantité de plantes fraîches pour obtenir quelques millilitres d'huiles essentielles [35]. On ne peut définir une essence sans définir sa méthode d'extraction.

Selon la pharmacopée européenne [36]: «Un produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement, est définie, soit par entraînement par la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, ou par un procédé mécanique approprié sans chauffage. L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition ». Selon l'AFNOR (l'Association Française de Normalisation) [37], ce sont des produits généralement odorants, obtenus soit par entraînement à la vapeur d'eau, de végétaux ou de parties de végétaux, soit par expression du péricarpe frais de certains citrus. Cette définition excluant les essences obtenues par d'autres procédés d'extraction.



Figure 3.1 : Huiles essentielles d'agrumes.

3.2 Caractères physico-chimiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont liquides à température ambiante mais aussi volatiles, ce qui les différencie des huiles dites fixes. Elles sont liposolubles et solubles dans les solvants organiques usuels ainsi que dans l'alcool, entraînaient à la vapeur d'eau mais très peu solubles dans l'eau [38]. Il faut donc impérativement un tensioactif pour permettre leur mise en suspension dans l'eau. Elles présentent une densité en général inférieure à celle de l'eau et un indice de réfraction élevé. Elles sont pour la plupart colorées : ex : rougeâtre pour les huiles de cannelle et une variété de thym, jaune pâle pour les huiles de sauge sclarée et de romarin officinal. Elles sont altérables et sensibles à l'oxydation. Par conséquent, leur conservation nécessite de l'obscurité et de l'humidité. De ce fait, l'utilisation de flacons en verre opaque est conseillée [39]. Elles sont constituées de molécules à squelette carboné, le nombre d'atomes de carbone étant compris entre 5 et 22 (le plus souvent 10 ou 15) [38].

3.3 Toxicité des huiles essentielles (HE)

Les H.E sont des substances puissantes et très actives. Elles représentent une source inépuisable de remèdes naturels. Néanmoins, il est important de souligner que l'automédication fréquente et abusive surtout en ce qui concerne le dosage ainsi que le mode d'application interne ou externe par les essences est nocif.

Elles engendrent des effets secondaires plus ou moins néfastes dans l'organisme (allergies, coma, épilepsie...etc.) principalement chez les populations sensibles (enfants, femmes enceintes et allaitantes, personnes âgées ou allergiques) [40].

3.4 Domaines d'utilisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont utilisées dans plusieurs domaines, principalement en parfumerie et cosmétique, dans le domaine alimentaire et l'industrie pharmaceutique. Dans l'industrie agro-alimentaire, les HE sont utilisés comme aromatisants naturels et agents de conservation des aliments et agent de conservation et cela grâce à la présence de composée ayant des propriétés antimicrobiennes et antioxydants [41].

3.5 Huiles essentielles d'agrumes

Les huiles essentielles d'agrumes sont parmi les plus abondantes et les moins chères [42]. Les quantités produites à la fois par expression et par hydrodistillation s'élevaient à environ 62 500 tonnes en 2007. L'huile essentielle d'orange « pression à froid » est la plus abondante (51 000 tonnes en 2007), suivie de l'huile essentielle de citron « pression à froid » (9 200 tonnes), puis de l'huile essentielle de citron vert (ou lime) obtenue par hydrodistillation (1 800 tonnes) et enfin l'huile essentielle de mandarine « pression à froid » (460 tonnes).

Les huiles essentielles d'agrumes sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles dans le secteur agroalimentaire (boissons, confiseries, condiments, crèmes glacées) comme cosmétique (parfums, savons, huiles de massage) ou encore pharmaceutique. Des utilisations en peintures, insecticides, plastiques et textiles sont également mentionnées par ces mêmes auteurs [43].

3.6 Méthodes d'extraction des huiles essentielles

L'extraction des huiles essentielles de la matière végétale peut être réalisée au moyen de nombreux et divers procédés, basés sur des techniques anciennes : Distillation, Expression, Enfleurage ou Incision ou plus récentes : extraction sous irradiation micro-ondes ou par ultra-sons [44]. Parmi les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles, nous distinguons les méthodes conventionnelles et celles non conventionnelles.

3.6.1 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.

3.6.1.1 Hydrodistillation (HD)

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 3-3). 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 azéotrope [45].

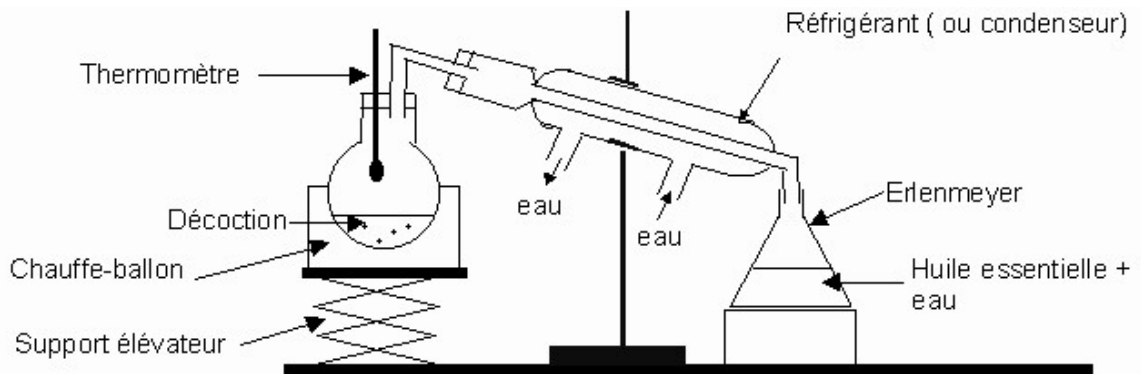


Figure 3.2. Schéma présentant la méthode d'hydrodistillation [45].

3.6.1.2 Entraînement à la vapeur d'eau

Dans ce type de distillation, la plante est traversée par un courant de vapeurs d'eau qui va tirer les substances volatiles hydrophobes. Après condensation, la séparation se fait par décantation.

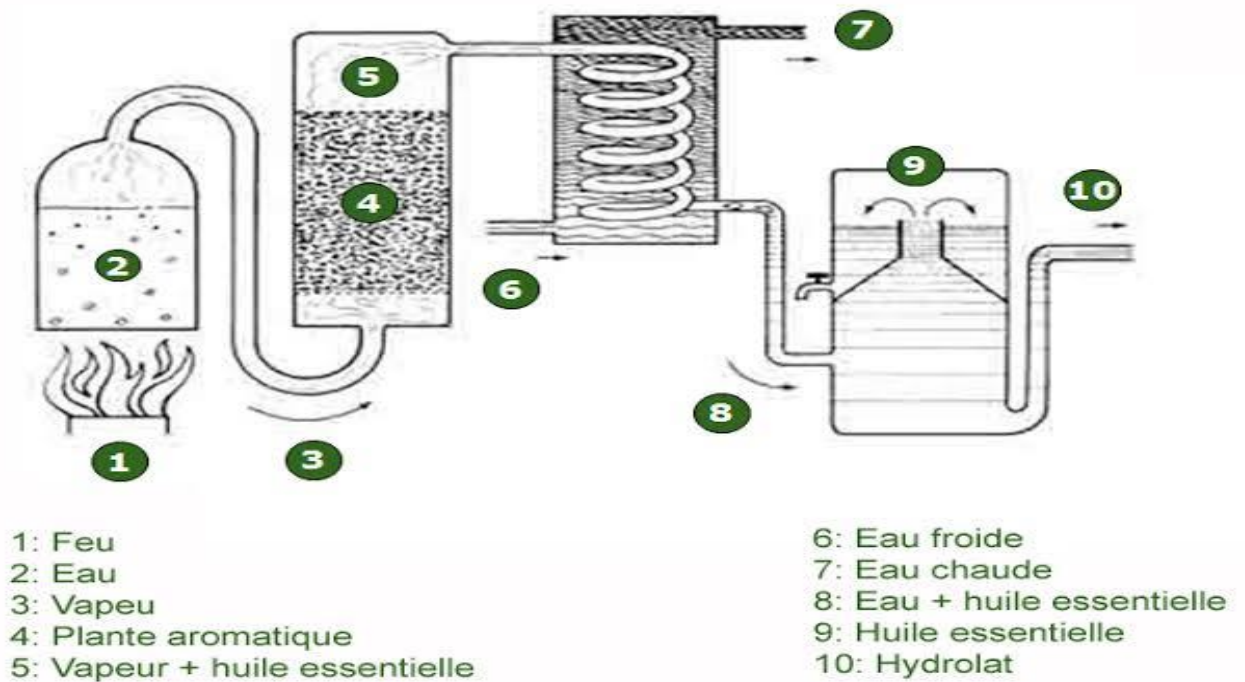


Figure 3.3. Schéma présentant la méthode d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

3.6.1.3 Extraction par les solvants organiques

Certains procédés d'extraction ne permettent pas d'obtenir des HE proprement parler mais des concrètes. Il s'agit d'extraits de plantes obtenus au moyen de solvants non aqueux. Ces derniers sont des solvants usuels utilisés en chimie organique (hexane, éther de pétrole). Ces solvants ont un pouvoir d'extraction plus élevé que l'eau si bien que les extraits ne contiennent pas uniquement des composés volatils mais également bon nombre de composés non volatils tels que des cires, des pigments, des acides gras et bien d'autres [46-47]. Elle pose aussi un problème de toxicité des solvants résiduels ce qui n'est pas négligeable lorsque l'extrait est destiné aux industries pharmaceutique et agroalimentaire [47].

