

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ 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
Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Intitulé du mémoire :

Étude de l'effet de la granulométrie des écorces de citron « *citrus limon (Eurêka)* » sur le rendement d'huile essentielle extraite par l'hydro- distillation assisté par micro-ondes (HDMO)

Présenté par :

Saci Rayhana

Encadré par :

Pr El Hadi Djamel

Mme Boudjit Djamila

Année universitaire 2019/2020

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير قياس الحبيبات على المردود والخصائص الفيزيائية والكيميائية والتركيب الكيميائي للزيوت الأساسية من قشور الليمون المسحوق من أصناف Eureka. استخراج الزيت الأساسي من سبع عينات قشور تم إجراؤها في المختبر عن طريق التقطير المائي بمساعدة الميكروويف (HDMO) جهاز من نوع Clevenger مركب على فرن ميكروويف. لقد لاحظنا لكل عينة من عيناتنا أن الحبيبات ذات القطر الكبير $d > 630\mu\text{m}$ تعطي عائدًا منخفضًا يصل إلى 1,13% ويصل المردود إلى قيمته القصوى 2,91% عندما يكون قطر الحبيبات $200\mu\text{m} \leq d \leq 300\mu\text{m}$. إن قياس الحبيبات لا يؤثر على الخصائص الفيزيائية (الكثافة ومعامل الانكسار) والكيميائية للزيوت الأساسية المستخرجة.

الكلمات المفتاحية: قياس الحبيبات، الحمضيات، الاستخلاص، الزيت الأساسي، التقطير المائي، الميكروويف.

REUME

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la granulométrie sur le rendement et les propriétés physico-chimiques et la composition chimique des huiles essentielles des écorces de citron (*citrus limon* de variétés *Eureka*) broyées. L'extraction d'huile essentielle à partir de ces sept échantillons d'écorces, est réalisée au laboratoire, par hydro-distillation assistée par micro-ondes (HDMO) (dispositif type Clevenger monté sur un four micro-onde). Nous avons remarqué pour chacun de nos échantillons, que les particules de gros diamètre ($d > 630\mu\text{m}$) donner un faible rendement 1,13 %, et le rendement atteint sa valeur maximale 2,91% lorsque les diamètres des particules $200 \leq d \leq 300\mu\text{m}$. Nous montrons que la taille des particules n'a pas d'influence sur les propriétés physico-chimiques (la densité, l'indice de réfraction) des huiles essentielles extraites.

Mots clés : Granulométrie, agrumes, extraction, huile essentielle, hydro-distillation, micro-ondes

ABSTRACT

The aim of this work is to study the effect of particle size distribution on the yield and the physicochemical properties and chemical composition of essential oils from crushed lemon peels (*citrus limon* of Eureka varieties). The extraction of essential oil from these seven bark samples is carried out in the laboratory, by microwave assisted hydro-distillation (HDMO) (Clevenger-type device mounted on a microwave oven). We have noticed for each of our samples, that the large diameter particles ($d > 630\mu\text{m}$) give a low yield 1.13%, and the yield attains its maximum value 2.91% when the particle diameters $200 \leq d \leq 300\mu\text{m}$. We show that the size of the particles has no influence on the physicochemical properties (density, refractive index) of the essential oils extracted.

Key words: Granulometry, citrus, extraction, essential oil, hydro-distillation, microwave.

Partie bibliographique

1. LES AGRUMES

1.1. Historique des agrumes

La culture des agrumes se sont développées en Asie dans l'aire d'origine de ces arbres de la famille des Rutacées, selon que les auteurs ont n'ont pas pris en compte les hybrides [4]. La première grande migration des agrumes au premier millénaire avant notre ère, en direction de l'ouest, vers la Mésopotamie. Ils atteignirent les rivages de la Méditerranée, l'Égypte et la Grèce entre le VIIIe et le IVe siècle av. JC. Les études phylogénétiques par [5] ont suggéré que la diversité des agrumes se structure uniquement autour des trois espèces variées pamplemoussiers *C. maxima* (L.) Mandariniers (*C. reticulata* Blanco) et cédratiers (*C. medica* L.). L'apparition des autres espèces cultivé « orangers, bigaradiers, citronniers, pomelos, limettiers » a eu lieu ensuite par hybridation entre ces taxons de base mis en contact par les échanges commerciaux et les migrations humaines [6]. La figure suivante présente La localisation des zones d'origine des différentes espèces.



Figure1 .1 : Les Région d'origine, et zones de diversification des agrumes cultivés [7].

Depuis 3000 ans, ils ont été cultivés en caisses dans les orangeries des châteaux comme étant des plantes ornementales, dont la beauté du feuillage s'ajoute à celle des fleurs et des fruits. Mais actuellement ils sont cultivés dans le monde entier sous les climats de type Méditerranéen, pour l'utilisation principalement alimentaire de leurs fruits caractérisés par

leurs excellentes qualités organoleptiques, nutritionnelle et leurs avantages pour la santé humaine.

1.2. Taxonomie des agrumes

Les agrumes ou aujourd'hui « Hespérides » dans la mythologie grecque [8] ou « agrume » selon les origines latin, sont des arbres et des arbustes désigne les fruits comestibles par extension aux arbres qui les portent appartient au genre *Citrus*, à la famille rutacées [9] qui forment une famille de plantes appartenant à l'ordre des Sapindales [4], elle comprend 900 espèces réparties en 150 genres. La systématique des *Citrus* est très difficile à cause des croisements inter génétiques et interspécifiques qui s'opposent facilement entre eux. Il existe deux systèmes principaux de classification pour le genre *Citrus*. Celui de Swingle [4] qui ne comprennent que 16 espèces et beaucoup plus précis avec 156 espèces [10]. La classification de ses espèces de genre citrus est :

- ✓ Règne : Plantae
- ✓ Sous-règne : Tracheobionta
- ✓ Division : Magnoliophyta
- ✓ Classe : Magnoliopsida
- ✓ Sous-classe : Rosidae
- ✓ Ordre : Sapindales
- ✓ Famille : Rutaceae
- ✓ Genre : Citrus L.

Le genre Citrus renferme la plupart des agrumes qui sont caractérisées par la présence, dans les feuilles, fleurs, tiges et péricarpes des fruits, de poches contenant de l'essence aromatique. La majorité de ces groupes renferment un grand nombre de variétés avec des caractéristiques diversifiés qui ont été modifié ou amélioré au cours du temps. Les fruits des agrumes varient selon les espèces et les variétés et présentent des poids et des tailles variables. Ils sont oblongs ou sphériques. L'épiderme (on dit aussi l'écorce) est jaune ou vert et contient les glandes riches en huile essentielle largement utilisée en aromathérapie. La pulpe est la chair du fruit qui renferme plus ou moins de jus se divise par quartier 8 à pour les citrons [10].

1.3. Importance économique

Les agrumes constituent un secteur stratégique dans la plupart des pays producteurs jouant ainsi un rôle socio-économique du premier ordre. Sur le plan économique, les agrumes représentent une source importante des filières (agriculteurs, industriels, exportateur). Sur le plan social, si le secteur qui assure l'emploi de la main d'œuvre. Cette importance justifie par leur :

Consommation comme des produits frais ou après leur transformation (jus, sirop).

Grande qualité nutritive riche, en vitamine C, B6, et constituent une source de fibres d'acide ascorbique et folique, du potassium et du calcium.

Effet bénéfique sur la santé en contribuant dans la diminution des risques de maladies cardiovasculaires et d'autres maladies [11].

Il s'agit donc d'une filière d'importance économique majeure à l'échelle nationale ainsi qu'à l'échelle internationale [12].

- **Dans le monde :**

Les agrumes sont en tête des productions fruitières dans le monde en 2012. Aujourd'hui cultivés sur plus de 3 millions d'hectares et dans plus de 100 pays aux climats tropicaux, subtropicaux et méditerranéens avec une capacité de production de 131 millions de tonnes (FAO 2014) [1]. La libéralisation du commerce ainsi que les avancées technologiques en matière de stockage et de transport, ont engendré une mondialisation de l'industrie des agrumes. Contribué à l'amélioration de la production est principalement due à la croissance des terres cultivées consacrées aux agrumes. Selon les données mondiales du département des agrumes Américain de l'Agriculture USDA, la production mondiale d'agrumes tous produits confondus s'élève à plus de 90 Mt, avec un TCAM de 1,2% durant la période 2007-2017 [11]. En général, la production mondiale des agrumes se décline en quatre catégories ainsi réparties présentées dans le tableau 1.1 :

Tableau 1.1 : Parts de variétés d'agrumes (%) dans la production mondiale [10].

Variétés d'agrumes	Part dans la production mondiale
Oranges	54 %
Mandarines	31%
Citron	8%
Pamplemousse	7%

Pour les différents types d'agrumes, les principaux pays producteurs sont les suivants :

Tableau 1.2: Classification des principaux producteurs d'agrumes et leurs parts [10].

Pays Production	En Tonnes	Part en %
1- Chine	29500000	34%
2- Brésil	19217000	22%
3- Union européen	10766101	13%
4- Mexique	6775000	7,9%
5- USA	4601311	5,4%
6- Égypte	3000000	3,5%
7- Maroc	2315040	2,7%
8- Turquie	1399000	1,6%

Les agrumes sont des fruits frottement demandés sur les marchés internationaux. Plus de 7% de la production mondiale, correspondent à des importations. La Russie représente la première destination des agrumes importés avec un pourcentage de 23 %. Ce marché est très demandeur en petits fruits. Au second rang, on trouve l'Union Européenne avec un volume de 1 million de tonnes importées en 2012/2013. Pour cette destination les oranges représentent 71 % des agrumes importés [10].

- **Dans l'Algérie :**

En Algérie les agrumes présentent une importance économique considérable pour de nombreux pays. Il en est de même pour l'Algérie où ils constituent une source d'emploi et d'activité économique aussi bien dans le secteur agricole que dans diverses branches

auxiliaire (additionnement emballage, transformation transport).

La culture des agrumes représente pour notre pays un segment stratégique. Selon les dernières statistiques, l'agrumiculture couvre actuellement une superficie totale de 58749 ha. La production totale avoisine les 1203752 tonnes toutes les variétés confondues pour un potentiel de 1.5 à 2 millions de tonnes dès l'entrée en production des jeunes vergers.

Le verger agrumicole algérien est particulièrement concentré dans la plaine littorale et sub-littorale, où les conditions de sol et de climat sont favorables. Selon ce même auteur les principales zones agrumicoles sont localisées comme suit :

- ✓ La plaine de la Mitidja.
- ✓ Le périmètre de la Mina et du Cas Chélif.
- ✓ La plaine d'Annaba.
- ✓ La plaine de Skikda.

La plaine de la Mitidja de la région centre du pays est la zone potentielle en agrumiculture, elle couvre une surface de 36 219 ha en 2013 ce qui représente environ 56.4 % de la superficie agrumicole totale [11] (Figure.1.2).

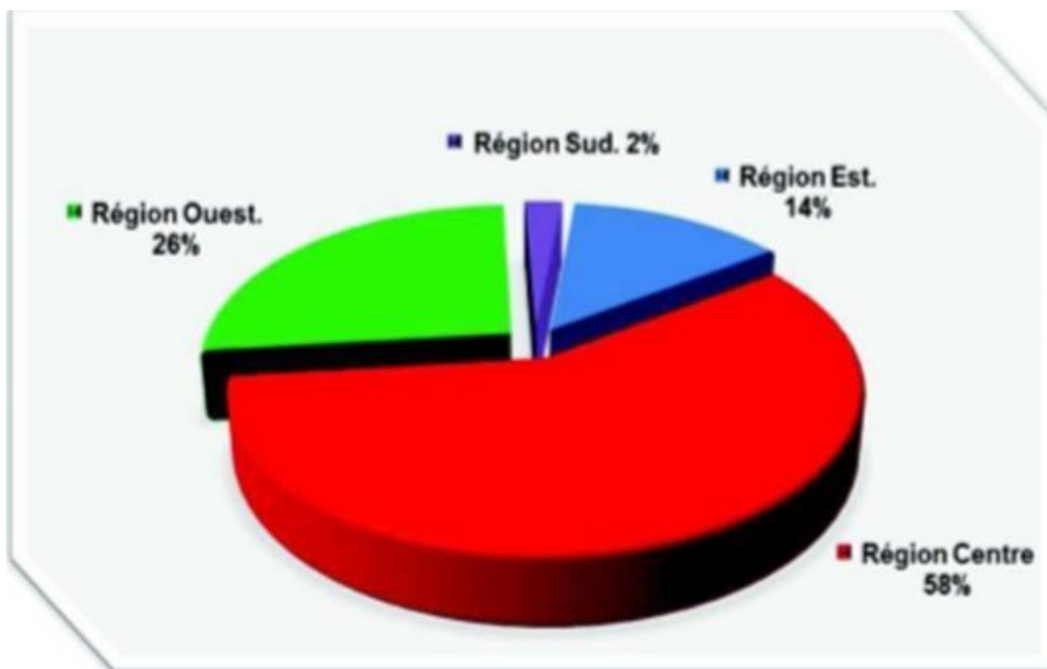


Figure.1. 2 : Répartition des superficies agrumicoles par région [11].

1.4. Coproduits des agrumes

D'après plusieurs variétés des agrumes (Annexe 1) que l'on peut consommer ou transformés aux :

- Huiles essentielles d'agrumes : Les huiles essentielles d'agrumes sont des huiles obtenues par le pillage des écorces d'agrumes. Elles sont utilisées par l'industrie agro- alimentaire afin de donner de la saveur aux boissons et aux aliments. Elles sont également l'un des intrants de l'industrie pharmaceutique pour la préparation de médicaments et de savons, de parfums et autres cosmétiques, et pour des produits d'entretien à usage domestique.
- D-limonène : Est un élément d'huile extrait des écorces ou des pépins de citron et d'orange. Il est considéré comme une des sources les plus pures de terpène monocyclique. Il est employé dans la fabrication des solvants industriels en tant qu'élément de synthèse des autres produits chimiques. Il est également utilisé comme élément de saveur des composés aromatique.
- Granulés de pulpe de citron : Les granulés de pulpe de citron ont des résultats de la conversion du zeste et de la pulpe qui ont été mis de côté lors de l'extraction du jus. Ils sont utilisés dans l'alimentation du bétail [13]. Les granulés sont également connus par des propriétés médicinales qui sont utiles dans la lutte contre certaines maladies.
- La pectine : Est un polysaccharide complexe extraite de la paroi cellulaire des plantes. Chimiquement elle est un polymère d'acide D- α [13]. Glacturonique anhydre elle a une capacité de former des gels aqueux la rend utile comme ingrédient fonctionnel dans le processus de fabrication de différents produits alimentaires (confitures, gelées, boissons de fruits concentrées, jus de fruits, produits fermentés) [14].

