République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Yahia Farès de Médéa



Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

THESE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN SCIENCES

SPÉCIALITÉ :

Génie des procédés

OPTION :

Génie des Procédés

Par

Mme BOUDJIT Djamila

OPTIMISATION DES CONDITIONS ET DES METHODES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES DE QUELQUES VARIETES D'AGRUMES

Président :	ZOUAMBIA Yamina	MCA	U. Médéa
Examinateurs :	HADJ ZIANE Amel	Professeur U. Blida1	
	BENRACHEDI Khaled	Professeur U. de Boumerdès	
Directeur de thèse :	ELHADI Djamel	Professeur U. Blida1	
Co-directeur :	ANNOUN Mohamed	Professeur U. Médéa	

Année : 2023/2024

Dédicaces

Je dédie cet évènement marquant de ma vie

A la mémoire de mon cher mari ***Abdelaziz*** *qui m'a soutenu et encouragé durant ces années de travail.*
J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une épouse qui a toujours prie pour le salut de son âme. Puisse dieux, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

A mes chers enfants

Zahra*,* ***Abir, Ahmed Omar*** *et surtout ma petite adorable* ***Shahd****, qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement encouragé tout au long de mon parcours.*

A mes frères, mes sœurs, mes neveux et mes nièces

A tous ceux que j'aime

REMERCIEMENTS

Nous exprimons notre gratitude envers Allah, Le glorifions, implorons Son assistance et demandons Son pardon pour les péchés que nous avons commis. Celui qui est guidé par Allah ne sera jamais égaré, tandis que celui qui est égaré ne peut être guidé que par Allah. Nous attestons qu'il n'y a pas d'autre divinité à part Allah, qui est l'Unique et qui n'a pas de partenaires, et nous témoignons également que Muhammad est Son serviteur et Son messager. Que la bénédiction d'Allah soit sur lui, sur sa famille, sur ses compagnons et sur tous ceux qui suivent le droit chemin jusqu'au Jour du Jugement Dernier. Ensuite…

Je souhaite exprimer ma gratitude envers mon cher défunt mari, ***Abdelaziz Bouchekhou,*** *qui m'a beaucoup soutenu et encouragé avec son bel esprit. Que Dieu lui accorde sa miséricorde.*

Je souhaite également exprimer Mes vifs remerciements envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. En priorité, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse :

- Mr ***Elhadi Djamel****, Professeur à L'Université de Saad Dahleb Blida 1 pour m'avoir dirigé, conseillé, et encouragé, et m'accueillir en tant que doctorante au sein du laboratoire de Recherche Scientifique d'Analyse Fonctionnelle des Procédés Chimiques (LAFPC) .*

- Mr ***Announ Mohamed*** *Professeur à L'université Farès Yahia de Médéa qui m'a soutenu, tout au long de cette thèse, dans les bons moments, comme dans les périodes de découragement, J'ai pu apprécier ses qualités humaines.*

Je remercie docteur ***ZOUAMBIA Yamina*** *pour avoir bien voulu présider le jury et examiner ce travail. J'exprime aussi mes plus sincères remerciements aux membres de jury, professeure* ***HADJ Ziane Amel*** *l'Université de Blida et professeur* ***BENRACHEDI Khaled*** *de de luniversité de Boumerdès qu'ils ont accepté la lourde*

tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et de participer au jury de ma soutenance. Aussi je leur suis reconnaissant de m'avoir accordé de leurs temps.

Au sein du Département de Génie des Procèdes Faculté de Technologie Université de Blida, j'ai pu rencontrer de très nombreuses personnes qui m'ont apporté une aide considérable et je les en remercie parmi eux : docteure ***Houria Hamitoche****, les ingénieurs des laboratoires* ***Zahira Boultine*** *et* ***Rachid Dhmouche****.*

Sans oublier le professeur ***yadoui taib*** *et l'ingénieur de laboratoire* ***desdous*** *de la faculté de SNV de l'université de jijel, grâce à qui j'ai pu effectuer mes analyses CG/MS des HE.*

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement mes chers enfants et surtout ma fille ***Zahra*** *pour m'avoir soutenu tout le temps.*

Je ne saurai jamais assez remercier toute ma famille, mes sœurs et frères, en particulier ***Hakima, Nadjiba*** *et* ***Medjda*** *pour les sacrifices et l'amour qu'ils ont témoigné à mon égard.*

Pour conclure, je souhaite adresser mes remerciements à tout l'ensemble du personnel du département de Génie des Procèdes, Faculté de Technologie, Université de Blida en particulier les responsables des laboratoires.

Enfin, ne pouvant citer tous ceux et celles qui m'ont été d'un apport petit ou grand, je leur adresse mes remerciements les plus sincères.

ملخص

هدف هذه الدراسة هو تحديد كيف يمكن أن يؤثر حجم جسيمات قشور الحمضيات المطحونة على أداء وجودة الزيوت العطرية المستخرجة. تم جفاف وطحن قشور عدة أصناف من الحمضيات وغربلتها. تم تحقيق الغربلة للحصول على تسعة عينات من البودرة تظهر حجم حبيبات مختلف. تم تنفيذ استخراج الزيوت العطرية بواسطة التقطير بالبخار بمساعدة الأمواج فوق الصوتية) باستخدام جهاز من نوع Clevenger مثبت على فرن ميكروويف (وكذلك بالطريقة التقليدية للتقطير بالبخار باستخدام سخان الكرة. تشير النتائج إلى أن حجم جسيمات قشور الحمضيات المجففة والمطحونة له تأثير كبير على أداء زيت العطر، وأن أعلى أداء يتم الحصول عليه لقطر متوسط يبلغ حوالي 350 ميكرومتر، وقيمة هذا الأداء تتراوح بين 2.2 و 7.66 حسب نوع الحمضيات. تؤكد نتائج تحليل الغاز السائل (GC) وتحليل الغاز السائل بالتزامن مع طيف الكتلة (GC-MS) أن حجم الجسيمات يؤثر على جودة الزيوت العطرية من حيث محتوى وتركيب. سمح تحليل مسح الكتروني بالمجهر (SEM) لمساحيق قشور الحمضيات ذات حجم جسيمات مختلف بتفسير تأثير حجم الجسيمات على أداء وجودة الزيوت العطرية. في الواقع، يتمثل الحجم المثلى لاستخراج الزيت العطري حوالي 350 ميكرومتر.

كلمات مفتاحية: حمضيات؛ زيت عطري؛ تقطير بالماء؛ ميكروويف؛ حجم الجسيمات

.

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer comment la taille des particules des écorces d'agrumes broyées peut influencer le rendement et la qualité des huiles essentielles extraites. Les écorces de plusieurs variétés d'agrumes ont été séchées, broyées et tamisées. Le tamisage a permis d'obtenir neuf échantillons de poudre présentant des granulométries différentes. L'extraction des huiles essentielles a été réalisée par hydrodistillation assistée par micro-ondes (à l'aide d'un dispositif de type Clevenger monté sur un four à micro-ondes) ainsi que par la méthode conventionnelle d'hydrodistillation à l'aide d'un chauffe ballon. Les résultats indiquent que la taille des particules des écorces d'agrumes séchées et broyées a une influence significative sur le rendement en huile essentielle, et que le rendement le plus élevé est obtenu pour un diamètre moyen d'environ 350 µm la valeur de ce rendement varie entre 2,2 et 7,66 selon la variété d'agrume. Les résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse en combinaison avec la spectrométrie de masse (CG- MS) confirment que la granulométrie influence la qualité des huiles essentielles en termes de teneur et de composition. L'analyse de la poudre des écorces d'agrumes de différentes granulométries par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'expliquer l'influence de la taille des particules sur le rendement et la qualité des huiles essentielles. En effet,la granulométrie optimale pour l'extraction de l'huile essentielle se situe autour de 350 µm.

Mots clés : Agrumes ; Huile essentielle ; Hydro-distillation ; Micro-onde ; Taille des particules.

Abstract

The objective of this study is to determine how the particle size of crushed citrus peels can influence the yield and quality of extracted essential oils. Peels from various citrus varieties were dried, crushed, and sieved. Sieving resulted in nine powder samples with different granulometries. Essential oil extraction was carried out through microwave-assisted hydrodistillation (using a Clevenger-type apparatus mounted on a microwave oven) and the conventional method of hydrodistillation using a round-bottom flask. The results indicate that the particle size of dried and crushed citrus peels significantly influences the essential oil yield, with the highest yield obtained for an average diameter of around 350 µm. This yield varies between 2.2 and 7.66 depending on the citrus variety. Gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis confirm that granulometry influences the quality of essential oils in terms of content and composition. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of citrus peel powder with different granulometries helped explain the influence of particle size on the yield and quality of essential oils. Indeed, the optimal granulometry for essential oil extraction is around 350 µm.

Keywords : Citrus fruits ; Essential oil; Hydro-distillation; Microwave; Particle size.

LISTE DES FIGURE

Figure 1:	:Production mondiale d'agrumes en tonnes (FAO, 2013) ……..	5
Figure 2:	Coupe transversale schématique d'un agrume typique……..	6
Figure 3:	Structure schématique d'une poche sécrétrice schizolysigene……	7
Figure 4:	Variétés des agrumes ……	16
Figure 5:	Schéma présentant la méthode d'hydrodistillation……..	28
Figure 6:	Schéma d'une installation d'entrainement a la vapeur……	33
Figure 7:	Extraction par expression a froid……	34
Figure 8:	Schéma de principe d'une extraction par co2 supercritique……	36
Figure 9:	Schéma démonstratif de la cavitation ultrasonore……	38
Figure 10:	Spectre électromagnétique……	39
Figure 11:	Hydrodistillation assistée par micro-ondes……	40
Figure 12:	Premier prototype d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes……	41
Figure 13:	Transferts thermiques sous chauffage conventionnel et micro-onde……	42
Figure 14 :	Les différentes étapes de préparation de poudre des écorces……	47
Figure 15 :	Les échantillons de poudre des écorces après tamisage……	49
Figure 16:	Schéma du montage d'extraction par HDMO……	51
Figure 17 :	Schéma du montage d'extraction par HD……	52
Figure 18:	Profil du temps total d'extraction en fonction du la puissance micro-ondes……..	58
Figure 19:	L'évolution du rendement d'HD en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de citrus Reticulata Blanco. …….....	62
Figure 20:	L'évolution du rendement d'HD en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de Citrus Sinensis……	62
Figure 21:	L'évolution du rendement d'HD en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de citrus limon……	63
Figure 22:	L'évolution du rendement d'HD en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de citrus Clémentine.…… …	63
Figure 23:	L'évolution du rendement d'HD en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de citrus aurantium.……..	64

Figure 24: L'évolution du rendement d'HD en fonction de la taille moyenne des particules de poudre des écorces……. 64

Figure 26: Micrographie Par Microscope Electronique A Balayage (Meb) De La Poudre Des Ecorces De Mandarine. (A) : $D_p \leq 100$ µm, (B) : : 300 µm < D_p < 400 µm. (C) : 630 µm < D_p < 800 µm……. 84

Figure 27: Morphologie d'un grain de poudre d'écorce par MEB pour $d_p \leq 100$ µm……. 85

Figure 28: Morphologie d'un grain de poudre d'écorces par MEB pour 300 µm d_p<400µm 85

Figure 29: Morphologie de grain d'écorce par MEB pour: 630 µm< d_p <800 µm …….. 85

Figure 30: Morphologie d'un grain de poudre d'écorces par MEB (a) avant extraction. (b) après extraction…….. 87

Figure 31: Morphologie d'un grain de poudre d'écorces par MEB. (a) avant extraction. (b) après extraction…….. …….. 87

Figure 32: Morphologie d'un grain de poudre d'écorces par MEB. (a) avant extraction. (b) après extraction…… 88

Figure 33: Morphologie d'un grain de poudre d'écorces par MEB. (a) avant extraction. (b) après extraction…….. …….. 88

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1:	Description De Classification Botanique De Agrumes…….....	3
TABLEAU 2:	Variétés D'agrumes Etudiées……	45
TABLEAU 3:	Granulométrie Des Echantillons De La Poudre Des Ecorces…….....	49
TABLEAU 4:	La Teneur En Eau Des Ecorces Des Variétés Etudiées……	56
TABLEAU 5:	Propriétés Organoleptiques Des HE Des Ecorces……	59
TABLEAU 6:	La Densité Des HE Extraite Par MO Des Variétés Etudiées……	59
TABLEAU 7:	Valeurs D'indices D'acide Des Huiles Essentielles Extraites……	60
TABLEAU 8:	Granulométrie Des Echantillons ……..	61
TABLEAU 9:	Rendements En (%) D'he En Fonction De La Taille Des Particules……..	62
TABLEAU 10:	Rendements d'extraction Des Hes Des Ecorces De 3 Espèces Du Citrus……..	70
TABLEAU 11:	Granulométrie des echantillons……..	71
TABLEAU 12:	Rendements En (%) d'HE En Fonction De La Taille Des Particules (Citrus Sinensis)……..	71
TABLEAU 13:	Comparaison Entre Les Rendements Des Deux Méthodes …….	72
TABLEAU 14:	Composition En % D'he D'écorces De Mandarines D'e_1, E_4 Et E_7.....	75
TABLEAU 15:	Le Nombre Des Pics Et Des Composés Identifiés……	76
TABLEAU 16:	Composition Des HE De L'orange Valencia Obtenues Par HDMO Dp<100µm…	77
TABLEAU 17:	Composition Des HE De L'orange Valencia Obtenues Par HDMO 300µm < Dp < 400µm……	78
TABLEAU 18:	Composition Des HE De L'orange Valencia Obtenues Par MO Dp >800……..	79
TABLEAU 19:	Composition Des HE De L'orange Valencia Obtenues Par HD 300µm < Dp < 400µm ……..	81

LISTE DES ABREVIATIONS

AFNOR :	Agence Française De Normalisation
CG/SM :	Chromatographie Gazeuse Couplée A La Spectrométrie De Masse
CPG :	Chromatographie En Phase Gazeuse
d :	Densité Relative
DM :	Diamètre Moyen
E:	Echantillons
ESSAM :	Extraction Sans Solvant Assistée Par Micro-Ondes
HD :	Hydrodistillation
HDMO :	Hydro-Distillation Par Micro-Onde
HE :	Huile Essentielle
Kg :	Kilogramme
MEB :	Microscope Electronique A Balayage
mg :	Milligramme
MHE :	Masse En Huile Essentielle
min :	Minute
ml :	Millilitre
MV :	Masse Végétale
Nbr :	Nombre
NIST :	National Institute For Standards And Technology
SM :	Spectrométrie De Masse
T :	Température
tr :	Temps De Rétention

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIES

1 LES AGRUMES 3

1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES AGRUMES 3
1.1.1 HISTORIQUE 3
1.1.2 DÉFINITION 4
1.1.3 CLASSIFICATION BOTANIQUE 4
1.1.4 PRODUCTION MONDIALE 5
1.1.5 DESCRIPTION 7
1.1.6 IMPORTANCE 7
1.1.6.1 Importance alimentaire et thérapeutique 8
1.1.6.2 Importance économique 9
1.2 DIFFÉRENTES VARIÉTÉS D'AGRUMES 9
1.2.1 LES ORANGES DOUCES (CITRUS SINENSIS (L.) OSBECK) 10
1.2.2 BIGARADIER OU ORANGER AMER (CITRUS AURANTIUM L.) 11
1.2.3 LES MANDARINES (CITRUS RETICULATA BLANCO.) 12
1.2.4 LES CITRONS « CITRUS LIMON (L.) BURM F. » 13
1.2.5 LES LIMES « CITRUS AURANTIFOLIA (CHRISTM.) SWINGLE » 14
1.2.6 LE PAMPLEMOUSSE « CITRUS PARADISI (BURM.) MERRI» 14
1.2.7 LES KUMQUATS « CITRUS JAPONICA THUNB.» 15
1.2.8 LE CEDRAT « CITRUS MEDICA L » 15
1.2.9 LES POMELOS « CITRUS MAXIMA » 15
1.3 CO-PRODUITS DE LA TRANSFORMATION DES AGRUMES 16

2 LES HUILES ESSENTIELLES 18

2.1 INTRODUCTION 18
2.2 DÉFINITION 18
2.3 LOCALISATION 19
2.4 LE RÔLE DANS LA PLANTE 20
2.5 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES 21
2.5.1 PROPRIETES PHYSIQUES 21
2.5.2 PROPRIETES CHIMIQUES 22
2.6 COMPOSITION CHIMIQUE 22
2.6.1 LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES H.E 22
2.6.2 FACTEURS DE VARIABILITE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE 23
2.6.2.1 Facteurs intrinsèques 23
2.6.2.1.1 Origine botanique 23
2.6.2.1.2 Chémotype ou chimiotype ou race chimique 23
2.6.2.1.3 Site producteur 24
2.6.2.1.4 Cycle biologique 24
2.6.2.2 Facteurs extrinsèques 24
2.6.2.2.1 Origine géographique 24
2.6.2.2.2 Facteurs écologiques 24

2.6.2.2.3 Facteurs climatiques 24
2.6.2.2.4 Facteurs pédologiques 24
2.6.2.2.5 Procédés d'extraction 24
2.7 LES MÉTHODES D'ANALYSE DES HE 25
2.7.1 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC) 25
2.7.2 SPECTROMÉTRIE DE MASSE (MS) 25
2.7.3 COUPLAGE GC/MS 25
2.8 DOMAINES D'UTILISATION 26
2.8.1 AROMATHERAPIE 26
2.8.2 PHARMACIE 27
2.8.3 PARFUMERIE ET COSMETOLOGIE 27
2.8.4 INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE 28
2.8.5 DESINFECTION DES LOCAUX 28
2.8.6 ACTIVITE ANTIMICROBIENNE 28
2.9 CONSERVATION 29
2.10 TOXICITÉ 29
2.11 MARCHÉ DES HUILES ESSENTIELLES 30
2.11.1 LA DEMANDE EN HUILES ESSENTIELLES 30
2.11.2 PRODUCTION DES HUILES ESSENTIELLES 31

3 LES TECHNIQUES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLE 32

3.1 INTRODUCTION 35
3.2 PARAMÈTRES INFLUENÇANT L'EXTRACTION 33
3.3 MÉTHODES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES 33
3.3.1 METHODES D'EXTRACTION CONVENTIONNELLES (METHODES CLASSIQUE) 33
3.3.1.1 Extraction par hydro-distillation 33
3.3.1.2 Extraction par entrainement à la vapeur d'eau 34
3.3.1.3 Extraction par expression à froid 34
3.3.1.4 Extraction par enfleurage 35
3.3.1.5 La macération 35
3.3.1.6 Extraction par les solvants 35
3.3.2 METHODES D'EXTRACTION INNOVANTES 36
3.3.2.1 Extraction par des solvants supercritiques 36
3.3.2.2 Extraction par ultrasons 38
3.3.2.3 Extraction assistée par Micro-ondes 39
3.3.2.3.1 Extraction par solvant assistée par micro-ondes 40
3.3.2.3.2 Hydrodistillation assistée par micro-ondes 40
3.3.2.3.3 L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM) 41
3.3.2.4 Le chauffage micro-ondes 42

1 MATERIELS ET METHODES 45

1.1 LA MATIÈRE VÉGÉTALE 45
1.1.1 ECHANTILLONNAGE 45
1.2 DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN EAU 46
1.3 PRÉPARATION DE LA POUDRE DES ÉCORCES 46
1.3.1 SECHAGE 47
1.3.2 BROYAGE 47
1.3.3 TAMISAGE 48

1.4 EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES 49
1.4.1 EXTRACTION DES HE PAR HDMO 49
1.4.1.1 Optimisation de la puissance 51
1.4.2 EXTRACTION PAR HYDRO-DISTILLATION (HD) 52
1.5 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES 53
1.5.1 TESTS ORGANOLEPTIQUES 53
1.5.2 DENSITE RELATIVE A 20°C 53
1.5.3 INDICE DE REFRACTION A 20°C 53
1.6 RENDEMENT EN HE 53
1.7 ANALYSE PAR LES MÉTHODES COMPARATIVES 53
1.7.1 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG) 54
1.7.2 ANALYSES PAR CG/SM 57
1.7.3 ANALYSE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 55

2 RESULTATS ET DISCUSSION 56

2.1 INTRODUCTION 56
2.2 LA TENEUR EN EAU DES ÉCORCES 56
2.3 LES PROCÈDES DE PRÉPARATION DE LA MATIÈRE VÉGÉTALE 57
2.4 EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES 58
2.4.1 EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES PAR HYDRO DISTILLATION PAR MO 58
2.4.1.1 Optimisation de la puissance 58
2.4.1.2 Caractérisation des huiles essentielles extraites par MO 58
2.4.1.2.1 Caractères organoleptiques 59
2.4.1.2.2 Densité relative à 20°C 59
2.4.1.2.3 Indice de réfraction à 20°C 60
2.4.1.3 Rendement en huiles essentielles 61
2.4.2 EXTRACTION PAR HYDRODISTILLATION SIMPLE (TECHNIQUE D'EXTRACTION CONVENTIONNELLE) 70
2.4.2.1 Rendement en huiles essentielles 71
2.4.3 COMPARAISON ENTRE LES DEUX TECHNIQUES D'EXTRACTION PAR HDMO ET HD 72
2.5 ANALYSE DES HE 75
2.5.1 ANALYSE DES HE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 75
2.5.2 COMPOSITION DES HE EXTRAITES PAR HDMO (ANALYSE PAR CG-MS) 77
2.5.3 COMPOSITION DES HE EXTRAITES PAR CHAUFFE BALLON (ANALYSE PAR CG-MS) 81
2.6 ANALYSE STRUCTURALE PAR MEB 84
2.6.1 MORPHOLOGIE DES ECORCES BROYEES AVANT L'EXTRACTION 84
2.6.2 MORPHOLOGIE DES ECORCES BROYEES APRES L'EXTRACTION 87

CONCLUSION GENERALE 90

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les agrumes sont en effet l'une des cultures fruitières les plus importantes dans le monde en termes de production et de consommation. Ils sont cultivés dans de nombreuses régions, notamment en Europe, en Asie, en Amérique et en Afrique.

L'Algérie est en effet l'un des producteurs d'agrumes les plus importants dans le monde, avec une production annuelle estimée à environ 1,5 million de tonnes. Cette production est principalement concentrée dans les régions côtières du pays, notamment dans les wilayas de Blida, Alger, Mostaganem, Relizane, Béjaïa et de Skikda [1].

Les agrumes, des cultures horticoles importantes, sont utilisées non seulement pour la consommation humaine comme desserts ou produits transformés, mais ont également un énorme potentiel pour l'extraction des huiles précieuses à partir de l'écorce des fruits. L'extraction d'huile essentielle à partir des déchets (écorces), est considérée comme la principale proposition pour la gestion stratégique des déchets dans les unités de traitement des fruits [2].

Les huiles essentielles des écorces d'agrumes sont des liquides volatils avec des saveurs et des parfums naturels [52], souvent exploités commercialement pour l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [52], les compléments nutritionnels, la santé et l'aromathérapie. L'odeur et la saveur des huiles essentielles sont principalement dues à la présence de composés aromatiques.

Il existe plusieurs techniques d'extraction des huiles essentielles (HE), chacune ayant ses avantages et ses inconvénients ; le choix de la méthode d'extraction dépendra de nombreux facteurs, tels que les propriétés botaniques des plantes, la qualité de l'huile essentielle requise, le temps d'extraction. Il est important de choisir la méthode d'extraction appropriée pour obtenir une huile essentielle de haute qualité [98].

L'étude à venir visera à accroître les connaissances actuelles sur l'huile essentielle extraite des écorces d'agrumes cultivés en Algérie précisément a la wilaya de Blida. En comparant les effets de deux méthodes d'extraction différentes,l'une traditionnelle (Hydrodistillation par chauffe ballon) et l'autre innovante (hydrodistillation par micro-ondes), sur des écorces d'agrumes séchées et broyées à des différentes tailles de particules, l'étude pourra fournir des informations sur l'influence de la taille des particules et de la méthode d'extraction sur la quantité et la qualité de l'huile essentielle obtenues.

En analysant plusieurs paramètres, la caractérisation de l'huile permettra d'obtenir une vision complète du rendement, des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique de cette dernière, ainsi que de son potentiel d'utilisation dans divers secteurs industriels.

Les résultats de cette étude, pourraient aider à identifier les applications les plus prometteuses pour cette huile. En outre, ce travail pourra fournir des informations utiles pour améliorer les techniques de production de l'huile essentielle en Algérie, pour les rendre plus rentables sur les plans environnemental et économique.

De plus, cette étude pourrait stimuler la croissance économique et sociale de la région de Blida en Algérie dans le domaine d'extraction des huiles essentielles par la contribution à la création d'emplois pour les habitants de la région, renforcer la sécurité alimentaire et l'industrie pharmaceutique et parapharmaceutique en utilisant des ressources locales, et encourager le développement de pratiques industrielles respectueuses de l'environnement. En fin de compte, les résultats de cette étude pourraient favoriser une approche plus durable et responsable du développement industriel à Blida, en Algérie.