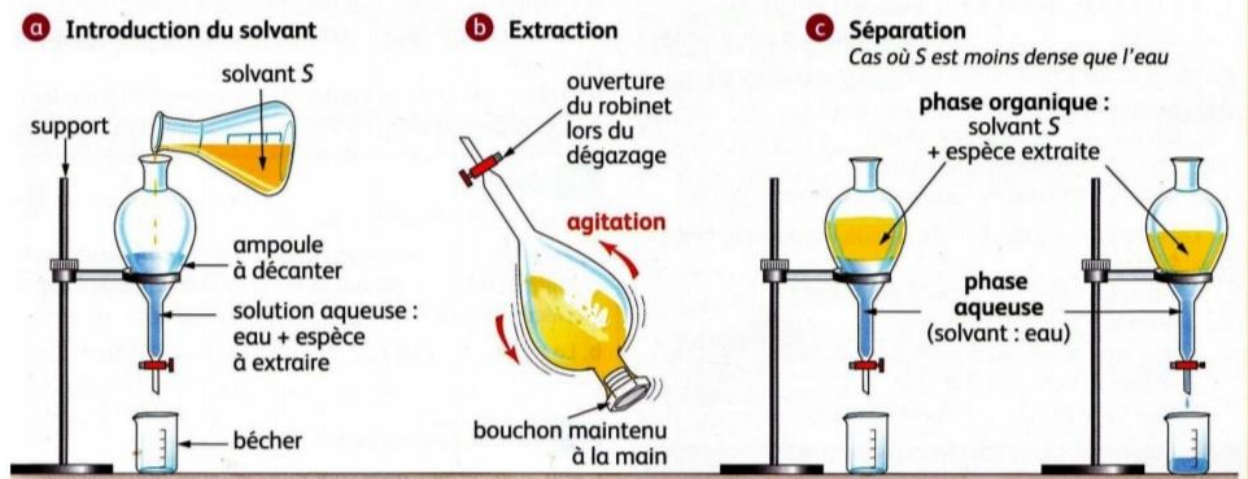


Figure 3.4 Schéma présentant la méthode d'extraction par solvant [47].

3.6.1.4 Expression à froid (PF)

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 [14].

3.6.2 Méthodes non conventionnelles

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

3.6.2.1 Extraction assistée par micro-ondes ultrasons

Ces techniques récentes offrent plusieurs avantages significatifs par rapport aux techniques classiques. En effet, elles nécessitent un volume moindre de solvant et un temps de chauffage réduit ce qui évite la perte et la dégradation des composés volatils et thermosensibles. Ainsi, elles conduisent à des rendements plus élevés [44-48].

3.6.2.2 Extraction assistée par micro-ondes

L'extraction par micro-ondes consiste à chauffer l'extractant (eau ou solvant organique) mis en contact avec la plante sous l'énergie micro-ondes ce qui permet un chauffage homogène. Ce nouveau procédé d'extraction permet des gains de temps et d'énergie considérables [49].

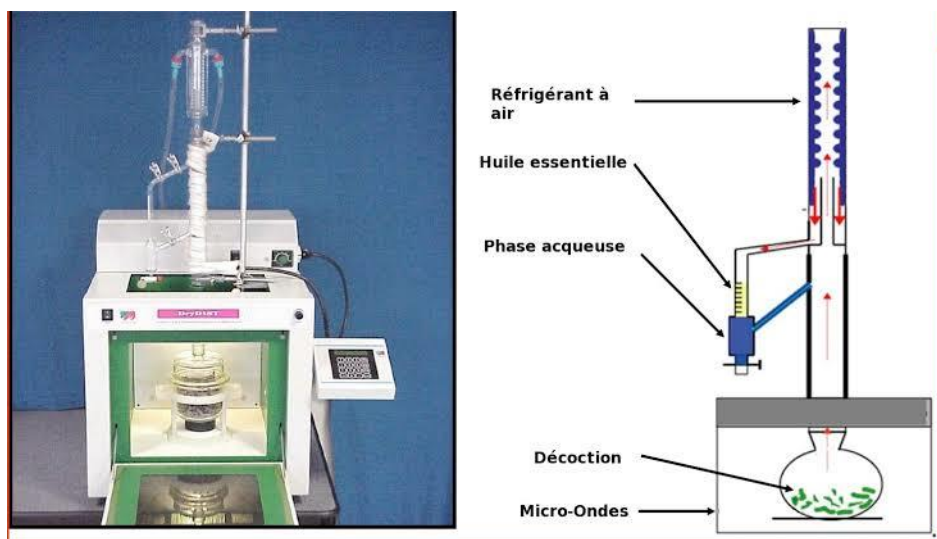


Figure 3.5 Schéma présentant la méthode d'extraction assistée par micro-onde [49].

3.6.2.3 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 [50]. 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.

Partie II ETUDE expérimentale

INTRODUCTION

Notre étude expérimentale portant sur l'extraction des huiles essentielles à partir des déchets d'agrumes (citrus climentina) et leur caractérisation. Elle a été réalisée au laboratoire de Chimie organique, Département génie des procédés de l'Université SAAD DAHLAB BLIDA.

CHAPITRE 1 : MATERIELE ET METHODES

1.1 Matière végétale

Le matériel végétal ayant fait l'objet de notre étude est constitué des mandarines de variété «citrus climentina». Celles-ci proviennent du marché local situé dans la ville de BOUFARIK wilaya de BLIDA. Elles ont été collectées au mois de Décembre de l'année 2019.



Figure 1-1 : clémentinier

1.2 Préparation de la poudre d'écorce de clémentine

1.2.1 Le séchage

Après récolte, les écorces sont nettoyées, séchées à l'ombre ou l'air peu circulé librement à une température de 16 et 20°C (en hiver) pendant 15 jours. Ils sont découpé ensuite en des petites morceaux (figure 1-2). Afin de les broyer à l'aide d'un broyeur.



Figure 1.2 : Les écorces de la clémentine après séchage et découpage.

1.2.2 Le broyage

Le résidu sec obtenu a subi un broyage au moyen d'un mixeur de cuisine.



Figure 1.3 : Poudre d'écorce après broyage

1.2.3 Le tamisage

La poudre obtenue est tamisée au laboratoire dans un appareil appelé tamiseur. Cette opération utilise, pour la séparation, différents diamètres à partir d'une série de huit tamis de diamètre différent [$\leq 100 \mu\text{m}$ - $630 \mu\text{m}$], pendant 10 min. On récupère dans chaque tamis la poudre d'écorces de clémentine.

Après tamisage, les échantillons de poudre d'écorce de mandarine sont introduits dans des verreries (figure 1.4). Ces échantillons sont étiquetés, le tableau 1.1 illustre les granulométries des échantillons respectifs.



Figure 1-4 Les échantillons étiquetés selon leurs granulométries.

Tableau 1-1 : les granulométries des échantillons

Numéro de l'échantillon	Intervalle des diamètres (granulométrie) (μm)
Echantillon 1	< 100
Echantillon 2	[100 - 160]
Echantillon 3	[160 - 200]
Echantillon 4	[200 - 300]
Echantillon 5	[300 - 400]
Echantillon 6	[400 - 500]
Echantillon 7	[500 - 630]
Echantillon 8	> 630

1.3 Extraction des huiles essentielles par hydrodistillation assisté par micro-onde

Dans un ballon de 500 ml, on met 30 g de poudre d'écorce et 200 ml d'eau distillée. Cette préparation est portée à ébullition dans un four à micro-ondes réglé à la puissance de 750 watts pendant 2min ensuite on diminue la puissance à 350 watt, pendant 20 min. Les vapeurs chargées d'huiles traversent un réfrigérant, se condensent et chutent dans un bécher. En fin d'opération, on obtient deux phases non miscibles (eau et huile essentielle) qui se séparent par leur différence de densité.

On récupère deux phases non miscibles l'une aqueuse en bas (la plus dense) et l'huile essentielle, moins dense, surnage au-dessus de la phase aqueuse (hydrolat). L'hydrolat est récupéré dans un béccher et les huiles essentielles obtenues sont stockées dans des petits tubes bien fermés (figure 1.5). Elles sont conservées au réfrigérateur à 4°C à l'abri de la lumière.

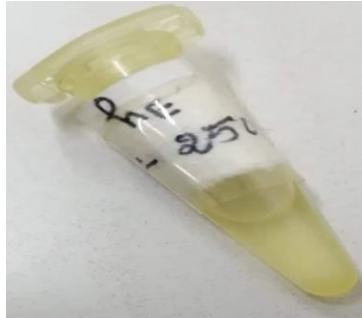


Figure 1-5 : HE stockée dans un ependrorf.

L'hydrodistillation des écorces des agrumes est réalisée à l'aide d'un dispositif de type Clevenger monté sur un four micro-onde. Le montage utilisé est présenté dans la figure 1.6.

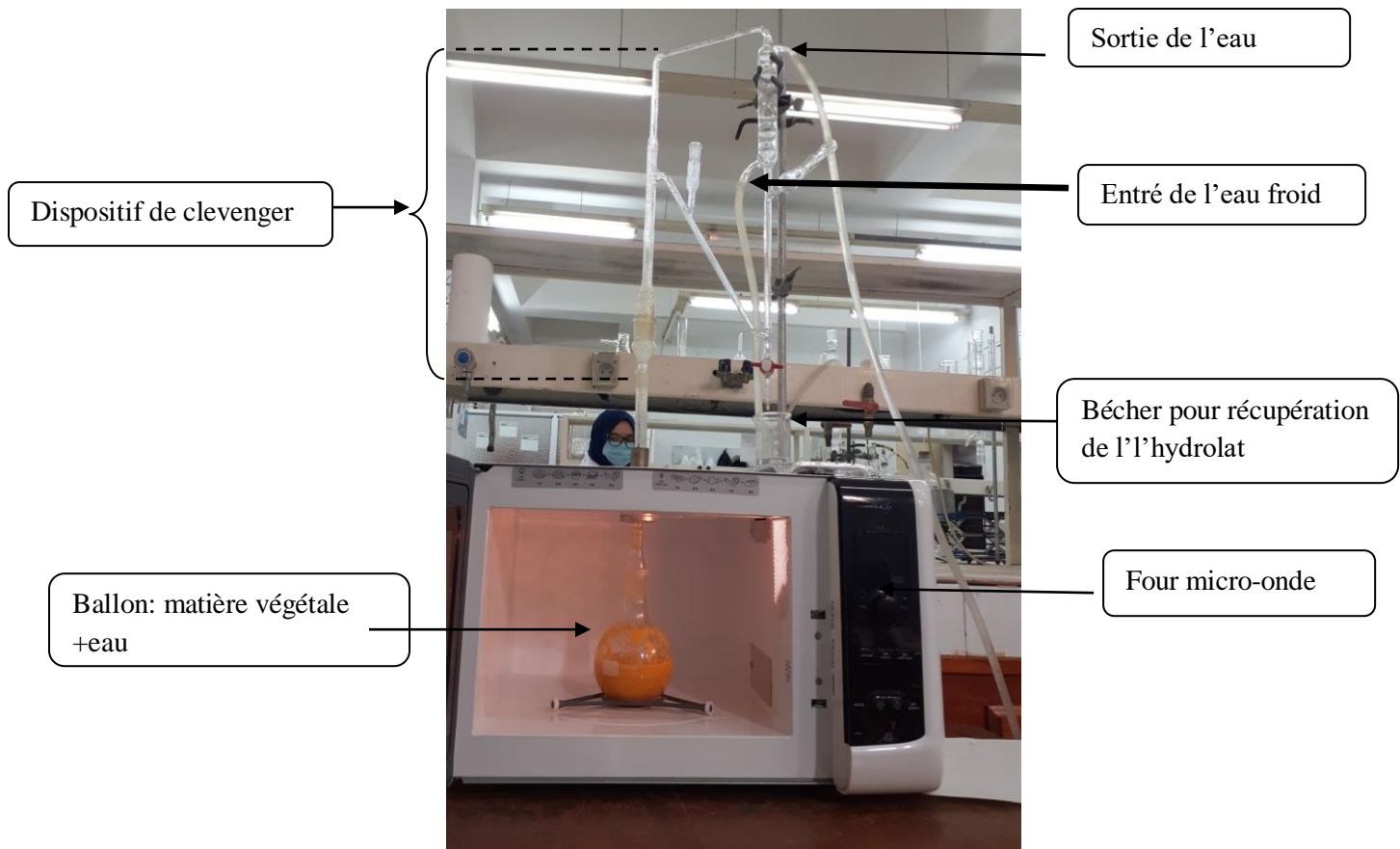


Figure 1.6. Schéma d'un dispositif d'hydrodistillation assisté par micro-onde.