1.5. Le citronnier

Le citronnier est désigné sous le nom de (*citrus limon* (L.) Bruman) ou plus couramment (*citrus limon*). La variété du citronnier, Eureka des 4 saisons, est la plus cultivée du fait de sa mise à fruit rapide et de ses floraisons très remontantes permettant la production de fruits au printemps et en été voire, cette variété est originaire de Californie [15].

1.5.1. Le Citron

Le fruit du citronnier est une baie baccinée. Cet agrume de taille moyenne (5 à 10 cm) est dit « limoniforme », c'est-à-dire, ovoïde et avec, à l'extrémité styloïde [15].

La description morphologique de citron est :

- La peau : Appelée écorce ou zeste. Elle est brillante et d'une couleur variant du vert au jaune vif selon la maturité du fruit est utilisée pour son arôme et son amertume dans la préparation culinaire et pharmaceutique. Le zeste se développe à partir des parois externe et moyenne des carpelles floraux. Elle est constituée par le flavédo comprenant l'épicarpe et le mésocarpe externe, et l'albédo ou mésocarpe interne.
- L'épiderme : Interne des carpelles floraux est à l'origine de l'endocarpe ou pulpe. Elle est formée d'un ensemble de poils vésiculeux, à parois minces, contenant un jus plus ou moins acide, et groupés en 8 à 12 quartiers séparables les uns des autres.
- Les pépins : Fusiformes, proviennent des deux rangs d'ovules. Ils sont blancs à un seul embryon et le plus souvent exalbuminés.
- La pulpe : Est formée d'un ensemble de poils vésiculeux, quartiers séparables les uns des autres. La pulpe est jaune pâle, juteuse et riche en acide citrique ce qui lui donne sa saveur acide.

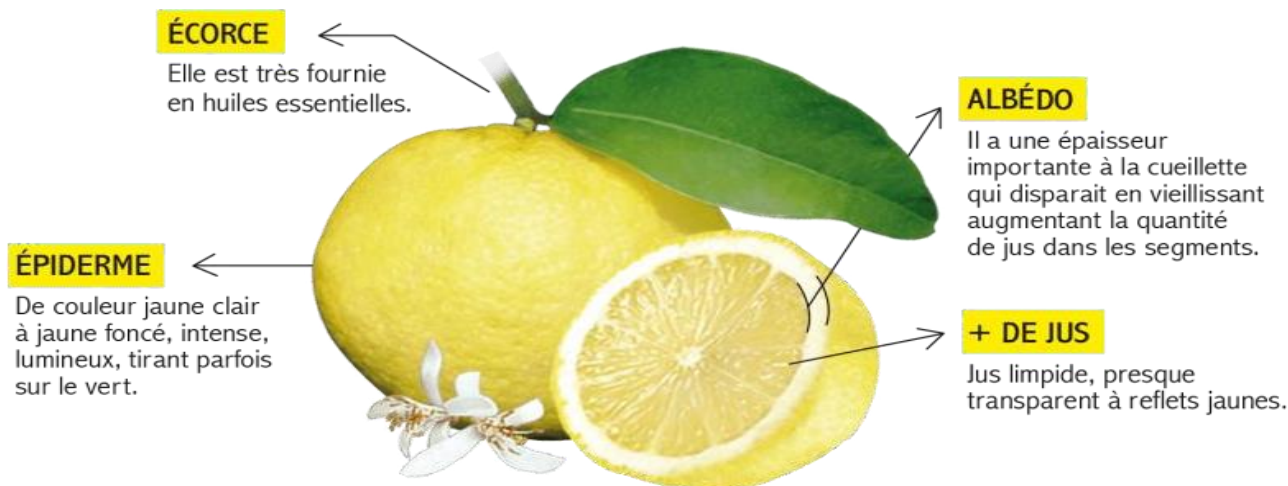


Figure.1.3 : Morphologie du citron [16].

1.5.2. Utilisation du citron et sa composition chimique

L'utilisation du citron dépend par sa composition biochimique. Il est riche en acide citrique, en calcium, en phosphore, en potassium et en vitamines E, K, B et C, ce dernier présente 53 mg/100g. Cette richesse, fait de lui un fruit très recherché pour ses propriétés thérapeutiques, antiseptiques et antioxydants. Il est utilisé contre de nombreuses maladies telles que le scorbut, la toux, le rhume. Il y a même des études qui évoquent le rôle du citron contre les maladies dégénératives du cerveau, comme la maladie d'Alzheimer, grâce à ces puissants flavonoïdes [16]. En tant qu'aliment, il peut être consommé frais, ou transformé en jus, conserves et confitures. C'est aussi un condiment très apprécié quant à ces propriétés organoleptiques. Les sous-produits du citron sont largement valorisés, Le citron est également une source d'huile essentielle ou d'essence. L'extraction des essences peut se faire à partir des feuilles (petit-grain), des fleurs (néroli) ou encore des écorces des fruits.

Les huiles essentielles sont utilisées en parfumerie et dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques.

1.5.3. Production du citron

- **Mondiale :**

La production et la consommation Mondiale des agrumes ont connu une période de forte croissance depuis le milieu des années 80. Le citron est un produit sous des climats froid, telles que l'ouest des États-Unis, l'Espagne, l'Italie et Argentine. Il est également adéquat à des climats secs (Égypte, Iran, Inde, etc.). Les grands pays producteurs sont le Mexique et le Brésil [10]. La production mondiale de citrons et limes a atteint 10,6 millions de tonnes en 2010.

- **Algérie :**

La culture de citron en Algérie ne présente que 8% [11] de la production totale des agrumes. Parmi les variétés les plus cultivés Eureka dans une superficie d'environ 91ha [11]. À cause de la présence de cette variété dans le marché durant toute l'année nous l'avons choisi dans notre sujet (Annexe 2).

2. LES HUILES ESSENTIELLES

2.1. Historique d'huile essentielle

Depuis toujours, l'homme cherche dans les plantes de quoi s'alimenter et se soigner. Les huiles essentielles, reconnues pour leurs puissantes propriétés thérapeutiques, ont été utilisées pendant des millénaires, dans l'alimentation, la médecine, la parfumerie. La fabrication et l'utilisation des huiles essentielles été prévue dans 3000 avant J.C. Les huiles essentielles semblent avoir accompagné la civilisation humaine depuis ses premières jeunesses.

Par la suite, les huiles essentielles ont permis l'avance de la recherche scientifique, au niveau des techniques d'obtentions et d'analyses de leurs compositions chimique. En Parallèle de leur utilisation dans l'avancement de l'aromathérapie. Aujourd'hui, la concurrence des laboratoires de produits chimiques de synthèse, financière beaucoup plus puissants est l'une des raisons du demi-succès d'aromathérapies à cette époque.

2.2. Définition de l'huile essentielles

Il y a plusieurs définitions disponibles de l'huile essentielle convergente sur le fait que les huiles essentielles, le terme « huile » s'explique par la propriété de solubilisation des composes dans les grasses et par leur caractère hydrophobe. Le terme « Essentielle » fait référence au parfum, à l'odeur plus ou moins forte dégage par la plante.

La pharmacopée européenne [17] définit les huiles essentielles comme « Produit odorant, généralement de composition complexes, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement de 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 [3] n'entraînant pas de changement significatif de sa composition ».

Selon AFNOR, l'huile essentielle aussi appelée « essence ». C'est une substance aromatique naturelle. Les huiles essentielles sont des substances de consistances huileuses, plus au moins fluides, très odorantes, volatile et très rarement colorés. Elles sont plus légères que l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, mais insoluble dans l'eau [3].

2.3. Répartition dans le règne végétal

Dans le règne végétal, tous les plants ont la capacité de produire des essences, le plus souvent à l'état de traces. Les plants dits « aromatiques » sont celles qui en produisent en quantité relativement important. Sur le plan quantitatif, les teneurs en huiles essentielles des plantes sont très faibles, souvent inférieures à 1 %. Des teneurs fortes comme celle du bouton floral du giroflier (15 %) sont rares et exceptionnelles.

Il y a environ 17 500 espèces aromatiques, presque exclusivement chez les végétaux supérieurs [18]. Bien que les plants aromatiques se répartissent sur un grand nombre de familles botaniques, Citons par exemple les Lamiaceae, les Astéraceae, les Apiaceae, les Cupressaceae, les Rutaceae, les Lauraceae, les Myrtaceae [19].

2.4. Localisation de l'huile essentielle

Les huiles essentielles sont produites dans le protoplasme cellulaire des plantes aromatiques et représentent les produits du métabolisme cellulaire dit "secondaire"[20]. La synthèse et l'accumulation de ces métabolites dans un organe sont associées à la présence de structures histologiques spécialisées souvent localisées sur ou à proximité de la surface de la plante exactement aux :

- Tissus ou cellules sécréteurs externe : Épiderme.
- Cellules épidermiques sécrétrices : Les cellules de l'épiderme sécrètent des essences.
- Poils sécréteurs : Responsable du parfum de certains plants.
- Les cellules isolées internes : Se différencient à partir des cellules parenchymateuses, elle se distingue par leur taille très important et leur paroi cellulosique légèrement épaisse.

Les Citrus élaborent et stockent les huiles essentielles dans des poches sécrétrices localisées dans la partie externe du mésocarpe du fruit (flavedo). C'est cette localisation particulière qui permet de les récupérer directement par « expression ».

2.5. Rôle de l'huile essentielle

Les huiles essentielles diffèrent en fonction des espèces et, bien que leurs rôles (tous les rôles) soient encore mal connus. Il est cependant clair qu'elles interviennent dans les relations qu'entretient la plante avec les organismes vivants qui l'entourent. Ils sont probablement des éléments essentiels de la coévolution des plantes avec les organismes vivants, tels que les prédateurs, mais aussi de la pollinisation et la dissémination. Les composants volatils ont un rôle mobilisateur d'énergie lumineuse et de régulateur thermique au profit de la plante. Certains terpènes jouent un rôle important et varié dans la relation des plantes avec leur environnement. Empêche la germination des organes responsables de la prolifération des infections ou la croissance des agents pathogènes issus de ces organes.

2.6. Propriétés de l'huile essentielle

2.6.1 Propriétés physiques :

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques organoleptiques :

L'huile essentielle généralement liquide à température ambiante.

HE généralement incolores ou jaune pâles sauf celui d'azulène qui est de couleur bleue [3].

Chaque huile essentielle a une odeur caractéristique selon sa richesse en composés oxygénés et aromatiques. Ce sont des parfums.

Les Substance de HE consistance huileuse, plus ou moins fluides ou légèrement visqueuses, voire résinoïdes, très odorantes et volatiles.

Elles sont solubles dans les alcools, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, mais elles sont insolubles ou peu solubles dans l'eau.

Leur point d'ébullition très élevée, varie de 160 °C à 240 °C [3].

Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99.

Leur indice de réfraction dépend essentiellement de la teneur en monoterpènes et dérivés oxygénés. Une forte teneur donnera un indice élevé et une faible teneur donnera l'inverse.

Elles ont un pouvoir rotatoire dû à la présence de carbones asymétriques. Elles sont rarement inactives sur la lumière polarisée.

Elles sont de conservation limitée car très altérables et sensible à l'oxydation et à la lumière, mais elles ne rancissent pas. Doit se faire à l'abri de la lumière (flacons en verre fumé) et de l'humidité.

2.6.2. Propriétés chimiques :

Les huiles essentielles s'oxydent à la lumière et se résinifient en absorbant de l'oxygène en même temps que leur odeur se modifie. Elles absorbent le chlore, le brome, l'iode avec un dégagement de chaleur, et peuvent se combiner à l'eau pour former des hydrates.

2.7. Les compositions chimiques d'HE

Les huiles essentielles sont des mélanges variables et complexes de différents composés chimique, dissous l'un dans l'autre formant des solutions homogènes. Peut varier selon l'organe, les facteurs climatiques, la nature du sol, le mode d'extraction. Le nombre de composants chimique isolés presque 500 molécules déferant et il en reste beaucoup à découvrir.

Dans la composition de l'huile essentielle rencontré les terpènes les plus volatils c'est-à-dire ceux dont le poids moléculaire n'est pas élevé. A côté des composés majoritaires (entre 2 et 6 généralement), on retrouve des composés minoritaires et un certain nombre de constituants sous forme de traces. Les principaux constituants d'HE appartiennent à 3 groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes [21] :

- Les composés terpéniques
- Les composés aromatiques
- Les composés d'origine divers

- Les composés terpéniques :

Les composés de type terpénique sont largement rencontrés dans les huiles essentielles. Sont des hydrocarbures terpéniques aient des structures très diverses, qui ont une masse moléculaire faible. Ils portent dans la plupart des cas la formule générale (C_{5H_8}), formés d'un multiple pair ou impair d'unités de 2-méthylbuta-1,3-diène ou appelé encore Isoprène. Les terpènes sont de structures très diverses (acycliques, monocycliques, bicycliques) (Annexe 3), et contiennent la plupart des fonctions chimiques des matières organiques. On rencontre dans

les huiles essentielles principalement des monoterpènes et des sesquiterpènes (possédant respectivement 10 et 15 atomes de carbone), plus rarement des di terpènes (20 atomes de carbone) [3], ainsi que leurs dérivés oxygénés des terpènes. S'appellent terpenoids, une grande variété de structures caractérise les terpénoïdes selon le nombre de carbones présents, le caractère saturé ou insaturé des liaisons.

- **Les composés phénoliques :**

Ce sont des dérivés du phényl-propane [C_3 , C_6] (composés oxygénés). Ils sont moins fréquents que les terpènes mais leur présence est très importante car ils sont responsables de caractères organoleptiques des essences, peuvent contenir des phénols (chavicol, eugénol), des aldéhydes (cinnamaldéhyde), des alcools (alcool cinnamique), des dérivés méthoxy (anéthol, estragol) ou méthylène dioxyde (myristicine, afrole).