De plus, la mise en place de pratiques industrielles respectueuses de l'environnement permettrait de préserver les ressources naturelles de la région, de réduire les impacts environnementaux négatifs et de contribuer à la durabilité de l'industrie des huiles essentielles en Algérie.

En somme, cette étude pourrait avoir des répercussions positives sur l'économie, la société et l'environnement en Algérie, et pourrait donc être considérée comme une initiative intéressante à entreprendre.

1 LES AGRUMES

1.1 Généralités sur les agrumes

1.1.1 Historique

Le terme d'agrumes provient du latin acrumen qui signifiait, dans l'antiquité, arbres à fruits acides. Les agrumes englobent plusieurs variétés [1]. Les agrumes sont originaires des pays du sud-est asiatique où leur culture se confond avec l'histoire des civilisations anciennes de Chine. C'est avec le rayonnement des civilisations chinoises et hindoues qu'au cours du premier millénaire avant notre ère, la culture des agrumes commença à Ces arbres fruitiers sont d'une grande importance et ont été disséminés à travers le monde au fil des invasions et des grandes conquêtes. Plus tard, les agrumes ont été développés au Maghreb et en Espagne par les Arabes qui, par leurs conquêtes, ont introduit le bigaradier dans l'empire des Almohades [2]. Au début de la colonisation en 1850, le Mandarinier fut introduit en Algérie par M. Hardy. Au dix-neuvième siècle le père Clément de l'Orphelinat agricole de Misserghin (W. d'Oran), effectuant un croisement de Mandarinier avec l'Oranger, découvrit la Clémentine qui s'est avérée une variété précoce parmi le groupe des mandarines. Cette variété a été lancée et développée en verger de production dont actuellement plusieurs variétés et clones sont issus et commercialisés à travers le monde [2]. Les oranges représentent l'une des récoltes de fruits les plus importantes au monde [3]. Elles sont nommées « *Naranja* » en Espagne, « *Laranja* » au Portugal, « *Arancia* » en Italie, « Orange » en France, « *Malta* » en Inde, « Kan » au Japon, « *Portucal* » en Grèce et « *Tchina* » dans les pays du Maghreb [4].

1.1.2 Définition

Le mot « agrume » d'origine italienne, est un mot collectif masculin qui désigne les fruits comestibles par extension aux arbres qui les portent appartenant au genre Citrus [5]. Le genre Citrus comprend environ 16 espèces d'arbres et arbustes aux fleurs parfumées et aux fruits segmentés aromatiques et riches en vitamine C [6]. Ce terme correspond à la saveur acide de la plupart de ces fruits (*citron, oranges, pomelo, pamplemousse, clémentine, mandrine, tangerine, kumbaya, kumquat*…) qui appartiennent à la grande famille des *Rutacées.* Cette dernière comprend 900 espèces réparties en 150 genres. [7].

1.1.3 Classification botanique

La position systématique des agrumes est établie chronologiquement comme suit [8].

Tableau 1 : Description de Classification botanique des agrumes [8].

Règne	Végétal
Division	Embryophyta
Embranchement	Spermatophyta
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotyledoneae
Sous-classe	Archychalmydeae
Ordre	Géraniales
Famille	Rutaceae
Sous-famille	Aurantiodeae
Genre	Citrus

1.1.4 Production mondiale

La production des agrumes est une activité économique importante pour de nombreux pays, en particulier dans les régions tropicales et subtropicales. Les agrumes sont utilisés pour produire une variété de produits, tels que les jus de fruits, les confitures, les marmelades, les huiles essentielles et les zestes.

Les agrumes constituent le groupe de fruits le plus important du commerce international, avec une production mondiale élevée. En effet, ils sont les fruits les plus cultivés à travers le monde.

En 2020, la production mondiale d'agrumes était estimée à environ 146 millions de tonnes, ce qui en fait le deuxième groupe de fruits le plus produit après les bananes. Les principaux producteurs d'agrumes sont la Chine, le Brésil, l'Inde, le Mexique et l'Espagne [7].
L'Espagne est leplus grand producteur d'agrumes de l'Union européenne, avec une production annuelle d'environ 7 millions de tonnes, principalement constituée d'oranges, de mandarines et de citrons [9].
Les principaux pays exportateurs d'agrumes frais sont l'Espagne, la Turquie, l'Afrique du Sud, l'Égypte et le Maroc. En 2020, l'Espagne a été le plus grand exportateur d'agrumes frais

dans le monde, avec des exportations d'une valeur de 2,2 milliards de dollars. La Turquie a été le deuxième plus grand exportateur avec des exportations d'une valeur de 1,3 milliard de dollars, suivie par l'Afrique du Sud avec 1,1 milliard de dollars, l'Égypte avec 850 millions de dollars et le Maroc avec 800 millions de dollars [9].

Les principaux importateurs d'agrumes frais sont l'Union européenne, les États-Unis, la Chine, le Japon et la Russie. En 2020, l'Union européenne a importé le plus grand volume d'agrumes frais dans le monde, avec des importations d'une valeur de 3,6 milliards de dollars. Les États-Unis ont été le deuxième plus grand importateur avec des importations d'une valeur de 1,5 milliard de dollars, suivis par la Chine avec 700 millions de dollars, le Japon avec 600 millions de dollars et la Russie avec 500 millions de dollars [9].

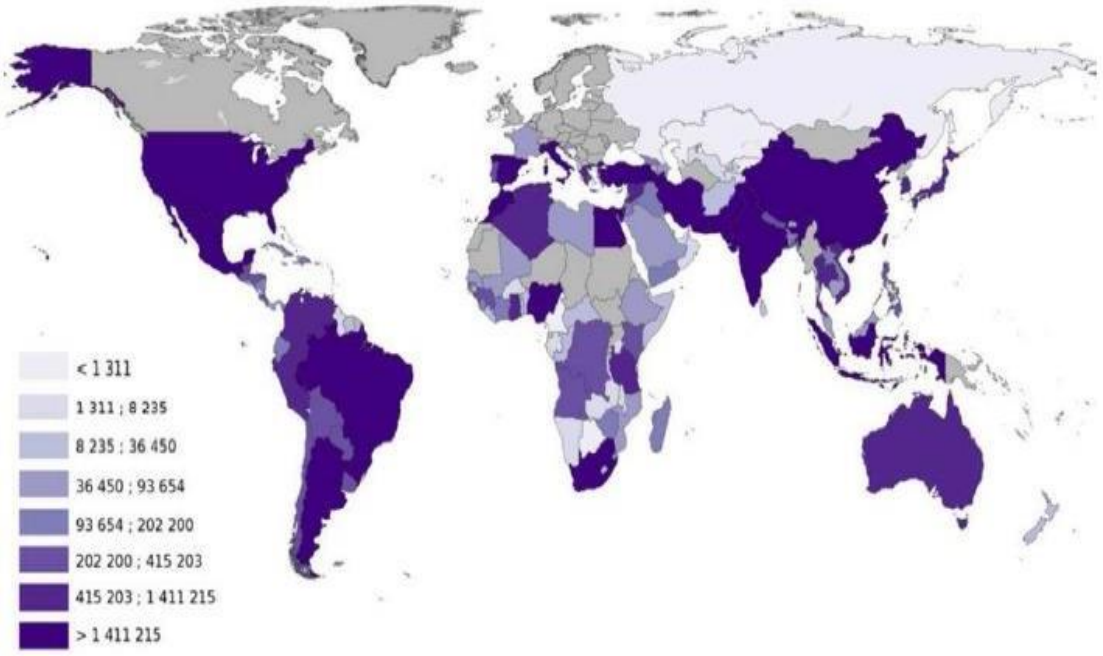


Figure 1 : Production mondiale d'agrumes en tonnes (FAO, 2013).

1.1.5 Description

Les agrumes sont des arbres ou des arbustes, souvent épineux et atteignant 5 à 15 m de haut. Leur feuillage, généralement vert très foncé, est dense et persistant sauf pour quelques variétés hybrides dont les feuilles sont caduques ou semi-persistantes [10]. Les agrumes cultivés en orangeraie, sont généralement composés de deux parties :

- une partie aérienne, essentiellement constituée par la variété (ou cultivar) de l'espèce (oranger, mandarinier, clémentinier, citronnier, pomélo, ...). C'est la partie productive de l'arbre, celle qui porte les fruits.
- une partie souterraine, formée par le porte-greffe (ou sujet). C'est la partie qui assure à la fois l'ancrage de l'arbre au sol, et son alimentation en eau et en sels minéraux.

La fleur des agrumes est composée :

- D'un calice en forme de coupe protectrice constitué de 3 à 5 sépales verts soudés,
- D'une corolle constituée de 4 à 8 pétales généralement blancs ou légèrement colorésen pourpres chez certaines espèces,
- De 20 à 30 étamines soudés à leurs bases par groupes de 3 à 4 [5].

Les fruits charnus des agrumes sont classés parmi les baies. Ils sont le plus souvent comestibles [11]. Ils sont revêtus d'une peau généralement lisse et sont divisés intérieurement en loges, dites quartiers. Ces loges contiennent les vésicules de jus et des pépins. La baie des agrumes est formée de l'épicarpe (ou *Flavédo*) qui correspond à la partie la plus externe de l'écorce, colorée en jaune orangé ou en rouge et, comprenant de nombreuses poches sécrétrices d'huile essentielles ([12]. Le mésocarpe (ou *Albédo*) est la couche intérieure de l'écorce blanche et spongieuse et riche en pectines [13]. La combinaison *Flavédo* et albédo est appelée péricarpe, communément connu sous le nom d'écorce ou peau. [14]. Cette peau est aussi appelée zeste et, elle constitue la partie non comestible du fruit. Parfois elle constitue la majeure partie du fruit (pamplemousse, cédrats…) et, d'autre fois, elle reste peu développée (orange, mandarines…). L'endocarpe (ou pulpe) représente la partie comestible du fruit, il est composé de segments, recouverts par une membrane mince, distribués autour d'un axe central (placenta) ayant la même composition que l'albédo. Les segments sont composés de cellules à jus recouvertes par des membranes plus fines. Pendant que le fruit mûrit, le jus s'accumule dans les vacuoles et occupe la majeure partie du volume des cellules mûres [4]. Tous les fruits des Citrus cultivés présentent la même structure anatomique, mais les éléments composant cette structure varient avec l'espèce et la variété [5]. La figure 2 illustre bien la composition générale du fruit des agrumes.

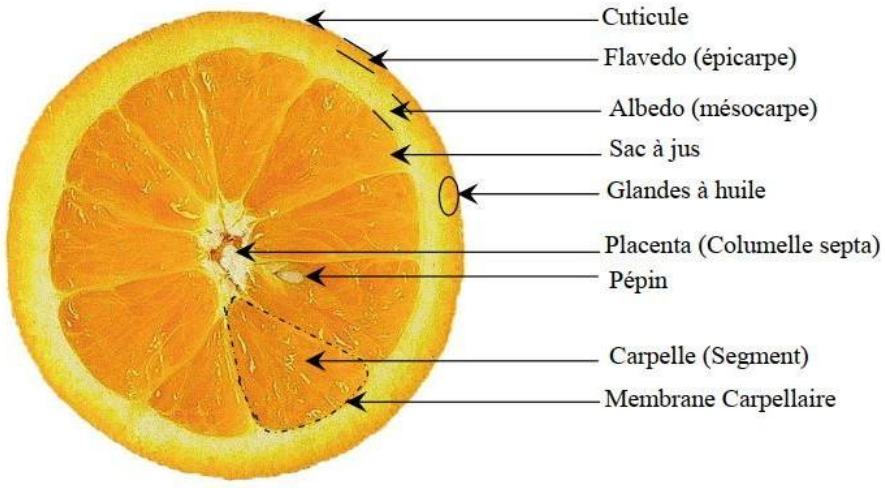


Figure 2 : Coupe transversale schématique d'un agrume typique[15]

Les huiles essentielles sont des extraits volatils que les citrus élaborent et stockent dans des poches shizolysigènes [16]. Ces poches sécrétrices sont localisées dans tous les organes végétaux des citrus : l'écorce, les feuilles, les tiges, les fleurs, les fruits (le *Flavedo)* et les graines. Les cellules, entourant la poche, se divisent et s'organisent pour constituer des rangées successives autour de la poche, avec un phénomène de lyse pour les cellules de la rangée la plus interne (Figure 3).

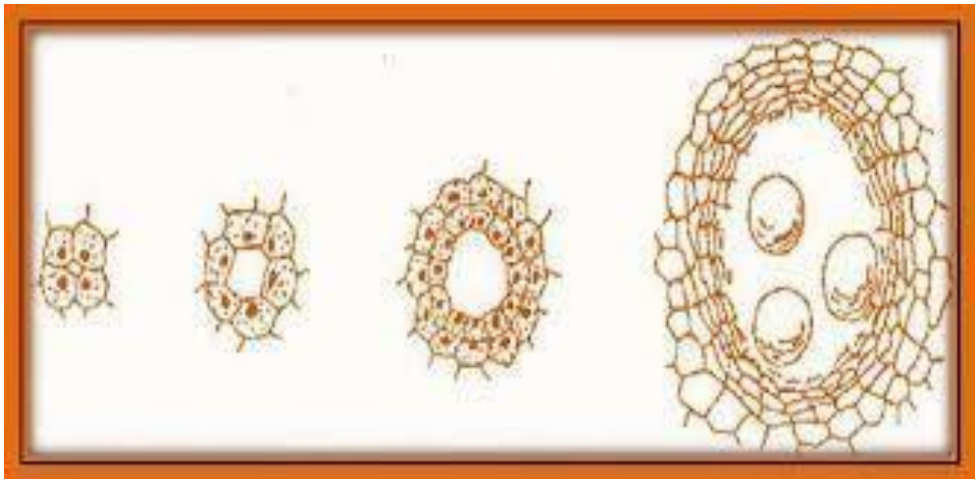


Figure3: Structure schématique d'une poche sécrétrice schizolysigène[17].

1.1.6 Importance

1.1.6.1 Importance alimentaire et thérapeutique

Les agrumes sont une famille de fruits qui comprend des variétés telles que les oranges, les citrons, les pamplemousses et les mandarines. Ils sont riches en vitamines, minéraux et antioxydants, ce qui en fait un choix alimentaire sain et important pour notre santé. En termes de vitamines, les agrumes sont particulièrement riches en vitamine C. Par exemple, une orange moyenne contient environ 70 mg de vitamine C, soit près de 100% de l'apport quotidien recommandé. La vitamine C est importante pour la croissance et la réparation des tissus corporels, la production de collagène, l'absorption du fer et la lutte contre les radicaux libres[18]. Les agrumes contiennent également des flavonoïdes, qui sont des antioxydants qui aident à protéger les cellules contre les dommages causés par les radicaux libres. Les flavonoïdes présents dans les agrumes ont également des propriétés anti-inflammatoires et peuvent aider à réduire le risque de maladies cardiovasculaires et de certains types de cancer[19]. Enfin, les agrumes sont également une bonne source de fibres alimentaires, qui sont importantes pour la digestion et pour maintenir un poids santé. Les agrumes sont également considérés comme des aliments à faible indice glycémique, ce qui signifie qu'ils ne provoquent pas de pic de glycémie après leur consommation.

Ainsi les huiles essentielles d'agrumes ont été étudiées pour leur potentiel en tant que remèdes naturels pour divers problèmes de santé. Voici quelques auteurs qui ont écrit sur l'importance des huiles essentielles d'agrumes pour la santé :

- Dr Josh Axe est un médecin américain et auteur de plusieurs livres sur la santé naturelle, notamment "Essential Oils: Ancient Medicine". Dans son livre, il explique comment les huiles essentielles d'agrumes peuvent être utilisées pour améliorer l'humeur, réduire le stress et l'anxiété, ainsi que pour améliorer la digestion et renforcer le système immunitaire [20].
- Dr Eric Zielinski est un chiropraticien américain et auteur de "The Healing Power of Essential Oils". Dans son livre, il explique comment les huiles essentielles d'agrumes peuvent être utilisées pour améliorer l'humeur, soulager la douleur, réduire le stress et l'anxiété, ainsi que pour stimuler le système immunitaire [21].
- Valerie Ann Worwood - Valerie Ann Worwood est une aromathérapeute britannique et auteure de plusieurs livres sur l'utilisation des huiles essentielles pour la santé et le bien-être. Dans son livre "The Complete Book of Essential Oils and Aromatherapy", elle explique comment les huiles essentielles d'agrumes peuvent être utilisées pour améliorer l'humeur, réduire le stress et l'anxiété, stimuler la digestion et améliorer la santé de la peau [22].

En résumé, les agrumes sont des aliments sains et importants pour notre alimentation en raison de leur richesse en vitamines, minéraux, antioxydants et fibres. Ils peuvent aider à réduire le risque de maladies cardiovasculaires et de certains types de cancer, tout en contribuant à une digestion saine et à un poids santé. Aussi les huiles essentielles d'agrumes sont étudiées pour leur potentiel en tant que remèdes naturels pour divers problèmes de santé aident à améliorer l'humeur, réduire le stress et l'anxiété, ainsi renforcer le système immunitaire et améliorer la digestion.

1.1.6.2 Importance économique

Les agrumes et les huiles essentielles d'agrumes ont une grande importance économique dans l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique en tant que source de vitamines et d'antioxydants [23]. Le rapport de marché réalisé par BCC Research en 2017 indique que les huiles essentielles d'agrumes sont l'un des principaux types d'huiles essentielles utilisées dans l'industrie de la parfumerie et des cosmétiques. Le rapport prévoit aussi une croissance continue de la demande pour les huiles essentielles d'agrumes dans les années à venir.

Dans leur étude, L.W. Timmer et ses collègues ont mis en évidence l'importance économique des huiles essentielles d'agrumes. Celles-ci sont appréciées pour leur saveur et leur arôme

dans l'industrie alimentaire, ainsi que pour leurs propriétés thérapeutiques dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique [24]. En général, on peut résumer leur importance économique dans les domaines suivants :

- Industrie alimentaire : Les agrumes sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire pour leur saveur et leur valeur nutritionnelle. En effet, ils sont riches en vitamines et en antioxydants, ce qui les rend précieux pour la production de jus de fruits, de confitures et de nombreux autres produits alimentaires. En outre, les huiles essentielles d'agrumes sont utilisées comme ingrédient dans la production de boissons et de desserts, et peuvent être utilisées comme substitut naturel aux arômes artificiels [25].
- Industrie cosmétique : Les huiles essentielles d'agrumes sont utilisées dans l'industrie cosmétique pour leurs propriétés parfumantes, mais aussi pour leurs propriétés thérapeutiques. Elles sont souvent utilisées dans la production de produits pour la peau et les cheveux, comme les crèmes hydratantes, les shampoings et les huiles de massage [22].
- Industrie pharmaceutique : Les huiles essentielles d'agrumes sont également utilisées dans l'industrie pharmaceutique pour leurs propriétés curatives. Elles ont des effets antiseptiques, anti-inflammatoires et analgésiques, ce qui les rend utiles pour traiter de nombreux problèmes de santé tels que les douleurs musculaires, les infections et les problèmes de digestion [26].

En résumé, les agrumes et les huiles essentielles d'agrumes ont une grande importance économique dans l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Leur utilisation dans ces industries est soutenue par des recherches scientifiques et des preuves empiriques.

1.2 Différentes variétés d'agrumes

Il existe différentes variétés de Citrus, agrumes consommés et utilisés industriellement partout dans le monde : Les Oranges ; Les Bigarades ; Les mandarines ; Les citrons ; Les Limes ; Les Cédrats ; Les pomelos ; Les pamplemousses ; Les cambavas ; Les Kumquats.

1.2.1 Les Oranges douces (*Citrus sinensis (L.) Osbeck)*

L'origine de l'orange douce reste incertaine, mais des preuves archéologiques montrent que les agrumes ont été cultivés en Chine depuis plus de 4 000 ans. Les Chinois ont été les premiers à cultiver des oranges amères, mais l'orange douce n'est apparue qu'à partir du 12ème siècle. Les oranges ont ensuite été introduites en Perse, puis en Europe, par les

Arabes. En Espagne, les oranges étaient cultivées dans les jardins des monastères dès le 10ème siècle. Au fil du temps, l'orange douce est devenue l'une des cultures fruitières les plus importantes dans le monde, avec une production mondiale de plus de 70 millions de tonnes par an [27].

Elle représente l'espèce commerciale de Citrus la plus importante dans le monde. Elle contient en moyenne 12 % de glucides (40% de saccharose), de la vitamine C (80mg/100g), vitamines P, B1, B9, E, provitamine A. Riche en calcium (40 mg /100 g), riche en pectines, elle a un rôle de régulateur du transit intestinal. Elle contient aussi une flore mésophile (levures et lactobacilles) indispensable pour une bonne digestion [28].

- Les Variétés

D'après la classification des agrumes, il y a 3 groupes d'oranges douces :

- Les oranges Navel : Cette variété est connue pour sa pulpe juteuse, sa teneur élevée en sucre et son absence de graines. Elle est également riche en vitamine C[29].
- Les oranges Valencia : Cette variété est souvent utilisée pour la production de jus d'orange en raison de sa teneur élevée en jus et en acide citrique. Elle est également riche en vitamine C et en caroténoïde [30].
- Les oranges sanguines : Cette variété est caractérisée par sa chair rouge foncé, qui est due à la présence de pigments naturels appelés anthocyanes. Elle est également riche en vitamine C et en antioxydants [31].

1.2.2 Bigaradier ou Oranger amer (Citrus aurantium L.)

Citrus aurantium L. (le bigaradier, l'oranger amer ou l'oranger de Séville) est l'un des agrumes appartenant à la famille Rutaceae. Son fruit (la bigarade ou l'orange amère) est connu pour son goût extrêmement amer et aigre [32].

Le bigaradier est un arbre à fruits, sauvage, cultivé pour servir de porte greffe et pour la culture de la fleur d'oranger. Il et particulièrement fréquent dans la Mitidja. Il n'est pas très différent, par ses feuilles persistantes et ses fleurs au parfum suave, de l'oranger doux. Son fruit n'est pas comestible car il est amer pourtant certaines ménagères savent en faire de délicieuses confitures [33].

L'orange amère se distingue de l'orange douce, par sa peau plus épaisse, plus rugueuse et par sa pulpe acide et amère [34]. C'est une orange à jus très chargé d'acidité et d'amertume, avec au moins de 15 à 20 pépins par fruit. Sa peau est rugueuse, plus ou moins épaisse et piquetée [35]. En raison de leur goût aigre et amer, les bigarades ne sont pas employées

comme fruits comestibles, elles sont plutôt utilisées pour la fabrication de jus et de marmelades (confitures d'orange amère) [33].

L'écorce de bigarade est composée essentiellement de cellulose, d'hémicellulose, de substances pectiques, de pigments (flavonoïdes, anthocyanines et caroténoïdes) et d'huile essentielle dite d'« orange amère ou bigarade ». Elle contient également d'autres composés tels que, des minéraux, des glucides, des protéines et peu de lipides [36].

- Les variétés

Elles se divisent en deux classes, les variétés d'oranges amères et ses hybrides [37] :

- Variétés d'Oranges amères : orange amère commune ; *orange de Séville ; Orange Bitterswett du Paraguay, Apepu ; Variété parfumerie Bouquetier ; Orange amère panachée, Abers feuille étroite, Orange amère Willowleaf ; Gou tou (orange amère cuir-tête) ; orange feuilles Myrtle : Chinotto.*
- Hybrides d'oranges amères : *Bergamote ; Smooth flat Séville ; Kikudaidai (Citrus canaliculata) ; Yama (Citrus intermedia) ; Karna (Citrus karna) ; Kithcli (Citrus maderaspatana) ; Miaray (Citrus miaray) ; Natsumikan (Citrus natsudaidai) ; Tosu (Citrus neoaurantium) ; Zadaïdai (Citrus rokugatsu) ; Sanbokan (Citrus sulcata) ; Nanshodaidai (Citrus taiwanica).*

1.2.3 Les mandarines (*Citrus reticulata Blanco.*)

Selon Scora, les premières mentions écrites de la mandarine datent de la dynastie Tang en Chine, qui a régné du 7ème au 10ème siècle. Cependant, les détails exacts de l'origine de la mandarine restent incertains. Scora suggère que la mandarine est probablement un hybride naturel entre la mandarine sauvage *(Citrus reticulata*) et l'orange amère *Citrus aurantium*), mais cette théorie n'a pas été confirmée par des études génétiques.

Au fil du temps, la mandarine est devenue un fruit très apprécié en Chine et au Japon, où elle a été cultivée sur une grande échelle depuis le 16ème siècle. Au 19ème siècle, deux variétés de mandarine ont été introduites en Europe à partir de la région de Canton, en Chine, et ont été rapidement adoptées par les amateurs d'agrumes en Europe. La mandarine s'est rapidement répandue dans toute la région méditerranéenne et a été solidement établie en Italie vers 1850. Depuis lors, la mandarine est devenue l'un des agrumes les plus populaires dans le monde entier en raison de son goût doux et juteux, de sa facilité d'épluchage et de sa teneur élevée en vitamine C [38].