1.4 Rendement en huile essentielles

1.4.1 Méthode de calcul (selon AFNOR)

Le rendement en huile essentielle (R_{HE}), est défini comme étant le rapport entre la masse de l'huile essentielle obtenue après extraction (M') et la masse de la matière végétale utilisée (M). Il est donné par la formule suivante :

$$R_{HE} = \left(\frac{M_{HE}}{M_V} \right) * 100$$

R_{HE} : rendement en huile essentielle des graines.

M_{HE} : masse de l'huile essentielle obtenue en gramme.

M_V : masse de la matière végétale utilisée en gramme.

1.5 Analyse physico-chimique

1.5.1 Test organoleptique

Les caractéristiques organoleptiques (aspect, couleur, odeur) sont des indications qui permettent d'évaluer initialement la qualité d'une huile essentielle, mais comme ces propriétés ne donnent que des informations très limitées sur ces essences, il est nécessaire de faire appel à d'autres techniques de caractérisation plus précises.

❖ **L'aspect** ou état de l'huile essentielle dépend des produits qui la constituent. Il peut paraître sous forme solide, liquide ou solide-liquide. Il est lié au pouvoir de dissolution de la matière végétale. Cette caractéristique est vérifiable à l'œil nu.

❖ **L'odeur** de l'huile essentielle fait intervenir le sens de l'odorat qui est un sens chimique très sensible. Une substance pour être sentie doit être volatile. À 3 gouttes d'huile sont ajoutés 5 ml d'alcool à 90% qui sont agités avec 10 g de saccharose pulvérisé. L'odeur est ainsi semblable à celle de la plante ou des parties composant la plante (Pharmacopée Européenne, 2001).

❖ **La couleur** de l'huile essentielle dépend des produits qui constituent l'extrait. Cette caractéristique est vérifiable à l'œil nu.

1.5.2 La teneur en eau

Pour déterminer la teneur en eau des écorces de bigarade, on utilise la méthode thermogravimétrique de référence [51].

Pour calculer la teneur en eau On pèse l'échantillon (M_{VF}). On élimine l'eau par chauffage ($T_{max} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) jusqu'à ce que la masse de l'échantillon demeure constante. On pèse l'échantillon sec (M_{ST}), c'est-à-dire les solides totaux. Ces derniers sont définis comme étant le résidu d'un produit restant après élimination de l'eau contenue dans ce produit.

- Le pourcentage de la matière sèche :

$$ST(\%) = \left(\frac{M_{ST}}{M_{VF}} \right) \times 100$$

ST(%) : pourcentage de solides totaux ou de matière sèche.

M_{ST} : masse de l'échantillon sec (g).

M_{VF} : masse de l'échantillon à l'état frais (g).

- La teneur en eau des écorces :

$$\mathbf{H_2O(\%) = 100 - ST(\%)}$$

1.5.3 Densité relative a 20°C

La densité relative à 20°C représente le rapport entre la masse d'un certain volume d'huile essentielle à 20°C et la masse d'un volume égal d'eau à 20°C. Elle constitue un point de repère important. Sa valeur permet d'avoir une idée sur la composition chimique de l'HE (AFNOR, 2000) [52].

$$\mathbf{d_{(HE) 20^\circ C} = \frac{\rho_{(HE)20^\circ C}}{\rho_{(eau)20^\circ C}}}$$

$d_{(HE) 20^\circ C}$: densité relative de l'huile essentielle à 20°C.

$\rho_{(HE) 20^\circ C}$: masse volumique de l'huile essentielle à 20°C.

$\rho_{(eau) 20^\circ C}$: masse volumique de l'eau à 20°C.

Avec: $\rho_{(HE) 20^\circ C} = m_{(HE) 20^\circ C} / V_{(HE) 20^\circ C}$

$m_{(HE)20^\circ C}$: masse d'huile essentielle à 20°C.

$V_{(HE) 20^\circ C}$: volume d'huile essentielle à 20°C.

$\rho_{(eau) 20^\circ C} = 998,29 \text{ g/l}$

➤ Mode opératoire et calcul :

La méthode de référence utilisée pour déterminer la densité relative à 20°C de l'huile essentielle des écorces des agrumes est donnée dans **la norme NF ISO 279 : 1999 ou NF T 75 – 111**.

Pour chaque H.E. extraite, nous avons prélevé un volume de l'HE à l'aide d'une pipette. Ensuite, ce volume a été introduit dans un pycnomètre de 5 ml et pesé à l'aide d'une balance analytique de précision, en prenant en considération le coefficient de température :

$$\mathbf{d_{20} = \left(\frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \right) + 0.00073 \times (t - 20)}$$

d_{20} : densité relative à 20°C

m_0 : masse de la fiole vide (g).

m_1 : masse de la fiole remplie d'eau (g).

m_2 : masse de la fiole remplie d'huile essentielle (g).

t : température ambiante (° C).

1.5.4 L'indice de réfraction à 20 °C

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. On entend par indice de réfraction d'une substance le rapport de la vitesse d'une lumière de longueur d'onde définie dans le vide à sa vitesse dans la substance (NF ISO 280 : 1999 ou NF T 75 – 112).

L'indice de réfraction renseigne sur la qualité de l'huile végétale. Sa mesure permet d'identifier un liquide et de contrôler sa pureté. La présence d'impuretés modifie la valeur de l'indice de réfraction.

➤ Mode opératoire et calcul :

Un nettoyage préalable de l'appareil à l'éthanol est nécessaire avant de débiter toute mesure. Puis l'étalonnage du réfractomètre est vérifié en mesurant l'indice de réfraction de l'eau distillée qui doit être de 1,333 à une température de 20°C.

Après ouverture du prisme secondaire, nous déposons 2 gouttes d'huile essentielle sur la partie centrale du prisme principal et nous fermons délicatement le prisme secondaire. La lecture de la mesure s'effectue à une température stable. L'indice de réfraction est lu à 0,0001 en valeur absolue et la température du prisme de l'appareil est notée.

L'indice de réfraction de l'huile essentielle η^t_D à la température de référence t est donné par la formule suivante :

$$[\eta^t_D] = \eta^t_D + 0,00045 (t' - t)$$

η^t_D : indice de réfraction de l'huile essentielle.

$\eta^{t'}_D$: valeur de la lecture obtenue à la température t'.

t' : température à laquelle a été effectuée la mesure.

t : température de référence t = 20 °C.

f : facteur égal à 0.00045 pour t = 20°C.

1.6 Analyse de l'huile essentielle par GCMS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, abrégé CG-SM, ou GC-MS de l'anglais Gas chromatography-mass spectrometry, est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces. Les applications de la CPG-SM comprennent le dosage de médicaments ou de stupéfiants, l'analyse environnementale, la médecine légale et l'identification de toutes substances inconnues même sous forme de traces. La CPG-SM est d'ailleurs présentée comme étant la référence absolue des analyses en médecine légale [53].

On n'a pas arrivé à travailler par CGMS, donc les résultats cités dans le chapitre suivant résument seulement les travaux faites par les autres chercheurs, concernant l'analyse des HE par CGMS.

CHAPITRE 2 : RESULTATS ET DISCUSSION

2.1 Résultats de notre étude sur la clementine (ce qu'on a pu réalisées au laboratoire)

2.1.1 La teneur en eau des écorces de clementine

La masse de nos écorce de clementine en état fraiche était : $M_{VF} = 39.02g$

La masse des écorces après séchage : $M_{ST} = 10.60g$

Le pourcentage de la matière sèche est de $ST\% = 27.16\%$, ce qui correspond a une teneur en eau $H_2O\% = 72.84\%$

Les écorces de citrus climentina sont riche en eau et renfermes 72.84%, et cette résultat est en accord avec celle dans la littérature. Les fruits du genre citrus sont classés parmi les fruits les plus désaltérants dus à leur grande teneur en eau [54].

2.1.2 Volumes des huiles essentielles extraites

Le tableau 2.1 présente les différents résultats obtenus pour les volumes des huiles essentielles.