- **Les composés d'origine diverse :**

Ce sont des produits résultants de la transformation de molécules non volatiles entraînés par la vapeur d'eau. Il s'agit de composés de la dégradation d'acides gras, de terpènes, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée généralement de faible masse moléculaire porteurs de différentes fonctions. À titre indicatif, on peut citer :

- L'heptane et la paraffine dans l'essence de camomille.
- Des acides (C_3 , C_{10}).
- Des esters acycliques présents surtout dans les fruits :
 - Acétate de butyle (pomme)
 - Acétate d'isoamyle (banane)

2.8. Composition chimique d'HE de citron

De façon générale l'huile essentielle de citron est composée de 92% à 93% de terpène dont le d-limonène est le plus abondant. Le parfum est surtout déterminé par les éléments oxygénés dont le citral ou le géraniol $C_{10}H_{16}O$ à raison de 3 à 5 % et le citronellal $C_{10}H_{18}O$.

Le développement technique modèle d'analyse a permis d'identifier dans l'essence de citron plus de 3441 composées volatiles de différence significatives [22].

2.9. Méthodes d'analyse des huiles essentielles

Quel que soit le domaine d'utilisation des huiles essentielles (parfumerie, cosmétique, industrie pharmaceutique et agroalimentaire), une parfaite connaissance de leur composition chimique est nécessaire pour en contrôler la qualité des HE. Ainsi l'analyse des huiles essentielles, qui consiste des méthodes de séparation et d'identification des composants, reste une étape importante. Mais la technique la plus pratique qui donne les compositions d'huile essentielles avec détailles est :

- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM) :

Le but de combiner entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse CPG-SM, après séparation chromatographique, est d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique [23]. Le principe consiste à transférer les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse par la phase mobile (le gaz vecteur) dans le spectromètre de masse au niveau duquel, ils vont être fragmentés en ions de masse variables dont la séparation sera en fonction de leur masse. L'identification est ensuite réalisée par comparaison des indices de rétention et des données spectrales (spectres de masse) des constituants individualisés avec les caractéristiques des produits de référence contenus dans des bibliothèques de spectres.

2.10. Toxicité d'huile essentielle

Les HE sont des molécules actives. Bien que d'origine naturelle, les huiles essentielles peuvent se révéler dangereuses pour la santé. Il est ainsi important de connaître le produit, le choisir selon des critères qualitatifs rigoureux (produit de qualité non falsifié, non contaminé par des pesticides), de respecter scrupuleusement les doses et de choisir le mode d'utilisation adéquat, et ce afin d'éviter la survenue d'effets indésirables, voire même des interactions avec d'autres médicaments. Ainsi, les huiles essentielles peuvent s'avérer allergisants, photosensibilisants, cytotoxiques, irritants, néphrotoxiques, hépatotoxiques, neurotoxique. On

distingue les toxicités suivantes :

- Toxicité par voie orale : La majorité des huiles essentielles couramment utilisées présentent une toxicité par voie orale faible avec des doses létales à 50% supérieure à 5 g/kg. Cependant, la Sarriette et l'origan présentent une toxicité élevée autour des 1.4 g/kg, tandis que les plus toxiques sont les huiles essentielles de Boldo (0,13 g/kg), de Chénopode (0,25 g/kg), de Thuya (0,83 g/kg), ainsi que l'essence de moutarde (0,34 g/kg). L'eugénol, l'un des constituants du Thym, peut s'avérer hépatotoxique et même entraîner une insuffisance rénale chez l'enfant à doses élevées (10 ml). Les accidents les plus graves sont généralement observés chez les enfants suite à ingestion de quantités importantes d'huiles essentielles [24].
- Toxicité dermique : L'usage des huiles essentielles en application locale, en parfumerie ou en cosmétique, peut générer des irritations, allergies voire photosensibilisation. C'est le cas de l'huile essentielle de Thym, d'origan, de la Sarriette qui est connue pour leur pouvoir irritant et agressif, l'huile essentielle de Cannelle qui est dermo caustique et allergisante pour les terrains sensibles, et les essences d'agrumes (pamplemousse, citron) qui sont photo-sensibilisantes par des réactions épidermiques après exposition au soleil [24].
- Cytotoxicité : Certaines huiles essentielles peuvent s'avérer cytotoxiques sur les cellules animales et humaines. En effet, il a été démontré que les huiles essentielles d'Origan, de différentes variétés, présentent une forte cytotoxicité sur des cellules humaines cancéreuses.
- Neurotoxique : Certaines huiles essentielles peuvent être convulsivantes et abortives suite à une utilisation prolongée. C'est le cas des huiles essentielles à thuyones (Thuya, Absinthe, Sauge officinale) qui sont neurotoxiques.

2.11. Situation économique des huiles essentielles

Les quantités d'huiles essentielles produites dans le monde varient considérablement. La production annuelle de quelques huiles essentielles dépasse 35 000 tonnes tandis que d'autres ne peuvent atteindre que quelques kilogrammes [25]. Certains chiffres d'estimation de la production, en tonnes. La valeur annuelle totale du marché Mondial est de l'ordre de

plusieurs milliards de dollars US. La production d'huiles essentielles à partir des plants sauvages ou des plants cultivés est possible Presque par tout, sauf dans les pays les plus froids du monde et les régions couvertes de neige en permanence. Le nombre global des espèces végétales est de l'ordre de 300 000. Environ 10% elles contiennent des huiles essentielles et pourraient être utilisées comme bases pour leur production.

Les principaux pays producteurs d'HE en Afrique sont le Maroc, la Tunisie, l'Égypte, et la Côte d'Ivoire. Les pays qui jouent un rôle mineur sont l'Afrique du Sud, le Ghana, le Kenya, la Tanzanie, l'Ouganda et l'Éthiopie. Les plus importantes îles productrices d'épices « Madagascar, les Comores, Mayotte, la Réunion sont situées le long de la côte Est du continent africain » [25].

3. LES METHODES D'EXTRACTION D'HE

La quantité d'huile essentielle contenue dans les plantes est toujours très faible. Il faut utilisée parfois plusieurs tonnes de matière végétale pour obtenir un litre d'huile essentielle. L'extraction des huiles essentielles est certainement la phase la plus délicate. Elle a pour but de capter les produits les plus subtils et les plus fragiles élaborées par le végétale. Il existe des différents procédés d'extraction, mais le choix de la méthode utilisée se fait selon :

- La nature de la matière végétale à traiter (graine, feuilles, zestes), et leur sensibilité à la température élevée.
- La nature de l'essence et leur localisation dans la matière première.
- Le rendement de l'HE.

Parmi ces méthodes nous citons :

3.1. Hydro-distillation

Est l'un des procédés les plus simples et le plus ancien généralement utilisée en cas des huiles essentielles dont les constituants chimiques sont thermorésistants. Il repose sur le fait que la plupart des matières odorantes peuvent être entraînées à la vapeur d'eau. L'appareil utilisé est un alambic ou la partie végétale est mélangée à l'eau.

Sous l'action de la chaleur, les cellules des végétaux éclatent et libèrent des composés organiques odorants et volatils. Forment avec la vapeur d'eau mélange azéotropique entraine vers le col de cygne de l'alambic puis s'acheminent par un serpentini refroidi dans un circuit d'eau [26]. La condensation de ce mélange gazeux, permet de récupérer un condensant liquide. Ce condensant est constitué de deux phases non miscibles :

- Une phase organique huileuse et très odorante, appelée « huile essentielle » contenant la majorité des composés odorants.
- Une phase aqueuse, odorante, appelée « eau aromatique », qui n'en contient que très peu.

La séparation entre l'eau et l'huile essentielles se fait par différence de densité ce qui permet de récupérer facilement l'huile essentielle. Cette opération doit faite à très basse pression et à une température la plus basse possible (environ 100°C) pour éviter la décomposition de certain

composants et le brûlement de l'odeur [27].

Parmi les inconvénients de cette méthode, la calcination du matériel végétal entraîne une modification de la composition est des caractéristiques chimiques de l'huile essentielle.

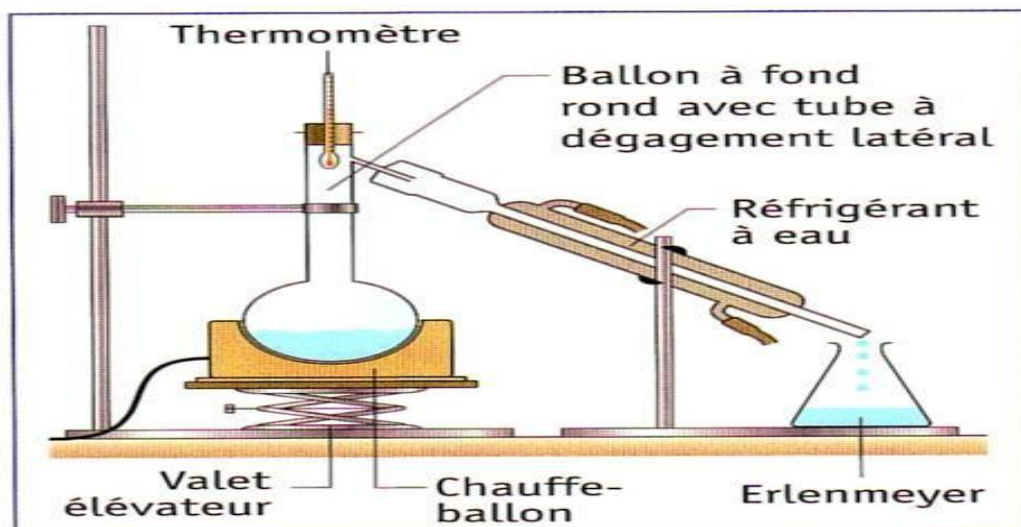


Figure 3.1: La méthode d'extraction d'hydro-distillation [27].

3.2. Extraction à l'Entrainement de la vapeur d'eau

L'entraînement de la vapeur d'eau est préférable dans l'hydro-distillation du fait qu'elle permet une extraction totale de l'huiles essentielles avec amélioration de rendement de 33 %. Cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter. Le principe de la distillation à la vapeur d'eau consiste à faire passer la vapeur d'eau à travers la plante à une température adéquate. La vapeur permet le relâchement des molécules aromatiques de la matière végétale en forçant l'ouverture des cavités qui contiennent l'huile. Les molécules de ces huiles volatiles s'échappent alors de l'élément végétal en s'évaporant. Cette vapeur doit être juste assez chaude pour permettre le relâchement de l'huile essentielle, mais pas trop pour ne pas brûler l'élément végétal ou l'huile essentielle. La vapeur, qui contient alors l'huile essentielle, est ensuite dirigée à travers un système de refroidissement où elle se liquéfie, ce qui sépare l'huile essentielle de l'eau. Pour que la vapeur soit produite, la pression doit dépasser celle de l'atmosphère. Dans ces conditions, le point d'ébullition se situe au-dessus de 100 °C, ce qui permet d'extraire plus vite l'huile essentielle tout en empêchant sa dégradation

[26].

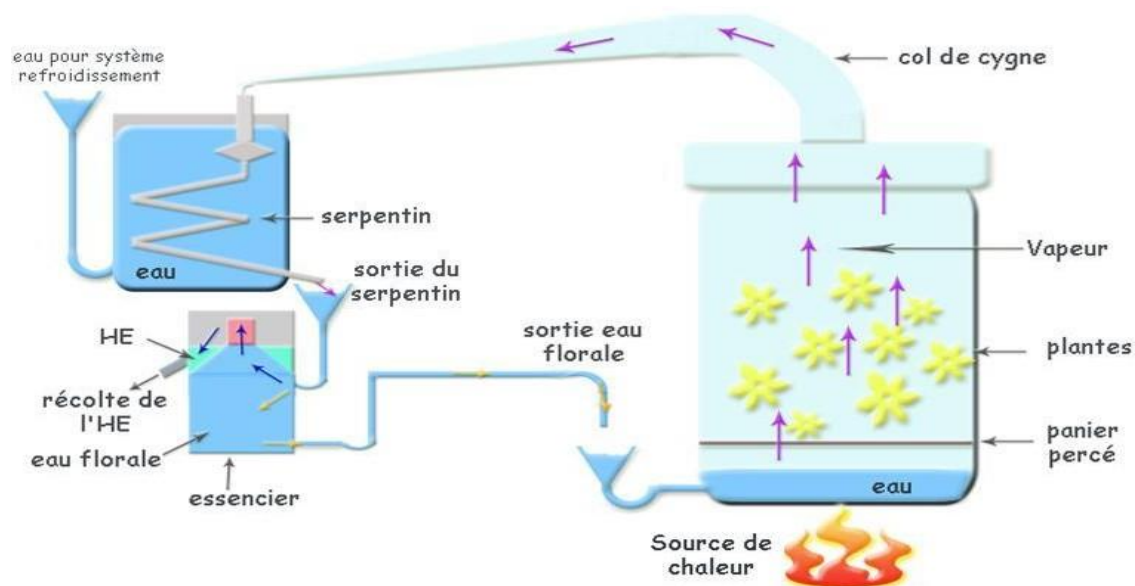


Figure 3.2: l'installation d'extraction d'entraînement de vapeur [27].

3.3. Extractions de l'Hydro-diffusion

L'hydro-diffusion est une forme de distillation à la vapeur, mais contrairement aux autres systèmes de distillation, la vapeur est introduite par le haut pour passer à travers la matière végétale. La condensation du mélange de vapeur contenant l'huile se produit sous la grille retenant la matière végétale [27].

3.4. Extraction avec CO₂ supercritique

Il s'agit d'un nouveau procédé appliqué dans les dernières années pour augmenter le rendement dans le cas de plantes peu riches en l'huile essentielle au niveau industriel. L'originalité de cette technique repose sur le fluide supercritique utilisé pour extraire les composants contenus dans les végétaux. Il y a plusieurs gaz actuellement utilisés industriellement mais l'intérêt s'est porté tout particulièrement sur le dioxyde de carbone CO₂ car, celui-ci présente comme produit naturel, inerte chimiquement, non toxique, facile à éliminer totalement. La matière végétale est chargée dans l'extracteur, puis comprimé le dioxyde de carbone à l'état proche du produit naturel d'origine et sans solvant résiduel

supercritique, le CO₂ n'est ni liquide, ni gazeux, et cela lui confère un excellent pouvoir d'extraction, au-delà de son point critique (P=72,8 bar et T=31,1°C) [28].