Ces vingt dernières années ont vu une transformation majeure du marché mondial des agrumes frais, avec une demande croissante des consommateurs pour des mandarines sans pépins, savoureuses et faciles à peler. Cette tendance a propulsé les mandarines au rang de premier secteur de l'industrie des agrumes frais dans le monde. En effet, les consommateurs recherchent des fruits à la peau colorée, sans pépins et faciles à peler. Il y a actuellement presque autant de variétés de mandarines commercialisées que de tous les autres types d'agrumes réunis. Cette évolution témoigne de l'importance grandissante des mandarines dans l'industrie des fruits frais.

- Les Variétés

Il existe plusieurs variétés de mandarines :

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

1.2.4 Les Citrons « Citrus limon (L.) Burm f. »

L'arbre qui donne ces fruits atteint une hauteur de 3 à 4 mètres et a une durée de vie moyenne d'environ 40 ans. Il est capable de supporter des températures minimales allant jusqu'à -2°C. En moyenne, il produit entre 30 et 40 tonnes de fruits par hectare. Les fruits sont juteux, acides et ont un parfum très prononcé. Les fruits les plus prisés sont ceux de la première floraison, appelés « primofoiri », qui sont récoltés d'octobre à décembre, ainsi que ceux de la seconde floraison en mars et avril. Ils peuvent être conservés pendant 6 à 8 mois [23].

Les citrons sont une excellente source de sels minéraux, de vitamines C (à hauteur de 52 mg pour 100g) et P, d'acides organiques, de sélénium et de fibres. Ils sont également reconnus pour leurs propriétés diététiques, contenant seulement 35 kcal pour 100g. Les citrons sont une source relativement élevée de calcium, à hauteur de 25 mg pour 100g. Le jus de citron est principalement composé de trois acides : l'acide malique, l'acide ascorbique et l'acide citrique [39].

Le citron est un fruit important en raison de ses nombreuses utilisations en cuisine, en médecine et dans la vie quotidienne. En cuisine, il est souvent utilisé pour donner de l'acidité et de la saveur aux plats. Il est également utilisé pour faire des boissons rafraîchissantes telles que le citron pressé ou la limonade. En médecine, le citron est reconnu pour ses propriétés antioxydantes et pour aider à renforcer le système immunitaire. Le jus de citron est souvent utilisé comme remède naturel contre les maux de gorge, la toux et les rhumes. De plus, le citron est utilisé dans les produits de nettoyage et de désinfection en raison de ses propriétés antibactériennes et antiseptiques. Enfin, le citron est également utilisé dans l'industrie cosmétique pour ses propriétés astringentes et éclaircissantes de la peau.

- Les variétés

Les principales variétés sont : *Bears sicilienne ; Berna verna ; Eureka ; Eureka panachée (citron de chair rose) ; Genova ; Interdonato ; Lisbonne ; Monachello ; Primofiori Fino, Mesero ; Santa Teresa ; Citron sans pépins ; Villa Franca. Les principaux hybrides sont : Lemonime ; Citron Volkamer (Citrus volkameriana) ; Limetta (Citrus limetta, Citron doux de la Méditerranée) ; Millsweet limetta ; Citron Poire (Citrus lumia) ; Pomme d'Adam (Citrus lumia var.) ; Citron Galgal (Citrus pseudolimon) ; Citron Pondersa (Citrus pyriformis) ; Karna (khatta) (Citrus karna) ; Citron Rough (Citrus jambhiri) ; Vangasay (Citrus jambhiri 'Vangasay') ; Lemandarin (citron mandarine) ; Lemonange ; Citron Meyer (Citrus meyerii) ; Citron neige (Citrus kulu) ; Yuzu (Citrus junos)[*40].

1.2.5 Les Limes « *Citrus aurantifolia (Christm.) Swingle* »

Les limes, scientifiquement appelées *Citrus aurantifolia (Christm.) Swingle*, sont des agrumes verts, ronds et petits, avec une peau mince et un goût acidulé et aromatique. Les limes sont souvent utilisées pour donner de l'acidité et de la saveur aux plats, en particulier dans les cuisines d'Amérique latine, des Caraïbes, de l'Inde et du Moyen-Orient. Le jus de lime est également un ingrédient clé dans les boissons comme le mojito et la margarita. Les limes sont une bonne source de vitamine C, de flavonoïdes et de composés phénoliques, qui sont des antioxydants puissants. Les feuilles de lime sont également utilisées dans la cuisine et dans la médecine traditionnelle pour leurs propriétés aromatiques et médicinales [41]. Les limes sont rarement consommées comme fruits frais. Elles sont pressées pour les jus, et peuvent être utilisées en cuisine et dans l'industrie agroalimentaire : Ecorces de fruits confites, sorbets, cocktails, …

- Les variétés

Les limes sont parmi les plus petits agrumes cultivés commercialement dont les variétés les plus importantes sont : *Lime mexicaine (lime commune, lime clé) ; Lime persique ; Lime kaffir ; Lime italienne ; Lime indienne ; Lime douce Mary Ellen ; Citron Rough ; Vangassay ; Lime mandarine (citron de Canton) ; Lime Rangpur ; Lime Otaheite ; Lime Kusaie ; Lime Gingembre (Ada Jamir) ; Lime Winged Blacktwig ; Calamondin* [37].

1.2.6 Le Pamplemousse « *Citrus paradisi (Burm.) merri*»

C'est un agrume de la famille des Rutacées. Il est originaire de la Barbade et aurait été créé à partir d'un croisement entre l'orange douce et le pomelo. L'arbre du pamplemousse est grand, atteignant souvent 6 mètres de haut, avec des feuilles persistantes et des fleurs blanches parfumées. Les fruits sont ronds ou ovales, de couleur jaune à rose et peuvent atteindre jusqu'à 15 cm de diamètre. La pulpe du fruit est juteuse, acidulée et souvent utilisée pour les jus de fruits. Le pamplemousse est une source riche en vitamine C et en antioxydants. Il est également utilisé dans la médecine traditionnelle pour ses propriétés bénéfiques sur la digestion et la santé cardiaque. Les principaux pays producteurs de pamplemousse sont les États-Unis, la Chine, l'Afrique du Sud et le Mexique [42].

- Les variétés

On peut classer le pamplemousse en trois grandes catégories en fonction de la couleur de sa chair, de son jus et de sa peau.

- Les variétés jaunes ou de couleur pâle incluent *Duncan, Marsh, Oroblanco, Goldens, Whenney, Sweetie et Meogold.*
- Les variétés les plus courantes sont celles de couleur rose, comme *Henderson Ruby, Marsh ruby, Ray Ruby, Red Ruby, Thompson et Foster.*
- Les pamplemousses qui présentent souvent une teinte rouge plus foncée sont le *Star Ruby, le Red Ruby, le Ray, le Rio, le Red Rio, le Sunrise et le Jaffa Sunrise* [42].

1.2.7 Les Kumquats « *Citrus japonica Thunb*.»

Les kumquats sont de petits agrumes qui sont originaires d'Asie du Sud-Est. Ils sont souvent consommés entiers, y compris leur peau, ce qui les distingue des autres agrumes. Leur chair est juteuse et acidulée, avec une saveur sucrée et légèrement amère. Selon l'Université de Californie Agriculture & Natural Resources, les kumquats appartiennent à la famille des Rutacées et sont botaniquement appelés Citrus japonica Thunb. Ils sont également connus sous le nom de "citron du Japon" ou "oranger chinois". Les kumquats sont riches en vitamine

C, en fibres et en antioxydants, ce qui en fait un choix sain pour les collations et les ingrédients de cuisson [43].

- Les variétés

Les différentes variétés trouvées sur les marchés sont : *Nagami (Kumquat ovale, à fruits oblongs) ; Centennial panaché ; Nordmann (Sans pépins) ; Marumi (rond) ; Meiwa (doux) ;Hong Kong (le plus petit agrume vrai) ; Fukushu ; Malayan.*

1.2.8 Le Cédrat « *Citrus medica L* »

Le cédratier est un arbre épineux qui peut atteindre 3 à 4 mètres de hauteur et produit des fleurs tout au long de l'année en même temps que les fruits. Les rameaux des espèces à chair acide sont pourpres, tandis que ceux des espèces à chair douce sont verts. Les cédratiers sont souvent protégés du vent par des haies de cyprès pour éviter que les épines n'endommagent les fruits. La récolte a lieu entre septembre et novembre. Les cédratiers sont très sensibles aux conditions climatiques extrêmes, tels que le gel, la chaleur excessive et la sécheresse. Les principales zones de culture sont la Sicile, la Corse, la Crête, ainsi que quelques petites îles côtières de l'Italie, de la France et de la Grèce. Le cédrat est un fruit ovale et verruqueux avec une écorce jaune pâle très épaisse qui laisse peu de place à la pulpe. L'essence du zeste a une odeur de cèdre et peut être utilisée pour parfumer des plats et des boissons. Les fruits produits peuvent être très gros, atteignant plusieurs centaines de grammes. Certains noms de famille, comme Zitrone ou Citroën, ont des origines liées à la vente de cédrats [44].

- Les variétés

Les importantes variétés sont : *Bajoura (Cédrat muské) ; Balady (Chazon Ish) ; Halperin (Chazon Ish) ; Lefkowitz (Chazon Ish) ; Cerveau ; Braveman ; Kivelevitz ; Main de Buddha (cédrat doight) ; Cedruna ; Corsien (cédrat de commerce) ; Diamante yanover ; Etrog (Cédrat grec) ; Italien ; Mexicain ; Marocain ; Odorata ; Sicilienne ; Yèmne (Temoni) ; Yunnan ; Khobs el Arsa.* Les principaux produits du cédrat sont : les confitures, les jus, les boissons gazeuses, la Cédratine de Corse (liqueur), l'eau de fleur de cédrats, les fruits confits, fabriqués essentiellement en France, en Angleterre et aux Etats-Unis[40].

1.2.9 Les Pomelos « *Citrus maxima* »

Cet agrume provient de l'Asie du Sud. Il pousse d'une façon sauvage en Malaisie. Le pomélo fut introduit en Chine au cours du dernier siècle avant J-C. Il arriva aux Caraïbes à la fin du

17ème siècle quand le capitaine Shaddock a apporté des graines, provenant des îles malaises et les a laissées à la Barbade en pensant que le climat était assez chaud. De là, il s'est propagé à la Jamaïque et à Porto Rico. Sous des conditions favorables, le fruit peut avoir 30 cm de diamètre et peser plus de 3 kg lorsqu'il est bien mûr [28]. Les écorces du pomelo sont épaisses et difficile à retirer. Comparé aux autres agrumes, il peut être très doux et sa pulpe n'est pas très juteuse ni acide. Le pomelo est le plus grand agrume et son arbre peut atteindre jusqu'à 15 mètres de hauteur. Cette espèce est sensible au froid. Les principaux pays producteurs de pomelo sont les États-Unis, la Chine, le Japon, la Thaïlande, le Mexique et Israël. Le pomelo est riche en vitamine C, avec une concentration de 37 mg /100 g. Sa saveur amère est due à des substances telles que les narringosides, les hespérosides et surtout les limonoïdes. On peut utiliser le pomelo frais, confit, en pâte de fruits ou à des fins pharmaceutiques. Les pépins riches en pectine sont également utilisés pour aider les confitures à prendre [45].

- Les variétés

Il existe une variété importante de pomelos, comprenant des noms tels que *Chaudler, Cocktail, Cuban Shaddock, Hirado Buntan, Miel, Jaffa rouge, Mato Buntan, Pomelit, Reinking, Siamese sweet, Sweetie, Tahitian sarawak, Thong Dee, Valentine, et Ugli* [46].



Figure4 : différentes variétés de Citrus

1.3 Coproduits de la transformation des agrumes

L'étude menée par Réséda en 2017 a permis de mettre en évidence la grande quantité de co-produits générés par l'industrie des agrumes. Parmi les principaux co-produits cités, on peut

citer les écorces, les pulpes, les jus d'agrumes concentrés, les huiles essentielles, les pépins et les membranes cellulaires. Ces co-produits sont riches en composés bioactifs tels que les flavonoïdes, les caroténoïdes, les acides organiques et les fibres alimentaires, qui présentent des propriétés bénéfiques pour la santé humaine. De nombreuses études ont montré que ces co-produits peuvent être valorisés dans diverses applications industrielles telles que la production d'aliments fonctionnels, de compléments alimentaires, de cosmétiques et de produits pharmaceutiques. En outre, ces co-produits peuvent être utilisés comme matières premières pour la production de biocarburants et de produits chimiques. La valorisation des co-produits des agrumes permet donc de réduire le gaspillage alimentaire et de créer de nouvelles opportunités économiques pour les industries agroalimentaires [48].

2 LES HUILES ESSENTIELLES

2.1 Introduction

Depuis les temps anciens, les parfums et les arômes ont été parmi les premiers signes de reconnaissance qui ont marqué la vie des hommes. Ils ont été étroitement liés à la vie spirituelle de l'homme en Égypte et en Inde, ainsi qu'à l'histoire de la médecine en Grèce, dans l'Empire romain et dans l'Empire arabe. Au début du XVIe siècle, Paracelse, un médecin suisse considéré comme le père de la pharmaco-chimie, s'est intéressé à l'extraction de "l'âme" des plantes sous forme de "quintessence" ou "cinquième essence". Cette quintessence a été appelée successivement "esprit", "essence" et finalement "huile essentielle" [50].

Les huiles essentielles sont des extraits concentrés de plantes aromatiques utilisées depuis des siècles pour leurs propriétés thérapeutiques et leurs parfums. Les huiles essentielles sont extraites de différentes parties de la plante, notamment les feuilles, les fleurs, les racines et les écorces, et sont obtenues par différentes techniques. Ces huiles ont des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes, anti-inflammatoires et relaxantes qui les rendent utiles pour une variété de problèmes de santé, allant du stress et de l'anxiété aux douleurs musculaires et à la congestion nasale. Les huiles essentielles sont également utilisées dans les parfums, les produits de beauté et les arômes alimentaires.

Les huiles essentielles d'agrumes, telles que l'orange, le citron, le pamplemousse et la bergamote, sont parmi les huiles essentielles les plus populaires. Elles sont obtenues à partir de l'écorce et des zestes des agrumes, et sont appréciées pourleur parfum frais et fruité. En aromathérapie, les huiles essentielles d'agrumes sont utiliséespour stimuler et revigorer, ainsi sont également utilisées dans l'industrie des parfums et desarômes alimentaires pour leur odeur et leur goût caractéristiques [51].

2.2 Définition

Selon l'Association Française de Normalisation (AFNOR), les huiles essentielles sont des produits généralement odorants obtenus à partir de végétaux ou de parties de végétaux par entraînement à la vapeur d'eau ou par expression du péricarpe frais de certains agrumes. Toutefois, cette définition est limitative car elle exclut les produits odorants d'origine

animale et les essences obtenues par d'autres procédés d'extraction [52]. Les huiles essentielles sont principalement constituées de molécules volatiles qui ont la propriété de se solubiliser dans les huiles et les graisses. C'est pourquoi ces substances ont été appelées "huiles essentielles", le terme "huile" faisant référence à leur caractère visqueux et hydrophobe, et le terme "essentielle" soulignant leur importance pour la plante [52].

2.3 Localisation

Les huiles essentielles sont courantes dans le monde végétal et peuvent être trouvées dans toutes les parties de la plante, telles que l'écorce du cannelier, les sommités fleuries du romarin et de la menthe, les racines du vétiver, les rhizomes du gingembre et les fruits du fenouil. Dans une même plante, différents organes peuvent contenir des huiles essentielles avec des compositions différentes, produisant ainsi des huiles différentes. Les huiles essentielles peuvent être localisées dans des organes sécréteurs tels que les cellules sécrétrices et les poches sécrétrices, les poils et les canaux sécréteurs.

Voici quelques exemples de familles botaniques, d'organes sécréteurs et d'espèces correspondantes [53].

- Famille des Rutacées : écorce et zestes d'agrumes (citron, orange, pamplemousse, bergamote, mandarine)
- Famille des Lamiacées : sommités fleuries (lavande, thym, romarin, menthe)
- Famille des Zingibéracées : rhizomes (gingembre, curcuma)
- Famille des Apiacées : fruits et graines (fenouil, coriandre, carotte)
- Famille des Myrtacées : feuilles (eucalyptus, tea tree, ravintsara)
- Famille des Lauracées : feuilles et baies (laurel, ravensare)
- Famille des Cupressacées : bois (cyprès, cèdre)

Il convient de noter que cette liste n'est pas exhaustive et qu'il existe de nombreuses autres espèces de plantes produisant des huiles essentielles.

Il existe différents types d'appareils sécréteurs dans les plantes, chacun ayant sa propre structure et fonction. Les catégories d'appareils sécréteurs comprennent [54] :

- Les trichomes glandulaires : il s'agit de petits poils à la surface de la plante qui produisent et stockent les huiles essentielles. Les trichomes glandulaires peuvent être unicellulaires ou multicellulaires, et ils sont souvent situés sur les feuilles, les tiges et les fleurs des

plantes. Les huiles essentielles produites par les trichomes glandulaires peuvent être utilisées à des fins aromatiques, thérapeutiques ou défensives.

- Les canaux sécréteurs : ces canaux sont des tubes qui transportent les huiles essentielles et d'autres composés volatils de la plante. Les canaux sécréteurs sont souvent situés dans les tissus de la plante, tels que les feuilles, les tiges et les racines. Ils peuvent également être présents dans les fruits et les graines. Les huiles essentielles transportées par les canaux sécréteurs peuvent avoir des fonctions de défense contre les herbivores et les pathogènes.
- Les cellules sécrétrices isodiamétriques : ces cellules sont des cellules sphériques qui stockent les huiles essentielles dans des cavités ou des poches intracellulaires. Les cellules sécrétrices isodiamétriques sont souvent situées dans les tissus des feuilles, des tiges et des racines des plantes. Les huiles essentielles stockées dans ces cellules peuvent être utilisées à des fins de défense contre les herbivores et les pathogènes, ainsi que pour la régulation de la température et de la pression osmotique dans les cellules.
- Les réservoirs ou les poches sécréteurs : il s'agit de structures spécialisées qui stockent les huiles essentielles et les autres composés volatils produits par les plantes. Les réservoirs sécréteurs peuvent être situés à l'intérieur ou à l'extérieur des tissus de la plante. Par exemple, les fleurs de lavande contiennent des réservoirs sécréteurs à l'intérieur des pétales, tandis que les fruits de citron contiennent des réservoirs sécréteurs à la surface des écorces.

En résumé, les plantes utilisent différents types d'appareils sécréteurs pour produire, stocker et transporter les huiles essentielles et d'autres composés volatils. La localisation des appareils sécréteurs des huiles essentielles peuvent varier considérablement d'une espèce de plante à l'autre et même d'un individu à l'autre.

2.4 Le rôle dans la plante

Les huiles essentielles jouent plusieurs rôles importants dans la vie des plantes. Elles semblent avoir un rôle défensif et répulsif contre les insectes, les animaux herbivores et les champignons. Elles peuvent également jouer un rôle écologique en tant que sources de signaux chimiques pour permettre à la plante de contrôler son environnement, tels que l'attraction des insectes pollinisateurs, la répulsion des prédateurs, l'inhibition de la germination des graines, Elles peuvent aussi jouer un rôle dans la communication entre les

plantes et les organismes environnants, ainsi agir comme des phéromones, en signalant aux autres plantes la présence de ravageurs ou d'insectes [55].

Certaines huiles essentielles ont des propriétés antimicrobiennes, antifongiques et insectifuges qui aident à protéger la plante contre les maladies et les ravageurs. Par exemple, l'huile essentielle de thym contient du thymol, un composé qui a des propriétés antimicrobiennes et antifongiques [54].

Les huiles essentielles sont également sources d'odeurs qui jouent un rôle à la fois de répulsif envers les prédateurs et d'attractif pour la pollinisation, ainsi que de pigments pour capter le rayonnement solaire et protéger la plante contre ce rayonnement [57].

2.5 Propriétés physico-chimiques

Les normes de contrôle des huiles essentielles sont établies par des organismes internationaux connus, tels que l'Organisation internationale de normalisation (ISO), la Pharmacopée européenne (Ph. EUR.) et l'Association Française de Normalisation (AFNOR). Ces normes comprennent des critères physico- chimiques de qualité pour les huiles essentielles, tels que les caractères organoleptiques (aspect, odeur, couleur et goût), les caractères physiques (densité, indice de réfraction, déviation polarimétrique, solubilité dans l'éthanol, point de congélation…), certaines caractéristiques chimiques (indice d'acide, indice d'ester, indice de carbonyle…), la composition chimique, la teneur en certains constituants, les contaminants et les impuretés.Des tests physiques et chimiques tels que la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie de masse, la polarimétrie et la mesure de la densité et de l'indice de réfractionsont souvent utilisés pour évaluer la qualité des huiles essentielles [58].

2.5.1 Propriétés physiques

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques et organoleptiques [59-61].

• Concernant leurs caractères organoleptiques Les huiles essentielles présentent une grande variété de caractéristiques. Elles peuvent être liquides ou solides à température ambiante, et leur couleur varie souvent en fonction de leur composition chimique. Par exemple, l'huile essentielle de romarin est souvent incolore ou jaune pâle, l'huile essentielle de citron est jaune vif, tandis que l'huile essentielle d'azulène qui est de couleur bleue. En ce qui concerne l'odeur, chaque huile essentielle a une signature olfactive unique qui est souvent attribuable

à sa composition chimique. Certaines huiles essentielles ont des odeurs fortes et pénétrantes, comme l'huile essentielle de menthe poivrée, tandis que d'autres ont des parfums plus doux et subtils, comme l'huile essentielle de lavande.

• Les huiles essentielles sont caractérisées par leur consistance huileuse et leur volatilité élevée. Elles sont généralement des liquides légèrement visqueux à température ambiante, En raison de leur volatilité, les huiles essentielles peuvent être facilement diffusées dans l'air et inhalées pour bénéficier de leurs effets thérapeutiques ou simplement pour parfumer l'atmosphère.

• 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 à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.

• Elles dissolvent les graisses, l'iode, le souffre, le phosphore et réduisent certains sels.

• Leur température d'ébullition très élevée, varie de 160°C à 240°C.

• Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0.75 à 0.99 (les huiles essentielles de sassafras, de vétiver, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).

• Elles ont un indice de réfraction généralement élevé.

• Elles ont un pouvoir rotatoire dû à la présence de carbones asymétriques. Elles sont dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.

• Elles sont de conservation limitée car très altérables et sensibles à l'oxydation et à la lumière, mais elles ne rancissent pas.

2.5.2 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des huiles essentielles sont souvent utilisées pour les caractériser et les distinguer les unes des autres. Parmi les propriétés les plus couramment mesurées, on trouve les indices d'acide, d'esters et de saponification. L'indice d'acide est une mesure de la quantité d'acides gras libres présents dans une huile essentielle. L'indice d'esters mesure la quantité d'esters présents dans une huile essentielle, tandis que l'indice de saponification est une mesure de la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier un gramme d'huile.

2.6 Composition chimique

2.6.1 Les principaux constituants des H.E.

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de composés organiques volatils produits par les plantes. La composition chimique des huiles essentielles peut varier

Considérablement d'une espèce de plante à l'autre. En général, les huiles essentielles sont composées de terpènes, d'aldéhydes, de cétones, d'esters, d'alcools et d'autres composés organiques. Ces composés sont généralement [62] :

- Les terpènes : constituent la classe la plus importante de composés dans les huiles essentielles. Ils sont des hydrocarbures aromatiques qui se trouvent couramment dans les plantes. Les terpènes les plus courants dans les huiles essentielles comprennent le limonène, le pinène, le myrcène, le citral, le linalol et le menthol. Chaque terpène a des propriétés odorantes et thérapeutiques uniques.
- Les aldéhydes : et les cétones sont également présents dans les huiles essentielles. Les aldéhydes sont des composés qui contiennent un groupe carbonyle (C=O) et un groupe alkyle ou aryle. Les aldéhydes les plus courants dans les huiles essentielles comprennent le citral, le benzaldéhyde et le cinnamaldéhyde. Les cétones sont des composés qui contiennent un groupe carbonyle (C=O) lié à deux groupes alkyles ou aryle. Les cétones les plus courantes dans les huiles essentielles comprennent le camphre, la menthone et la carvone.
- Les esters et les alcools : sont également présents dans les huiles essentielles. Les esters sont des composés formés à partir de la combinaison d'un acide carboxylique et d'un alcool. Les esters les plus courants dans les huiles essentielles comprennent le linalyle acétate, le bornéol acétate et le géranyle butyrate. Les alcools sont des composés qui contiennent un groupe hydroxyle (-OH) lié à un atome de carbone. Les alcools les plus courants dans les huiles essentielles comprennent le linalol, le géranial et le terpinéol.

En résumé, la composition chimique des huiles essentielles est extrêmement complexe et varie considérablement selon l'espèce de plante, le climat, le sol et la méthode d'extraction utilisée. Chaque composé présent dans les huiles essentielles contribue à leurs propriétés thérapeutiques et odorantes uniques.

2.6.2 Facteurs de variabilité de la composition chimique

2.6.2.1 Facteurs intrinsèques

2.6.2.1.1 Origine botanique

La composition chimique d’une huile essentielle varie selon l’espèce productrice [63].