Tableau 2.1 : résultats des volumes en fonction de la granulométrie des particules

Intervalle des diamètres (granulométrie) (μm)	Volume d'HE de clementine (ml)
< 100	/
[100 -160]	0.86
[160 - 200]	0.94
[200 - 300]	1.02
[300 - 400]	0.78
[400 - 500]	0.62
[500 - 630]	0.54
> 630	0.31

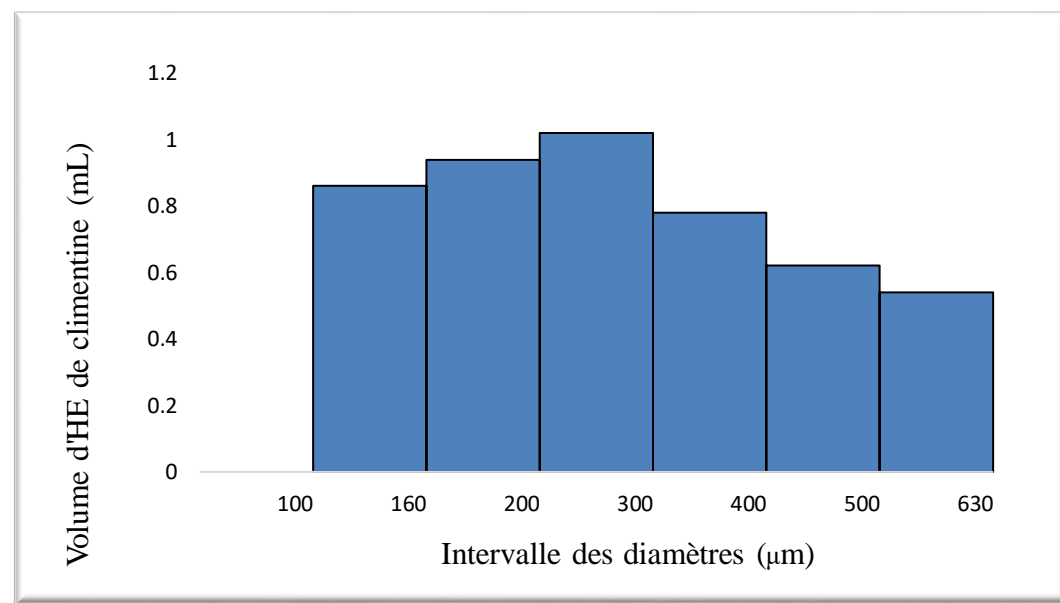


Figure 2.1 : Histogramme montrant l'évolution du volume d'H.E. en fonction du diamètre des particules.

Discussion

La taille des particules influent le volume de façon suivante :

Le volume maximal est atteint pour les particules de diamètre qui varie entre 200 et 300 µm, alors qu'il diminue en allant vers les particules ayant des grands diamètres. Ces résultats ont révélés l'existence d'une différence de rendement en huile essentielle d'un diamètre à un autre, ce qui implique que la granulométrie des particules a un effet sur le rendement d'huile essentielle. Ce résultat confirme celui obtenu lors d'étude similaires, faite sur des écorces d'agrumes (mandarine et orange) [55].

2.1.3 Caractères organoleptique

Les caractères organoleptiques des HE des échantillons obtenus par hydrodistillation assistée par micro-onde ont un aspect : liquide limpide de couleur transparent et une odeur frais.

2.2 Analyses des résultats d'après les études faites par les autres chercheurs

Les résultats présentés ci-dessous sont tirés d'articles du même thème que le notre, afin de faire une étude comparative des résultats obtenus.

2.2.1 Le rendements

❖ **(HAGGAR 2019) [55]** : après extraction des huiles essentielles des écorces d'agrumes (mandarine et orange) par hydrodistillation assisté par micro-ondes (HDMO), il été vu que la taille des particules influe sur le rendement d'HE de la façon suivante :

Pour la mandarine :

La valeur maximale du rendement (2.2%) est atteinte pour les écorces de diamètre 500µm.

Pour l'orange :

La valeur maximale du rendement (2.17%) est atteinte pour les écorces de diamètre 200 et 300 µm.

Ces résultats ont révélés l'existence d'une différence de rendement en huile essentielle d'un diamètre à un autre, ce qui implique que la granulométrie des particules a un effet sur le rendement d'huile essentielle. Ces résultat confirme celui obtenu lors d'étude similaires, faite sur des écorces d'agrumes (l'oranger amer : *Citrus aurantium* L) [56].

❖ **(HE-SHUAI HOU et all 2019) [57]** : Après extraction de HE des écorces d'orange (*citrus reticulate blanco*) par Hydrodistillation, Le rendement en HE le plus élevé atteint environ 3%, ce qui correspond au poids frais de 1 à 3% d'écorces d'agrumes sur moyenne [58], il est également similaire au CP-HE de *Citrus peau d'aurantifolia* rapportée par [58]. Mais le rendement de l'HE d'agrumes était significativement plus élevé que ce que **Zhang et al.** Signaler, qui est seulement environ 0,5% [59].

❖ **(HANANE 2018) [56]** : après extraction de l'huile essentielle des écorces des fruits de l'oranger amer : *Citrus aurantium*L.par HDMO.

HANANNE a trouvé que le rendement d'HE extraite à partir d'écorces fraîches de bigarade est le même que celui obtenu avec une poudre de 450 µm de diamètre moyen. Si l'on souhaite avoir le meilleur rendement en HE de bigarade, il est donc préférable de travailler avec un diamètre moyen de particules égal à 300 µm. En revanche, si on travaille avec des diamètres de particules trop petits (≤ 100 µm) ou trop grands (> 450 µm), on obtient des rendements inférieurs aux rendements obtenus avec des écorces fraîches de bigarade.

Cette étude nous montre que le rendement d'HE de bigarade peut être optimisé en jouant simultanément sur différent facteurs, à savoir : le séchage, la technique d'extraction et la granulométrie des particules. Ainsi, le meilleur rendement en HE de bigarade est obtenu

avec des écorces sèches, de granulométrie 300 µm, à l'aide d'une extraction par hydrodistillation assistée par micro-ondes.

❖ **(SAIDAT OLANIPEKUN GIWA et all 2018) [60]:** Extraction des HE des écorces d'orange par : la distillation à la vapeur, la distillation de l'eau et l'extraction par solvant.

Les résultats obtenus ont montré que le rendement maximal en huile essentielle obtenu des écorces d'orange utilisées dans ce travail étaient de 4,4%, 3,47% et 2,536% lorsque les méthodes employées étaient la vapeur distillation, distillation de l'eau et extraction par solvant respectivement, indiquant que la distillation à la vapeur pouvait donner le rendement le plus élevé en huile essentielle parmi les méthodes prises en considération. Cependant, la distillation à la vapeur a donné le maximum, l'extraction au solvant est encore plus prometteuse car le rendement était atteint à une température moindre (70°C) qui peut donner une huile de meilleure qualité.

❖ **(MERVE DENIZ KÖSE et all 2018) [61]:** Après extraction des écorces de citrus sinensi (orange) par distillation les résultats de rendement en HE montrent qu'à partir de 73 g d'écorce d'orange fraîche et 200 ml d'eau, ils ont obtenu 0,14 ml d'huile d'orange. Le rendement a été calculé à 0,19%. La valeur de rendement calculée se situait dans la plage des valeurs indiquées par d'autres chercheurs dans la littérature.

Le rendement dépend de la saison de récolte, de la variété végétale, des parties de la plante échantillonnées et des conditions dont la plante est cultivée. Ainsi, le rendement obtenu peut être affecté par tous ces paramètres. Aussi, composition de l'huile essentielle peut varier avec ces paramètres.

❖ **(D.C. SIKDAR et all 2017) [62] :** Après extraction des HE des écorces de citron (citrus limon) par distillation à la vapeur :

Les résultats montrent qu'avec l'augmentation de température de distillation, le rendement en huile augmente et il est constant à 96 °C.

Avec l'augmentation de temps de distillation le rendement en huile augmente et il est maximum à 60 min.

Avec l'augmentation de teneur en distillation rapport solide / solvant, le rendement en huile augmente et il est maximal à un rapport solide sur solvant de 100 g / 200 ml.

❖ **(HICHAM BOUGHENDJIOUA et al 2017) [63]:** Les résultats obtenus après extraction des HE de limon (citrus limon) indiquent que le rendement d'extraction de l'huile essentielle par expression à froid est de 1,0%. À partir des résultats cités dans la littérature, il est bien clair que les agrumes contiennent peu d'huile essentielle. Les résultats obtenus dans ce travail sont presque similaires aux autres résultats cités. En effet, **Jeannot et al. 2005 [64]** et **Fuselli et al, 2008 [65]** rendements observés allant de 0,7 à 0,9% pour l'huile essentielle de limon d'agrumes.

❖ **(FENGFENG WU et al 2017) [66]:** après extraction des huiles essentielles de pamplemousse et de pomelo par hydrodistillation conventionnelle (HD) et l'extraction au solvant, ils ont trouvés que le rendement maximum était de 1,82% (n ° 1) et le minimum était de 1,53% (n ° 4) dans le pamplemousse, ainsi que le rendement maximum était de 1,19% (n ° 1) et le minimum était de 0,95% (n ° 3) dans la peau de pomelo.

❖ **(IBTIHAL.K et al 2015) [67]:** après extraction des HE des écorces de 3 variétés d'agrumes [orange (agrumes sinensis), les pelures de citron (citrus limon) et de mandarine (citrus reticulata)] par 2 méthodes : distillation à la vapeur (SD) et distillation à vapeur assistée par micro-ondes (MASD) :

Pour les deux méthodes, le rendement de l'orange et le citron étaient proches et étaient supérieur à celui du mandarin, où le rendement en huile de la mandarine avait plus temps d'extraction et a donné un rendement inférieur que l'orange et le citron dans les deux méthodes, la raison est en nature du tissu de peau de mandarine, il le fait ne contient pas beaucoup de glandes sébacées les pelures à rompre à la vapeur ou micro-ondes pour libérer l'huile [68], ces résultats sont en accord avec résultats obtenus par **Meklati et al. (2007) [69]**.

❖ **NAMITA BHUYAN et al 2015 [70]:** Après extraction des HE des écorces de mandarine (Citrus reticulata Blanco) à trois différents stades de maturation, c'est-à-dire, vert mûr, tournant et stades mûrs. par hydrodistillation, les résultats de rendement en HE montrent que La plus grande quantité d'huile essentielle était obtenue en écorces au stade de tournage des fruits (8,1%), et la plus faible au stade du fruit mûr (5%).

❖ **(M.Y SAYAH et all 2013) [71]:** Après extraction des HE des écorces de 5 espèce de citrus [Le citrus limonum (le citron), citrus sinensis (l'orange), citrus paradisi (pamplemousse), citrus aurantium (l'orange amère ou le bigaradier) et le citrus reticulata (les mandarines)].les résultats obtenues sont montrées dans le tableau 2.2, L'espèce *C. sinensis* donné un bon rendement de 2,48%, par rapport aux autres huiles étudiées.