Le mélange est recueilli dans un vase d'expansion. La pression y étant réduite, le CO₂ reprend sa forme gazeuse et est complètement éliminé. L'extrait végétal est isolé, ainsi que les matières premières obtenu. Les avantages de cette technique :

- Le CO₂ est totalement inerte chimiquement est naturel peu couteux [29].
- La séparation entre le soluté et le solvant pour obtient l'extrait facile avec récupération quasi-totale et peu couteuse [26].
- Fournit d'huiles de très bonne qualité et en temps d'extraction relativement court par rapport aux méthodes classiques [30].

Cependant l'installation industrielle de ce procédé reste onéreuse, et l'appareillage est encore envahissant.

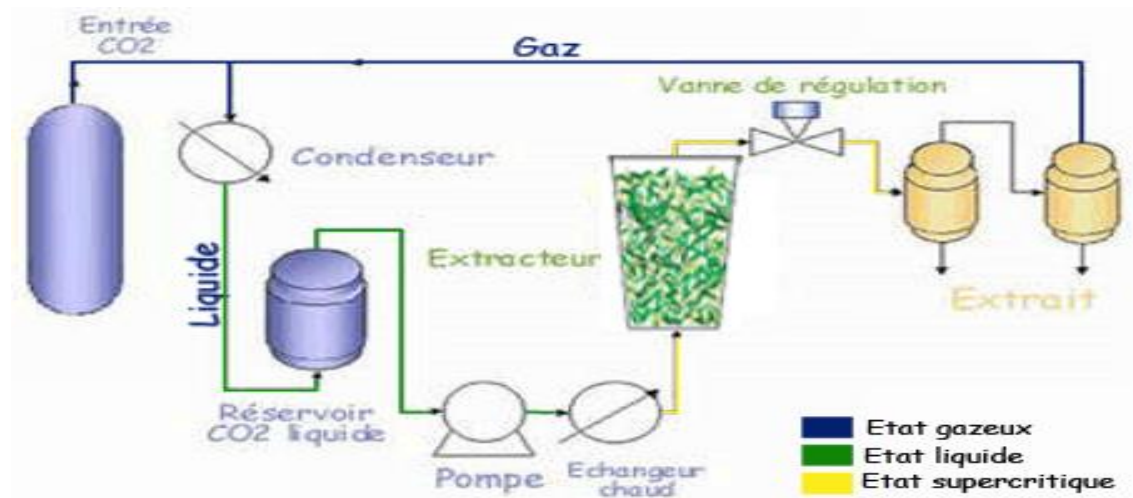


Figure 3.3: L'installation d'extraction supercritique [30].

3.5. Extraction par solvants organiques

L'extraction par solvant organique volatil reste la méthode la plus pratique, pour les organes végétaux présentant une concentration en essence relativement faible ou pour les essences que L'on peut extraire par distillation. Elle est basée sur le pouvoir qu'ont certains solvants organiques à dissoudre les composants des huiles essentielles. Cette méthode consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à

des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète » [31]. Cette concrète par la suite est lavée avec l'alcool absolu, filtrée et glacée pour extraire les cires végétales parce que ne sont pas soluble dans l'alcool à des températures inférieures -1°C . L'alcool est ensuite évaporé pour donner « absolu » [32].

Le choix du solvant est influencé par des paramètres techniques et économique comme :

- La sélectivité « pouvoir solvant à l'égard des constituants odorants ».
- Stabilité.
- Température d'ébullition pas trop élevée pour permettre son élimination.
- Totale Sécurité de manipulation c'est-à-dire non toxique ou inflammable.

Les solvants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques « l'éther de pétrole et l'hexane », Mais aussi le propane ou le butane liquide (sous pression) et l'éthanol moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone. Le benzène est un bon solvant parce que sa toxicité limite de plus en plus son utilisation [33]. Cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes à aux ultrasons.

3.6. Extraction assistée par micro-ondes

L'extraction par micro-ondes regroupe :

- L'extraction par solvant assistée par chauffage micro-ondes.
- Hydro-distillation assistée par chauffage micro-ondes.

L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation (ramenée à quelques minutes) et augmente le rendement d'extraction. Cependant irradiation d'un volume important pose des problèmes techniques [33].

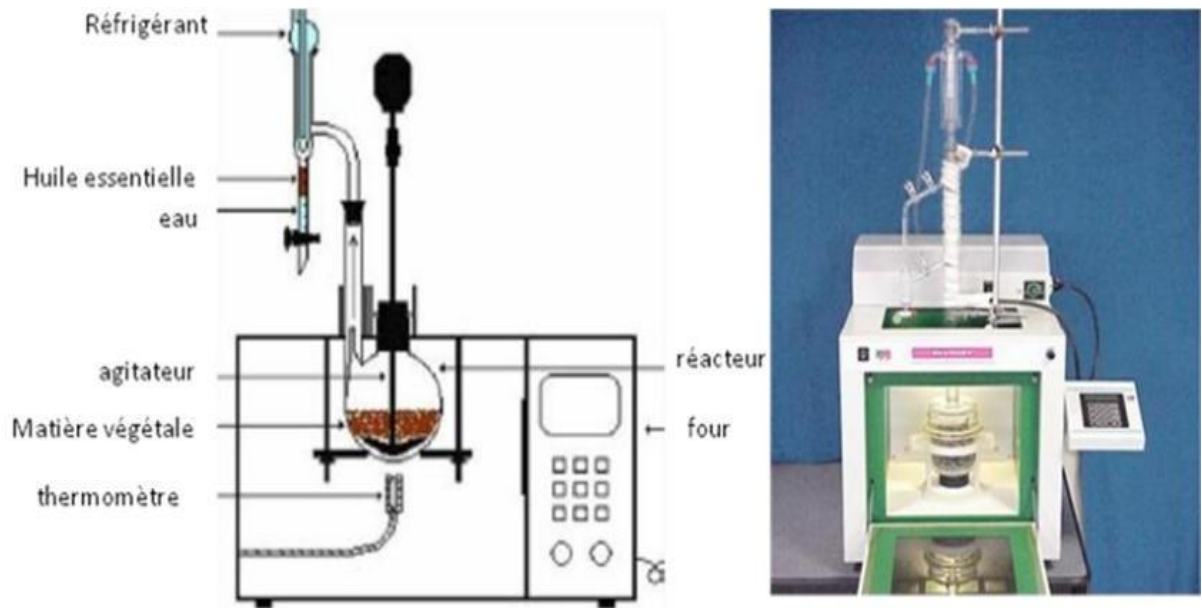


Figure 3.4: montage d'extraction assistée par micro-onde [33].

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF. Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande de fréquence de trois décades de 300 GHz à 300 MHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. La fréquence la plus utilisée est de 245 MHz correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 100 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12.2 cm.

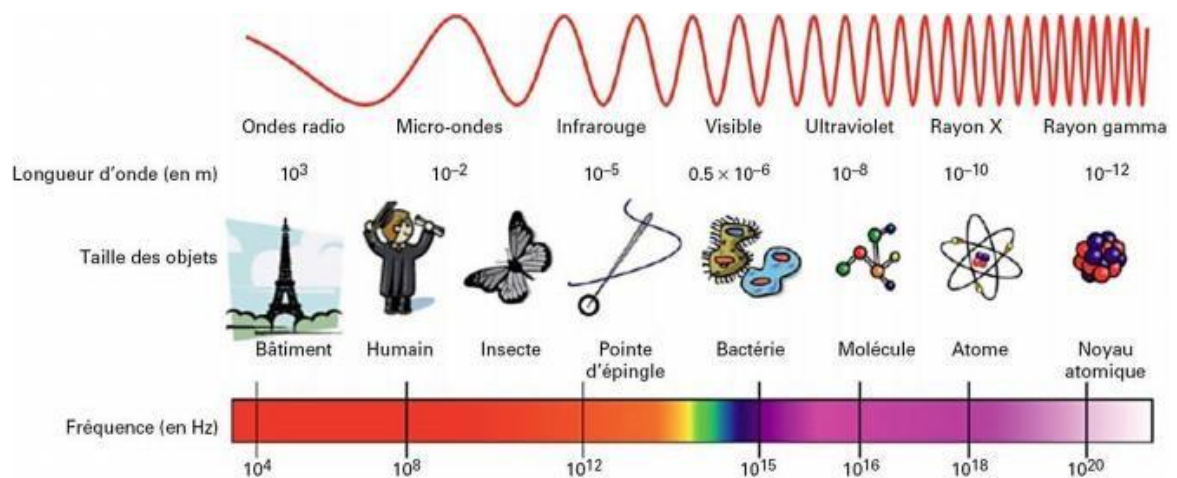


Figure 3.5 : Positionnement des micro-ondes dans le spectre fréquentiel [33].

3.6.1. Technologie du four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux :

- Le générateur.
- Le guide d'onde.
- La cavité.

Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide dont le plus habituel est le magnétron, il s'agit d'une diode thermoionique composée d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par les champs électriques continus. Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé. Le guide permet de convoyer et de guider les ondes émises par le magnétron. Le guide est généralement un tube métallique ou un conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génération sera choisie comme axe de propagation peuvent exister :

- Le mode TM (transverse magnétique).
- Le mode TE (transverse électrique).

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert aux matériaux à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent :

- Les applicateurs monomodes : Lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de tel sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. Ce type d'applicateur permet ainsi le contrôle précis du champ électrique, il est cependant réservé aux matériaux de petit volume.

- Les applicateurs multi modes : Consiste en une cavité suffisamment grande et le champ électrique n'y est pas stable comme dans une cavité monomode et sa distribution varie. On préfère donc utiliser des applicateurs multi modes pour le traitement des volumes importants, et des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu [37].

3.6.2. Extraction par solvant assisté par micro-ondes

Cette technique est la plus utilisée. Grâce à sa rapidité c'est une technique de choix pour extraire les composés aromatiques d'origine végétale, le produit obtenu ne peut réglementairement être considéré comme l'huile essentielle. La technique repose à irradier le matériel végétal en présence d'un solvant transparent aux micro-ondes tel que l'hexane, pour extraire de façon rapide et sélective des produits chimiques de diverses substances. Le matériel végétal est immergé dans le solvant aux micro-ondes de manière à ce que seul le végétal soit chauffé. Les micro-ondes vont chauffer l'eau présent dans le système glandulaire et vasculaire de la plante, libérant ainsi des produits volatils qui passent dans le solvant (non chauffé). On filtre et on récupère ensuite l'extrait [36].

D'après l'utilisation de solvant organique présente certains inconvénients :

- Contamination du produit fini.
- Problème pour son élimination totale.

3.6.3. Hydro-distillation assistée par chauffage micro-ondes

L'hydro-distillation assistée par micro-ondes sous pression réduite. Cette technique d'extraction est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé, nommée le Clevenger. Le matériel végétal à traiter frais ou sec est soumis durant une période un vide pulsé qui permet l'entraînement azeotropique des substances volatiles à une température inférieure à 100 °C. Les avantages de cette technique sont la rapidité et la similitude de la composition d'huile et serait dix fois plus rapide pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique par rapport à une hydro-distillation classique.

1. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les agrumes représentent une source importante dans les applications de plusieurs domaines grâce à leurs différents principes actifs notamment les huiles essentielles. Cette partie est consacrée à l'extraction d'huile essentielle de zeste de (*Citrus limon*) de variété Eurêka, Par des différentes techniques d'extraction, ainsi que la caractérisation physico-chimique des huiles extraites. Dont l'objectif d'établir une étude sur l'effet de la taille des particules de zeste de citron sur le rendement d'huiles essentielles obtenues.

1.1.Matière végétale

Nous avons utilisé dans cette étude la variété Eurêka de 4 saisons de citron (*Citrus limon*) environ 30kg qui était cultivée dans un verger dans la plaine de la Mitidja et exactement à Boufarik et récoltée en février 2020.



Figure 1.1 : Citron des 4 saisons «*Citrus limon* 'Eurêka'»

1.1.1. Préparation de la poudre de (*Citrus limon*)

Pour la préparation de notre matière végétale, nous avons réalisé les étapes suivantes :

- Préparer les écorces de citron : Nous avons acheté le citron après sa récolte, et le nettoyer bien pour éviter toutes les taches dans la peau externe. Puis nous divisons en deux moitiés et le pressons, après en levé les pulpes de citron.



Figure 1.2 : Les écorces de citron sans pulpes.

- Séchage : Le séchage consiste à éliminer progressivement l'humidité des plantes. Une plante humide devient une proie facile à la contamination des champignons, qui provoquent une altération de ses principes actifs. Mais la plante bien sèche ne contient pas plus de 10% d'humidité, empêche la reproduction de tels micro-organismes. C'est pour quoi cette étape est très importante. On met les écorces de citron dans un sac laissé sécher à l'ombre dans un endroit sec et aéré à température 25 C° pendant environ 4 jours.



Figure 1.3 : Les écorces de citron sèche.

- Broyage : On prend les écorces de citron séchées, broyées dans un moulin de café, jusqu' à l'obtention d'une poudre avec de déférents tailles (Annexe4).
- Tamisage : La poudre obtenue par broyage est passée dans un tamiseur présenté dans (Annexe 5) dans le laboratoire, pour séparer les particules de poudre selon des diamètres différents [630-100 μm], on récupère la poudre d'écorce de citron de chaque tamis. Après tamisage, on mette les échantillons de poudre d'écorce citron de granulométries différentes

dans des béchers.



Figure 1.4: Poudre de citron dans des béchers.

Ces échantillons sont numérotés de 1 à 7 du plus petit diamètre au plus grand diamètre. Le tableau 1.1 illustre les granulométries respectives de ces différents échantillons.

Tableau.1.1 : la granulométrie des particules de poudre de citron.