2.6.2.1.2 Chémotype ou chimiotype ou race chimique

Il désigne une entité chimique distincte au sein d’une même espèce. Certaines espèces de plantes présentent des variations de leurs métabolites secondaires en fonction des influences de leurs écosystèmes (altitude, humidité, ensoleillement…), bien que leur morphologie ainsi que leur génétique ne soient pas transformées, seul leur phénotype chimique est modifié. Le

chémotype correspond à une classification désignant la molécule chimique majoritairement présente dans l'huile essentielle[64].

2.6.2.1.3 Site producteur

Le rendement d'huile essentielle et son contenu dépend du nombre de glandes sécrétrices existantes et de leur localisation au niveau des différents organes de la plante. La teneur en huile essentielle est plus importante dans les fleurs que dans les feuilles [65].

2.6.2.1.4 Cycle biologique

La composition en huile essentielle d'une plante donnée varie avec son âge et les différents stades de son développement au cours des saisons [59]. Ce qui montre l'importance du choix de la date de récolte.

2.6.2.2 Facteurs extrinsèques

2.6.2.2.1 Origine géographique

Les rendements des huiles essentielles et leur composition varient selon l'origine géographique de la plante [65].

2.6.2.2.2 Facteurs écologiques

Les caractéristiques écologiques exercent une influence directe sur la production et la quantité d'essence [65]).

2.6.2.2.3 Facteurs climatiques

La durée d'exposition au soleil, les températures nocturnes et diurnes, l'humidité, le régime des vents, la pluviométrie… sont des paramètres responsables de modification de la proportion en essence et de leur composition chimique [65]

2.6.2.2.4 Facteurs pédologiques

La nature du sol (calcaire, siliceux…), les aspects culturaux comme la densité de la culture, l'apport d'engrais, le nombre de récoltes par an et l'alimentation en eau affectent d'une manière déterminante la qualité des huiles essentielles et leur rendement [65].

2.6.2.2.5 Procédés d'extraction

Les procédés d'extraction des huiles essentielles peuvent être responsables de leur instabilité. Ainsi, l'hydrodistillation, par exemple, donnerait une huile essentielle avec quelques différences par rapport à l'essence présente initialement dans les organes accumulateurs du végétal. Car la température, l'eau, et l'acidité peuvent induire quelques modifications (hydrolyse, réarrangement, isomérisation, oxydation…) [16].

2.7 Méthodes d'analyse des HE

Bien que les progrès technologiques et les avancées continues dans les méthodes de séparation, d'identification et de quantification aient été réalisés, déterminer avec précision la composition chimique des huiles essentielles demeure une étape critique et difficile en raison du grand nombre et de la complexité de leurs composants [66].

2.7.1 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Il s'agit de la chromatographie en phase gazeuse (CPG), une technique analytique qui permet de séparer et d'analyser les différents composants d'un mélange gazeux. La CPG fonctionne en injectant le mélange gazeux dans une colonne chromatographique qui est remplie d'un matériau de remplissage stationnaire. Les composants du mélange se déplacent à travers la colonne à des vitesses différentes, en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques. Les composants sont ensuite détectés à mesure qu'ils sortent de la colonne, et leur temps de rétention (le temps qu'il faut pour qu'un composant passe à travers la colonne) est mesuré et utilisé pour identifier les différents composants présents dans le mélange. La CPG est une technique très utile pour l'analyse de gaz et de composés volatils, car elle est très sensible et peut détecter des constituants même à l'état de traces [67].

2.7.2 Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse qui permet d'identifier et de quantifier les analytes présents dans un échantillon. Il existe divers types de spectrométrie de masse qui se différencient par leur principe de fonctionnement et leur utilisation [67].

2.7.3 Couplage GC/MS

Le couplage entre la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la spectrométrie de masse (SM) consiste à combiner la colonne chromatographique avec le spectromètre de masse. Cela peut se faire de deux manières : soit en insérant directement l'extrémité de la colonne dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, soit en utilisant un capillaire de transfert chauffé pour relier le chromatographe à la SM. [68].

Le principe de cette méthode consiste à transférer par un gaz vecteur (phase mobile) les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse 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. La comparaison informatique du spectre d'un pic inconnu avec une ou plusieurs librairies de référence permet son identification à condition que la similitude des spectres, inconnus et de référence, soit suffisante et que les indices de rétention soient identiques, dans des conditions opératoires comparables Cette méthode implique le

transfert des composants séparés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) vers le spectromètre de masse (SM) via un gaz vecteur, ou phase mobile. Dans le SM, les composants sont fragmentés en ions de masse variable, qui sont ensuite séparés en fonction de leur masse. L'identification des composants inconnus est réalisée en comparant le spectre de leur pic avec des bibliothèques de référence, à condition que la similitude des spectres soit suffisante et que les indices de rétention soient identiques dans des conditions opératoires comparables. En d'autres termes, cette méthode utilise le couplage CPG/SM pour séparer et identifier les composants d'un mélange gazeux en utilisant des bibliothèques de référence et des comparaisons de spectres [68].

2.8 Domaines d'utilisation

Depuis le Moyen Âge, les huiles essentielles sont utilisées pour leurs propriétés antimicrobiennes (bactéricides, virucides, fongicides), antiparasitaires et insecticides, ainsi que pour leurs applications en médecine et en cosmétique [69]. Actuellement, la médecine moderne utilise les propriétés thérapeutiques des huiles essentielles et de leurs composants. En effet, de nombreux composés volatils sont aujourd'hui des ingrédients couramment utilisés dans les préparations pharmaceutiques en tant qu'agents antimicrobiens, anti-inflammatoires, sédatifs, analgésiques, spasmolytiques et anesthésiques locaux. Par exemple, le thymol est utilisé en soins dentaires pour ses propriétés antiseptiques, tandis que l'eugénol est connu pour ses propriétés analgésiques [70].

2.8.1 Aromathérapie

L'aromathérapie fait partie de la phytothérapie et se base sur les qualités aromatiques des huiles essentielles extraites des plantes aromatiques. L'aromathérapie est une branche de la phytothérapie. Elle utilise les propriétés odoriférantes des huiles essentielles que contiennent les plantes aromatiques [71]. L'aromathérapie est le terme utilisé pour décrire l'utilisation des huiles essentielles à des fins thérapeutiques. Ce terme a été inventé en 1928 par le chimiste français René-Maurice Gattefossé, qui a été le premier à découvrir les propriétés thérapeutiques des huiles essentielles. Alors qu'il travaillait dans son laboratoire, Gattefossé s'est brûlé gravement la main et a immédiatement plongé sa main dans de l'huile essentielle de lavande. Il a été surpris de constater que la brûlure a rapidement guéri et sans infection. Cet événement a incité Gattefossé à explorer davantage les propriétés des huiles essentielles, et il a continué à travailler sur l'aromathérapie jusqu'à sa mort en 1950 [72].

2.8.2 Pharmacie

Les plantes aromatiques sont reconnues pour leur importance en raison de leur contenu en essence et de la nature chimique de leurs composants. Ces caractéristiques leur offrent de grandes perspectives d'application, notamment dans les domaines médical et pharmaceutique. En effet, les substances qu'elles contiennent sont d'un grand intérêt en raison de leurs propriétés thérapeutiques uniques [73]. Les huiles essentielles ont de multiples propriétés thérapeutiques. Elles peuvent notamment rééquilibrer un organe ou une fonction organique en cas de saturation de toxines, combattre les microbes et virus, et aider à lutter contre le stress qui est souvent à l'origine de diverses pathologies. Dans les temps modernes, le stress est devenu un véritable fléau pour la santé, et l'utilisation des huiles essentielles peut aider à le combattre de manière naturelle et efficace [72].

Les huiles essentielles ont un champ d'action très large et peuvent inhiber efficacement la croissance de divers micro-organismes tels que les bactéries, les levures et les moisissures. En fait, leur effet biologique est souvent supérieur à celui de plusieurs fongicides disponibles dans le commerce. Cela montre l'efficacité remarquable des huiles essentielles dans la lutte contre les micro-organismes nuisibles et leur utilité potentielle dans divers domaines tels que la médecine, l'industrie alimentaire et pharmaceutique [74]. Les huiles essentielles présentent une multitude de propriétés bénéfiques pour la santé, notamment des propriétés anti-oxydantes, anti-tumorales et antimicrobiennes. En particulier, les huiles essentielles de citrus sont utilisées pour leur effet désaltérant, leur capacité à tonifier et stimuler l'organisme, leur action carminative et diurétique, ainsi que pour entretenir la peau et lutter contre les rides et l'obésité. Elles peuvent également aider à soulager les spasmes, la fièvre, les coliques, et à dilater les vaisseaux sanguins. Enfin, les huiles essentielles de citrus peuvent contribuer à réduire l'anxiété et le stress, grâce à leurs propriétés anti-anxiolytiques [75].

2.8.3 Parfumerie et cosmétologie

Les huiles essentielles sont largement utilisées dans l'industrie cosmétique, notamment pour la fabrication de parfums et de crèmes. Leurs propriétés antiseptiques et antioxydantes leur confèrent des avantages considérables pour la conservation et la protection des produits cosmétiques. De plus, leur parfum naturellement agréable en fait un ingrédient de choix pour les produits destinés à la peau et aux cheveux. Enfin, les huiles essentielles peuvent également contribuer à améliorer la qualité des produits cosmétiques en leur apportant des propriétés bénéfiques pour la peau et les cheveux [76]. L'utilisation la plus célèbre et historique des huiles essentielles a été dans la création de l'eau de Cologne. Sa composition

était basée sur plus de 70% d'essences d'agrumes et d'aromates, complétée par quelques extraits de fleurs. Cette utilisation a contribué à populariser les huiles essentielles et à leur donner une renommée internationale. Aujourd'hui encore, les huiles essentielles sont largement utilisées dans l'industrie de la parfumerie pour leurs propriétés odorantes et bénéfiques pour la peau. [77]. Certains composés chimiques isolés à partir d'une huile essentielle constituent des matières premières pour la synthèse d'autre substances odorantes, à titre d'exemple : à partir de l'eugénol extrait de l'huile essentielle de girofle on aboutira à l'iso eugénol qui à une odeur d'œillet [76].

2.8.4 Industrie agro-alimentaire

Depuis un bon moment, on reconnaît que les extraits de plantes qui servent d'assaisonnement aux aliments possèdent des propriétés antimicrobiennes. Cette activité a été identifiée depuis longtemps [78]. En 1983, BUSTA et FOEGEDING ont mené une étude sur la préservation des aliments par l'utilisation d'épices, d'aromates et d'huiles essentielles ajoutés aux aliments pour améliorer leur goût, mais qui ont également des propriétés antimicrobiennes empêchant les contaminants alimentaires de se développer [61]. Les huiles essentielles de thym, de cannelle, et d'origan ont un effet inhibiteur sur la croissance de plusieurs bactéries et champignons responsables d'infections alimentaires [79]. L'industrie agroalimentaire exploite les huiles essentielles de différentes manières pour améliorer la qualité, la saveur et la durée de conservation des produits alimentaires. Par exemple Les huiles essentielles peuvent être utilisées comme agents antimicrobiens pour prévenir la croissance de bactéries et de moisissures dans les aliments. Elles peuvent aussi être ajoutées aux emballages alimentaires pour prolonger leur durée de conservation. Ainsi être utilisées comme arômes naturels pour donner du goût aux aliments et remplacer les arômes artificiels [80].

2.8.5 Désinfection des locaux

Il est à noter que, les huiles essentielles sont aussi utilisées dans le milieu hospitalier pour la désinfection des locaux [61]. Grâce à leur pouvoir antiseptique, les huiles essentielles entrent dans la fabrication des « paragermes », solutions volatiles à base d'huile essentielle naturelle (citron, lilas), pour la désinfection de l'atmosphère des locaux [81].

2.8.6 Activité antimicrobienne

Pendant longtemps, les huiles essentielles étaient connues pour leurs vertus antimicrobiennes et étaient utilisées de manière traditionnelle sans avoir de bases scientifiques claires. Aujourd'hui, grâce à de nombreuses recherches sur les propriétés antimicrobiennes des huiles essentielles extraites de plantes aromatiques, leur utilisation est justifiée de manière

Rationnelle et basée sur des preuves scientifiques solides [65]. En effet, les huiles essentielles ont un champ d'action très large, elles inhibent aussi bien la croissance des bactéries que celles des levures et des moisissures. Leur effet biologique est souvent plus puissant que celui de nombreux fongicides commerciaux. [74]. De plus, les HE sont très efficaces sur les germes résistants aux antibiotiques. [82]. Le mode d'action des huiles essentielles dépend en premier lieu du type et des caractéristiques des composants actifs. En effet, certains chercheurs ont montré que la puissance d'action des huiles essentielles varie selon leurs constituants majoritaires, et que le mode d'action est principalement lié au profil chimique des constituants de chaque H.E., qui est largement diversifié [65]. L'activité des huiles essentielles est liée à leurs compositions chimiques, à la configuration des éléments constitutifs et aux groupes fonctionnels portés par les constituants ainsi qu'à leurs interactions synergiques possibles [83].

2.9. Conservation

Les huiles essentielles sont généralement conservées dans des flacons en verre teinté et bien fermés avec un bouchon hermétique pour les protéger de la lumière et de l'air. Il est important d'éviter leur oxydation (due à l'exposition à l'air) et leur polymérisation (due à l'exposition à la lumière). Elles peuvent être conservées à température ambiante, sauf les huiles essentielles d'orange, de mandarine, etc., qui doivent être stockées à 4°C. Leur durée de conservation est généralement comprise entre 12 et 18 mois à compter de la date de fabrication. Au fil du temps, leurs propriétés s'affaiblissent et elles peuvent devenir inactives [72].

2.10 Toxicité

Les huiles essentielles peuvent être toxiques lorsqu'elles sont utilisées de manière inappropriée ou en quantités excessives. Elles peuvent causer des effets secondaires tels que des nausées, des maux de tête, des irritations cutanées, des convulsions, des vomissements et même des dommages au foie et au système nerveux. Il est important de consulter un professionnel de santé qualifié avant d'utiliser des huiles essentielles, en particulier pour les enfants la femme enceinte ou allaitante [62]. (Les espèces du genre citrus, le plus souvent incriminées dans les cas de phototoxicité sont : le bigaradier, le bergamotier, le citronnier et le limettier. Les risques de phototoxicité après ingestion des huiles essentielle de citron et de l'orange amère sont cependant très limités, plus importants après contact sur la peau. Des cas de photosensibilisation ont été rapportés, essentiellement chez des personnes à peau

claire [84]. Des cas de toxicité ont été signalés pour des produits à base d'huile essentielle d'écorce d'orange amère utilisés à des fins de perte de poids, en raison de leur effet supposé. Ces cas ont été associés à des troubles cardiovasculaires tels qu'une augmentation de la tension artérielle, une accélération du rythme cardiaque et une vasoconstriction, après une utilisation excessive ou prolongée. De plus, il a été démontré que cette huile essentielle ainsi que celle de citron ont un effet inhibiteur sur le cytochrome P450 3A4, qui est responsable de lamétabolisation de nombreux médicaments [84]. Les huiles essentielles des écorces de citrus, notamment d'orange, de pamplemousse, de bergamote et de citron vert, peuvent provoquer des irritations cutanées, des brûlures et des démangeaisons après un contact d'une heure avecla peau normale. La présence de terpènes tels que le limonène, les alpha- et bêta-pinènes, legéraniol et le citral est à l'origine de ces réactions. Ces huiles essentielles sont responsablesde dermatoses professionnelles chez les boulangers-pâtissiers, les barmen et les travailleursde conserveries. Les éplucheurs de citrus sont également exposés à des dermatites et des paronychites en raison de l'érosion de leurs ongles, en particulier à la base. Les réactions irritatives de contact à la pelure de citron sont plus fréquentes que celles à la pelure[85]. Il est important de faire attention à la quantité d'essence utilisée, car une quantité élevée peut présenter un risque de toxicité. Les quantités élevées sont généralement considérées commeétant entre 10 et 20 ml d'essence. Certaines essences sont légèrement toxiques pour les sujetssensibles si elles sont utilisées à un dosage élevé, telles que le camphre, le genièvre, l'encens,le thym, l'eucalyptus et le romarin. D'autres essences, bien qu'elles ne présentent pas de risque de toxicité, peuvent être irritantes même si elles sont appliquées sur la peau, telles quel'essence de basilic, de citron, de mélisse, de menthe et de fenouil.

2.11 Marché des huiles essentielles

2.11.1 La demande en huiles essentielles

Il y a un manque de données et d'informations sur la demande de marché des huiles essentielles. La demande provient principalement des marchés suivants: alimentaire et boissons (35%), parfums, cosmétiques et aromathérapie (29%), produits ménagers (16%) et pharmaceutique (15%) [86]. L'alimentaire et les boissons sont le segment le plus important en termes de part de marché, en partie en raison de la reconnaissance que les huiles essentielles contiennent des bienfaits pour la santé en tant qu'ingrédients naturels qui confèrent l'essence de la source à partir de laquelle elles ont été dérivées. Les fabricants

utilisent diverses huiles essentielles, notamment les huiles d'orange, de citron et de lime. L'huile d'orange est principalement utilisée dans les aliments et les boissons pour donner une saveur d'agrumes et de fraîcheur au produit final. La demande croissante pour des arômes et des parfums naturels dans les cosmétiques, les parfums, les applications thermiques et de relaxation devrait stimuler la demande d'huiles essentielles. Les fabricants d'arômes et de parfums en activité dans le monde entier font partie des principaux acheteurs d'huiles essentielles. Leurs ventes donnent une indication des évolutions de leur marché et de la demande subséquente d'huiles essentielles. Entre 2012 et 2016, les ventes mondiales des fabricants d'arômes et de parfums ont augmenté de 7% pour atteindre 25 milliards d'euros. La demande croissante pour les cosmétiques naturels et les arômes naturels est un important moteur de cette croissance des ventes [87].

2.11.2 Production des huiles essentielles

L'estimation de la production et du commerce mondial d'huiles essentielles est difficile en raison de nombreuses difficultés [88]. En réalité, une grande variété de pays de tous les continents est impliquée en tant que producteurs. La production mondiale des huiles essentielles a été estimée en 2017 (figure 1) à plus de 150 000 tonnes d'une valeur d'environ 6 milliards de dollars américains [86], ce qui représente un triplement du volume depuis 1990 (45 000 tonnes), dont 50% s'est produit depuis 2007.

Selon plusieurs analyses économiques, la croissance se poursuivra et d'ici les années 2020, elle devrait atteindre 370000 tonnes annuellement et être évaluée à plus de 10 milliards de dollars américains (dollarscourants) [87]. Les principaux producteurs d'huiles essentielles dans le monde sont la Chine et l'Inde, suivies de l'Indonésie, du Sri Lanka et du Vietnam. Les principaux pays producteurs d'huiles essentielles en Afrique comprennent le Maroc, la Tunisie, l'Égypte et l'Algérie ; la Côte d'Ivoire, l'Afrique du Sud, le Ghana, le Kenya, la Tanzanie, l'Ouganda et l'Éthiopie jouent des rôles mineurs [89]. Le continent nord-américain est également un grand producteur des huiles essentielles. Les données de la Fédération européenne des huiles essentielles (E.F.E.O.) [86] indiquent que la production mondiale d'huiles essentielles couvre environ 600 000 hectares des 1,6 milliard d'hectares de production agricole. Environ 1 million de fermes sont productrices dans le secteur, ce qui représente 0,06 % du total des fermes dans le monde (1600 millions). Les trois principales cultures d'huiles essentielles (orange, menthe et citron), d'environ 100 000 tonnes, représentent plus des deux tiers de la production totale des cultures de la matière première productrice des huiles essentielles.

3 LES TECHNIQUES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLE

3.1 Introduction

Il existe de nombreuses méthodes pour extraire les huiles essentielles des plantes, qui peuvent être classées en deux catégories : les techniques traditionnelles telles que la distillation, l'expression, l'enfleurage ou l'incision, et les méthodes plus récentes comme l'extraction sous irradiation micro-ondes ou par ultra-sons [90]. Ces techniques d'extraction sont utilisées pour répondre à une demande croissante de performances quantitatives satisfaisantes malgré la fragilité et la rareté des huiles essentielles, qui sont obtenues avec des rendements très faibles. Par conséquent, les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles ou extraits aromatiques doivent prendre en compte ces caractéristiques et offrir des performances quantitatives répondant à une forte demande toujours plus exigeante.

3.2 Paramètres influençant l'extraction

Il existe de nombreux paramètres qui peuvent influencer l'extraction. Voici une liste de quelques-uns des paramètres les plus courants avec des références pour approfondir vos connaissances :

- Type de solvant : le choix du solvant peut affecter l'efficacité de l'extraction en raison de ses propriétés chimiques et physiques. Par exemple, les solvants polaires ont tendance à extraire les composés polaires, tandis que les solvants apolaires extraient lescomposés apolaires [91].
- Rapport solvant/matériau végétal : le rapport solvant/matériau végétal peut affecter le rendement de l'extraction. Un rapport solvant/matériau végétal trop élevé peut entraîner une dilution excessive du produit extrait, tandis qu'un rapport solvant/matériau végétal trop faible peut réduire l'efficacité de l'extraction [92].
- Temps d'extraction : le temps d'extraction est un autre paramètre important qui peut influencer le rendement et la qualité de l'extrait. Un temps d'extraction trop court peut ne pas permettre une extraction suffisante des composés souhaités, tandis qu'un temps d'extraction trop long peut entraîner une dégradation des composés [93]
- Température d'extraction : la température d'extraction peut affecter l'efficacité de l'extraction en modifiant la solubilité des composés dans le solvant. Des températures

plus élevées peuvent accélérer l'extraction mais peuvent également entraîner une dégradation des composés sensibles à la chaleur [92].

- Taille des particules : la taille des particules de matière végétale peut influencer l'efficacité de l'extraction en modifiant la surface de contact entre le solvant et le matériau végétal. Des particules plus petites peuvent offrir une surface de contact plus importante et une extraction plus efficace [94, 95].

3.3 Méthodes d'extraction des huiles essentielles

Les techniques d'extraction des huiles essentielles peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes classiques
- Méthodes innovantes.

3.3.1 Méthodes d'extraction conventionnelles (Méthodes classique)

Les techniques conventionnelles appliquées pour extraire les huiles végétales essentielles sont basées sur la distillation de l'eau par le processus de chauffage.

3.3.1.1 Extraction par hydro-distillation

La méthode la plus ancienne et simple pour extraire les huiles essentielles est l'hydro-distillation. Cette technique implique l'immersion des matières végétales dans l'eau à l'intérieur d'un alambic, suivi d'une ébullition de l'ensemble. Les équipements nécessaires comprennent une source de chaleur, un récipient, un condenseur pour convertir la vapeur en liquide et un décanteur pour récupérer le condensat et séparer les huiles essentielles de l'eau [96].

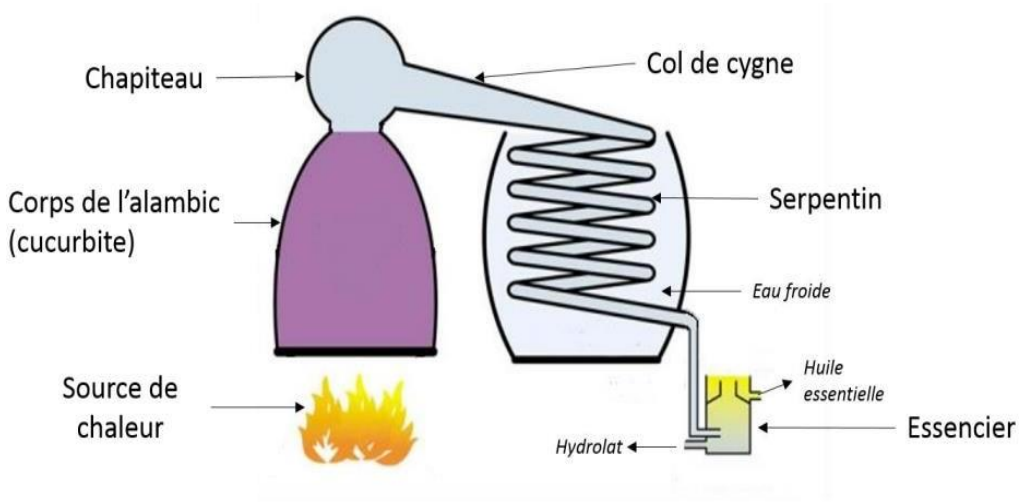


Figure 5 : Schéma présentant la méthode d'hydrodistillation [97].

3.3.1.2 Extraction par entrainement à la vapeur d'eau

L'entrainement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydro-distillation, cette technique ne met pas en contact l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange (eau+ huile essentielle). Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique : l'huile essentielle. L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile[98] [99].