Tableau 2.2 Rendements pondéraux d'extraction des huiles essentielles des pelures de 5 espèces du citrus.

espèces	C. sinensis	C. reticulata	C.limonum	C.paradisi	aurantium
Rendement en %	2,48	1,57	1,49	0,66	0.27

❖ **NABIL BOUSBIA et all (2009) [72]:** Après extraction de l'huile essentielle des écorces d'agrumes par hydrodiffusion générée par les micro-ondes et gravité.

Une puissance d'irradiation micro-onde de 500w pour 500g de matière végétale ont été choisis comme optimum et permettent en seulement 15min pour extraire complètement l'huile essentielle. MHG est plus rapide que les HD, un temps d'extraction de 15min avec MHG fournit des rendements comparables à ceux obtenus après 180min au moyen de HD qui est l'une des méthodes de référence dans l'extraction des huiles essentielles.

Le rendement global en huile essentielle obtenue à partir d'écorces de citron vert était $1,0 \pm 0,1\%$ et $1,1 \pm 0,1\%$ par MHG et HD, respectivement

❖ **(MOHAMED A. FERHAT et all 2007) [73]:** Après extraction des HE des écorces d'agrumes fraîches Citrus limon (L.) par Hydrodistillation traditionnelle (HD), pression à froid (CP) et distillation «sèche» innovante par micro-ondes.

La méthode micro-ondes offre des avantages importants par rapport aux alternatives, à savoir. Temps d'extraction plus courts (30 min vs 3 h pour l'hydrodistillation et 1 h pour le pressage à froid); meilleurs rendements (0,24% contre 0,21% pour HD et 0,05% pour CP), impact environnemental (le coût énergétique est sensiblement plus élevé pour HD et pour les moteurs mécaniques (CP) que celle requise pour l'extraction rapide MAD); caractéristiques plus propres (car aucun résidu génération et aucune eau ou solvant utilisé).

Discussion :

En analysant les résultats obtenus dans les articles précédent qui consiste a l'extraction des huiles essentielles des écorces d'agrumes de différentes variétés tels que l'orange, le citron, la mandarine, le pamplemousse par des différentes méthodes d'extraction, on constate que le rendement le plus élevé est obtenus lors de l'extraction des HE des agrumes de mandarine citrus reticulate blanco au stade tournant par hydrodistillation alors qu'il était moins au stade vert et stade complètement mur, et cela indique que la période de récolte influe le rendement en HE. Autre résultats obtenus par extraction des HE par hydrodistillation assisté par micro-onde qui a donnés un bon rendement dans un court intervalle de temps, on constate donc que la méthode micro-ondes offre des avantages importants par rapport aux alternatives (temps d'extraction plus courts, meilleurs rendements). Il peut être vu aussi que la température est l'un des facteurs affectant le processus d'extraction car la quantité d'huile obtenue à certain température était différente de la quantité donnée lorsque la température d'extraction était plus élevée. Il a également été observé que la température élevée pouvait favoriser le procédé d'extraction.

2.2.2 Analyse physico-chimique

❖ **HAGAR 2019 [55]:** Les caractères organoleptiques des HE des échantillons de mandarine et orange obtenus par hydrodistillation assistée par micro-onde ont un aspect : liquide limpide de couleur jaune pâle et une odeur forte.

D'après **HAGAR** : Les résultats obtenus lors de trois tests (100µm ,500µm et 800µm) de chacun de deux espèces montrés dans le tableau 2.3, confirment la répétabilité des propriétés physico-chimiques. Ces analyses indiquent que les échantillons analysés se trouvent dans les fourchettes de référence établies par les normes Afnor. Ces paramètres physico-chimiques sont influencés par les conditions édaphiques ainsi que par les conditions de culture des plantes.

Tableau 2.3: Composition physico-chimique d'HE des deux variétés

Spécification à (20° C)	Mandarine	Orange
Densité (g/ml)	0,8732	0,9419
Indice de réfraction	1,473	1,474
Indice d'acide	0,5611	0,5611
Pouvoir rotatoire	+ 16,5	+ 33,83

❖ **HANNANE 2019 [56]** : Les caractères organoleptiques des l'H.E. d'écorces de bigarades récoltées à El-Affroun, obtenues par hydro-distillation sont présentés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Propriétés organoleptiques des HE d'écorces de bigarade

Origine	Propriétés organoleptique		
	Aspect	Couleur	Odeur
HE de bigrade	Liquide limpide	Jaune pale transparent	Odeur forte amère et fraiche
Norme selon GARNERO, 2003[74]	Liquide mobile limpide	Jaune pale à brun-jaune	Odeur caractéristique du péricarpe du fruit frais

La densité relative de l'huile essentielle de bigarade à 20°C est de **d(HE) 20°C = 0,841**.

L'indice de réfraction mesuré à 20°C est le même pour tous les échantillons d'H.E.d'orange amère. Sa valeur est de **1,473** à 20°C. Ce résultat indique que, la modification de la granulométrie des particules n'influe pas sur la composition chimique en HE de bigarade.

Selon les normes AFNOR, les valeurs de l'indice de réfraction à 20°C de l'HE de bigarade doivent être comprises entre **1,472 0 et 1,476 [74]**. Nous pouvons en déduire que nos échantillons d'HE de bigarade sont conformes à la norme AFNOR.

❖ **JULIENNE STEPHANIE FABIE-AGAPIN et all 2019 [75]:** Les caractérisations physico-chimique de l'huile essentielle de la peau de dalanghita (*Citrus nobilis*), sont présentés dans le tableau 2.4.

Tableau2.4 : propriétés physico-chimique des HE de citrus nobilis.

La plante	la couleur	Catégorie d'odeur	Sous-catégorie	Indice de réfraction	La densité g/ml (23°C)
Citrus nobilis	transparente	citrus	Léger/frais	1.48	0.90

❖ **SAIDAT OLANIPEKUN GIWA et all 2018 [60] :** les résultats d'analyse physico-chimique faites après extraction des HE des écorces d'orange par : distillation à la vapeur, distillation de l'eau et l'extraction par solvant sont montrés dans le tableau 2.5. ses résultats ont révélé qu'elle pouvait être utilisée dans différents processus industries pour la production d'autres produits de valeur.

Tableau2.5 : Propriétés physico-chimique des HE d'orange

couleur	Jaune a orange
odeur	fresh
solubilité	insoluble
Densité g/cm ³ (20°C)	0.86

❖ **W.P. Silvestre et all 2016 [76] :** l'extraction des HE de mandarine verte (*Citrus deliciosa* Tenore), faite par distillation fractionnée sous vide, les résultats obtenus après analyse sont montrées dans le tableau 2.6.

Tableau2.6 : propriétés organoleptique des HE de mandarine verte.

La plante	La couleur	Odeur
Citrus Deliciosa Tenore	Vert foncé Sombre	Trés forte

❖ **NAMITA BHUYAN et all 2015 [70]** : les analyses physico-chimique faites après extraction des HE de zeste de mandarine de Khasi (*Citrus reticulata* Blanco) à trois différents stades de maturation, c'est-à-dire, vert mûr, tournant et stades mûrs montrent que : L'indice d'acide de l'huile a diminué de manière significative avec les progrès de la maturation des fruits, Ce changement peut être dû à utilisation d'acide libre dans l'estérification du linalol.

Indice de réfraction à 20°C : (1.4714).

❖ selon l'étude de **HICHAM BOUGHENDJIOUA et all 2017 [63]** : Qui vise pour objectif d'étudier les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'huile essentielle de Limon (*Citrus limon*) cultivé à Collo, ville de Skikda (Algérie).

La densité à 20°C : la densité de l'huile essentielle de Citron obtenue à froid l'expression est: 0,856 g/cm³.

Indice de réfraction : l'indice de réfraction de l'huile essentielle de Citron obtenue à froid l'expression est: +1,475.

Point de congélation : 3°C

Tableau2.7 : propriétés organoleptique des HE de limon

La plante	La couleur	Odeur	saveur	solubilité
limon	Liquide transparent Jaune pale Jaune verdâtre	Aromatique Typique du citral	Aromatique, et amer	Liposoluble Miscible avec d'autres solvants

❖ D'après l'étude de **NABIL BOUSBIA et all (2009) [72]**, Qui vise pour l'objectif, extraction de l'huile essentielle des écorces d'agrumes par hydrodiffusion générée par les micro-ondes et gravité (MHG), HD et CP.

Pour le MHG et le Cp: Odeur fraîche; légère; de bois de floride et d'agrumes doux.

Pour le HD: odeur de terpène ; d'hydrocarbures frais.

❖ D'après l'étude de **IVANA BONACCORSI et all 2009 [77]** : Les indices physico-chimiques des échantillons analysés d'huile essentielle du mandarin (*Citrus*

deliciosa Ten.) sont rapportés dans le tableau 2.8, comme plages de variabilité et par rapport aux valeurs de référence données par l'ISO règlement.

Tableau2.8 : indices physico-chimique de 27 huiles de mandarine

	Plages de variabilité	ISO 3517/2002
La densité relative g/cm ³	0.845- 0.851	0.848- 0.855
Indice de réfraction	1.4751- 1.4753	1.474- 1.478
Rotation optique	+69°	(+) 64° - (+) 75°

2.2. 3 Analyses des huiles essentielles par CGMS

❖ D'après **HAGAR 2019 [55]**

Analyse CPG : En fonction des temps de retentions de nos composés nous avons procédé à une étude comparative sur les différents chromatogrammes d'huile essentielle extraite à partir de différents diamètres. Nous avons recensé un certain nombre de composé que nous avons noté : C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, pour nos échantillons et par comparaison nous avons trouvé que certain composés sont communes à chaque chromatogramme avec des surfaces de pic différentes tandis que d'autres sont absent.

❖ **JULIENNE STEPHANIE FABIE-AGAPIN et all 2019 [75]** : Après analyse de l'huile essentielle de la peau de dalanghita (*Citrus nobilis*).

Les analyses GCMS ont montrés la présence de sept composés dans HE. D-limonène, gamma-terpinène, bêta-linalol et phtalate de diéthyle ont été identifiés dans les HE. Ces composés ont été marqués comme des ingrédients courants utilisés en parfumerie et produits de beauté.

❖ **SEYED ELYAS RAZZAGHIA et all 2019 [78]** : Après extraction des HE des écorces d'orange par : quatre extraction assisté par micro-onde et deux procédés classiques d'extraction d'huiles essentielles.

Les analyses GCMS ont montré La répartition de 22 composés volatils dans l'huile essentielle d'orange obtenu à partir de six procédés d'extraction. Les mono-terpènes constituaient le plus grand groupe chimique, le D-limonène étant le constituant majeur.