Numéro de l'échantillon	Intervalle des diamètres (granulométrie) (μm)
Échantillon 1	$d \geq 630$
Échantillon 2	$500 \leq d \leq 630$
Échantillon 3	$400 \leq d \leq 500$
Échantillon 4	$300 \leq d \leq 400$
Échantillon 5	$200 \leq d \leq 300$
Échantillon 6	$116 \leq d \leq 200$
Échantillon 7	$100 \leq d \leq 116$

1.1.2. Détermination la teneur en eau des écorces de citron

Pour déterminer la teneur en eau des écorces de on utilise la méthode thermogravimétrique de référence [3].

- Principe et calcule :

Nous pesons le zeste de citron frais (m_E), et après les avoir séchés nous prenons leur nouveau poids (m_{ST}) c'est-à-dire les solides totaux. À l'exception des produits contenant des constituants volatils, la somme de la teneur en eau $\text{H}_2\text{O}(\%)$ et en solides totaux $\text{ST}(\%)$ représente la totalité du produit (100%). Le pourcentage de matière sèche du produit est

exprimé par la formule suivante :

$$ST\% = (m_{ST}/m_E) \dots \dots \dots \text{Équation (1)}.$$

- $ST\%$: Pourcentage de solides totaux ou de matière sèche.
- m_{ST} : Masse de l'échantillon sec(g).
- m_E : Masse de l'échantillon à l'état frais(g).

La teneur en eau des écorces est donnée par la formule suivant :

$$H_2O\% = 100 - ST\% \dots \dots \dots \text{Équation (2)}.$$

1.2. Extraction d'huile essentielle de (*Citrus limon*)

Toutes nos huiles essentielles extrait à partir de zeste de citron ont été récupérées par hydro-distillation en utilisant un Appareil de distillation de type Clevenger modifié.

1.2.1. Méthode d'hydro-distillation assistée par micro-ondes

Le principe de l'hydro-distillation assisté par micro-ondes consiste à immerger la matière végétale dans un ballon à rond sur mesure en verre de type pyrex adapté aux micro-ondes (remplacé par un Clevenger) dans la figure 4.5, que l'on porte ensuite à l'ébullition.

- **Mode opératoire :**

L'extraction d'huile essentielle de zeste de citron fait par l'appareillage de clevenger. Nous avons pesé 30 g de poudre de citron avec une balance électronique mise dans un ballon à fond rond de 500 ml et ajoute l'eau distillée jusqu'à l'émerger totalement de la poudre. On met ce mélange dans le réacteur de micro-onde à une puissance de 600 Watts pour chauffer le mélange pendant 2 minutes, ensuite on diminue la puissance des micro-ondes à 350 W pendant 15 minutes jusqu'à vaporisation totale de l'eau et l'extraction de toute l'huile essentielle contenue dans les glandes des particules.

Le four à micro-ondes permet de porter rapidement le mélange à ébullition, les vapeurs d'eau chargées d'huile essentielle et de composés odorants passent dans le système Clevenger qui permet leur condensation dans le réfrigérant. 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 bécher et les huiles essentielles obtenues sont stockées dans des ependorfs transparents fermés et recouverts de papier aluminium. Elles sont conservées au réfrigérateur à 4°C présenté dans

la (Annexe6).

L'hydro-distillation des écorces de (*Citrus limon*) est réalisée à l'aide d'un dispositif de type Clevenger monté sur une micro-onde. Le montage utilisé est présenté dans la (figure.1.5).

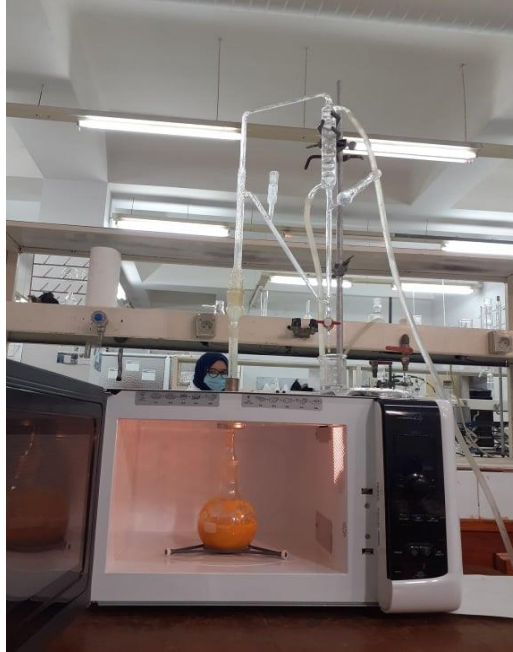


Figure 1.5 : Dispositif d'hydro distillation assistée par micro-ondes.

1.3. Analyse physico-chimique

Afin de l'importance de l'application de l'huile essentielle dans plusieurs domaines, il faut analyser l'huiles extraite a basse des caractères connus selon les normes [3] pour confirmer la faisabilité de l'huile essentielle ces caractères sont :

1.3.1. Propriétés organoleptiques

(Aspect, Odeur, Couleur) sont des indications Permette de connaître la qualité de l'huile essentielle. L'état et la couleur d'huile essentielle dépend de constituant de l'huile extraite et l'indice de dissolution de la matière végétale. Ces deux caractères vérifiés à l'œil que l'on trouve que l'huile essentielle extraite est liquide. Leur odeur n'est pas exacte parce que c'est un mélange de substances chimiques volatiles et très sensible.

Ces caractères n'est pas suffisant pour connaitre la qualité de l'huile essentielle il faut basée sur d'autre propriétés physico-chimiques.

1.3.2. Propriétés physico-chimique d'HE extrait

Les propriétés des huiles essentielles se diffèrent selon la partie de la plante (la fleur, la feuille, les racines ou la graine) dont l'huile extrait. D'une manière générale, chaque huile essentielle peut avoir de multiples propriétés les plus importantes sont :

1.3.2.1. Densité relative [3]

La densité relative à 20 °C d'une huile essentielle est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile essentielle à la masse égale du volume d'eau distillée à 20 °C. Cette valeur permet d'avoir une idée sur la composition chimique de l'HE [3] et en peut mesurée par deux méthodes :

- **Par la loi suivante :**

$$d_{HE(20^{\circ}C)} = \rho_{HE(20^{\circ}C)} / \rho_{H_2O(20^{\circ}C)} \dots\dots\dots \text{Équation(3).}$$

- $d_{HE(20^{\circ}C)}$: densité relative de l'huile essentielle à 20 °C
- $\rho_{HE(20^{\circ}C)}$: masse volumique de l'huile essentielle à 20 °C
- $\rho_{H_2O(20^{\circ}C)}$: masse volumique de l'eau à 20 °C
- $\rho_{HE(20^{\circ}C)} = 998.29 \text{ g/l}$

$$m_{HE(20^{\circ}C)} = v_{HE(20^{\circ}C)} \times \rho_{HE(20^{\circ}C)} \dots\dots\dots \text{Équation(4).}$$

Avec :

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

- **Par mode opératoire :**

La méthode de référence utilisée pour déterminer la densité relative à 20°C de l'huile essentielle de citron est donnée dans la norme [3]. Pour chaque H.E. extraite, nous avons prélevé un volume de 0.2 ml à l'aide d'une micropipette mette dans le pycnomètre, ensuite ce volume a été pesé à l'aide d'une balance analytique de précision (0,0001) en prenant en considération le coefficient de température :

$$d_{20}^{23} = [m_H - m_v / m_{H_2O} - m_v] + 0.00073(t' - t) \dots\dots\dots \text{Équation(5).}$$

- m_v : masse de la fiole vide (g).
- d_{20}^{23} : densité relative à 20°C
- m_{H_2O} : masse de la fiole remplie d'eau(g).
- m_H : masse de la fiole remplie d'huile essentielle(g).
- t' : température ambiante (23°C).

1.3.2.2. Indice de réfraction [3]

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 [3]. L'appareil qui sert à mesurer l'indice de réfraction des liquides, est le réfractomètre ABBE (Annexe 7), dont l'usage est assez recommandé et qui permet la détermination d'indices de réfraction selon la norme [] compris entre 1,300 et 1,700. L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ de la lumière incidente et de la température à laquelle est effectuée la mesure. La longueur d'onde de référence est la raie du sodium ($\lambda = 589 \text{ nm}$) et la température de référence est de 20°C.

L'indice de réfraction des huiles essentielles est généralement élevé, supérieur à celui de l'eau, ceci indique leur richesse en composants déviant la lumière polarisée [3]. 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 :**

La méthode de référence utilisée pour déterminer l'indice de réfraction à 20°C de l'huile essentielle de citron est donnée dans la norme. 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 n_D^t à la température de référence t est donné par la formule suivante :

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0,000455(t' - t) \dots \dots \dots \text{Équation(6)}$$

Avec :

- n_D^t : valeur de la lecture obtenue à la température.
- $n_D^{t'}$: valeur de l'indice de réfraction relative.
- $(t' - t)$: température à laquelle a été effectuée
- t : température de référence $t = 20^\circ\text{C}$.
- f : facteur égal à 0,0004.

1.4. Rendement en huile essentielle

Le rendement en huile essentielle est estimé par le rapport des masses de l'huile essentielle et de la matière végétale séchée.

- Mode opératoire :

Pour chaque échantillon, on prélève la même masse $M_v = 30\text{g}$ de zeste de citron. Après chaque extraction d'hydro-distillation assistée par micro-ondes, on mesure le volume d'huile essentielle. Ce volume est converti en masse d'huile essentielle en utilisant la formule :

$$m_{HE(20^\circ\text{C})} = \rho_{HE(20^\circ\text{C})} \times v_{HE} \dots \dots \dots \text{Équation(7)}$$

Le rendement de l'huile essentielle est défini par la formule suivante :

$$R = (m_{HE} / m_v) \times 100 \dots \dots \dots \text{Équation (8)}$$

- R : Le rendement en huile essentielle (%).
- m_{HE} : La masse de l'huile essentielle(g).
- m_v : La masse de matériel végétale(g)

2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous traiterons successivement le rendement, d'huile essentielle d'écorces de citron et la caractérisation organoleptique des 7 échantillons de l'huile essentielle extraite. Nous montrons l'effet de la granulométrie sur le rendement d'huile essentielle avec une étude comparative sur les résultats d'analyse d'huile essentielle extraite.

Enfin nous fait une étude comparative entre notre résultat par plusieurs résultats de quelque travaille publier afin de connaitre l'effet de la méthode d'extraction sur la qualité d'huile essentielle.

2.1. Analyse physico-chimique d'huiles essentielles de (*Citrus limon*)

Après la récupération d'huiles essentielles en conservé dans les épendorfs transparent pour faciliter de détermination de caractères organoleptique.

2.1.1. Propriétés organoleptiques

Les caractères organoleptiques d'huiles essentielles. D'écorces de (*Citrus limon*) récoltées Boufarik, obtenues par hydro-distillation assisté par micro-onde sont :

- Aspect : Liquide mobile.
- Couleur : Jaune pâle ou transparent.
- Odeur: Fort.

Nos résultats confirmé les caractères d'huiles essentielles extrait à partir de plusieurs variétés des écorces des agrumes obtenu dans les études suivant :

D'après Shahnawzn et al en 2018 [37] : La couleur de l'huile essentielle obtient après l'extraction de pamplemousse jaune pâle avec une odeur fraîche.

D'après Hannane en 2018 et al [38] : L'extraction d'hydro-distillation d'huile essentielle de Bigard donné une huile essentielle de couleur jaune pâle et un liquide implique d'odeur fraîche.

D'après Boughendjiouna et al en 2017 [39] : Aprée l'extraction de l'huile essentielles de (*citrus limon*) d'origine Skikda permette d'obtient une huile essentielle de caractères

- Couleur : Transparent ou jaune pâle ou jaune verdâtre.
- Odeur : Aromatique, typique du citral.
- Saveur : Aromatique Amer.
- Stabilité : Liposoluble, miscible avec des solvants.

D'après julienne et al en 2017 [40] : Après l'extraction d'huile essentielle de la peau et des feuilles de (*citrus nobilis*) en obtient un HE dont les caractères organoleptiques sont :

HE de la peau

- Couleur : Transparent.
- L'odeur : Fort.

HE des feuilles

- Couleur : Jaunâtre.
- L'odeur : Fort.

D'après Mohamed A et al en 2007 [41] : Après l'extraction de l'huile essentielles (*citrus limon*) de variétés Eurêka par 3 méthodes d'extraction « pression à froid (CP), hydro-distillation (HD), distillation par micro-ondes (MAD) ». Chaque méthode donne une huile essentielle avec des caractères organoleptiques spécifiques lustrés dans le (tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Propriétés organoleptiques des huiles essentielles de citron obtenues par différents méthodes des extractions.

Propriétés organoleptique	MAD	HD	CP
Clouer	Incolore	Jaune pâle	Jaune
Odeur	Odeur d'hydrocarbures terpènes avec des notes fraîches, légères, florales, boisées et odeur douce d'agrumes	Odeur d'hydrocarbures terpènes, Frais, piquant mais différent de fruits frais	Odeur d'hydrocarbures terpènes, Frais, piquant mais différent de fruits frais
Aspect	Liquide mobile	Liquide mobile	Liquide mobile

Les caractères organoleptiques de l'huile essentielle sont presque identiques quel que soit les méthodes d'extraction et les variétés des écorces d'agrumes utilisé lors d'extraction.

2.2. Teneur d'eau

Durant la préparation de zeste de citron nous avons pesée deux échantillons des écores de (*Citrus limon*) avant et après le séchage.

Tableau 2.2 : La teneur d'eau des échantillons d'écorces de citron

Les Échantillons	Lamasse avant le séchage (g)	La masse après le séchage (g)	(ST%)	La teneur de H ₂ O%
Échantillon 1	538	122	22,67	77,33
Échantillon 2	424	106	25	75

Alors La teneur de H₂O% moyennes entre les deux échantillons des écorces de (*Citrus limon*) et de : H₂O = 76,16%.

Les écorces de (*Citrus limon*) sont très riches en eau car elles renferment environ 76,16% d'eau. Ces résultats ont confirmé la teneur d'eau de plusieurs variétés des agrumes utilisé dans quelque étude :

D'après Hannane et al en 2018 [38] : Fait l'extraction d'huile essentielle des écorces de Bigard à une teneur d'humidité initiale de valeur : H₂O = 74,64%.