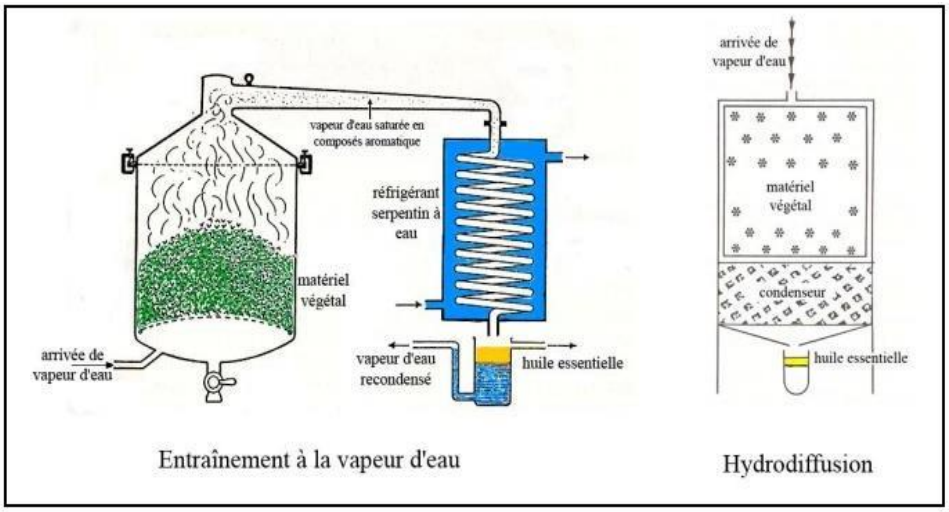


Figure 6: Schéma d'une installation d'entrainement à la vapeur[100]

3.3.1.3 Extraction par expression à froid

La méthode d'extraction la plus simple mais également la plus limitée est celle qui consiste à presser à froid les écorces ou les fruits des plantes, notamment les agrumes tels que le citron et l'orange. Cette méthode, considérée comme artisanale et abandonnée de nos jours, implique de briser mécaniquement les poches oléifères des zestes frais des agrumes pour en extraire leur contenu aromatique. Il existe trois techniques pour briser la paroi des poches oléifères : la première consiste à utiliser des machines abrasives pour traiter le fruit entier, la deuxième utilise des machines qui exercent une pression suffisante pour libérer l'essence du fruit sans endocarpe, tandis que la troisième permet d'extraire l'essence et le jus en une seule opération sans les mélanger. Le produit obtenu est appelé "essence" plutôt que "huile

Essentielle" car il n'y a pas de modification chimique due à l'utilisation de solvants ou de vapeur d'eau [101].

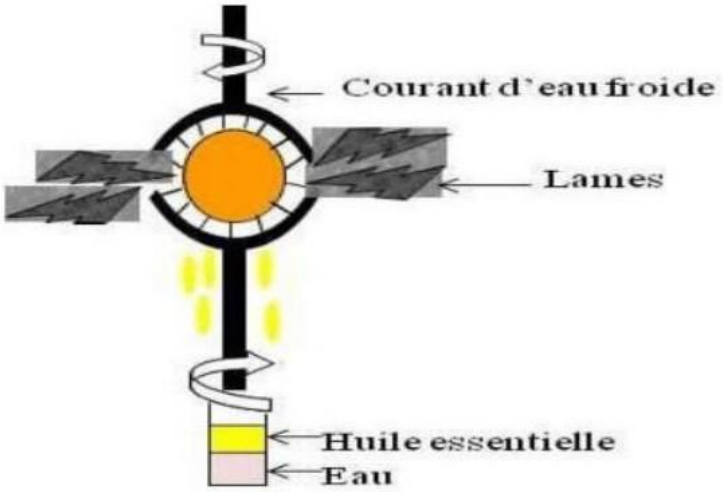


Figure 7 : extraction par expression à froid [101].

3.3.1.4 Extraction par enfleurage

Ce procédé exploite la capacité des composants odorants des plantes à se dissoudre dans les corps gras, appelée liposolubilité. Il implique de placer des pétales de fleurs fraîches sur des plaques de verre recouvertes de minces couches de graisse, et d'attendre entre 24 heures (pour le jasmin) et 72 heures (pour la tubéreuse) pour que les huiles essentielles des pétales soient absorbées par le gras. Les pétales sont ensuite remplacés par d'autres jusqu'à ce que le corps gras soit saturé. On épuise ensuite ce corps gras en utilisant un solvant qui est ensuite évaporé sous vide. Dans certains cas, les fleurs sont immergées dans de la graisse chauffée, ce qu'on appelle enfleurage à chaud ou "digestion". Cette méthode est principalement utilisée pour les fleurs délicates qui perdent rapidement leur arôme après la cueillette, telles que les violettes et certains lys. Cependant, cette technique fastidieuse nécessite beaucoup de travail et est de moins en moins utilisée en raison de son faible rendement, au profit de l'extraction par solvant [102].

3.3.1.5 La macération

Cette méthode traditionnelle implique de mettre en contact la matière végétale avec un solvant l'eau, de l'huile ou de l'alcool pendant une période de temps variable, avec ou sans agitation, à température ambiante ou élevée, pour une durée déterminée en fonction de la solubilité des composés bioactifs dans le solvant d'extraction. La macération est une méthode relativement peu coûteuse et simple qui convient pour extraire un ensemble de molécules

fragiles et se déroule à température ambiante, ce qui est bénéfique pour préserver l'intégrité des molécules bioactives sensibles aux variations de température. Cependant, pour être efficace, la macération nécessite des temps d'extraction très longs (environ 4 à 30 jours), ce qui peut présenter des inconvénients tels que la fermentation ou la contamination bactérienne, en particulier si le solvant utilisé est de l'eau [103].

3.3.1.6 Extraction par les solvants

Le procédé d'extraction par les solvants est une méthode dérivée de l'enfleurage, qui utilise des solvants non aqueux tels que l'hexane, des éthers de pétrole, des huiles ou des gaz. Pour être efficace, le solvant doit répondre à plusieurs critères tels qu'une température d'ébullition basse pour faciliter l'élimination, une inertie chimique vis-à-vis des substances à extraire, l'absence de miscibilité avec l'eau pour faciliter la purification de l'extrait, une faible toxicité, une absence de contre-indication pour l'application de l'extrait, et une non-inflammabilité. L'hexane est le solvant le plus couramment utilisé, bien qu'aucun solvant ne remplisse parfaitement tous ces critères. Les solvants non aqueux ont l'avantage d'extraire les parfums de manière plus efficace que l'eau, mais ils peuvent également entraîner d'autres composés non volatils [104].

3.3.2 Méthodes d’extraction innovantes

Dans ce qui suit, quelques techniques d'extraction seront présentées, y compris les méthodes utilisant des fluides supercritiques, les ultrasons et les micro-ondes. Ces techniques répondent à de nombreuses exigences actuelles telles que la durabilité, la reproductibilité, la préservation de l'environnement et la rapidité.

3.3.2.1 Extraction par des solvants supercritiques

C’est une nouvelle technologie utilisée dans diverses industries telles que la production d'huiles essentielles, la décaféination du café, l'extraction de colorants alimentaires, etc. L’originalité de cette technique repose sur l’utilisation des solvants sous forme supercritique (à la fois liquide et gaz) pour extraire des composés d'un matériau[105]. Les solvants supercritiques ont des propriétés physiques spécifiques qui les placent entre un liquide et un gaz lorsqu'ils sont utilisés dans les conditions appropriées. Leur masse volumique est similaire à celle des liquides, leur viscosité est similaire à celle des gaz et leur capacité à se diffuser est intermédiaire. En outre, leur polarité est modifiée par rapport à l'état liquide. Leur capacité à dissoudre des composés dépend fortement de la température et de la pression [106]. Le dioxyde de carbone (CO_2) est le solvant supercritique le plus fréquemmentutilisé pour l'extraction, suivi de près par l'éthane (C_2H_6) et le propane (C_3H_8) [107]. Le Dioxyde

de carbone (CO2) présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour l'extraction par solvant supercritique. Il est thermodynamiquement stable, inodore, insipide et incolore, et il est également ininflammable. Toutefois, à des concentrations élevées, il peut être asphyxiant. Le point critique du CO2 est de 73,6 bar et de 31,4°C. Lorsque le CO2 est à l'état supercritique, l'extrait devient insoluble dans le CO2 et se précipite au fond de l'enceinte. Le CO2 peut ensuite être liquéfié et recyclé pour une nouvelle utilisation (Figure 8) [107].

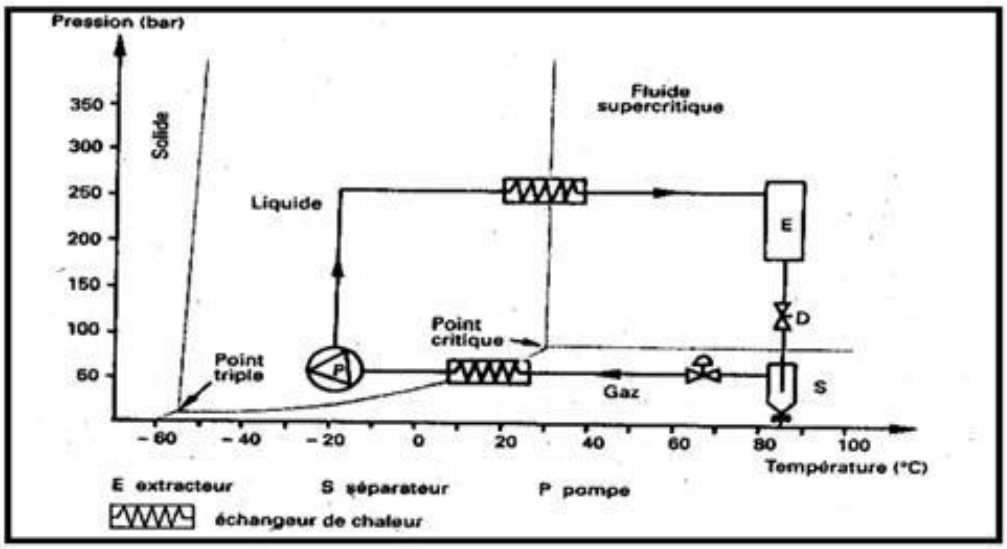


Figure 8 : Schéma de principe d'une extraction par CO2 supercritique [107].

Lors de l'extraction par solvant supercritique, l'extrait obtenu ne contient aucune trace de solvant résiduel, qui peut facilement être éliminé sous forme gazeuse. Le CO2 est ensuite recyclé et ramené à l'état supercritique pour une nouvelle utilisation. Pour extraire les composés les plus volatils, tels que les huiles essentielles, des pressions d'extraction modérées, entre 80 et 100 bar, sont utilisées. À des pressions plus élevées, entre 200 et 280 bar, des composés plus lourds. En théorie, tous les extraits intermédiaires peuvent être obtenus en ajustant les conditions opératoires. Le rendement est considérablement amélioré grâce à ces conditions. Les extractions sont rapides et il faut généralement environ 90 minutes pour extraire 500 grammes de matière végétale [107].

L'extraction au CO2 supercritique peut être réalisée de manière entièrement "verte" en ajoutant des co-solvants à l'aide d'une pompe à débit constant. Les co-solvants les plus couramment utilisés sont l'éthanol et l'eau en raison de leur polarité et de leur capacité à agir comme réactifs intermédiaires. L'eau est souvent utilisée dans la plage de température comprise entre le point d'ébullition et les conditions supercritiques. L'ajout de co-solvants rend l'extraction moins sélective, ce qui permet d'extraire plus de composés et d'améliorer le

Rendement. D'autres solvants peuvent également être utilisés, mais leur utilisation peut éliminer certains avantages majeurs de l'utilisation du CO2. L'utilisation de co-solvants peut entraîner une perte de composés volatils lors de l'étape de concentration [108].

L'appareil utilisé pour l'extraction au CO2 supercritique est coûteux car il doit être capable de supporter des pressions élevées allant jusqu'à 300 bar en toute sécurité. Cela permet d'éviter l'éclatement des poches à essence et de faciliter l'entraînement des substances aromatiques.

La méthode d'extraction par des solvants supercritiques présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes d'extraction traditionnelles. Tout d'abord, elle est plus respectueuse de l'environnement car elle n'utilise pas de solvants nocifs pour l'environnement ou pour la santé humaine. De plus, les solvants supercritiques ont une faible viscosité, ce qui leur permet de pénétrer facilement dans les pores du matériau, ce qui augmente l'efficacité de l'extraction. En outre, les solvants supercritiques peuvent être facilement recyclés en ajustant les conditions de température et de pression, ce qui réduit les coûts de production [108].

3.3.2.2 Extraction par ultrasons

L'extraction par ultrasons est une technique qui utilise des ondes sonores à haute fréquence pour extraire les composés bioactifs d'une matrice solide ou liquide. Cette méthode utilise les vibrations ultrasonores pour créer des bulles de cavitation dans le solvant, qui éclatent sous l'effet de la pression, libérant ainsi de l'énergie et des ondes de choc qui permettent de rompre les parois cellulaires des matériaux biologiques et d'extraire les composés d'intérêt[109].

L'avantage majeur de cette méthode est sa rapidité d'extraction, trois fois plus rapide qu'une extraction simple par solvant, ainsi que sa reproductibilité en peu de temps [110]. De plus, l'extraction par ultrasons est facile à mettre en œuvre et peu consommatrice de solvant et d'énergie. Elle offre également une extraction plus sélective et permet d'obtenir des extraits de meilleure qualité avec une teneur plus élevée en composés bioactifs par rapport à l'extraction conventionnelle par solvant. L'extraction par ultrasons est une méthode polyvalente qui peut être utilisée pour extraire des composés aromatiques et des huiles essentielles de plantes, mais elle est principalement utilisée pour l'extraction de molécules bioactives ayant un intérêt thérapeutique [111]. Lorsque la vibration est effectuée, les ondes sonores engendrent des oscillations mécaniques dans un milieu solide, liquide ou gazeux, à travers des étapes alternées de compression et d'expansion, similaire à la cavitation. Les bulles qui se forment lors de l'expansion se développent ensuite avant de se dégonfler. Si ces

bulles sont en proximité d'une surface solide, leur dégonflement sera asymétrique, produisant ainsi des jets de liquide extrêmement rapides (Figure 9).

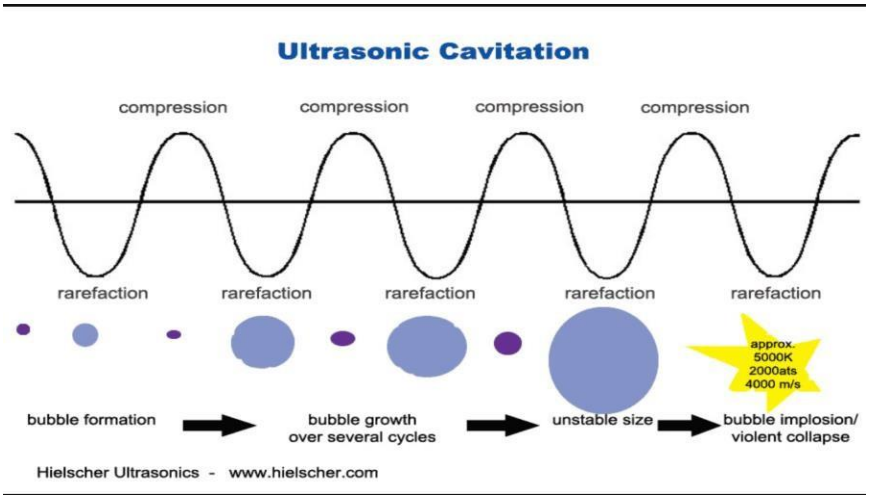


Figure 9 : Schéma démonstratif de la cavitation ultrasonore [112].

L'extraction par ultrasons présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes d'extraction conventionnelles, tels que la rapidité, l'efficacité élevée, la faible consommation d'énergie, la réduction des coûts et la faible quantité de solvant nécessaire. En outre, cette méthode peut être utilisée pour extraire des composés thermosensibles et des composés volatils.

Cependant, il est important de noter que les conditions opératoires, telles que la fréquence des ultrasons, la puissance, la température et le temps d'extraction, doivent être soigneusement optimisées pour garantir une extraction efficace et spécifique des composés d'intérêt.

3.3.2.3 Extraction assistée par Micro-ondes

Les micro-ondes sont une forme de rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est plus longue que celle de la lumière visible mais plus courte que celle des ondes radio. Les fréquences des micro-ondes varient entre 300 MHz et 300 GHz, ce qui correspond à des longueurs d'onde allant de 1 mètre à 1 millimètre. Sur le spectre électromagnétique (Figure10), elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges [113].

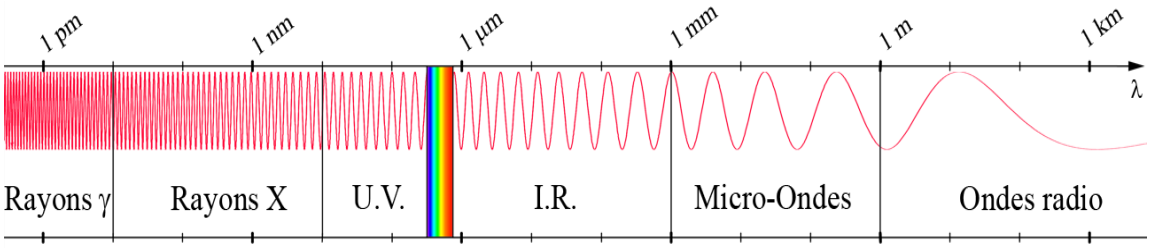


Figure 10 : Spectre électromagnétique [114].

Le chauffage par micro-ondes est un moyen efficace de transférer de l'énergie sous forme de chaleur à un matériau. Il est particulièrement intéressant pour l'extraction des huiles essentielles car il permet un chauffage sélectif du matériau végétal sans chauffer le solvant ou le récipient. Cela peut conduire à des temps d'extraction plus courts, des rendements plus élevés et une meilleure qualité des huiles essentielles extraites [115].

3.3.2.3.1 Extraction par solvant assistée par micro-ondes

La méthode d'extraction par solvant assistée par micro-ondes est une technique d'extraction des composés d'intérêt à partir de divers échantillons. Cette méthode a été développée pour la première fois par l'équipe canadienne de Paré et al, en 1990. Cette méthode consiste à chauffer l'échantillon en présence d'un solvant à l'aide d'un four à micro-ondes. L'agitation thermique résultant de l'absorption des micro-ondes par les molécules du solvant conduit à l'extraction des composés d'intérêt. Des expérimentations menées à l'aide de cette méthode innovante, notamment sur la menthe, ont démontré qu'elle permettait de gagner du temps tout en produisant des produits de qualité similaire à ceux obtenus par la méthode traditionnelle d'entraînement à la vapeur [116].

3.3.2.3.2 Hydrodistillation assistée par micro-ondes

Des recherches récentes ont exploré l'utilisation de la technologie des micro-ondes pour l'hydrodistillation de plantes. Stashenko et al. (2004) ont mis au point un procédé d'hydrodistillation par micro-ondes qui utilise les principes de l'hydrodistillation classique mais qui est accéléré grâce à la chaleur générée par les micro-ondes (Figure 11). Dans ce procédé, le matériel végétal est placé avec de l'eau dans un ballon et mis dans le four à micro-ondes.

Le système de refroidissement et de récupération des essences se trouve à l'extérieur du four. Les avantages de cette méthode incluent la rapidité et la similarité de la composition de l'huile par rapport à l'hydrodistillation classique. Cette méthode est particulièrement utile pour extraire des composés d'intérêt de plantes fragiles qui pourraient être dégradées par les méthodes d'extraction traditionnelles [117].

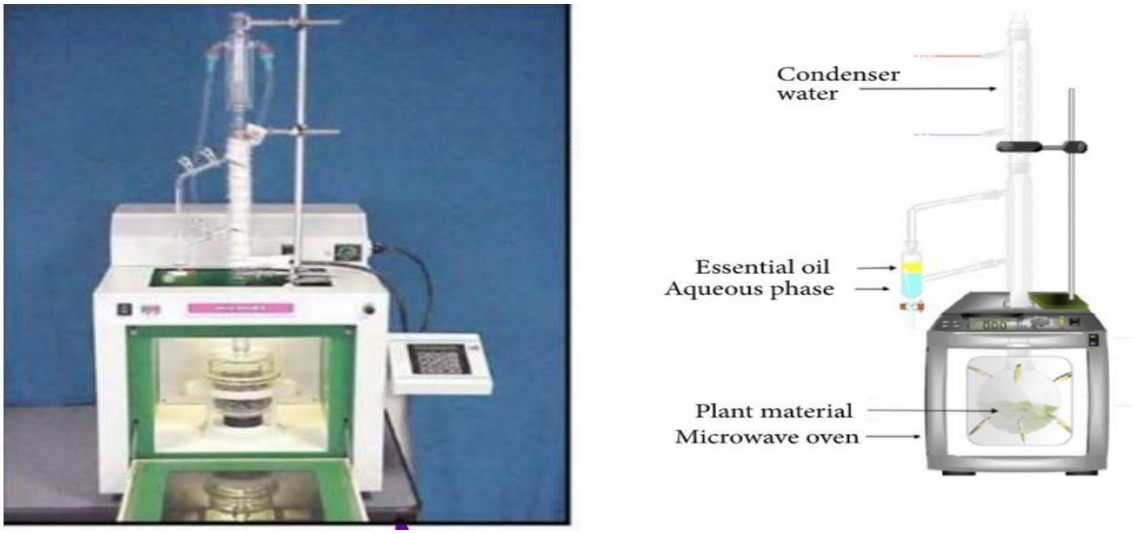


Figure 11 : Hydrodistillation assistée par micro-ondes [118, 119].

3.3.2.3.3 L’extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM)

En 2004, une méthode innovante d'extraction de produits naturels a été brevetée par Chemat et al[120]. Elle consiste en une distillation sèche assistée par micro-ondes, sans solvant ni eau ajoutée, où le chauffage interne de l'eau dans le matériel végétal permet de libérer l'huile essentielle des glandes. La vapeur d'eau produite emporte l'huile essentielle, qui est ensuite condensée par un système de refroidissement externe au réacteur micro-ondes (Figure 12). Cette méthode a été appliquée aux épices et aux herbes aromatiques, avec des rendements en huiles essentielles équivalents à ceux obtenus après six heures d'hydrodistillation, en seulement trente minutes [100]. De plus, les huiles essentielles obtenues par cette méthode présentent une proportion plus importante de composés oxygénés, qui sont les plus recherchés en termes d'odeur.

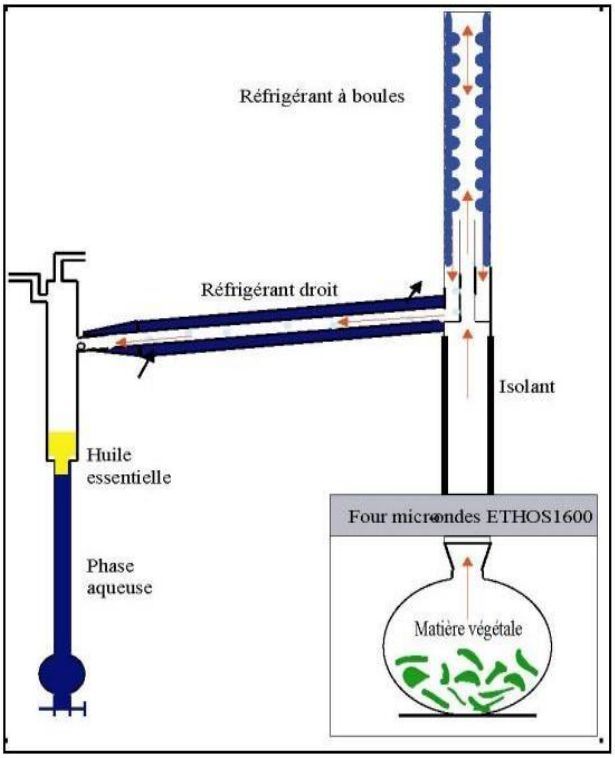


Figure 12 : Premier prototype d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes [100].

3.3.2.4 Le chauffage micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes est un processus de chauffage qui utilise des ondes électromagnétiques à haute fréquence pour chauffer les matériaux. Le chauffage par micro-ondes est différent du chauffage conventionnel car il chauffe les matériaux de l'intérieur vers l'extérieur, plutôt que de l'extérieur vers l'intérieur [100]. La figure 13 illustre les deux modes de chauffage.