Les principaux contributeurs à l'arôme des huiles essentielles sont le bêta-myrcène, le D-limonène, le linalol et le valencène, en conformément aux rapports sur les huiles essentielles d'orange [79].

❖ **HE-SHUAI HOU et al 2019 [57]** : Après extraction de HE des écorces d'orange (*Citrus reticulata* blanco) par hydrodistillation :

Analyse GC-MS de *C. reticulata* l'huile essentielle a conduit à l'identification de 53 composants chimiques représentant 96,87%. Les terpènes forment les principaux composés de la classe, représentant 71,2%, et le d-limonène, 58,9%.

❖ **SHAHNAWAZ AHMED et al 2018 [80]** ; Après extraction des HE d'écorce de variétés de pamplemousse cultivées en Inde.

Les chromatographes pour les échantillons d'huiles essentielles avaient plus 34 pics avec le plus grand nombre de pics (88) en Ruby Rouge et le plus petit nombre de pics (34) pour Rio Red.

Les composés rapportés dans cette étude ont également été rapportés ailleurs pour les huiles d'écorces de pamplemousse turques [81]. Le monoterpène majeur dans l'huile était le limonène suivi du myrcène et benzopyrane.

Tableau2.9 : propriétés physico-chimique des HE des écorce de pamplemousse

Variété de pamplemousse	L'indice de réfraction	Rotation optique
RR	1.450± 0.03	+92
RaR	1.467± 0.02	+93
Ma	1.398±0.11	+89
Fo	1.471±0.02	+86
RB	1.458±0.04	+92
ReR	1.396 ±0.19	+88
Fi	1.469±0.01	+89
SR	1.473±0.04	+91

❖ D'après **MERVE DENIZ KÖSE et al 2018 [61]**

Les résultats de GCMS montrent que l'échantillon contient 94% de d-limonène et, d'après l'étude de la littérature, la quantité de d-limonène d'orange l'huile peut varier entre 32% et 98% selon la variété de l'orange.

❖ D'après **D.C. SIKDAR et all 2017[62]** : Après extraction des HE des écorces de citron (citrus limon) par distillation a la vapeur.

La chromatographie de l'huile d'agrumes montre que la teneur en D-limonène, bêta-myrène, alpha-pinène et octanol dans l'huile d'agrumes sont respectivement de 94,13, 3,79, 1,24 et 0,84%.

❖ **HICHAM BOUGHENDJIOUA et all 2017 [72]**: Après extraction de l'huile essentielle de Limon (Citrus limon) cultivé à Collo, ville de Skikda (Algérie).

L'analyse qualitative et quantitative par (GC / MS) de l'huile essentielle a permis d'identifier 53 composés qui représentent: 99,938%, les principaux étant: Limonène (61,647%), β -Pinène (13,852%), γ -Terpinène (9,959%) suivi d'autres faibles molécules: α -Pinène (2,279%), Myrcène (1,888%), α -Citral(1,702%), β -Citral (1,046%), β -bisabolène (1,026%) totalisant environ 93,399%.

❖ D'après **FENGFENG WU et all 2017 [66]**: Après extraction des huiles essentielles de pamplemousse et de pomelo par hydrodistillation conventionnelle (HD) et l'extraction au solvant.

Analyse par chromatographie GCMS montre que, quarante composants dans les huiles ont été identifiés représentant plus de 97% des surfaces totales de pic de GC pour les deux méthodes. Le limonène et le citrate sont des agents aromatisants et des matières premières importants dans les industries alimentaire et chimique. Le pourcentage des huiles essentielles riche en limonène (73.45% et 81.23% pour la HD, 75.91% et 86.14% pour L'IEF-HD de pamplemousse et de pomelos.

❖ **DHEKRA TRABELSIA et all 2016 [82]** : Après extraction des HE de Citrus aurantium L. var amara en utilisant une extraction au CO2 supercritique avec de l'éthanol comme co-solvant.

L'analyse GC-MS des 3 essais (essai 1, essai 8 et essai 17) a montré 43 composés phytochimiques correspondant respectivement à 92,42%, 96,78% et 92,69% du total des composés détectés. Les extraits de peau contenaient une large gamme de composés comprenant principalement des esters d'acides gras, des terpènes, des coumarines et leurs dérivés. Le principal composé chimique était l'isogeijerine (une coumarine oxygénée) dans les expériences étudiées, son pourcentage de surface étant proche de 50% pour les trois essais sélectionnés. D'autres composés tels que l'osthole (coumarine O-méthylée), le

squalène (triterpène) et l'hexadécane, précédemment signalés dans les extraits d'écorces d'agrumes [13,38–40], ont également été trouvés dans cette étude.

❖ **IBTIHAL.K et all 2015 [67]** : Après extraction des HE des écorces de 3 variétés d'agrumes [orange (*agrumes sinensis*), les pelures de citron (*citrus limon*) et de mandarine (*citrus reticulata*)] par 2 méthodes : distillation à la vapeur (SD) et distillation à vapeur assistée par micro-ondes (MASD) :

Huile essentielle extraite de (orange, citron, mandarine) est principalement composé de Limonène, Linalool, Citronellal, Nerol, Geranial etc. parmi de nombreux autres composants. Les quantités de ces composants variaient selon le type d'écorce d'agrumes et conditions du processus d'extraction.

Pour l'huile de mandarine, la quantité de limonène extraite par (MASD) en faible puissance micro-ondes avec longue durée d'extraction était (84,3891% à 135W en 60min.), Alors que pour (SD) c'était (83,0271% en 75 min.) Et a diminué avec une puissance micro-onde croissante, pour l'huile d'orange c'était (80,9661% à 265W en 35min.) alors que pour (SD) c'était (83,2189% en 45 min.).

Pour l'orange et citron quand la puissance de micro-onde était augmentée, la quantité de limonène diminué et était inférieur à cela extrait par (SD).

❖ **NAMITA BHUYAN et all 2015 [70]** : Après extraction des HE de zeste de mandarine de Khasi (*Citrus reticulata* Blanco) à trois différents stades de maturation, c'est-à-dire, vert mûr, tournant et stades mûrs.

Analyse par chromatographie montre que la composition de l'huile essentielle d'écorce de mandarine de Khasi a révélé 11 composés avec des variations au cours de la maturation appartenant aux hydrocarbures monoterpéniques et groupes de monoterpènes oxygénés. Composé prédominant étaient des hydrocarbures monoterpéniques variant de 97,92 à 99,25% atteignant un maximum à pleine maturité avec limonène (88,98–90,46%) et c-terpinène (4,10–4,86%) comme les plus abondants.

❖ **M.Y SAYAH et all 2013 [71]** : Après extraction des HE des écorces de 5 espèce de citrus [Le *citrus limonum* (le citron), *citrus sinensis* (l'orange), *citrus paradisi* (pamplemousse), *citrus aurantium* (l'orange amère ou le bigaradier) et le *citrus reticulata* (les mandarines)].

Les résultats de l'analyse CPG-MS montrent que le limonène se présente avec un pourcentage allant de 68 à 98% pour *C. sinensis* et de 45 à 76% pour *C. limonum*, le linanol est représenté avec des taux faibles (0,2 et 10,23%). Pour les composés néral/géranial, ensemble dénommés souvent « le citral », sont présents dans les H.Es de *C. limonum*, *C. sinensis*, et *C. aurantium* avec des concentrations qui varient de 0,1%, 0,7% et 3%, respectivement.

❖ **IVANA BONACCORSI et all 2009 [77]** : après caractérisation d'Huile essentielle du mandarin (*Citrus deliciosa* Ten.).

Analyse par chromatographie GCMS montre que les principaux composants déterminés dans les échantillons analysés ont été le limonène (70,5%), suivi du γ -terpinène (19,5%), α - et β -pinène (2,4% et 1,7%, respectivement) et myrcène (1,7%). Aucun des autres composants dépassé 1%. Les échantillons d'huile essentielle de mandarine analysés dans cette étude sont également caractérisés par présence de N-méthylanthranilate de méthyle (0,4%) et α -sinensal (0,3%).

❖ **NABIL BOUSBIA et all (2009) [72]** : Après extraction de l'huile essentielle des écorces de citron, par hydrodiffusion générée par les micro-ondes et gravité. L'analyse GCMS montre que les métabolites secondaires se trouvent dans l'huile essentielle isolée par MHG, HD ou CP, avec des pourcentages relativement similaires. Le limonène, un hydrocarbure mono- terpénique, est le principal composant abondant dans l'huile essentielle extraite de la chaux avec des quantités relatives équivalentes pour les deux méthodes d'extraction: 70,9%, 71,22% et 71,86%, respectivement pour le MHG, HD et CP. Geranial, un monoterpène oxygéné, est présent à 1,37%, 0,85% et 1,82%, respectivement pour le MHG, la HD et le CP.

❖ **MOHAMED A. FERHAT et all 2007 [73]** : Après extraction des HE des écorces d'agrumes fraîches *Citrus limon* (L.), par Hydrodistillation traditionnelle (HD), pression à froid (CP) et distillation «sèche» innovante par micro-ondes.

Analyse GCMS montre qu'un total de 62 composés a été identifié dans les huiles essentielles de citron utilisant les trois techniques. En utilisant MAD, 57 composés ont été détectés, tandis que 46 et 44 composés ont été détectés dans les extraits HD et CP, respectivement. MAD, HD et CP a permis la détection de l'actif le plus volatil des

composés de l'huile essentielle de citron, comme le limonène, β -pinène, gèranial et gèraniol, mais leurs proportions dépendent fortement de la technique d'extraction. Substantiellement des quantités plus élevées de composés oxygénés et moins quantités d'hydrocarbures monoterpéniques étaient présentes dans les huiles essentielles des plantes aromatiques et des épices extrait par MAD en comparaison avec HD et CP. Des hydrocarbures monoterpéniques (limonène, etc.) étaient présents en plus grandes quantités dans les huiles essentielles HD et CP que dans l'huile essentielle MAD, mais l'extrait obtenu par MAD était plus concentré dans les composés oxygénés.

Les huiles essentielles d'écorces de citron isolées soit par MAD, CP ou HD contenait les mêmes composants dominants. Geranial était le principal composant oxygéné dans l'huile essentielle extraite de zestes de citron, mais les montants différaient pour les trois méthodes d'isolement; c'était le composant oxygéné le plus abondant du MAD extrait (0,94%), tandis que les extraits HD et CP en contenaient respectivement 1,22% et 1,05%.