D'après Razzagi et al en 2018 [42] : Fait une extraction d'huile essentielle d'écorces d'orange douce à une teneur d'humidité initiale de valeur : H₂O = 73%.

D'après Boukroufa et al en 2014 [43] : Développé un nouveau concept bas sur intégration de l'extraction d'huile essentielles sans solvant par la micro-onde elle a utilisé les écorces de l'orange à une humidité initiale de valeur : H₂O = 59%.

D'après Qun C et al en 2015 [44] : Fait une Étude sur l'extraction par micro-ondes de l'huile essentielle utilisé la matière de pomelos Shatin frais (Teaka) à une teneur en humidité initiale dans les pelures de valeur : H₂O = 80,7 %.

D'après Hagar et al en 2019 [45] : Fait l'extraction d'huile essentielle de deux variétés d'agrumes (mandarine et d'orange) une teneur d'eau de valeur : $H_2O = (70,52\% ; 75,30\%)$.

Ces résultats confirment que toutes les variétés des écorces d'agrumes sont des matières végétales très riches en eau surtout dans la partie externe du fruit.

2.3. Propriétés physiques

La caractérisation d'huile essentielle n'est pas suffisante pour le contrôle d'huile essentielle alors les propriétés physiques telles que l'indice de réfraction, la densité relative est un moyen de vérification des normes d'HE extraite [3].

2.3.1. Densité relative à 23°C

Nous avons prélevé 0.2 ml par une aiguille de l'huile essentielle à partir de 3 échantillons de diamètres suivants « (300-400), (200-300), (100-116) μm » ensuite ce volume a été introduit dans un pycnomètre de 5 ml et pesé à l'aide d'une balance analytique de précision. On obtient :

- La moyenne des masses de l'huile essentielles dans le pycnomètre : 8,9958g.
- La masse de pycnomètre vide : 8,8285 g.
- La masse de pycnomètre rempli par l'eau : 9,0273 g.

D'après le calcul par (équation 3) trouve la densité relative de l'huile essentielles de (*Citrus limon*) est de : 0,859.

Selon les normes [3] la densité relative de l'huile essentielle de (*Citrus limon*) à 20°C est comprise entre 0,840 et 0,870. La densité relative à 23°C de notre HE est conforme à ces normes.

Ces résultats confirment la valeur de densité de l'huile essentielle extrait par plusieurs variétés des écorces d'agrumes dans quelques études :

Drapées Mohamed A et al en 2007 [41] : Après l'extraction de l'huile essentielles (*Citrus limon*) par 3 méthodes d'extraction « pression à froid (CP), hydro-distillation (HD), distillation par micro-ondes (MAD) ». Chaque méthode donne une huile essentielle à une densité spécifique présente dans le tableau suivant :

Tableau 2.3 : Densité d'HE de (*citrus limon*) selon deux méthodes d'extraction

Méthodes d'extraction	MAD	HD	CP
La densité d'huile essentielle	0,834	0,849	0,856

D'après Hannane et al en 2018 [38]: Après l'analyse d'huile essentielle de Bigard de mandarin indique que la densité relative de l'huile de tous les échantillons de différent diamètre est de valeur 0,841.

D'après Hager et al en 2019 [45] : Après l'extraction et l'analyse d'huile essentielle de (Mandarine et l'orange) indique que les valeurs de densité relative de (0,8732 ; 0,9419).

D'après Shahnawaz et al en 2019 [37] : Fait une analyse chimique de l'huile essentielle extrait de pamplemousse qui indique une densité de valeur (0,863 à 0,847).

D'après Boughendjiouna et al en 2017 [39] : Après l'extraction de l'huile essentielles de (*citrus limon*) d'origine Skikda permette d'obtient une huile essentielle de densité de valeur compris entre (0,855 \pm 0,005).

D'après Saidat et al en 2018 [46] : Après l'extraction d'huile essentielle des écorces d'orange par l'hydro-distillation l'analyse physique-chimique montre que la densité est de valeur 0,86.

Nous pouvons constater que, quel que soit la taille des particules des écorces d'agrumes et la méthode d'extraction, la densité de l'HE extraite reste inchangée.

De ce fait nous pouvons conclure que la taille des particules de (*Citrus limon*) n'a aucune influence sur la densité de l'HE extraite.

2.3.2. Indice de réfraction à 23°C

L'indice de réfraction renseigne sur la qualité de l'huile essentielle, il varie avec la teneur en mono terpènes et en dérivés oxygénés de l'huile essentielle une forte teneur en mono terpènes donnerait un indice élevé [3].

Nous avons lire la réfraction de lumière sur l'huile essentielle extrait à partie les déférents diamètres de (*citrus limon*) par le réfractomètre dans une température de 23 °C pour donner

les résultats suivants :

- η_D^t la valeur moyenne de lecture obtenue à la température 23 °C est égale 1,4696.

- Le calculé de l'indice de réfraction par la loi (équation 6) donnée : $\eta_D^t = 1,46965$.

Selon les normes de (AFNOR NF T.75-202) l'indice de réfraction de l'huile essentielle de (*Citrus limon*) à 20°C est compris entre (1,474 à 1,475).

Ces résultats confirmés les valeurs de l'indice de réfraction de l'huile essentielle extrait par plusieurs variétés des écorces d'agrumes dans quelques études :

D'après julienne et al en 2017 [40] : Après l'extraction d'huile essentielle de la peau et les feuilles de (*citrus nobilis*). L'analyse physico-chimique d'HE indiqué que l'indice de réfraction et de valeur de 1,48.

D'après Mohamed et al en 2007 [41] : Après l'extraction de l'huile essentielle (*citrus limon*) par trois méthodes d'extraction « pression à froid (CP), hydro-distillation (HD), distillation par micro-ondes (MAD) ». L'analyse physico-chimique montre les valeurs de l'indice de réfraction de l'extraction et le même pour les 3 méthodes de valeur 1,474.

D'après Hannane et al en 2018 [38] : l'analyse d'huile essentielle de Bigard de mandarin l'indice de réfraction de tous les échantillons de déférant diamètre est de valeur 1,473.

D'après Boughendjiouna en 2017 [39] : L'huile essentielle de (*citrus limon*) d'origine Skikda à indice de réfraction de valeur (1.4700±0.005).

Drapées Hager en 2019 [45] : L'huile essentielle de (Mandarine et l'orange) indique les valeurs d'indice de réfraction de valeur (1,473, 1,474).

Nous observons que l'indice de réfraction de l'huile essentielle des écorces des agrumes restes constants quel que soit la méthode d'extraction (HD, CP, MHD) et les variées d'agrumes utilisé (orange, citron, pamplemousse) et les tailles des particules des écorces. De ce fait la qualité et la pureté de l'huile essentielle est conservé.

2.4. Rendement en l'huile essentielle de (*citrus limon*)

2.4.1. Évolution de rendement en fonction de diamètre des particules

Après l'extraction d'huile essentielle de citrus limon par l'hydro-distillation assisté par micro-ondes dans une température de 23°C à partie des différents diamètres on récupère des volumes d'huiles importantes.

En calcule le rendement d'huile essentielle de (*citrus limon*) d'après (l'équation 7) Sachant que :

Les volumes d'HE (*citrus limon*) sont directement mesurés sur le dispositif Clevenger et notés v_{HE} .

La masse volumique de l'HE de (*citrus limon*) calculé par la loi suivante :

$$m_{HE(23^{\circ}C)} = \rho_{H_2O(20^{\circ}C)} \times v_{HE} \times d_{HE(23^{\circ}C)}$$

Et : $\rho_{H_2O(20^{\circ}C)} = 998,29 \text{ g/l}$

D'après les résultats la densité est : $d_{HE(23^{\circ}C)} = 0,859$.

En calcule le rendement par la loi précédente de chaque intervalle de diamètre présenté.

Tableau 2.4: Valeurs du Rendement correspondant à chaque diamètre de particule μm de poudre de citron.

Intervalle des diamètres (μm)	R%
100 – 116	1,54
116-200	1,54
200-300	2,91
300- 400	2,01
400 – 500	2,01
500-630	1,35

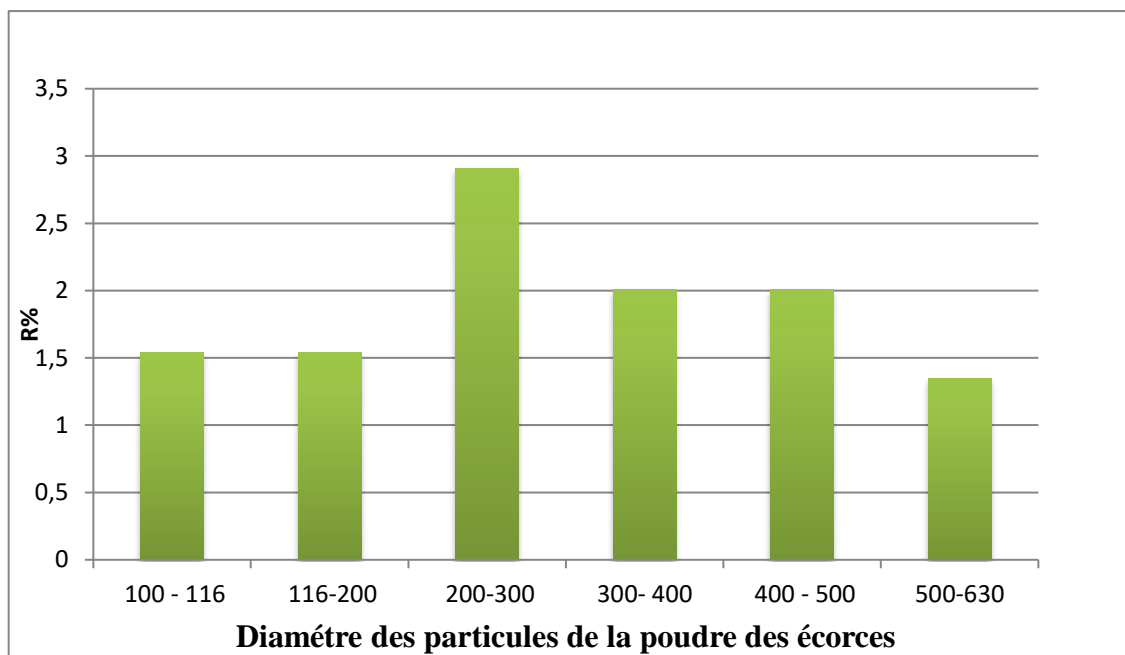


Figure.2.1 : Histogramme de variation de rendement des HE en fonction de la granulométrie de la poudre des écorces du citron.

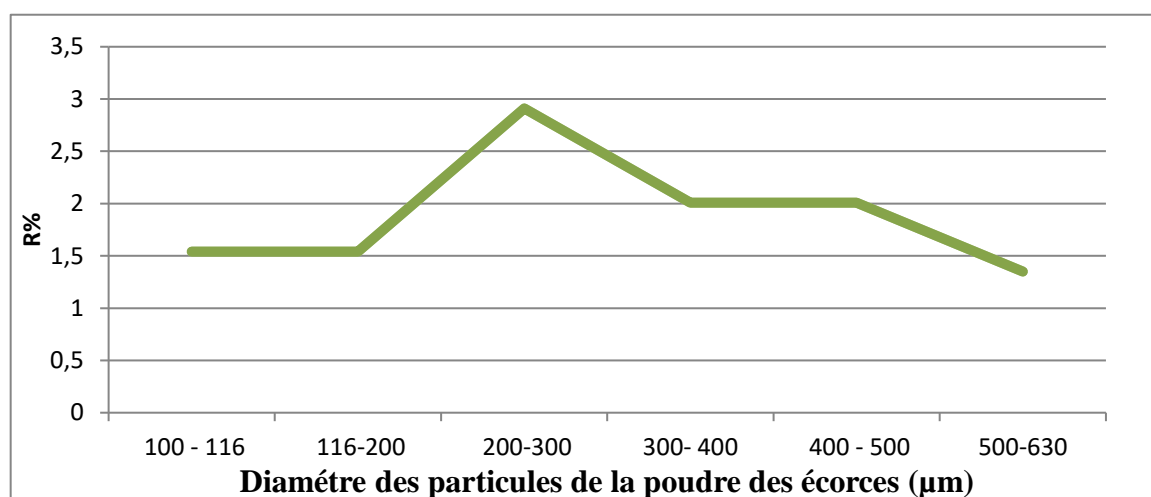


Figure 2.2 : Graphe de variation de rendement des HE en fonction de la granulométrie de la poudre des écorces du citron.

La taille des particules de (*citrus limon*) influe sur le rendement d'HE de la façon suivante : Le rendement en HE augmente en fonction de l'augmentation des diamètres des particules jusqu'au diamètre appartient à l'intervalle (200-300) où le rendement est le plus élevé 2,91%, ensuite quand les diamètres des particules ce grossier (300-630) μm le rendement diminue.

Ces résultats montrent qu'il existe une variation de valeur de rendement d'huile essentielle selon le diamètre des particules de poudre fin utilisé à une autre. Cela expliqué que la granulométrie des particules à un effet important sur le rendement d'huile essentielle.

Ce résultat confirme celui obtenu lors plusieurs études similaires, faite sur des écorces d'agrumes parmi aux :

D'après Hou et al en 2019 [47] : Aprée l'extraction de l'huile essentielle à partie des écorces de citrus réticula Blanco « ponkan » en forme de zeste bien préparés, par l'hydro-distillation. Trouve que la taille de particule plus petite « 0,83 à 0,55 mm » favorisé la meilleure extraction de l'HE car elle a un meilleur transfert de masse. Parce que quand les particules étaient trop petites, sont facilement agrégées. Le plus haut rendement obtient par le zeste d'orange Blanco c'est 3%.

D'après Hannane et al en 2018 [38] : Aprée l'extraction de l'huile essentielle à partir de l'hydro-distillation assisté par micro- ondes des écorces de Mandarine Bigard. Trouve que le meilleur rendement est obtenu avec des écorces sèches, de granulométrie 300 μm , est de valeur : 21,84 %.

D'après Hagar et al en 2019 [45] : Aprée l'extraction de l'huile essentielle des écorces de (Orange, Mandarine) par l'hydro-distillation assisté par micro-ondes. Trouve que le meilleur rendement donne lorsque l'utilisation des particules de (300 μm , 500 μm) donne les valeurs (2,17 ; 2,2 %).