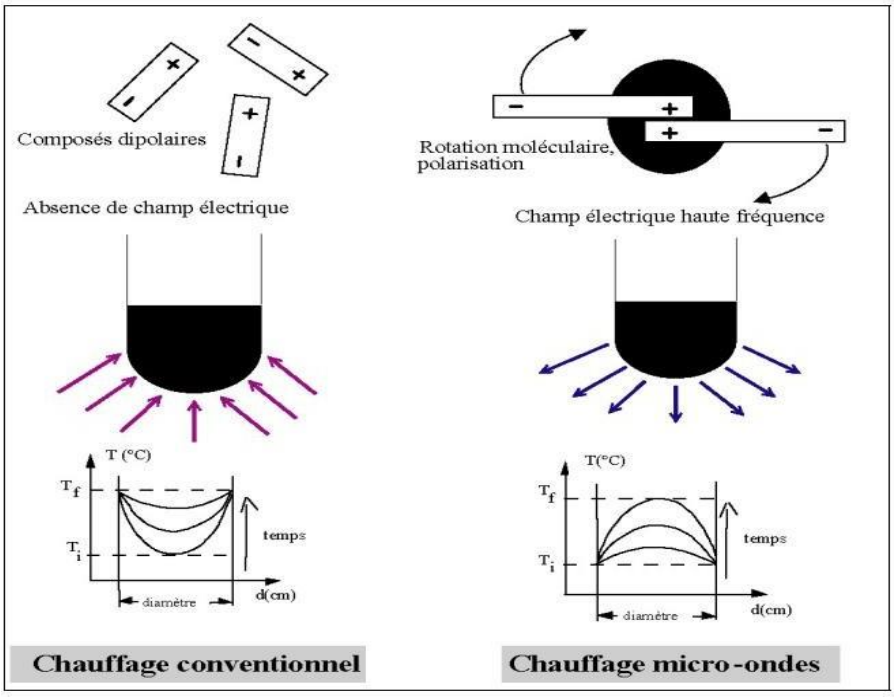


Figure 13 : Transferts thermiques sous chauffage conventionnel et micro-onde [100].

Ce mode de chauffage est particulièrement efficace pour les matériaux à haute conductivité thermique, tels que les métaux, car il permet un chauffage uniforme et rapide. De plus, le chauffage par micro-ondes est un processus non thermique, ce qui signifie qu'il peut être utilisé pour des applications telles que le séchage, la pasteurisation et la stérilisation, sans altérer les propriétés des matériaux. Cependant, le chauffage par micro-ondes peut présenter des défis en matière de conception et de contrôle des processus, notamment en raison des surchauffes locales et des inhomogénéités de chauffage. Les stratégies efficaces pouratténuer ces problèmes comprennent l'utilisation de cavités de résonance, de matériaux absorbants les micro-ondes et de techniques de régulation de la puissance de chauffage. En outre, le chauffage par micro-ondes peut être utilisé en combinaison avec d'autres technologies de traitement, telles que la pression atmosphérique réduite, pour améliorer l'efficacité du processus de chauffage [121].

PARTIE EXPERIMENTALE

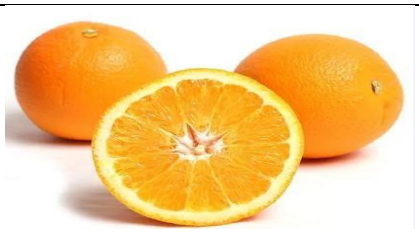
1 MATERIELS ET METHODES

1.1 La Matière végétale

1.1.1 Echantillonnage

Le matériel végétal ayant fait l'objet de notre étude est constitué des écorces de plusieurs variétés d'agrumes. Notre étude a porté sur 5 variétés d'agrumes provenant de la plaine de la Mitidja à 40 km au Sud d'Alger (Boufarik, Algérie). ces variétés sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : variétés d'agrumes étudiées.

N°	Espèces	Variétés	Dénomination usuelle	
1	*Citrus sinensis (L) Osbeck*	Citrus **Valencia**	Orange	
2	*Citrus reticulata Blanco*	Satsumas	mandarine	
3	*Citrus limon (L.) Burm*	Eurêka	Citron	
4	*Citrus climentina*	clémentine	mandarine	
5	*Citrus aurantium L.*	orange amère	Bigarade	

1.2 Détermination de la teneur en eau

Pour déterminer la teneur en eau des écorces, nous avons utilisé la méthode thermogravimétrique de référence [122].

- Principe

On pèse l'échantillon (ME). On élimine l'eau par chauffage (étuve réglable) jusqu'à ce que la masse de l'échantillon demeure constante. On pèse l'échantillon sec (MST), c'est-à-dire les solides totaux. Ces derniers sont définis comme étant le résidu d'un produit restant après élimination de l'eau. Le chauffage de l'échantillon se fait à l'étuve ventilée sous pression atmosphérique. La somme de la teneur en eau H_20(%) et en solides totaux ST (%) représente la totalité du produit (100%). Le pourcentage de matière sèche du produit est exprimé par la formule suivante :

$$ST\ (\%)\ =\ (MST\ /\ ME)\ \times\ 100 \qquad (1)$$

ST (%) : pourcentage de solides totaux ou de matière sèche. MST : masse de l'échantillon sec (g). ME : masse de l'échantillon à l'état frais (g). La teneur en eau des écorces est donnée par la formule suivante :

$$H2O\ (\%)\ =\ 100 - ST\ (\%) \qquad (2)$$

H_2O (%) : teneur en eau.

- Mode opératoire

Un échantillon d'écorces d'agrume de masse ME = 49,99 g, est chauffé dans une étuve ventilée sous pression atmosphérique à 105°C. Des pesées régulières de l'échantillon sont effectuées jusqu'à ce que sa masse demeure constante. Le chauffage des écorces permet d'éliminer la totalité de l'eau qu'elles contiennent et ainsi de calculer la quantité d'eau évaporée. Après séchage, l'échantillon est pesé afin de déterminer sa teneur en eau.

1.3 Préparation de la poudre des écorces

Pendant les mois de novembre et décembre, environ 30 kg de chaque variété de fruits provenant de l'Atlas Blidéen dans la plaine de Mitidja ont été récoltés. Une fois récoltés, les fruits ont été lavés à l'eau et épluchés manuellement pour ne garder que l'écorce. Les écorces ont ensuite été découpées en petits morceaux, séchées, broyées et tamisées, comme illustré dans la figure 14.



Figure 14 : Les différentes étapes de préparation de poudre des écorces.

1.3.1 Séchage

Les écorces sont séchées après récolte. Cependant, en raison de l'humidité élevée dans la région pendant les mois de janvier et février, il n'était pas possible de les sécher à l'air libre. C'est pour cela nous avons utilisé un séchoir de marque Excalibur à une température de 35°C pendant 24 heures. Le séchoir a été préféré car il permettait un séchage rapide (24 heures)à une température basse suffisante (35°C) pour préserver la matière végétale.

Respectant les conditions de stockage à l'abri de la lumière et de l'humidité, les écorces séchées ont été conservées dans des bocaux en verre hermétiquement fermés, à l'abri de la lumière et de l'humidité en attendant le broyage.

Le rendement d'extraction est influencé par le séchage, ce qui le rend recommandé avant l'extraction pour inhiber les enzymes et préserver les poudres pendant une longue durée sans modifications significatives [123]. La température du séchage doit être inférieure à 50°C afin de ramollir le tissu végétal, affaiblir l'intégrité des parois cellulaires [124]. Selon BERTON H. le séchage des écorces est normalement effectué juste après la récolte pour réduire la teneur en eau et éviter les dégâts causés par les enzymes et autres agents biologiques tels que les moisissures et les microbes [125]. Il est recommandé de sécher rapidement dans un endroit bien aéré, sec et à l'abri de la lumière. Il existe différentes méthodes de conservation, les plus courantes et simples étant le séchage à l'air ou au four [126].

Une fois séchées, les écorces sont grossièrement coupées et stockées dans des bocaux en verre ou des sacs en papier, à l'abri de l'air et de la lumière. Il est déconseillé d'utiliser des boîtes en fer pour le stockage. Les plantes séchées peuvent être conservées pendant un an dans de bonnes conditions, au-delà de cette période leur puissance diminue significativement et leur action thérapeutique disparaît. Par conséquent, il est recommandé de renouveler le stock de plantes chaque année [125].

1. 3.2 Broyage

La réduction de la dimension des écorces par un broyage augmente la surface de contact avec le solvant, ce qui peut faciliter l'extraction des huiles essentielles des écorces d'agrumes [127].

Le broyage est réalisé à l'aide d'un broyeur électrique à couteaux. Ce type de broyeur est constitué d'une lame rotative qui découpe et hache les matériaux en petits morceaux, qui sont ensuite soumis à une force de cisaillement pour les réduire en poudre fine. Plus d'un 1 kg de poudre d'écorces séchées a été récupéré à partir de 30kg de chaque variété.

Le broyeur électrique à couteaux est un outil couramment utilisé pour le broyage de matières sèches afin d'obtenir une poudre fine [128].

1.3.3 Tamisage

La poudre obtenue est tamisée au laboratoire dans une Tamiseuse, la marque Retsch (AS200). Nous avons utilisé dans cette opération de séparation une série de huit tamis de diamètre différent [≤100 µm - 1000 µm], pendant 20 min. On récupère dans chaque tamis la poudre d'écorces d'agrume. Après tamisage, les échantillons de poudre d'écorce d'agrumes sont introduits dans des bocaux en verre (figure 15). Ces échantillons sont étiquetés, le (tableau 3) illustre les granulométries des échantillons respectifs.

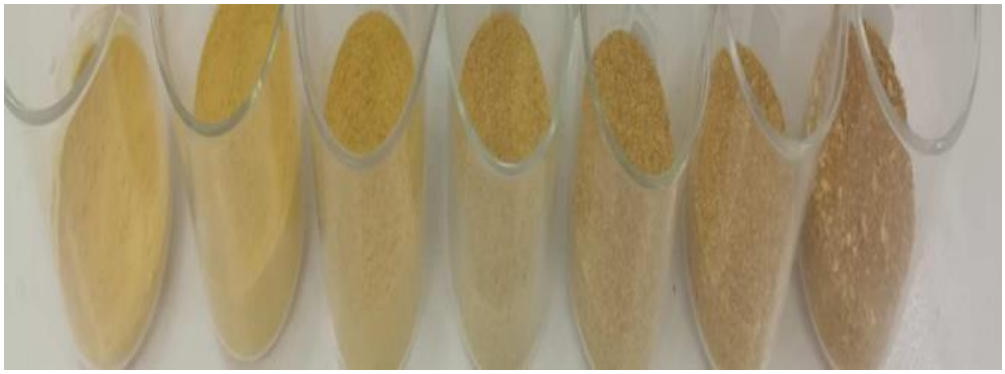


Figure 15 : Les échantillons de poudre des écorces après tamisage

Tableau 3 : Granulométrie des échantillons de la poudre des écorces.

N°	Diamètre des particules (µm)
E_1	≤ 100
E_2	100 < Dp ≤ 200
E_3	200 < Dp ≤ 300
E_4	300 < Dp ≤ 400
E_5	400 < Dp ≤ 500
E_6	500 < Dp ≤ 630
E_7	630 < Dp ≤ 800
E_8	800 < Dp ≤ 1000
E_9	>1000

Dp : Diamètre de la particule de la poudre des écorces.

1.4 Extraction des Huiles Essentielles

1.4.1 Extraction des HE par HDMO

Les extractions par HDMO (Hydro-distillation par micro-onde) ont été réalisées dans un four micro-ondes ménager en micro-ondes de laboratoire est combiné à un montage

d'extraction constitué d'un extracteur de type clévenger lié à un système de refroidissement et récupération.

- Principe

Les huiles essentielles ont été extraites par hydro distillation. L'hydro distillation consiste à immerger la plante aromatique dans un volume d'eau. Le mélange obtenu est porté à ébullition par chauffage par micro-ondes. Les vapeurs qui se dégagent sont condensées. L'huile essentielle est récupérée à la surface de l'eau aromatique (phase aqueuse) ainsi obtenue.

- Mode opératoire

Dans un ballon de 500 ml, on met 30 g de poudre d'écorce et 200 ml d'eau distillée. Cette préparation est portée à ébullition dans un four à micro-ondes réglé à une puissance bien définie, pendant un temps précis. Le montage élaboré est présenté dans la Figure 16. Il est constitué d'un ballon placé dans l'enceinte du four micro-ondes raccordé au montage situé à l'extérieur de la cavité du four par le biais d'une colonne assurant la liaison avec la partie du montage. Le système de réfrigération est composé d'un réfrigérant à serpentin, orienté verticalement afin de, respecter l'orientation initiale du flux provenant du ballon, d'assurer une condensation et un refroidissement maximal du fluide Hydro-distillé saturé en molécules aromatiques et d'obtenir un liquide le moins chaud possible pour éviter une dégradation thermique éventuelle des molécules aromatiques. Les vapeurs chargées des huiles, se condensent et chutent dans un bécher. En fin d'opération, on obtient deux phases non miscibles (eau et huile essentielle) qui se séparent par leur différence de densité (Pharmacopée Européenne, 2002). 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). la séparation des deux phases est faite par décantation. L'hydrolat est récupéré dans un bécher et les huiles essentielles obtenues sont stockées dans des tubes en verre opaques fermés. Elles sont conservées au réfrigérateur à 4°C.

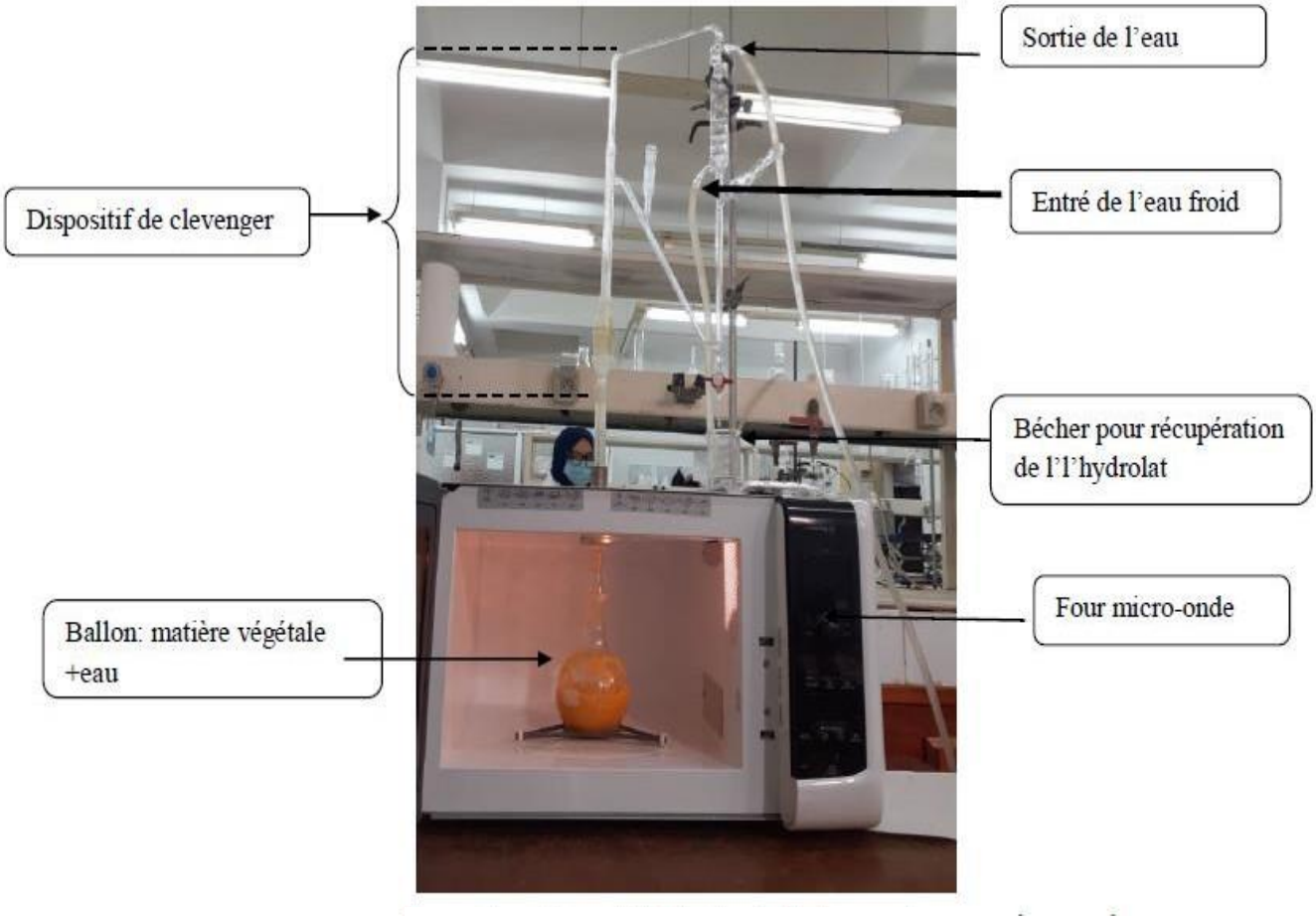


Figure 16 : Schéma du montage d'extraction par HDMO.

1.4.1.1 Optimisation de la puissance

Le protocole expérimental de l'extraction par hydrodistillation assistée par micro-ondes s'articule autour de deux points importants :

- La puissance micro-ondes appliquée,
- La durée totale de l'extraction

Selon ces deux importants critères, nous avons effectué un réglage optimum de la puissance du micro-onde et du temps d'extraction pour permettre une stabilité de l'opération à une vitesse constante et bien maîtrisée, alors avant de procéder à l'extraction, nous avons étudié l'influence de la puissance micro-ondes sur l'extraction de l'huile essentielle en fonction du temps total d'extraction afin de réduire le temps d'extraction et la consommation d'énergie.

1.4.2 Extraction par Hydro-distillation (HD)

Pour extraire les huiles essentielles des écorces des agrumes étudiés, la méthode conventionnelle utilisée est l'hydrodistillation, comme illustré dans la Figure 17. Pour cela, une quantité de 30 g d'écorces séchées et broyées est ajoutée à 200 ml d'eau distillée dans un ballon de 500 ml. Ce ballon est ensuite placé dans un chauffe-ballon relié à un appareil de réfrigération de type Clevenger qui permet la condensation des huiles essentielles. Le chauffe-ballon est réglé de manière optimale pour assurer une extraction à une vitesse constante et bien maîtrisée. La durée totale de l'extraction est estimée à 3 heures, jusqu'à ce qu'on obtienne une quantité suffisante d'huiles essentielles.

Après la distillation, on obtient deux phases, une phase aqueuse (eau aromatique) et une phase organique (huile essentielle) qui est moins dense que l'eau. Les deux phases sont séparées par décantation, Enfin, la phase organique est récupérée et conservée dans des flacons de couleur brune, hermétiquement fermés et stockés dans un endroit frais (4°C) à l'abri de la lumière jusqu'à son utilisation ultérieure[119]. Cette méthode est largement utilisée car elle permet d'extraire efficacement les huiles essentielles en préservant leur qualité et leur composition chimique, ce qui les rend adaptées à une utilisation en parfumerie, en cosmétique, en aromathérapie et en gastronomie.

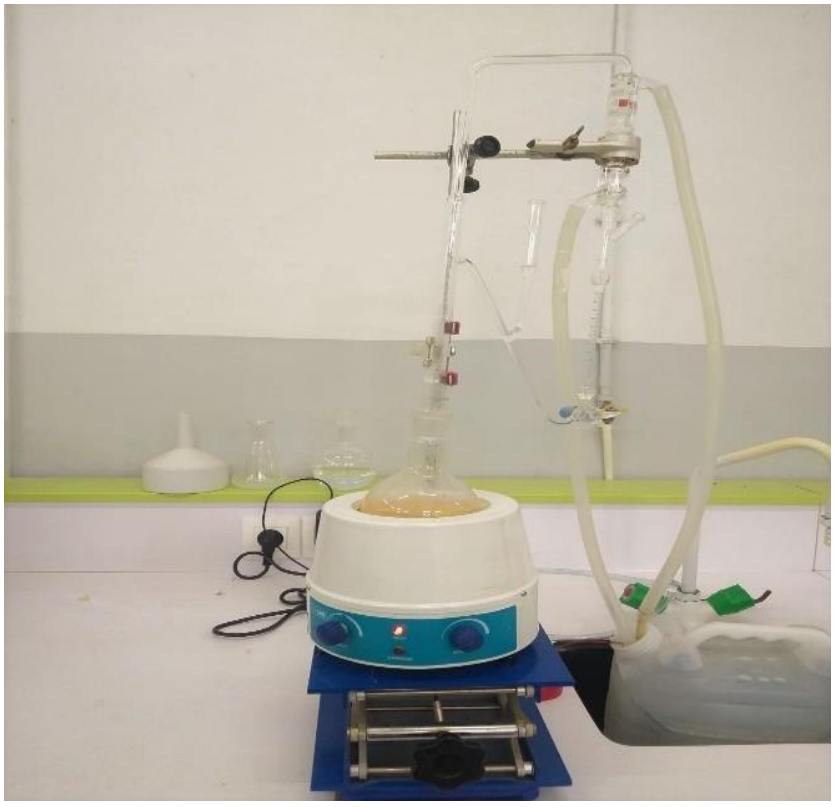


Figure 17 : Schéma du montage d’extraction par HD

1.5 Analyses physico-chimiques

1.5.1 Tests organoleptiques

Les caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles des écorces portent sur l'étude de l'aspect, de la couleur et de l'odeur.

1.5.2 Densité relative à 20°C

La densité relative à 20°C représente le rapport entre la masse d'un certain volume huile essentielle à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à 20°C. Elle constitue un point de repère important. Sa valeur permet d'avoir une idée sur la composition chimique de l'HE. La méthode de référence utilisée pour déterminer la densité relative à 20°C de l'huile essentielle est donnée dans la norme NF ISO 279, (T 75-111). (1999) [154]. Nous avons utilisé pour effectuer cette mesure un pycnomètre de volume (2 ml) et une balance analytique de précision (0,0001).

1.5.3 Indice de réfraction à 20°C

Dans ce travail, l'indice de réfraction a été mesuré par un réfractomètre de marque (ABBE) dont l'usage est assez recommandé et qui permet de donner une mesure compris entre 1,300 et 1,700. La méthode de référence utilisée pour déterminer l'indice de réfraction à 20°C de l'huile essentielle est donnée dans la norme (NF ISO 280 : 1999 ou NF T 75 – 112) [154].

1.6 Rendement en HE

Le rendement en l'huile essentielle R% est le rapport entre la masse d'huile essentielle MHE extraite et la masse de la matière végétale à traiter MV [129].

$$R\% = (\mathrm{MHE} / \mathrm{MV}) \times 100 \qquad (3)$$

1.7 Analyse par les méthodes comparatives

1.7.1 Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

En utilisant la chromatographie en phase gazeuse (CPG), il est possible de séparer, d'identifier et de quantifier rapidement les mélanges très complexes de substances volatiles [130].

L'analyse chromatographique de l'huile essentielle a été effectuée par Chromatographie en phase gazeuse : La chromatographie en phase gazeuse CPG est une technique très répandue.

Elle possède plusieurs avantages : sensibilité, polyvalence, rapidité de mise au point des analyses nouvelles et aux possibilités d'automatisation, qui augmentent plus son intérêt [68]. Le chromatographe utilisé est un modèle GC- 17A de marque SHIMADZU équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et de colonne capillaire en silice fondue de dimension 25 m de long, 0,25 mm de diamètre intérieur et 0,25 µm d'épaisseur du film de la phase stationnaire. Les analyses ont été effectuées avec une colonne moyennement apolaire de type FS-OV-1701CB-0.25. Avant d'être analysées toutes les huiles essentielles ont été diluées dans l'hexane. Les conditions analytiques opératoires sont les suivantes : le gaz vecteur est l'azote avec un débit constant de 6 ml/min. Les températures d'injection et de détection sont respectivement de 200 et 220 °C. Les solutions injectées sont préparées par dilution de 30 µl d'huile essentielle dans 0.5ml de solvant (l'Hexane). Le volume injecté est de 0,40 µl pour un temps d'analyse de 50min et sous une pression de 10. La programmation de la température du four est de 50 °C pendant 5 min, puis suivant un gradient à raison de 4 °C/minjusqu'à 230 °C. Cette température finale est maintenue constante pendant 5 min.

Pour identifier les composés, on a comparé les indices de rétention des composants détectés avec ceux rapportés dans la littérature et/ou ceux stockés dans des banques de librairies spectrales pour la même colonne chromatographique.

1.7.2 Analyses par CG/SM

La composition chimique par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse des huiles essentielles étudiées a été déterminée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG/SM) de type Shimadzu QP2010 de type EI 70 ev quadripole, les analyses ont été réalisées en mode ionisation par impact électronique (EI) avec une énergie d'ionisation de 70 eV en utilisant l'acquisition en mode SCAN. La colonne utilisée est une OV 1701 de 25 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Les injections ont été faites en mode splitless. L'hélium a été employé comme gaz vecteur à un débit de 1.2 $mL.min^{-1}$, la température de la colonne est de55 à 240°C à raison de 3°C min^{-1} en mode splitless. Les températures de l'injecteur et de la ligne de transfert sont de 250 et 240°C. La température du four a été programmée comme suit : la température initiale de la colonne est de 55°C maintenue en isotherme pendant 3 min puis augmentée à raison de 5°C.min^{-1} pour atteindre 240°C. Le volume injecté de l'huile essentielle est de 1 µL diluée dans 10 ml d'éthanol de masse volumique égale à 0,75g/l. L'identification des constituants des huiles essentielles a été réalisée sur la base de la comparaison des temps de rétention avec ceux des

normes authentiques et par la comparaison de leurs données sur leurs masses molaires avec celles stockées dans la bibliothèque informatique de l'Institut national des normes et de la technologie (NIST05). Un LabSolutions (version 2.5) a été utilisé pour la collecte et le traitement des données [131] [132].