Discussion

L'analyse physico-chimique, faite par CGMS des HE montre que le limonène est le composant majoritaire de toutes les huiles essentielles étudiées, avec des pourcentages qui diffèrent selon le type d'écorce d'agrumes et conditions du processus d'extraction.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail entre dans le cadre d'une valorisation des ressources végétales disponibles.

Cette étude nous a permis d'introduire le paramètre de la granulométrie et d'étudier l'effet de la taille (diamètre) des particules de climentine sur le rendement et la qualité de l'huile essentielle de climentine.

D'après l'analyse des résultats obtenus par les autres chercheurs, il peut être vu que :

- L'extraction menée pour les différentes huiles essentielles a permis d'obtenir des rendements pondéraux (%) qui varient en fonction de l'espèce étudiée et la méthode d'extraction.
- Après l'extraction des huiles essentielles, Les résultats montrent que le volume maximal est atteint pour les particules de diamètre qui varie entre 200 et 300 μm , alors qu'il diminue en allant vers les particules ayant des grands diamètres. Ces résultats ont révélés l'existence d'une différence de volume d'un diamètre à un autre, ce qui implique que la granulométrie des particules a un effet sur le rendement d'huile essentielle.
- Les caractéristiques physico-chimiques des HE (la densité ; l'indice de réfraction ; l'indice d'acide) de chaque variété sont identiques quel que soit la taille de la particule étudiée. Les caractéristiques organoleptiques (aspect, odeur et couleur) sont aussi en accord avec celles retrouvées dans la littérature.
- Les résultats de l'analyse CG-MS montrent que le limonène est le composant majoritaire de toutes les HE étudiées avec des pourcentages qui diffèrent selon le type d'écorce d'agrumes et conditions du processus d'extraction. En plus des autres composés ont été détectés dans l'huile qui ont bienfaits connus pour la santé et sont utilisés dans les arômes et les industries. Les résultats étudiés fourniront des informations utiles pour l'avenir études et pour l'utilisation d'HE des écorces dans les industries alimentaires et connexes.
- La méthode micro-ondes offre des avantages importants par rapport aux alternatives, à savoir : temps d'extraction plus courts (30 min vs 3 h pour l'hydrodistillation et 1 h pour le pressage à froid); meilleurs rendements (0,24% contre 0,21% pour l'hydrodistillation et 0,05% pour le pressage a froid); impact environnemental (le coût énergétique est sensiblement plus élevé pour HD et pour les moteurs mécaniques (CP) que celle requise pour l'extraction rapide MAD).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **ANONYME 1, 2001.** CNRS, INRA, INSERM Gestion des déchets : guide pour les établissements publics d'enseignement supérieur ou de recherche. 194 p.
- [2] **Negro, V.,** Ruggeri, B., Fino, D., & Tonini, D. (2017). Life cycle assessment of orange peel waste management. *Resources, Conservation and Recycling*, 127(June), 148–158.
- [3] **Sharma, K.,** Mahato, N., Cho, M. H., & Lee, Y. R. (2017). Converting citrus wastes into value added products: Economic and environmentally friendly approaches. *Nutrition*, 34, 29–46.
- [4] **Hosni, K.,** et al., Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence. *Food Chemistry*, (2010). **123**(4): p.1098-1104.
- [5] **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.
- [6] « World Banc.2012. The World bank annual report (2012): volume 1 . Main Report. World Bank annual report, Wachington, DC, world bank.
- [7] **ADEME,** (1994). Les déchets en chiffres, Données et références. 146 p. (ADEME agence de la transition écologique).
- [8] **NIGNIKAM. 1992.** Deux propositions pour une gestion optimisée des ordures ménagères dans la ville de Yaoundé : le compostage et la station de transit. Mémoire d'ingénieur à l'ENSP Yaoundé.
- [9] **BERG.LR,** RAVEN.P.H, HASSENZ AHL.D.M., 2009. Environnement. Edition : De Boeck, Bruxelles. 605-619.
- [10] **LEROY. JB., 1997.** Les déchets et leurs traitement : les déchets solides industriels et ménagers. Edition : Presse Universitaires de France, Paris, 3^{ème} édit. 127 p.
- [11] article L.541-1-1 du code de l'environnement).
- [12] **MIQUEL. G., 1998.** Recyclage et valorisation des déchets ménagers « rapport 451 office parlementaire d'évolution choix scientifiques et technologiques ». 245p.

- [13] FAURIE. C, FERRA. C, MEDORI. P, DEREAX. J, HEMPTINNE. J., 2006. *Ecologie: Approche scientifique et pratique*. 5^{ème} édition. P 343-356.
- [14] 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.
- [15] DUGRAND-JUDEK, A. (2015). *Contribution à l'étude phytochimique et moléculaire de la synthèse des coumarines et furocou marines chez diverses variétés d'agrumes du genre Citrus*. Thèse de Doctorat, Université de LORRAINE, France.
- [16] KHEFIFI, H. (2015). *Etudes physiologiques et génétiques de caractères morpho-physico-chimiques des fruits d'agrumes au cours de la maturation jusqu'à l'abscission*. Thèse de Doctorat.
- [17] Antoine, S. (2014). *Etude des mécanismes de l'acidification de la pulpe des agrumes en conditions d'assimilés contrastés*. Thèse de Doctorat.
- [18] ZOU, Z., Wanpeng, X., Yan, H., Chao, N., & Zhiqin, Z. (2016). Antioxidant activity of Citrus fruits. *Food Chemistry*, 196, 885–896.
- [19] Putnik, P., BursaćKovačević, D., RežekJambrak, A., Barba, F. J., Cravotto, G., Binello, A., ... Shpigelman, A. (2017). Innovative “green” and novel strategies for the extraction of bioactive added value compounds from citruswastes - A review. *Molecules*, 22(5).
- [20] Liu, Y., Heying, E., & Tanumihardjo, S. A. (2012). History, Global Distribution, and Nutritional Importance of Citrus Fruits. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11(6), 530–545.
- [21] MILIND, S. L. (2008). *Citrus fruit biology, technology and evaluation*.
- [22] ALLAF, T., Tomao, V., Ruiz, K., & Chemat, F. (2013). Instant controlled pressure drop technology and ultrasound assisted extraction for sequential extraction of essential oil and antioxidants. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 239–246.

- [23] **PRADAL, D.** (2016). Eco-procédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit. Thèse de Doctorat.
- [24] **René charrier** d'après les frères courage, mémoire spiritaine, Etude et documents 1, paris 1994 P.6
- [25] **Louis Trabut**, 1902. L'hybridation des Citrus : une nouvelle Tangérine « la Clémentine ». Rev. horticole, Paris, pp. 232-234. 1 planche.
- [26] **Camille Jacquemond**, Marion Heuzetet Franck Curk, *Les Clémentiniers et autre*.
- [27] **J-F. Leroy**, les fruits tropicaux et subtropicaux , paris P.U.F, 1968 *petits agrumes*, Éditions Quæ, 2013
- [28] **Désiré Bois**, *Les Plantes alimentaires chez tous les peuples et à travers les âges*, vol. II : Phanérogames fruitières, Paris, Éditions Lechevallier, 1928, p. 89
- [29] **J. C Praloran**, *Les Agrumes.*, Paris, G.-P. Maisonneuve & Larose, 1971, p. 71
- [30] **Charles Rivière** et Henri Lecq, *Traité pratique d'agriculture pour le nord de l'Afrique : Algérie, Tunisie, Maroc, Tripolitaine*, Paris, Société d'éditions géographiques, maritimes et coloniales, 1929
- [31] *Matières premières usuelles du monde végétal*, Émile Perrot, Masson et Cie, Paris, 1944
- [32] **Roulier G.** Les huiles essentielles pour votre santé : traité pratique d'aromathérapie. Propriétés et indications thérapeutiques des essences de plantes. Editions Dangles, 1990.
- [33] **Wegrzyn R.**, Lamendinh H. Huiles essentielles et aromathérapie bucco-dentaire. Chir. Dent. Fr 2005; 1225 :62-66.
- [34] **Lardry J-M**, Haberkorn V.L'aromathérapie et les huiles essentielles. KinesitherRev 2007; 61 : 147.

[35] **Nogaret-Ehrhart A-S.** La phytothérapie : se soigner par les plantes. Ed. Eyrolles, Paris 2008.

[36] **Pharmacopée européenne.** Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles. Agence Française de Sécurité Sanitaire des produits de santé (Afsaps) Mai 2008.

[37] **Paris M.,** Hurabielle M. Abrégé de matière médicale. Pharmacognosie, Tome I, édition Masson 1981.

[38] Agence Française de Sécurité Sanitaire des produits de santé (AFSSAPS). Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles. Contribution pour l'évaluation de la sécurité des produits cosmétiques contenant des huiles essentielles. Mai 2008.

[39] **Couic-Marinier F.,** Lobstein A. Les huiles essentielles gagnent du terrain à l'officine. Actualités pharmaceutiques 2013; 52 (525) : 18-21

[40] **Degryse, A.C.;** Delpla, I.; Voinier, M.A. « Atelier Santé Environnement, Risques et bénéfices des huiles essentielles », IGS. EHESP. **2008.**

[41] T. S. Reighard ,and S. V. Olesik, Bridging the Gap Between Supercritical Fluid Extraction and Liquid Extraction Techniques: Alternative Approaches of the Extraction of Solid and Liquid Environmental Matrices, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 26,1-39.2006

[42] **Lawrence, B. M. (2009).** A preliminary report on the world production of some selected essential oils and countries. Perfumer & Flavorist. 34: 38.

[43] **Matthews, R. F., Braddock, R. J. (1987).** Recovery and applications of essential oils from oranges. Food Technology. 41(1): 57-61.

[44] **Luque de Castro, M.D.;** Jiménez-Carmona, M. M. et Feràndez-Pérez, V. Trends Anal. Chem. 1999, 18, 708.