D'après les résultats des études précédente en constate que la haute valeur de rendement d'huile extraite est obtenue l'orsque en utilise des particules d'agrumes de diamètre d'intervalle $200 \leq d \leq 300$ quel que soit la variété et la méthode d'extraction utilisé.

2.4.2. Variation de rendement d'HE extrait en fonction la méthode d'extraction

En raison de l'importance de l'huile essentielle d'agrumes dans plusieurs domaines, nous trouvons plusieurs chercheurs qui ont développé les méthodes possibles d'extraction de l'HE.

Nous avons sélectionné quelques études pour comparer leurs résultats et savoir la meilleure méthode d'extraction selon les rendements d'HE :

D'après Bousbia et al en 2015 [48] : Fait une étude comparative entre les méthodes d'extraction d'huile essentielle « l'hydro-diffusion par micro-ondes (HD) et par la gravité (MHG) ». Ces deux méthodes permettent d'extraire l'huile essentielle sans distillation et sans solvant, que par le chauffage interne de micro-ondes, qui permet la rupture des glandes cellulaire des écorces d'agrumes pour obtenir l'huile essentielle avec des valeurs de rendement différent : 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.

D'après He, Kaijun Xiao et al en 2016 [49] : Fait une étude sur l'extraction d'huile essentielle de mandarine par distillation à vapeur d'eau, l'HS de la peau de ponkan, amère orange et orange douce et formé avec elle un mélange gazeux homogène. Après distillation à la vapeur on obtient les rendements de l'huile essentielle (1.07 ; 0.84 ; 0.89%).

D'après Razzaghi et al en 2018 [42] : Après l'extraction d'huile essentielle avec des conditions opérationnelle spécifiques dans des différents procédés d'extraction « l'extraction d'hydro-diffusion et gravité par micro-ondes (MHG) et l'extraction par micro-ondes sans solvant (SFME), et l'extraction d'hydro-diffusion à vapeur (SHDF), distillation à vapeur par micro-ondes (MSDF) » données les valeurs des rendements (0,51 ; 0,80 ; 0,60 ; 0,23).

D'après Mohamed. A et al en 2007 [41] : Après l'extraction de l'huile essentielles (*citrus limon*) par 3 méthodes d'extraction « hydro-distillation (HD), distillation par micro-ondes (MAD), pression à froid (CP) ». L'analyse de l'huile essentielles chimique montre les rendements d'huile extrait selon la méthode sont (0,24 ; 0,21 ; 0,05 %).

On observe qu'on peut extraire l'huile essentielle d'après toutes les variétés des agrumes sous plusieurs formes soit des parties de la plante ou se forme de poudre.

D'après les résultats obtenus dans les études précédant on observe que la meilleure méthode d'extraction qui donne un rendement d'huile essentielle maximum c'est l'hydro-distillation à la vapeur d'eau à une valeur de R%= 0.89%.

2.5. Analyse de l'huile essentielle de par (*Citrus limon*) GC-MS

À cause des empêchements et l'interruption des études nous n'avons pas pu réaliser l'analyse chromatographique GC-MS d'huile essentielle.

Cela n'empêche pas d'étudier un ensemble des articles qui ont réalisé cette analyse sur l'huile essentielle extrait à partir des agrumes :

D'après Nabil Bousbia et..al en 2015 [48] : L'analyse chromatographie en phase gazeuse identifie la composition chimique d'huile essentielles de citron vert extraits soit par MHG, HD, sont assez similaires dans leurs composition et contient le même composant dominant, avec des pourcentages relativement similaires. Le limonène, hydrocarbure mono-terpénique est le principal composant abondant dans l'huile essentielle extraite avec des quantités relatives équivalentes pour les deux méthodes d'extraction 70,9% ; 71,22 % et 71,86%, respectivement pour MHG, HD. Le composant Géraniol un monoterpène oxygéné, est présent à 1,37 %, 0,58% respectivement pour MHG, HD.

D'après He-Shuai Hou et..al en 2019 [47] : Dans le but de déterminer l'efficacité de l'hydro- distillation de l'écorce Blanco en forme de zeste bien préparés: L'analyse de l'huile essentielle par GC-MS permet l'identification de composition d'HE montre qu'il existe 53 composés dans l'huile essentielle qui représentant 96,87%. Parmi eux, la principale classe de composés dans l'HE des écorces d'orange Blanco était les terpènes, représentant 71,2%. Le maximum constituant était le d-limonène, représentant 58,9%.

D'après Qi He, Kaijun Xiao et..al [49] : Fait l'analyse GC-MS de l'huile essentielle de mandarine on trouve que les principales compositions étaient Limonène (plus de 72%), γ - terpinène (plus de 7%), Linalool (de 0,8% à 5%), le β -myrcène (environ 2e3%) et l' α -pinène environ 2%.

D'après Abdelaziz et..al [50] : L'analyse d'HE extraite par CG-MS indique que le composant principal était le limonène, représentant 96,6 à 99,7% de l'huile totale. En décrit que l'huile essentielle d'écorces de mandarine fraîches se compose principalement d'hydrocarbures mono-terpéniques (91,25%) et de mono-terpènes oxygénés (2,41%), le limonène (56,76%) était quantitativement le composé le plus prédominant détecté dans l'huile de mandarine.

D'après les résultats des études précédant on observe que les compositions majoritaires de l'huile essentielle identifié lors l'analyse de GC-MS quel que soit les variétés des agrumes utilisé et les méthodes d'extraction sont les Monoterpènes avec une valeur de 99.7 % et les totaux des composés non oxygénés 96,98[50] et les constituants majoritaires dans toutes les l'huiles extrait des agrumes sont d-limonène, représentant 58,9%.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les agrumes ont une importance commerciale connue dans nombreux pays, tant par leurs fruits que par leurs huiles essentielles d'écorce de feuilles et de fleurs que. L'agrumiculture et l'industrie de transformation des agrumes constituent une activité importante en Algérie.

Dans ce travail, nous sommes intéressés, à l'extraction de l'huile essentielle par l'hydro-distillation assistée par micro-ondes à partir des écorces de citron des 4 saisons « *Citrus limon* 'Eureka' », provenant de la plaine de la Mitidja et l'analyse granulométrique qui permette de déterminer comment la taille des particules de poudre des écorces de *Citrus limon*, influencer sur le rendement et la qualité des huiles essentielles extraites.

D'après les résultats obtenus, la haute valeur de rendement en huile essentielle extraite de (*citrus limon*) trouver dans l'intervalle de diamètre [200-300] μm avec une valeur de 2,91%, parce que lorsque les diamètres des particules petites facilité le transfert de masse et favorise l'extraction par contre lorsque l'augmentation des diamètres le rendement diminué.

Les caractéristiques physico-chimiques (la densité, l'indice de réfraction) et organoleptiques (aspect, odeur et couleur) de l'huile essentielle extraite, de chaque variété sont identiques quel que soit la taille des particules utilisé lors de l'extraction de l'HE par l'hydro - distillation assistée par micro-ondes.

C'était prévu d'effectuer les analyses par CG-MS et par microscope électronique (MEB) pour déterminer la composition chimique des HE et la texture des écorces avant et après l'extraction pour pouvoir expliquer l'influence de la granulométrie sur la qualité et le rendement en HE, mais malheureusement vue la situation pandémique causée par le COVID-19, c'était pas possible d'effectuer ses analyses, c'est pour cela nous souhaitons qu'en perspective, il serait intéressant de réaliser l'analyse par CG-MS et par microscope électronique pour compléter cette étude.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les agrumes, qui font l'objet de cette étude, comprennent essentiellement les espèces à usage commercial du genre Citrus, exploité par l'homme dans l'industrie des parfums, agro- alimentaire, cosmétique et pharmaceutique à cause de leurs valeurs nutritionnelles, gustatives et médicinales.

La production mondiale des agrumes, représente 60% (FAO2014) de la totalité du commerce international. Ainsi que le bassin méditerranéen est considéré comme la seconde zone de diversification des agrumes.

L'Algérie parmi les plus grands pays méditerranéens producteurs d'agrumes, reconnues par les qualités supérieures. La production de citron en Algérie est en développement à cause ses différents domaines (alimentaire, médicale) d'utilisation. En peut le transformer à plusieurs produits dont le plus important est l'huile essentielle.

L'huile essentielle des agrumes est un produit de substances huileuses, d'odeur forte, extraites à partir différentes parties des agrumes, (de fleur de tiges, des racines ou des feuilles, écorces). Elles sont employées dans le parfumerie ou comme agent de saveur dans l'alimentation. Elles sont largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Les huiles essentielles sont isolées par plusieurs méthodes « hydro-distillation, entraînement de vapeur, hydro-diffusion, hydrodistillations assistées par micro-ondes et autre ». Parmi ces méthodes d'extraction, nous avons effectué l'extraction d'huile essentielle de la poudre des écorces du citron par la méthode d'hydro-distillation assisté par micro-ondes, à cause de la rapidité et l'efficacité de cette méthode par rapport à l'hydro- distillation classique.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la granulométrie sur le rendement de l'HE des écorces de citrus limon variétés (Euréka) par une hydro-distillation assistée par micro-ondes.

Ce mémoire est composé de deux parties. La première partie est une étude bibliographique, sur les agrumes (leur origine et description morphologique de leurs variétés) et généralités sur les huiles essentielles présenté quelques méthodes d'extraction des huiles.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté notre travail expérimental, cette partie contient les matérielles et méthodes et les résultats et discussion. Nous avons démontré que la granulométrie influe sur le rendement des huiles essentielles des écorces du citron de variétés (Eurêka). Les analyses des HE par CG-MS et par microscope électronique étaient programmées dans notre plan de travail, mais malheureusement vue la situation pandémique causée par le COVID-19, nous n'avons pas pu effectuer ces analyses.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **FAO**, “FAOSTAT <http://faostat3.fao.org/home/E>” (2014)
- [2] **M.A.D.R.P.** « l’agriculture dans l’économie nationale » (2013) P 48.
- [3] **AFNOR**. Huiles essentielles. « Échantillonnage et méthodes d’analyse Monographies relatives aux huiles essentielles » V1 et 2 n°3 (Mars 2000).
- [4] **Swingle W. T** “The botany of Citrus and its wild relatives. The citrus industry”, (Janvier 1967). P 190-430.
- [5] **Scora, R.W.** “Biochemistry, taxonomy and evolution of modern cultivated Citrus.” vol 1 n°7, (mars 1988) P 277–289.
- [6] **Herrero R, Asins M.J, Pina J.A, Carbonell E.A. and Navarro L.** “Genetic diversity in the orange subfamily Aurantioideae. Genetic relationships among genera and species. Theoretical and Applied Genetics”, vol 2n°5, (1996) P 127-134.
- [7] **Jacquemond et Jacquemond, C. Curk, F. and Heuzet,** « Les clémentiniers et autres petits agrumes Quae » vol 3 n°7 (Desember 2013) P 126-128.
- [8] **Bailey, G, Carden, M., Cl arke,** « Mythologie : mythes et légendes du monde entier vol 5 n°9 (novembre 2006) P 110-115.
- [9] **Loussert.R,** « les agrumes. Paris, France, J. B. Bailliere » vol 3 n°6 (1985) P 136.
- [10] **USDA,** “National Agrcultural Statestics Service”, (2016).
- [11] **ITAFV, I.T.A.F.V.** « création d’un verger d’agrumes, Technique document élaboré par les services techniques de l’I.T.A.F. V, (Ed DFRV, 2014) P 30-44.
- [12] **SPIEGEL-ROY P.** “Biology of Citrus. 1ère édition; Edition Cambridge University Press” (1996) P 239.
- [13] **Di Giacomo A, Rapisarda P, Safina G,** « Les produits dérivés de l’industrie des agrumes. Station expérimental industriel dérivé des agrumes ». (1992) P 240.
- [14] **Zhongdong L, Guohua W, Yunchang G. Kennedy J.F,** “Image study of pectin extraction from orange skin assisted by microwave. Carbohydrate Polymer”, (2005) P 150.
- [15] **González-Molina, E. Domínguez-Perles, R. Moreno, DA. García-Viguera,** “Natural bioactive compounds of Citrus limon for food and health. J Pharma Biom Analy” V 5 n°6 (2010) P 327–345.
- [16] **SPIEGEL-ROY P. et GOLDSCHMIDT E.E,** “Biology of Citrus. Edition Cambridge

University Press” (1996) P 239.

[17] **Pharmacopée européenne.** « Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles ». Agence Française de Sécurité Sanitaire des produits de santé (Afssaps). (2008).

[18] **BELOUD A.** « Plante médicinales d'Algérie. Offices des publications universitaires », (2003) P 144-145.

[19] **Baser, K.H.C.** and G. Buchbauer, “Handbook of essential oils: science, technology, and applications”. (2015) P 100-101.

[20] **MahmoudI. Nassar1,** AhmedH. Gaara, AhmedH. El-Ghorab, Abdel-RazikH. Farrag, Hui Shen, EnamulHuq andTomJ. “Chemical Constituents of Clove (*Syzygium aromaticum*, fam. Myrtaceae) and their antioxidant activité” (2007) P 144-145.

[21] **Yavari kia P,** Safajou F, Shahnazi M, Nazemiyeh H. “The Effect of Lemon Inhalation Aromatherapy on Nausea and Vomiting of Pregnancy: A Double-Blinded, Randomized, Controlled Clinical Trial”, Vol 3 n°5 (Janvier 2014) P 16.

[22] **Bouzenna H, Dhibi S, Samout N, et al.** “The protective effect of Citrus limon essential oil on hepatotoxicity and nephrotoxicity induced by aspirin in rats”. (September 2016) P 1327-1334.

[23] : **Cauden M.et jardy A.** « Méthodes chromatographiques. Basse documentaire : Techniques d'analyse » (1996). P 1445.

[24] : **Sivropoulou, A. Papanikolaou E,** et al. “ Antimicrobial and cytotoxic activities of origanum essential oil” Vol 4 n°6 (Mai1996) P 120.

[25] **S.Moja et F Jullien** « Les menthes, diversité des espèces et composition chimique » V 5 n°630 (octobre 2014) P 128.