1.7.3 Analyse en Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie utilisant les diverses interactions électrons-matière.

La micrographie des particules des écorces séchées et broyées avant et après l'extraction, a été observées par Microscope électronique à balayage (MEB) au laboratoire de recherche FUNDALP de l'université de Blida.

L'analyse a été menée avec un microscope électronique à balayage FEI Quanta 650 FEG SEM, tandis que la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) a été effectuée à l'aide d'un QUANTAX EDS, fabriqué par la marque Bruker. Les échantillons ont été fixés sur un dispositif métallique, traités à l'azote liquide et coupés au scalpel. Ils ont été ensuite métallisés avec de l'or dans un appareil de pulvérisation pour obtenir une couche de l'ordre de 10 nm. L'observation des échantillons se fait sous vide avec une accélération du voltage de 10kv et en manœuvrant à une distance de l'ordre de 15 mm.

2 RESULTATS ET DISCUSSION

2.1 Introduction

Dans le premier chapitre de la parie résultats et discussion, nous nous pencherons sur différents aspects liés à l'extraction d'huiles essentielles à partir des écorces d'agrumes. Nous analyserons la morphologie des particules de différentes tailles, les rendements obtenus en fonction de ces tailles, ainsi que les études qualitative et quantitative des différentes variétés d'agrumes utilisées. L'objectif de cette étude est double : déterminer la taille de particules optimale pour obtenir le rendement le plus élevé, et évaluer l'efficacité d'une méthode d'extraction novatrice, l'hydro- distillation par micro-ondes, par rapport à la méthode conventionnelle d'hydro-distillation (HD). Pour cela, nous travaillerons avec huit variétés d'agrumes appartenant au genre Citrus,et nous tirerons parti de la méthode d'extraction par micro-ondes, qui permet une réduction significative du temps d'extraction et de la consommation d'énergie par rapport aux méthodesconventionnelles d'extraction.

2.2 eneur en eau des écorces

La teneur en eau (H%) et en masse sèche (MS) furent déterminées pour différentes variétés d'agrumes étudiées et décrites dans le tableau 4.

Tableau 4 : Teneur en eau des écorces des variétés étudiées

Variété	H_2O%
Citrus sinensis (L) Osbeck	82,30
Citrus reticulata Blanco	70,52
Citrus limon (L.) Burm	76,16
Citrus climentina	72,82
Citrus aurantium L.	74,64

Discussion

Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné la teneur en eau dans les écorces d'agrumes de différentes variétés. Les résultats ont montré que cette teneur varie de 70,52% à 82,30%, en fonction de l'humidité disponible et de la qualité des arbres. Il est intéressant de noter que plus de la moitié de la partie fraîche des écorces est constituée par l'eau. Ces résultats corroborent des études antérieures menées sur d'autres variétés d'agrumes, notamment une étude de 2013 réalisée par Souci et al [133] et d'autres études menées par Razzaghi et al [134]. Les agrumes, appartenant au genre citrus, sont considérés comme des fruits très hydratants en raison de leur haute teneur en eau [133]. Cependant, cette propriété a un effet

négatif sur leur conservation et leur durée d'extraction, ce qui réduit le rendement en huiles essentielles. Cette constatation souligne l'importance de prendre en compte la teneur en eau lors de l'extraction d'huiles essentielles à partir d'écorces d'agrumes, car cela peut influencer le rendement de l'extraction. Pour remédier à cela, il est nécessaire de procéder à un séchage préalable des écorces avant l'extraction, afin d'obtenir un meilleur rendement. En effet, le séchage permet de réduire la teneur en eau des écorces, ce qui améliore l'extraction des huiles essentielles en réduisant le temp d'extraction.

2.3 Procédés de préparation de la matière végétale

Le séchage permet de réduire la teneur en eau des écorces, ce qui facilite l'extraction des huiles essentielles et augmente le rendement.

Le temps de broyage nécessaire, dépendra de la dureté et de l'épaisseur des écorces d'agrumes, ainsi que de la finesse souhaitée pour la poudre. Il est important de noter que le broyage excessif peut entraîner une surchauffe du matériau, ce qui peut altérer la qualité des composés extraits. Il est donc important de surveiller attentivementle processus de broyage pour s'assurer que la poudre obtenue est de la bonne qualité.

Le broyage des écorces peut avoir un impact significatif sur la qualité et le rendement des huiles essentielles. Voici quelques points clés à prendre en compte :

- Rendement :

Le broyage des écorces augmente la surface de contact avec le solvant, Cela peut augmenter le rendement global en huile essentielle.

- Qualité :

Le broyage peut avoir un impact sur la qualité de l'huile essentielle produite [135]. Si les écorces sont mal broyées, cela peut entraîner une contamination de l'huile avec des impuretés indésirables. D'autre part, une mouture fine peut endommager les cellules des plantes et altérer la qualité des huiles essentielles produites.

- Temps de distillation :

Des écorces plus fines ont tendance à libérer l'huile essentielle plus rapidement, ce qui peut réduire le temps de distillation [136].

- Méthode de broyage :

La méthode de broyage utilisée peut également avoir un impact sur la qualité et le rendement des huiles essentielles. Certains procédés de broyage peuvent générer de la chaleur, ce qui peut endommager les composés volatils des plantes et affecter la qualité de l'huile produite [127].

Dans l'ensemble, le broyage des écorces peut être bénéfique pour augmenter le rendement en huile essentielle, mais il est important de prendre en compte la qualité et la méthode de broyage pour produire une huile essentielle de qualité supérieure.

2.4 Extraction des huiles essentielles

2.4.1 Extraction des huiles essentielles par hydro distillation par MO

2.4.1.1 Optimisation de la puissance

Avant de procéder à l'extraction, nous avons étudié l'influence de la puissance micro-ondes sur l'extraction de l'huile essentielle de mandarine en fonction du temps total d'extraction afin de réduire le temps d'extraction et la consommation d'énergie. La Figure (18) représente le temps total d'extraction en fonction du la puissance micro-ondes.

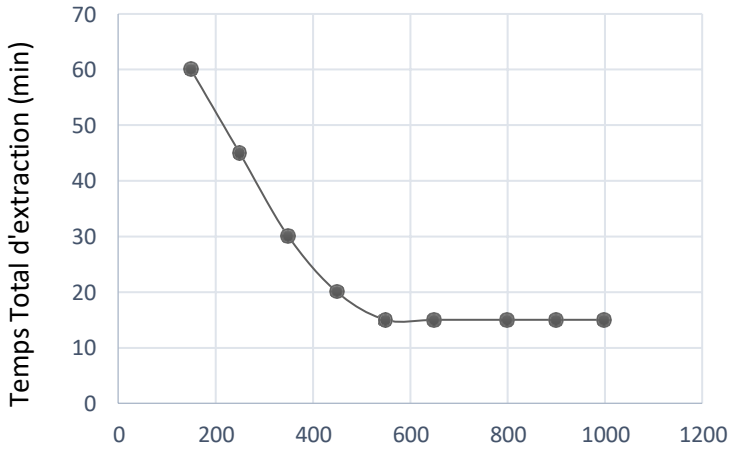


Figure 18 : Profil du temps total d'extraction en fonction du la puissance micro-ondes.

D'après cette étude nous avons réglé la puissance micro-ondes à 550 watts dans un intervalle de temps équivalent de 20 à 25 min pour l'extraction totale.

2.4.1.2 Caractérisation des huiles essentielles extraites par MO

Pour évaluer la qualité des (HE) extraites par hydrodistillation par micro-ondes, lespropriétés physico-chimiques des différents échantillons ont été déterminées selon des protocoles

précis qui suivent les normes établies par l'Organisation Internationale deNormalisation (ISO) [137].

2.4.1.2.1 Caractères organoleptiques

Les caractères organoleptiques des HE extraites par MO sont résumés dans (tableau 5).

Tableau 5 : Propriétés organoleptiques des HE des écorces.

	Caractères organoleptiques		
Variétés	Aspect	Couleur	Odeur
Citrus reticulata Blanco	Limpide	Jaune pâle	Forte et fraîche
Citrus sinensis (L) Osbeck	Liquide limpide	Jaune verdâtre	Forte
Citrus limon (L.) Burm	Transparent	Jaune	Très forte
Citrus climentina	Liquide limpide,	Orange pâle	Forte et fraîche
Citrus aurantium L.	Liquide limpide	Jaune pâle	Forte amère et fraîche

Les huiles essentielles obtenues par HDMO ont des notes olfactives similairesaux arômes originaux des espèces fraîches utilisées. Il est intéressant de noter que les huilesessentielles extraites par HDMO ont des caractéristiques organoleptiques similaires à celles décrites dans la littérature [138], [37], [139].

2.4.1.2.2 Densité relative à 20°C

La densité relative est un critère clé pour évaluer la qualité d'une huile essentielle dans différents domaines tels que la cosmétique, la pharmacie, l'agroalimentaire, entre autres. Cette importance est justifiée par le fait que la densité relative permet d'obtenir des informations capitales sur la composition, la présence de substances étrangères, comme des impuretés, des additifs ou des diluants dans l'huile essentielle. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : la densité des HE extraite par HDMO des variétés étudiées.

Variétés	Densité relative d_{20}	
	HDMO	NORMES
Citrus reticulata Blanco	0,860	0,848 -0,855
Citrus sinensis (L) Osbeck	0.845	0,842-0,850
Citrus limon (L.) Burm	0,859	0,840 -0,870
Citrus climentina	0,848	0,840 -0,860
Citrus aurantium L.	0,846	0,840 et 0,860

Les résultats de l'extraction d'huile essentielle indiquent que les densités des huiles obtenues sont très proches de celles des normes de référence. Cette similitude de densité peut être considérée comme un indicateur de la qualité et de la pureté des huiles essentielles extraites. En effet, si les densités des huiles essentielles extraites diffèrent considérablement de celles des normes de référence, cela peut être le signe de la présence d'impuretés ou d'autres substances étrangères dans l'huile [140]. Par conséquent, la similarité des densités des huiles essentielles extraites avec celles des normes de référence peut être considérée comme un indicateur positif de la qualité de l'huile extraite.

2.4.1.2.3 Indice de réfraction à 20°C

Selon KOBA K. et SANDA K. (2003) [141], l'indice de réfraction est un indicateur de la qualité de l'huile essentielle, et il varie en fonction de la teneur en mono-terpènes et en dérivés oxygénés. Une forte teneur en mono-terpènes entraînerait un indice élevé, tandis qu'une faible teneur en mono-terpènes et une forte teneur en dérivés oxygénés conduiraient à un indice plus faible. En d'autres termes, l'indice de réfraction peut servir de critère pour évaluer la qualité et la composition de l'huile essentielle. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs d'indices d'acide des huiles essentielles extraites.

Variétés	Indice de réfraction I_{20}	
	HDMO	NORMES
Citrus reticulata Blanco	1,470	1,472 - 1,478
Citrus sinensis (L) Osbeck	1.467	1,470 -1,476
Citrus limon (L.) Burm	1,466	1,474 -1,475
Citrus climentina	1,475	1,470 -1,478
Citrus aurantium L.	1,473	1,472 -1,476

Les huiles essentielles de tous les échantillons de chaque variété ont le même indice de réfraction mesuré à 20°C, Cela suggère que la taille des particules n'affecte pas la composition chimique de l'HE. Autrement dit, même si la taille des particules varie, l'indice de réfraction de l'huile essentielle reste constant, ce qui garantit la qualité et la pureté de l'huile. Ce résultat corrobore les conclusions d'une étude similaire menée sur les écorces

d'autres agrumes tels que l'orange douce (Citrus sinensis) Chaouche, N. et all (2021) [142], et le citronnier (Citrus limonum) Couic-Marinier, F. et all (2013) [143].

Les normes AFNOR établissent que les valeurs de l'indice de réfraction de l'huile essentielle des écorces d'agrumes à 20°C doivent se situer entre 1,470 et 1,478 [144]. En conséquence, nos résultats affichés au tableau 7 indiquent qu'ils sont conformes aux normes de qualité établies, ce qui signifie que la pureté des HE est élevée.

2.4.1.3 Rendement en huiles essentielles

La température mesurée au laboratoire est de 20°C. Cette valeur correspond à la température de référence.

Étudier la relation entre la granulométrie et le rendement et la qualité de l'huile extraite est essentiel pour optimiser le processus d'extraction d'huile essentielle des écorces d'agrumes par HDMO. L'utilisation de différentes granulométries peut aider à déterminer la granulométrie optimale et ainsi maximiser le rendement et la qualité de l'huile extraite. Dans cette optique, neuf échantillons de granulométries différentes sont prélevés pour chaque variété d'agrume étudiée afin de procéder à l'extraction de l'huile essentielle par HDMO. Le tableau 8, illustre les granulométries respectives de ces différents échantillons.

Tableau 8 : Granulométrie des échantillons d'écorces.

N° Echantion	DP (µm)	DM(m)
E_1	≤100	100
E_2	100-200	150
E_3	200-300	250
E_4	300-400	350
E_5	400-500	450
E_6	500-630	565
E_7	630-800	715
E_8	800-1000	900
E_9	>1000	1000

Le tableau 9 présente les différents résultats obtenus pour les rendements en huile essentielle.

Tableau 9 : rendements en (%) d'HE en fonction de la taille des particules.

N° E	RHE%					RHE% Moyen
	Citrus reticulata Blanco	Citrus sinensis	Citrus limon	Citrus clémentine	Citrus aurantium	
E_1	0,63	0,15	0,67	---	2,04	0,87
E_2	0,94	1,7	1	2,43	4,72	2,15
E_3	1,57	2	2,3	2.88	----	2,18
E_4	2,2	4,58	4,01	3.53	7,66	4,43
E_5	1,89	2,17	2,9	3	5,56	3,1
E_6	1,58	1,45	1,35	1,53	4,86	2,15
E_7	1,28	1.39	1,13	0,87	3,05	1,51
E_8	0,94	0,7	1,03	0,52	1,23	0.89
E_9	0,5	0,5	0,96	----	1,01	0,74

Les figures 19, 20, 21, 22, et 23, présentent les courbes représentatives de l'évolution du rendement d'HE en fonction de la taille des particules de poudre des écorces des variétés étudiées.

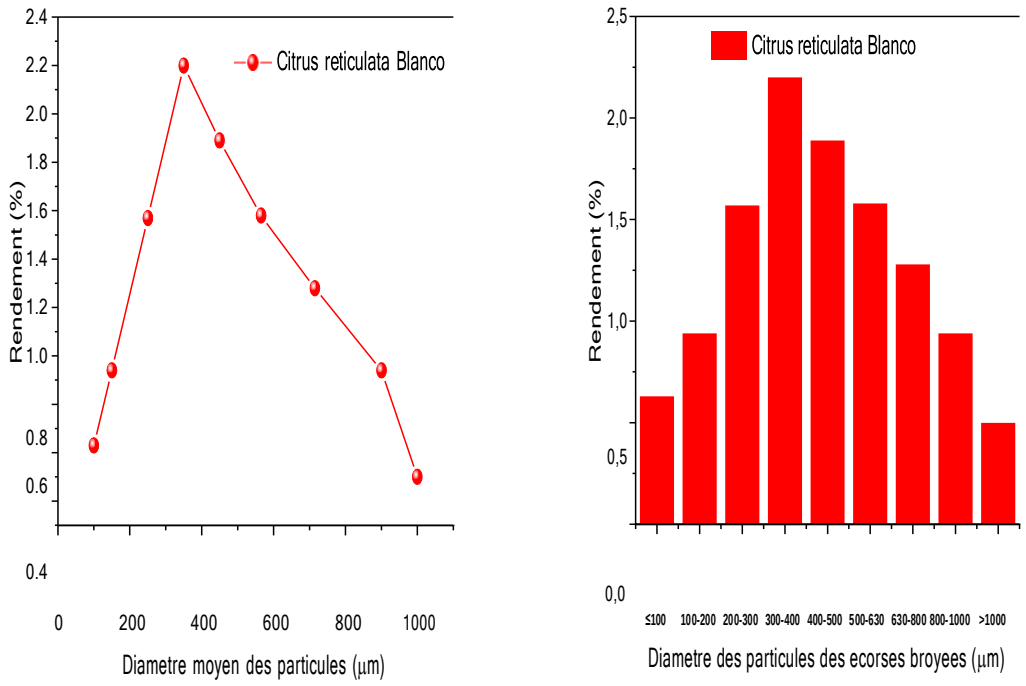


Figure 19 : l'évolution du rendement d'HE en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de Citrus reticulata Blanco.

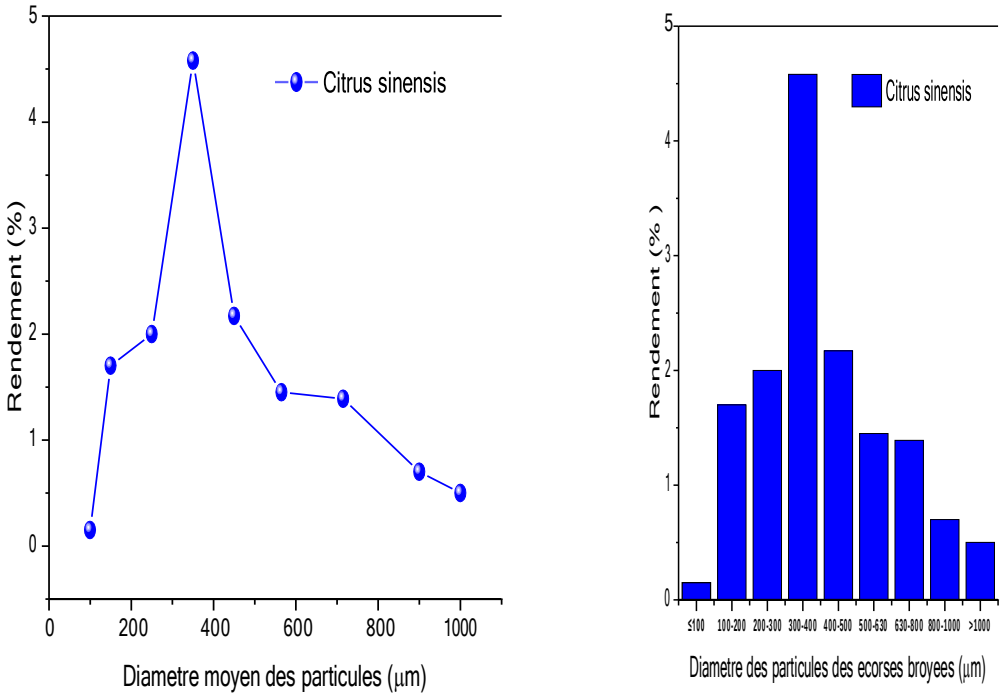


Figure 20 : l'évolution du rendement d'HE en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de Citrus sinensis.

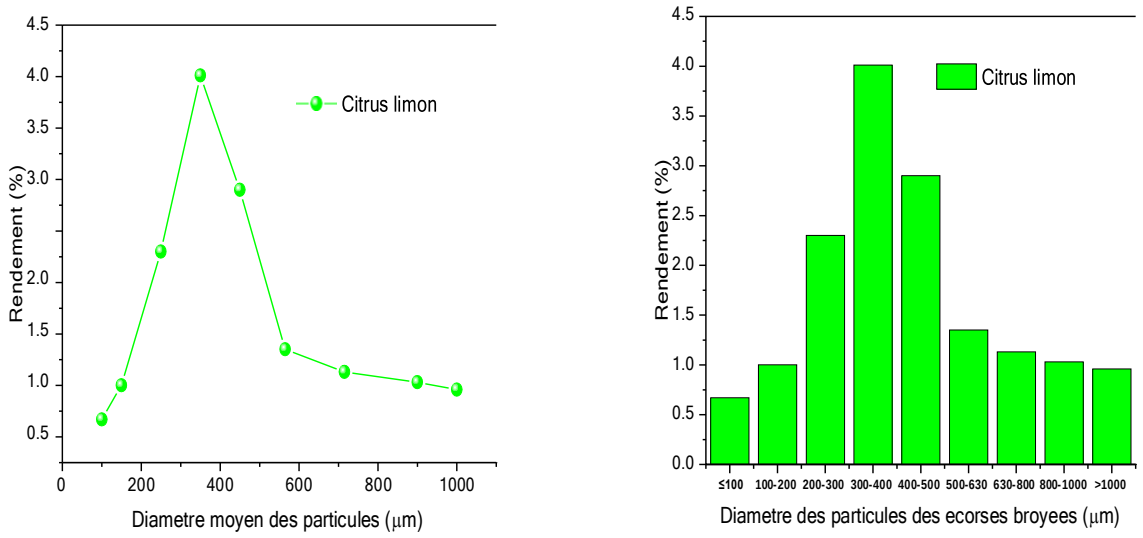


Figure 21 : l'évolution du rendement d'HE en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de Citrus limon.

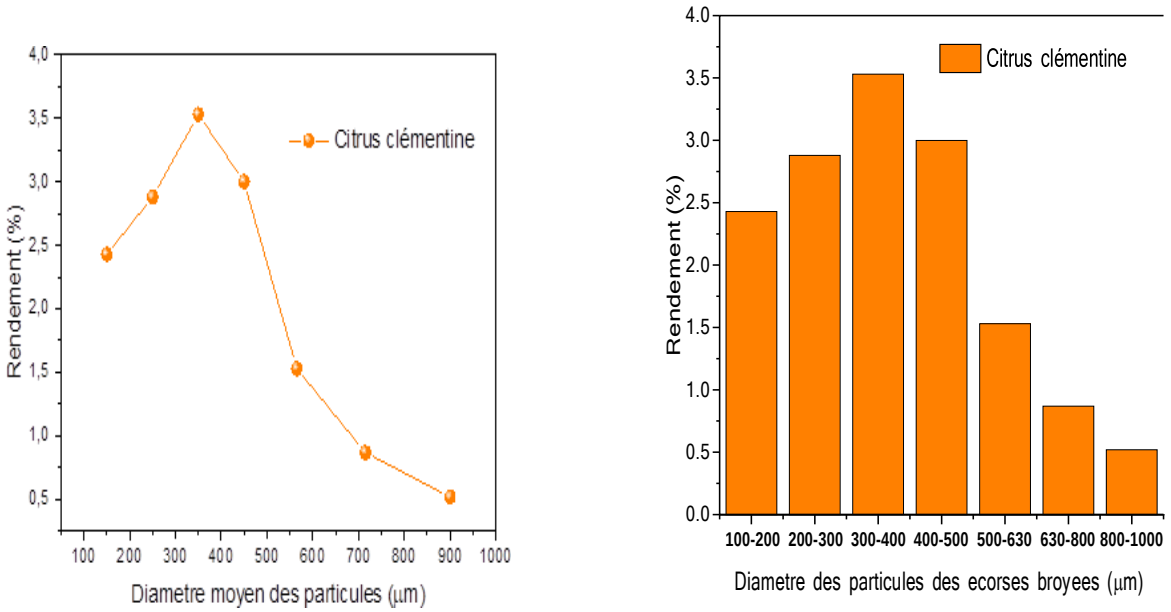


Figure 22 : l'évolution du rendement d'HE en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de Citrus clémentine.

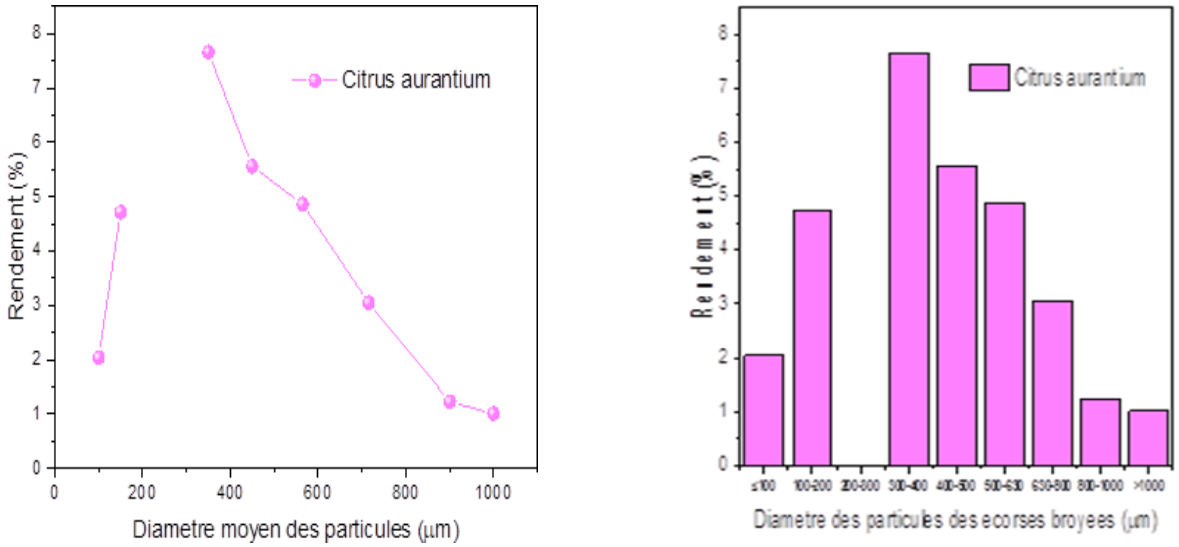


Figure 23 : l'évolution du rendement d'HE en fonction de la taille des particules de poudre des écorces de Citrus aurantium.