- [45] **Laruelle R.** 1993. Un vent de fleurs dans l'art du parfum. Paris, le temps apprivoisé, 105-125. In FERHAT M.A., MEKLATI B.Y., CHEMAT F. 2010. Citrus d'Algérie les huiles.
- [46] **Richard H.** (1992). Épices et Aromates. Technologie et Documentation Lavoisier. Paris. 339 p.
- [47] **Bruneton J.** (1999). Pharmacognosie, phytochimie. Plantes médicinales. Edition Technique et documentation, 3^{ème} Edition Lavoisier, Paris. 1095p.
- [48] **Paré, J.R.J.** 1992, CA Pat. 2055 390; b) Camel, V. Trends in Anal. Chem. 2000, Vol. 19, n°4, 229; b) Lucchesi, M. E.; Chemat, F.; Smadja, J. Journal of Chromatography A 2004, 1043, 323-327.
- [49] **Ericsson, M.** et Colmsjö, A. Journal of chromatography A, 2000, 877, 141; b) Pourmortazavi, S. M.; Hajimirsadeghi, S.S. Journal of Chromatography A 2007, 1163, 2-24.
- [50] **CHEMAT F.** 2010. Citrus d'Algérie les huiles essentielles et leurs procédés d'extraction. Office des publications universitaires. Edition: 1.03.5130, Algérie.
- [51] **SALGHI R., 2015.** Cours d'analyses physico-chimiques des denrées alimentaires. Filière Génie des Procédés, Énergie et Environnement (GPEE), 1^{ère} année. ENSA Agadir, Maroc, p : 11.
- [52] **AFNOR, 2000 :** Huiles essentielles. Ed. PARA Graphic. Tome1 – Echantillonnage et méthode d'analyse 471 P. Tome 2 – Volume 1 Monographie relative aux huiles essentielles 323 P. Tome 2 – Volume 2 Monographie relative aux huiles essentielles 663 P.
- [53] **Acree, William E, Jr** (1998), Basic Gas Chromatography, journal of chemical education (75): 1094-1095.
- [54] **SOUCI S.W., FACHMANN W. et KRAUT H., 1995.** Food composition and nutrition tables. 6th ed. Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.p : 352-354.

[55] **HAGAR. M,TRAORE.S** 2019 « Extraction et caractérisation des huiles essentielles des écorces d'agrumes par hydrodistillation assistée par micro-ondes (HDMO) » Thème de master université BLIDA 1. Algérie .

[56] **HANNANE N.**, 2018. Étude de l'influence de la taille des particules sur le rendement, la qualité et l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle des écorces des fruits de l'oranger amer : *Citrus aurantium L.* Thème de master. Université de Blida 1. Algérie.

[57] **HE-SHUAI, H., EMMANUEL, M., RONG, Z., RONG, Z., YA-LI, H., ZHONG-HUA, Y., CAN, Q** (Extraction of essential oil from Citrus reticulata Blanco peel and its antibacterial activity against Cutibacterium acnes (formerly Propionibacterium acnes) *Heliyon* vol: 5 (2019) e02947.

[58] **Lemes, R.S., Alves, C.C.F., Estevam, E.B.B., Santiago, M.B., Martins, C.H.G., Santos, T.C.L.D., Crotti, A.E.M., Miranda, M.L.D.,** 2018. Chemical composition and antibacterial activity of essential oils from Citrus aurantifolia leaves and fruit peel against oral pathogenic bacteria. *An. Acad. Bras. Cienc.* 90, 1285–1292.

[59] **Zhang, H., Lou, Z., Chen, X., Cui, Y., Wang, H., Kou, X., Ma, C.,** 2019. Effect of simultaneous ultrasonic and microwave assisted hydrodistillation on the yield, composition, antibacterial and antibiofilm activity of essential oils from Citrus medica L. var. sarcodactylis. *J. Food Eng.* 244, 126–135.

[60] **SaidatOlanipekunGiwa, Mahmood Muhammad and AbdulwahabGiwa.** “utilizing orange peels for essential oil production”. *Arpn journal of engineering and applied sciences.* vol. 13, no. 1, january 2018.

[61] **Merve Deniz Köse and OguzBayraktar** valorization of citrus peel waster. *nat. volatiles & essent. oils*, 2018; 5(2): 10-18

[62] **D.C. SIKDAR, NIKILA R.** “Extraction of citrus oil from lemon (citrus limon) peels by steam distillation and its characterizations” *international journal of technical research*

and applications e-issn: 2320-8163, www.ijtra.com, volume 5, issue 2 (march - april 2017), pp. 29-33.

[63] **Hicham Boughendjioua**, SamahDjeddi. Organoleptic and Physicochemical Properties of Algerian Lemon Essential Oil. *World Journal of Applied Chemistry*. Vol. 2, No. 3, 2017, pp. 96-100. doi: 10.11648/j.wjac.20170203.14

[64] **V. Jeannot, J. Chahboun, D. Russell and P. Baret**. Quantification and determination of chemical composition of essential oil extracted from natural orange blossom water (*Citrus aurantium L. ssp. aurantium*). *International Journal of Aromatherapy*. 15 (2) (2005) 94-97.

[65] **R. Fuselli, B. Susana, D. L. R. Garcia, J. Martin and F. Rosalia**. Chemical composition and antimicrobial activity of citrus essences on honeybee bacterial pathogen *Paenibacillus larvae*, the causal agent of American foulbrood. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 24 (2008) 2067-2072.

[66] **FENG FENG W**, Yamei Jin, Xueming Xu, Na Yang (Electrofluidic pre treatment for enhancing essential oil extraction from citrus fruit peel waste). *Journal of Cleaner Production* 159 (2017) 85e94.

[67] **Ibtehal K. Shakir and Sarah J. Salih**. Extraction of Essential Oils from Citrus By-Products Using Microwave Steam Distillation. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering* Vol.16 No.3 (September 2015) 11- 22 ISSN: 1997-4884.

[68] **D. A. Margosan, L. H. Aung, W. P. Wergin, E. F. Erbe**, (2001), "The nature of oil gland and its associated tissues in the pericarp of *Citrus limon (L.)* Bern. F. by confocal microscopy", *Phyton-International Journal of Experimental Botany*, vol.(15), pp.107-119.

[69] **B. Y. Meklati, M. A. Ferhat**, (2007), "Comparison of different isolation methods of essential oil from citrus fruits: Cold pressing, Hydro distillation and microwave distillation", *Flavour and Fragrance Journal*, vol.(22), pp.494-504.

[70] **Namita Bhuyan**• P. C. Barua• Prakash Kalita• Ananta Saikia. Physico-chemical variation in peel oils of Khasi mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) during ripening. *Ind J Plant Physiol.* (July–September 2015) 20(3):227–231.

[71] **M.Y. Sayah**, H. Taouda, R. Chabir, L.K. Yousfi, E. Derwich¹, Y. KandriRodi, F. OuazzaniChahid, F. Errachidi . Valorisation des déchets industriels d'agrumes par l'extraction des huiles essentielles Valuation of industrial citrus waste by essential oils extraction . *Proceedings G-ENVIRON-5, Volume 3 (2013) 124-129.*

[72] **BOUSBIA N**, MarylineAbertVian , Mohamed A. Ferhat , Brahim Y. Meklat, i Farid Chemat (A new process for extraction of essential oil from *Citrus* peels: Microwavehydrodiffusion and gravity). *Journal of food Engineering* 90 (2009) 409-413

[73] **MOHAMED A. FERHAT**, Brahim Y. Meklati and Farid Chemat. Comparison of different isolation methods of essential oil from *Citrus* fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL* *FlavourFragr. J.* 2007; 22: 494–504.

[74] **GARNERO J., 2003.** Huiles essentielles. Les techniques de l'ingénieur, K. 345, p : 1-39.

[75] **JULIENNE STEPHANIE FABIE-AGAPIN**, stevejanagap, jay martizano, daniloortillo, 5vivian azucena-topor. physico-chemical characterization of essential oil from the peel and leaf of dalanghita (*Citrus nobilis*). *international journal of novel research in physics chemistry & mathematics* vol. 4, issue 2, pp: (1-13), month: may - august 2017.

[76] **SILVESTRE W.P.**, F. Agostini, L.A.R. Muniz, G.F. Pauletti (Fractionating of green mandarin (*Citrus deliciosa* Tenore) essential oil by vacuum fractional distillation). *Journal of Food Engineering* 178 (2016) 90e94.

[77] **IVANA BONACCORSIA**, Paola Dugo, Alessandra Trozzi, Antonella Cotroneo and Giovanni Dugo . Characterization of Mandarin (*Citrus deliciosa* Ten.) Essential Oil. Determination of Volatiles, Non-Volatiles, Physico-Chemical Indices and Enantiomeric Ratios. *Naturel Product Communication.* 2009 Vol: 4 No: 11 (1595-1600).

[78]SEYED ELYAS RAZZAGHI, Akbar Arabhosseini, Mohammad Turk,*, Thibault Soubtrat, AurélieCendres, Mohamad HoseinKianmehr, Sandrine Perino, Farid Chemat . Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil. *Journal of Food Engineering* 241 (2019) 26–32.

[79] Chisholm, M.G., Wilson, M.A., Gaskey, G.M., 2003. Characterization of aroma volatiles in key lime essential oils (*Citrus aurantifolia*Swingle). *Flavour Fragrance J.* 18,106–115.

[80]Shahnawaz Ahmed, H S Rattanpal, Khalid Gul, Rouf Ahmad Dar, Akash Sharma. Chemical composition, antioxidant activity and GC-MS analysis of juice and peel oil of grapefruit varieties cultivated in India. *Journal of Integrative Agriculture* 2019, 18(7): 1634–1642.

[81] Kirbaşlar Ş I, Boz I, Kirbaşlar F G. 2006. Composition of Turkish lemon and grapefruit peel oils. *Journal of Essential OilResearch*, 18, 525–543.

[82]DHEKRA T, , abdelkarimaydi, andréwüstzibetti, giovannadella porta ,mariarosascognamiglio, vincenzocricchio, elisalanga, manefabderrabba,ana m. mainar(supercritical extraction from citrus aurantiumamara peels using co2 with ethanol as co-solvent). *journal of supercritical fluids* 117(2016) 33-39.

ANNEXES

Annexe A

Tableau annexe 1 : le matériel de laboratoire utilisé dans l'expérience.

Matériel de laboratoire	
Dispositif de Clevenger	Ependorf
Four micro-onde	Mixeur Moulinex
Balance électronique	Entonnoir
tamiseur	Becher
Ballon à fond rond 500ml	

Annexe B



Figure annexe 1 : Fruit de clémentine

Annexe C



Figure annexe 2 : tamiseur Retsch (AS 200)