[26] **EBENETEAUD,** « les techniques d'extraction, comité français du parfum » (2011).

[27] **Lorrain E.** « 100 questions sur la phytothérapie ». Ed. La boétie (2013) P 125.

[28] **Wichtel M.** et Anton R. Plantes thérapeutiques : tradition, pratiques officinales, science et thérapeutiques, (1999).

[29] **Scheffer J.C. Various** “méthodes for the isolation of essential oils. Phytother” (1996).

[30] **Collin G.** « Quelques techniques d'extraction de produits naturels. Info-essences » (2000) P 4-5.

- [31] **Belaiche P.** « Traite de phototherapy et d'aromathérapie. L'aromatogramme Tome I, Edition Maloine ». (1979) P 45-46.
- [32] **Da Silva F,** « Utilisation des huiles essentielles en infectiologie ORL. Thèse de Doctorat, Pharmacie, Université Henri Poincare-Nancy » V1 n°6 (2010) P 45.
- [33] **Peron, L. and H. Richard,** « Epices et aromates, techniques et documentations Lavoisier ». (1992).
- [34] **Stagliano, M.** « Actifs et additifs en cosmétologie, techniques et documentations Lavoisier ». (1992) P 89.
- [35] **Perino,S ,Chemat, F.** (2015), « Chauffage micro-ondes comme éco-procédé en industrie agroalimentaire, Techniques de l'Ingénieur », V 3 n° 6 (janvier 2018).
- [36]. **Paré J.** « Procédé assisté par micro-ondes. Info-essences, Bulletin sur les huiles essentielles » V4 n°6 (mars 1997) P 120.
- [37] **Shahnawaz A.** Rattanpal, Khalid Gul, Akash Sharma, Rouf Ahmad Dar, Akash Sharma “Chemical composition, antioxidant activity and GC-MS analysis of juice and peel oil of grapefruit varieties cultivated in India” Vol 18 n°7 Journal of Integrative Agriculture (juin 2019) P 1634–1642.
- [38] **HANANE.N** « 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 » université Saad Dahlab 2018.
- [39] **Hicham B.** Samah Djeddi “Organoleptic and Physicochemical Properties of Algerian Lemon Essential Oil” Vol 2 n°3 (World Journal of Applied Chemistry 2017) P 96-100.
- [40] **Julienne S.** Fabie-Agapin, Steve Janagap, Jay Martizano, Danilo Ortillo, Vivian 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 n° 2 (May 2017) P1-13.
- [41] **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 “ Vol 5 n°8 (October 2007) P 494–504.
- [42] **Elyas R.** Akbar Arabhosseinia, Mohammad Turkb,Thibault Soubratc, Aurélie Cendresd , Mohamad Hosein Kianmehra , Sandrine Perinob Farid Chematb “Operational efficiencies of six microwave based extraction methods fororange peel oil” journal of food Engineering

(juin 2019) P 26-31.

[43] **Meryem B.** Chahrazed Boutekedjiret, Loïc Petigny, Njara Rakotomanomana, Farid Chemat. “Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin” Vol 24 n°5 (mars 2015) P 72-79.

[44]: **Chen a Zhuoyan Hu**, Fiona Yan-Dong Yao, Hanhua Liang “Study of two-stage microwave extraction of essential oil and pectin from pomelo peels” Vol 6n°6 (Janvier 2016) P 538-545.

[45] **Traore. S.** HGAGAR Manane Lamine seydirina « Extraction et caractérisation des huiles essentielles des écorces d'agrumes par hydrodistillation assistée par micro-ondes HDMO » université Saad Dahlab (2018-2019).

[46]: **Saidat O**, Mahmood Muhammad and Abdulwahab Giwa utilizing orange peels for essential oil production ARPN, Journal of Engineering and Applied Sciences Vol 13 n°1 (Janvier 2018) P 1819-6608.

[47] **He-Shuai H.** Emmanuel Mintah Bonku, Rong Zhai, Rong Zeng, Ya-Li Hou Zhong-hua Yang, can Quan “Extraction of essential oil from citrus reticulata Blanco peel and its antibacterial activity against Cutibacterium acnes formerly Propionibacterium acnes” Vol 5 n°25 (2019) P 47.

[48] **Nabil.B** marylin Abert Vian Mohamed A.Ferhat, Brahim Y, Mekalti, Farid chemat “A new process for extraction of essential oil from citrus peels Microwave hydro- diffusion and gravity “ Journal of food Engineering Vol 25 n° 9 (2009) P 409-413.

[49] **Kaijun. X** “The effects of tangerine peel (Citri reticulatae pericarpium) essential oils as glazing layer on freshness preservation of bream (Megalobrama amblycephala) during superchilling storage” Vol 6 n°9 (2016) P 339-345.

[50] **Marwa M.** Tamer M. Elsherbiny A. Elsherbiny, “Effects of mandarin Citrus reticulata peel essential oil as a natural antibiofilm agent against Aspergillus niger in onion bulbs Postharvest Biology and Technology”(October 2019).

LES ANNEXES

Annexe 1 : Différentes variétés d'agrumes



Orange

Orange Sanguine

Orange à feuille de saule

Orange du Vatican



Orange panaché

Mandarinier

Mandarine Satsuma

Clémentinier



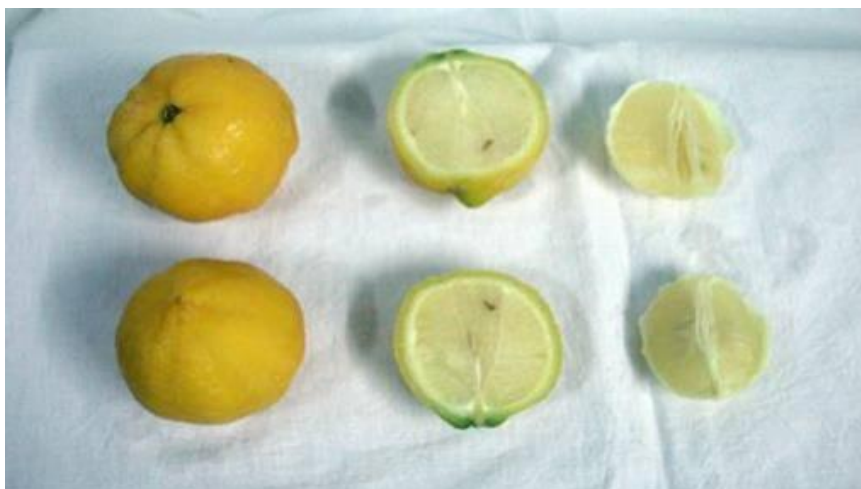
Clémentinier sanguine

Citron vert

Citronnier panaché

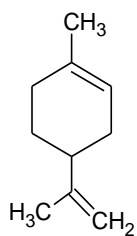
Citronnier rouge

Annexe 2 : variété Eurêka (station Expérimentale d'Arboriculture de Boufarik).



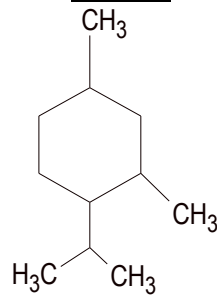
Annexe 3: Exemple de quelques structures de monoterpènes [20].

- **Monocycliques**
Carbures

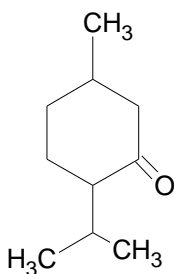


1-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohexene

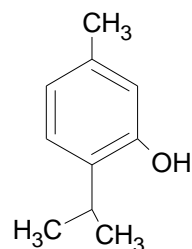
- **Alcools**



2,4-dimethyl-1-(propan-2-yl)cyclohexane



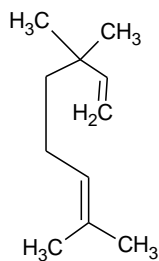
5-methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexanone



5-methyl-2-(propan-2-yl)phenol

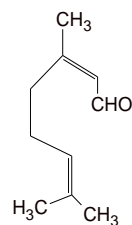
- **Acycliques**

- **Alcools**



3,3,7-trimethylocta-1,6-diene

- **Aldehydes**



(2Z)-3,7-dimethylocta-2,6-dienal

Annexe 4: Le zeste de citron



Annexe 5: Tamiseur Retsch (AS 200)



Annexe 6 : L'huile essentielle dans l'ependorf



Annexe 7 : Réfractomètre ABBE



LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Les Région d'origine, et zones de diversification des agrumes cultivés	3
Figure.1. 2: Répartition des superficies agrumicoles par région	7
Figure.1.3: Morphologie du citron	10
Figure 3.1: La méthode d'extraction d'hydro-distillation	21
Figure 3.2: l'installation d'extraction d'entraînement de vapeur	22
Figure 3.3: L'installation d'extraction supercritique	23
Figure 3.4: Montage d'extraction assistée par micro-onde	25
Figure 3.5: Positionnement des micro-ondes dans le spectre fréquentiel	25
Figure 1.1 : Citron des 4 saisons « Citrus limon 'Eureka'»	28
Figure 1.2 : Les écorces de citron sans pulpes	29
Figure 1.3 : Les écorces de citron sèche	29
Figure 1.4: Poudre de citron dans des bécher	30
Figure 1.5: Dispositif d'hydro distillation assistée par micro-onde	32
Figure.2.1 : Histogramme et Digramme de variation de rendement en fonction du diamètre des particules de poudre de citron	43
Figure2.2 : Graphe de la variation de rendement d'huile essentielle en fonction les diamètres des particules de la poudre de citron	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Parts de variétés d'agrumes (%) dans la production mondiale	6
Tableau 1.2: Classification des principaux producteurs d'agrumes et leurs parts	6
Tableau.1.1 : la granulométrie des particules de poudre de citron	30
Tableau 2.1 : Propriétés organoleptiques HE de citron par différent méthodes d'extractions.	37
Tableau 2.2 : La teneur d'eau des échantillons d'écorces de citron	38
Tableau 2.3 : Densité d'HE de (<i>citrus limon</i>) selon deux méthodes d'extraction	40
Tableau 2.4 : Valeurs du Rendement correspondant à chaque diamètre de particule de poudre de citron	42

LISTES DES ABREVIATIONS

AFNOR	Association Française de Normalisation
CP	L'extraction pression à froid
ESAM	Extraction par Solvant Assistée par Micro-ondes
EHF	Extrêmement Haute Fréquence
EHF	Extrêmement Haute Fréquence
FAO	Food and Agriculture Organization
GC-MS	Chromatographie en phase
GHz	Giga Hertz
HE	Huile Essentielle
HDMO	Hydro Distillation assistée par Micro-Ondes
HD	Hydro-distillation assisté par micro-ondes
J.C.	Jésus-Christ
MADR	Ministère de L'Agriculture et du Développement Rural
MHz	Méga Hertz
MHG	L'hydro-diffusion par micro-ondes et par la gravité
SFME	Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes
SHF	Supra Haute Fréquence
SHDF	L'hydro-diffusion à vapeur
TCM	<i>Le taux de croissance annuel moyen</i>
US	United States
USDA	United States Department of Agriculture
UHF	Ultra Haute Fréquence

TABLES DES MATIERES

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

CHAPITRE 1 : LES AGRUMES

1.1 L'historique des agrumes	3
1.2 Taxonomie des agrumes	4
1.3 Importance économique	5
1.4 Coproduits des agrumes	8
1.5 Le citronnier	9

CHAPITRE 2 : LES HUILES ESSENTIELLES

2.1 Historique de l'huile essentielle.....	12
2.2 Définition de l'huile essentielle.....	12
2.3 Répartition dans le règne végétal	13
2.4 Localisation de l'huile essentielle	13
2.5 Le Rôle de l'huile essentielle	14
2.6 Les propriétés de l'huile essentielle	14
2.7 Les compositions chimiques d'HE	15
2.8 Composition chimique d'HE de citron	16
2.9 Les méthodes d'analyse des huiles essentielles	17
2.10 La toxicité d'huile essentielle	17
2.11 Situation économique des huiles essentielles	18

CHAPITRE 3 : LES METHODES DE L'EXTRACTION DES HE

3.1 L'extraction par L'hydro-distillation.....	20
3.2 L'extraction par l'Entrainement à la vapeur d'eau.....	21
3.3 L'extraction de l'Hydro-diffusion.....	22
3.4 L'extraction avec CO2 supercritiques.....	22
3.5 Extraction par solvants organiques.....	23
3.6 L'extraction assistée par micro-ondes	24
3.6.1Technologie du four à micro-ondes	26
3.6.2 Extraction par solvant assisté par micro-ondes.....	27
3.6.3. Hydro-distillation assistée par chauffage micro-ondes.....	28

CHAPITRE 1 : MATÉRIEL ET MÉTHODE

1.1 Matière végétale	28
1.1.1 Préparation de la poudre de (<i>citrus limon</i>) pour l'extraction	28
1.1.2 Détermination de la teneur en eau des écorces de citron.....	30
1.2 L'extraction d'huile essentielle de (<i>Citrus limon</i>).....	31
1.2.1 Méthode d'hydro-distillation assistée par micro-ondes	31

1.3 Analyse physico-chimique	32
1.3.1 Les propriétés organoleptiques	32
1.3.2 Les propriétés physique-chimique d'HE extrait	33
1.3.2.1 La densité relative.....	33
1.3.2.2 l'indice de réfraction.....	34
1.4 Le Rendement d'huile HE	35

CHAPITRE 2 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1 Analyse physico chimique d'huile essentielle de (<i>Citrus limon</i>).....	36
2.1.1 Propriétés organoleptiques	36
2.2 La Teneur d'eau.....	38
2.3 Les Propriétés physiques	39
2.3.1 La Densité relative à 23 °C.....	39
2.3.2 L'indice de réfraction à23°C	40
2.4 Rendement de l'huile essentielle de (<i>citrus limon</i>).....	42
2.4.1 Évolution de rendement en fonction de diamètre des particules.....	42
2.4.2 Variation de rendement d'HE extrait en fonction la méthode d'extraction.....	45
2.5 L'analyse de l'huile essentielle de par (<i>Citrus limon</i>) GC-MS	46

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	48
---------------------------------	-----------

REFERENCES

ANEXS

PARTIE EXPERIMENTALE