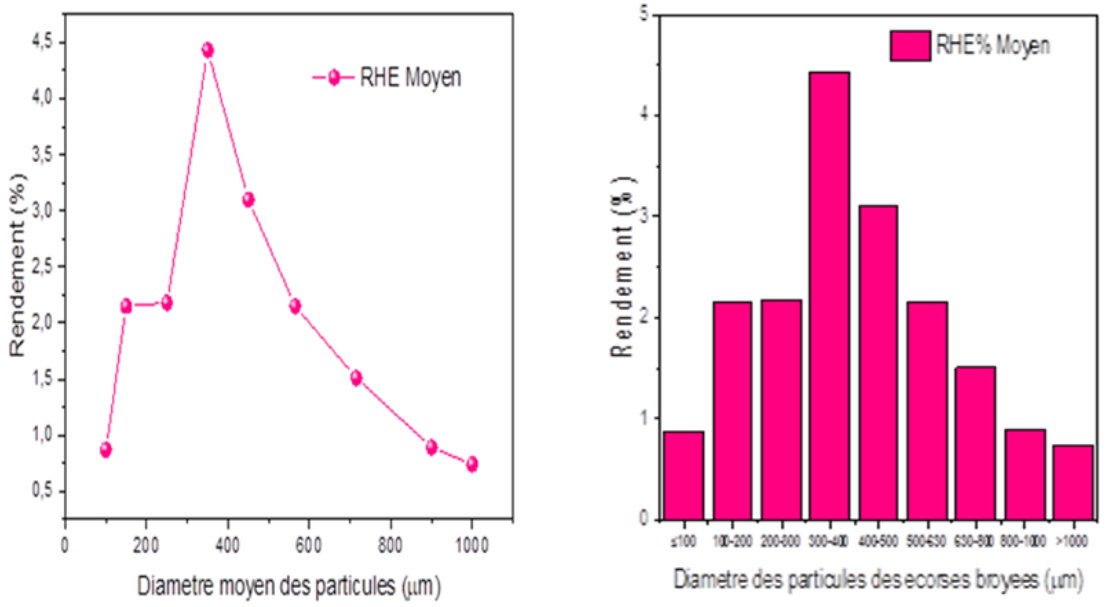


Figure 24 : l'évolution du rendement d'HE en fonction de la taille moyenne des particules de poudre des écorces.

Discussion

La granulométrie des particules de poudre d'écorces a un effet significatif sur le rendement en huile essentielle (HE). Il y a trois phases distinctes dans l'effet de la taille des particules sur le rendement ; dans la première phase, qui concerne les particules ayant un diamètre compris entre 100 et 300 µm, les particules très fines de moins de 200 µm présentent un rendement très bas. En revanche, on constate que le rendement en huile essentielle augmente proportionnellement à la taille des particules, cette augmentation du rendement en HE, allant de 0,63% à 2,2%.

Dans la deuxième phase, qui se situe dans la plage de diamètre de particules de 300 à 400, le rendement en huile essentielle atteint sa valeur maximale de 2,2%. Dans la troisième phase, qui se situe dans la plage de diamètre de particules de 400 à 1000, la taille des particules plus grandes conduit à une diminution du rendement en huile essentielle, passant de 2,2% à 0,5%.

Les résultats suggèrent que pour obtenir le meilleur rendement en huile essentielle, il est préférable de travailler avec un diamètre moyen de particules égal à 350 µm. Les diamètres de particules trop petits (≤ 300 µm) ou trop grands (> 1000 µm) conduisent à des rendements plus faibles.

Due à l'importance de l'huile essentielle d'agrumes dans divers domaines, de nombreux chercheurs ont travaillé sur les différentes méthodes d'extraction de cette huile. L'une de ces méthodes est l'extraction par micro-ondes.
Pour comparer les résultats obtenus à partir de différentes études sur l'extraction par micro-ondes, nous avons sélectionné quelques études.

D'après Bousbia et al en 2009[145] : L'objectif de leur étude comparative était de comparer les rendements d'extraction d'huile essentielle obtenus par deux méthodes différentes, à savoir l'hydro-diffusion par micro-ondes (HDMO) et l'extraction par gravité (MHG). Les deux méthodes permettent d'extraire l'huile essentielle sans utiliser de distillation ni de solvant, en utilisant uniquement le chauffage interne des micro-ondes pour rompre les glandes cellulaires des écorces d'agrumes.

Les résultats ont montré que le rendement global en huile essentielle obtenu à partir d'écorces de citron était de 1,0 ± 0,1% pour l'extraction par gravité (MHG) et de 1,1 ± 0,1% pour l'hydro-diffusion par micro-ondes (HDMO). Cependant, il convient de noter que cette étude a été réalisée sur des écorces fraîches.

Par contre, dans notre étude, nous avons effectué l'extraction d'huile essentielle par HDMO à partir d'écorces sèches et broyées en poudre fine, dont les dimensions des particules avaient un diamètre de 350 µm. Les résultats ont montré un rendement de 2,01%, ce qui est supérieur aux rendements obtenus à partir d'écorces fraîches dans l'étudede Bousbia et al. On peut donc conclure que l'extraction d'huile essentielle à partir d'écorces sèches et broyées en poudre fine est plus efficace que l'extraction à partir d'écorces fraîches. Cependant, d'autres facteurs tels que la qualité de la matière première,la puissance des micro-ondes et les conditions d'extraction peuvent également influencer le rendement et la qualité de l'huile essentielle extraite.

D'après Hou et al en 2019[146] : Pour l'huile essentielle extraite par hydro-distillation des écorces fraiches de citrus réticula Blanco, Les résultats révèlent que des particules de taille entre 0,83 et 0,55 mm, favorisent l'extraction de l'huile essentielle en facilitant un meilleur transfert de masse. Cela s'explique par le fait que des particules trop petites ont tendance à s'agréger facilement. La plus haute performance est observée avec les écorces de citrus réticula Blanco de cette taille, atteignant une valeur de rendement de 3%.

Il convient aussi de noter que les rendements en huile essentielle varient selon les variétés d'agrumes. En effet, il a été observé que les *Citrus aurantium* et *Citrus clementine* ont

produit des rendements supérieurs à ceux des oranges douces, du *citrus limon* et *du Citrus reticulata Blanco* qui étaient similaires.

D'après M.Y SAYAH **et al** 2013)[147] : Après extraction des HE des écorces de espèces de citrus [Le *citrus limon* (le citron), *citrus sinensis* (l'orange), , et le *c* (les mandarines)].les résultats obtenues sont montrées dans le tableau 10, L'espèce *C.sinensis* adonné un bon rendement de 2,48%, par rapport aux autres huiles étudiées.

Tableau 10 : Rendements d'extraction des HE des écorces de 3 espèces du citrus

Espèces	*C. sinensis*	*C. reticulata*	*C.limon*
Rendement en %	2,48	1,57	1,49

Les résultats de cette étude montrent que les rendements en HE de ces trois variétés sont plus faibles a ceux obtenus dans notre étude. Elle montre aussi que le plus faible rendement est de celui de la mandarine, La raison est en nature du tissu de peau de mandarine, il le fait ne contient pas beaucoup de glandes sécrétrices rapport aux autres variétés [148], ce résultat est en accord avec notre résultat et avec le résultat obtenu par Meklati et al. (2007) [149].

D'autre part, nos résultats de rendement sont similaires à ceux de Houmy N. et al. (2020) [150] qui a obtenu des valeurs entre 2,09% et 5,63.

Le rendement en huiles essentielles varie et dépend de plusieurs facteurs tels les conditions climatiques et environnementales, l'espèce agrumicole, la variété, la période de récolte, le stade de maturité, la technique de séchage des écorces et d'extraction des huiles essentielles (Wolfordet al., 1971[151] ; Bourgou et al., 2012[152] ; Calo et al., 2015[153])

2.4.2 Extraction par hydrodistillation simple (technique d'extraction conventionnelle)

L'hydrodistillation simple HD proprement dite est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle (normes AFNOR 1992) [154].

La température d'ébullition du mélange (eau + huile essentielle) dépendra des propriétés physico-chimiques de chaque composant, ainsi que de leur concentration respective dans le mélange. Comme la phase aqueuse (l'eau) prédomine dans notre cas, qui est un mélange d'eau et d'huile essentielle, la température d'évaporation est proche de 100°C.

Il est important de noter que lors de l'utilisation d'un chauffe ballon pour distiller des huiles essentielles, il est recommandé de réguler la température pour éviter une surchauffe du mélange, qui pourrait endommager les composants de l'huile essentielle ou altérer leur qualité.

2.4.2.1 Rendement en huiles essentielles

L'huile essentielle d'orange douce (*Citrus sinensis*) est extraite par hydrodistillation simple à partir d'écorces sèches, broyées et tamisées. Cette extraction est réalisée sur trois enchantions dont les particules varient sur trois granulométries différentes. Le tableau 11, illustre les granulométries respectives de ces différents échantillons.

Tableau 11 : Granulométrie des échantillons.

N° Echantion	DP (µm)	DM(m)
E_2	≤ 200	100
E_4	300-400	350
E_8	>800	1000

Les rendements en huile essentielle obtenus sont mentionnés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Rendements en (%) d'HE en fonction de la taille des particules (*Citrus sinensis)*

N° E	*DP (µm)*	*DM(m)*	*RHE%*
E_2	*≤ 200*	*150*	*0,41*
E_4	300-400	350	1,8
E_8	>800	1000	0,62

Discussion

La technique de l'extraction par hydrodistillation simple implique la mise de la matière première dans l'eau chauffée par un chauffe ballon, suivie d'une ébullition à pression atmosphérique pour extraire les composants recherchés.

Les écorces d'agrumes broyées des trois échantillons (E_2, E_4 et E_8) ont été soumises à une hydrodistillation simple par chauffe ballon pour extraire leur huile essentielle. Les résultats montrent que l'échantillon E_4, avec une poudre de diamètre moyen de 350µm, a donné un

rendement d'environ 1,18%, tandis que les deux autres échantillons (E_2et E_8), avec des diamètres moyens de 150µm et 900µm, ont produit des rendements compris entre 0,41% et 0,62%. Ces deux derniers résultats sont similaires à ceux de Bousbia et al (2009) qui a obtenu des valeurs entre 0,1 et 1,3 % et Kamal et al (2011) qui a obtenu des valeurs entre 0,2 et 1,07% pour des écorces coupées en gros manuellement en gros morceaux, ce qui confirme que la taille des grains de la poudre des écorces broyées a un impact sur le rendement des huiles essentielles (HE), et que la taille moyenne de 350µm donne le meilleur rendement.

Les résultats suggèrent que pour obtenir le meilleur rendement en huile essentielle, il est préférable de travailler avec un diamètre moyen de particules égal à 350 µm. Les diamètres de particules trop petits (≤ 300 µm) ou trop grands (> 1000 µm) conduisent à des rendements plus faibles.

La durée de l'extraction par chauffe ballon dépend de nombreux facteurs tels que le type de matière première utilisée, la température de l'extraction, la taille des particules de la matière première, le solvant utilisé et la quantité de matière première traitée.

En général, la durée de l'extraction par chauffe ballon peut varier de quelques heures à plusieurs jours. Dans cette étude l'extraction a durée entre 2h et 2h 45 mn. Il a été important de surveiller le processus d'extraction et de vérifier régulièrement la teneur en extraits composés pour s'assurer que l'extraction est terminée.

2.4.3 Comparaison entre les deux techniques d'extraction par HDMO et HD

Nous rappelons que l'huile essentielle des écorces sèches et broyées a été extraite par hydrodistillation par micro- onde et par chauffe ballon, deux techniques différentes qui sont très reconnues pour l'obtention des huiles essentielles. Le tableau 13 résume les rendements en huiles essentielles issues des deux méthodes pour la variété *Citrus sinensis.*

Tableau 13 : comparaison entre les rendements des deux méthodes

		HDMO		HD	
N°E	Dm	RHe%	Durée d'extraction(mn)	RHe%	Durée d'extraction(mn)
E_2	150	1,7	15	0,41	130
E_4	350	4,58	20	1,8	160
E_8	950	0,7	25	0,62	180

L’extraction de l’HE par HDMO et HD révèle à une valeur du rendement de l’ordre de 1,7% et 1,1% pour E_2(150µm) et de 4,58% et 1,8% pour E_4 (350µm) et de 0,7% et 0,5% pour E_8 (950µm) pour les deux méthodes respectivement, Ces résultats confirment que la taille moyenne des particules de 350 µm donne le rendement le plus élevé par rapport aux autres tailles pour les deux méthodes.

D'après cette étude comparative (tableau13), il a été observé que les rendements en huiles essentielles étaient plus faibles avec la méthode HD que ceux obtenus avec la méthode HDMO, pour les mêmes échantillons de la même espèce (*Citrus sinensis*).

Nous avons constaté aussi, d'après la comparaison de ces deux méthodes, que la méthode d'extraction par micro-ondes HDMO est plus rapide que la méthode d'extraction par chauffe ballon HD. En effet, l'extraction par micro-ondes peut être achevée en quelques minutes seulement, alors que l'extraction par chauffe ballon peut nécessiter plusieurs heures.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature, suggérant que la méthode HDMO fournit des rendements en huiles essentielles plus importants que la méthode HD. D’apreé. Razzaghi E et al en 2018[134].

Khanfri et al [155] ont trouvé des résultats qui montrent que le rendement en huile essentielle obtenu par extraction par hydrodistillation assistée par micro-onde est entre (2% jusqu'à 2,7%) dans un court temps (1 heure) avec une consommation en énergie moindre et l'eau, par contre on a obtenu un rendement variant entre 1,2% et 1,5% par l'hydrodistillation avec un durée dépassant 5 heures et une grande consommation d'énergie élevée.

L’étude de (MOHAMED A. FERHAT et all 2007)[149] sur l’extraction des HE des écorces d'agrumes de Citrus limon (L.) par Hydrodistillation traditionnelle (HD), et la distillation innovante par micro-ondes montre que la méthode micro-ondes offre des avantages importants par rapport aux alternatives, à savoir. Temps d'extraction plus courts (30 min vs 3 h pour l'hydrodistillation et 1 h pour le pressage à froid) ; meilleurs rendements (0,24% contre 0,21% pour HD), impact environnemental (le coût énergétique est sensiblement plus élevé pour HD que celle requise pour l'extraction rapide HDMO) ; caractéristiques plus propres (car aucun résidu génération et aucune eau ou solvant utilisé) .

Nos résultats confirment aussi celui obtenu par NABIL BOUSBIA et al (2009) révélant que l’extraction par micro-ondes est plus rapide que l’extraction par chauffe ballon, un temps d’extraction de 15min avec HDMO fournit des rendements comparables à ceux obtenus après 180min au moyen de HD qui est l’une des méthodes de référence dans l’extraction des huiles essentielles.

En effet, la méthode d'extraction par micro-ondes considérée comme méthode innovante a été comparée à d'autres méthodes telles que l'hydro-distillation (méthode conventionnelle). Cette comparaison a révélé que:

- Rendement : la méthode d'extraction par micro-ondes peut offrir des rendements plus élevés que la méthode l'hydro-distillation classique, ce qui impliquent que l'extraction d'huiles essentielles par hydrodistillation avec chauffe ballon nécessite une grande quantité de matière première pour produire une petite quantité d'huile essentielle. Cela peut constituer un inconvénient si la matière première est coûteuse ou difficile à obtenir.
- Durée : La méthode d'extraction par micro-ondes est généralement plus rapide que la méthode d'extraction par chauffe ballon. En effet, l'extraction par micro-ondes peut être complétée en quelques minutes seulement, alors que l'extraction par chauffe ballon peut prendre plusieurs heures. Aussi Le chauffage prolongé et puissant peut engendre une détérioration de certains composants et la dégradation de certaines molécules aromatiques.
- Impact environnemental : La méthode par micro-ondes permet un impact environnemental plus faible et des caractéristiques plus propres ; moins de solvant que la méthode d'extraction par chauffe ballon, car elle permet une extraction plus rapide.
- Coût : La méthode d'extraction par micro-ondes nécessite généralement un équipement plus coûteux que la méthode d'extraction par chauffe ballon. De plus, la mise en œuvre de la méthode par micro-ondes nécessite souvent une plus grande expertise technique, ce qui peut augmenter les coûts globaux. En outre l'extraction par hydrodistillation par chauffe ballon nécessite l'utilisation d'un équipement de chauffage, ce qui peut entraîner une consommation d'énergie élevée. Cela peut être compensé et peut également avoir un impact sur l'environnement
- Risque d'altération de la qualité : Le chauffage de la matière première peut altérer la qualité de l'huile essentielle extraite. Des températures trop élevées peuvent entraîner la dégradation des composés volatils présents dans la plante, ce qui peut affecter la qualité de l'huile essentielle.
- Risque d'incendie : L'utilisation d'un équipement de chauffage peut présenter un risque d'incendie si les précautions nécessaires ne sont pas prises. Il est important de surveiller le processus d'extraction pour éviter tout risque d'incendie

2.5 Analyse des HE

2.5.1 Analyse des HE par chromatographie en phase gazeuse

Afin d'examiner l'impact de la taille des particules des écorces séchées et broyées sur la composition et, par conséquent, la qualité de l'huile essentielle, nous avons réalisé une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur trois échantillons de la variété Citrus reticulata Blanco (mandarine) (E_1, E_4 et E_8). Nous avons identifié les composés présents en comparant leurs temps de rétention à ceux obtenus dans la littérature dans des conditions similaires et sur le même type de colonne. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 14. Cette méthode permet de déterminer les différences de composition des huiles essentielles en fonction de la taille des particules de la poudre d'écorces. Ces informations peuvent aider à comprendre comment la granulométrie peut avoir une incidence sur la qualité de l'huile essentielle produite, et aussi peuvent être bénéfiques pour optimiser le processus d'extraction pour produire des huiles essentielles de haute qualité.

Tableau 14 : Composition en % d'HE d'écorces de mandarines d'E_1, E_4 et E_8

N	Composés Identifiés	Composition %		
		Dp < 100µm	300µm < Dp < 400µm	800µm < Dp
1	*Limonéne*	75.722	71.5163	93.3183
2	*γ-Terpinéne*	12.5399	15.392	4.6389
3	*Linalool*	0.5551	0.2512	0.058
4	*Undecanal*	0.2074	-	-
5	*α-Copaene*	-	0.205	-
6	*Sinensal*	-	0.1652	-
7	*Hexadecane*	1.2702	0.3382	0.2338
8	*α-Sinensal*	3.338	1.4614	0.4381
9	*2-Methyloctadecane*	3.5118	6.296	0.964
10	*NI*	0.1509	0.1652	0.0435

NI : composé non identifié

Le nombre des pics et des composés identifiés dans l'HE des écorces de trois échantillons de différente taille de particule sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Nombre des pics dénombrés dans le chromatogramme et des composés identifiés (CI) dans les HE des écorces de mandarine à des différents diamètres des particules.

Tableau 11 : Granulométrie des échantillons.

N° Echantion	DP (µm)	DM(m)
E_2	≤ 200	100
E_4	300-400	350
E_8	>800	1000

Discussion

Nous avons mené une étude comparative des chromatogrammes des huiles essentielles extraites à partir de trois échantillons différents) en fonction de leur granulométrie de la variété Citrus reticulata Blanco (mandarine). Nous avons sélectionné les échantillons (E_1, E_4 et E_8) sur les neuf préparés pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Nous avons choisi ces échantillons en raison de leurs diamètres de particules distincts (180 µm, 350 µm et 500 µm), qui représentent respectivement des particules de poudre très fines, de taille moyenne et de grande taille.

Les résultats regroupés dans le tableau 15 montrent une différence dans le nombre de pics et de composés identifiés pour chaque chromatogramme. Nous avons identifié les composés en comparant leur temps de rétention avec ceux obtenus en littérature dans les mêmes conditions et sur le même type de colonne. Ces résultats confirment que la taille des particules des écorces broyées influe sur la composition chimique des huiles essentielles.

Nous avons également mesuré la concentration du composé majoritaire, le limonène, dans chaque échantillon. Les résultats montrent que la concentration de limonène est plus élevée dans l'échantillon E_8 (93,3183%) que dans les échantillons E_1 (71,5163%) et E_4 (75,722%). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour le nombre de composés identifiés dans chaque chromatogramme.

Les résultats d'analyse (tableaux 15) montrent que l'échantillon E_4 (diamètre de particule moyen de 350 µm) contient une plus grande quantité de composés que les deux autres échantillons. Nous pouvons donc conclure que la granulométrie a un impact sur la qualité de l'extraction et, par conséquent, sur la qualité des huiles essentielles en termes de teneur et de composition. Ces résultats peuvent être utiles pour optimiser les conditions d'extraction et de traitement des écorces afin d'obtenir des huiles essentielles de haute qualité. Par exemple,

en choisissant la granulométrie appropriée des écorces, il est possible d'obtenir des huiles essentielles avec une composition chimique spécifique, ce qui peut les rendre plus efficaces pour certaines applications telles que la parfumerie ou la médecine naturelle.

2.5.2 Composition des HE extraites par HDMO (analyse par CG-MS)

Les échantillons d'huiles essentielles de trois granulométries différentes (Dp<100µm, 300µm < Dp < 400µm et Dp >800µm obtenus par micro-ondes (HDMO), ont été soumis à une analyse par chromatographie en phase gazeuse en combinaison avec la spectrométrie de masse (GC/MS). La colonne capillaire de type OV 1701 qui a été utilisées est une colonne polaire. Cela signifie qu'elle a une sélectivité préférentielle pour les composés polaires, tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones et les acides. Elle peut permettre une meilleure séparation de ces composés dans l'échantillon. Elle est souvent utilisée pour analyser des mélanges complexes contenant différents types de composés organiques. La plage de température typique pour cette colonne est généralement de 40°C à 250°C ce qui permet une meilleure résolution des pics et une séparation plus efficace des composés. Les conditions expérimentales détaillées ont été appliquées lors de l'analyse. Les Tableau 16, 17 et 18 regroupe la composition qualitative et semi-quantitative des huiles essentielles des trois granulométries des écorces de l'oranger « *Valencia » extraites par la méthode HDMO.*

Tableau 16 : Composition des HE de l'orange Valencia obtenues par HDMO Dp<100µm

Peak#	R.Time	Name	Area%
1	5.552	***.alpha.-Pinene***	**1.72**
2	7.341	*.beta.-Pinene*	0.09
3	7.484	*.beta.-Phellandrene*	0.81
4	8.279	***.beta.-Myrcene***	**3.49**
5	8.542	*3-Carene*	0.39
6	9.638	***D-Limonene***	**62.20**
7	11.218	*Octanal*	0.38
8	15.485	*1-Octanol*	0.31
9	15.844	*Nonanal*	0.34
10	16.233	***Linalol***	**16.16**
11	16.834	*Limonene epoxide*	0.12
12	17.499	*trans-p-Mentha-2,8-dienol*	0.10
13	18.315	***(R)-(+)-Citronellal***	**0.93**
14	19.092	*Terpinen-4-ol*	0.36
15	19.693	*3-Ethyl-3-methylheptane*	0.16
16	19.990	*Acetic acid, nonyl ester*	0.21
17	20.489	***Decanal***	**4.67**
18	20.673	***4-terpinéol***	**2.11**
19	22.664	***Nérol***	**0.51**
20	22.779	*(R)-(+)-.beta.-Citronellol*	0.37
21	23.709	***cis-Citral***	**1.36**
22	24.562	*Copaene*	0.36
23	24.928	*Z,Z-8,10-Hexadecadien-1-ol*	0.63
24	25.132	***geranial***	**1.93**

Tableau 17 : Composition des HE de l'orange *Valencia* obtenues par HDMO 300µm < Dp < 400µm

Peak#	R.Time	Name	Area%
1	2.520	*Acetic acid*	0.22
2	3.867	*Hexanal*	0.03
3	5.497	*.alpha.-Pinene*	0.37
4	7.447	*Sabinene*	0.21
5	8.238	***.beta.-Myrcene***	**0.71**
6	8.499	*3-Carene*	0.12
7	9.596	***D-Limonene***	**14.05**
8	9.883	*.beta.-Phellandrene*	0.25
9	10.397	*Eucalyptol*	0.04
10	11.202	*Octanal*	0.65
11	14.539	*cis-4-thujanol*	0.10
12	15.492	*1-Octanol*	0.17
13	15.843	*Nonanal*	0.75
14	16.309	***Linalol***	**17.03**
15	16.853	*Limonene epoxide*	0.19
16	17.505	*trans-p-Mentha-2,8-dienol*	0.17
17	18.324	***Citronellal***	**2.08**
18	18.821	*Dodecanal*	0.07
19	19.096	*Terpinen-4-ol*	0.42
20	19.713	*2,6-Octadiene-1,8-diol, 2,6-dimethyl-*	0.16
21	20.004	*Acetic acid, decyl ester*	0.24
22	20.260	*cis-4-Decenal*	0.09
23	20.548	***Decanal***	**11.17**
24	20.698	***.alpha.-Terpineol***	**2.66**
25	21.119	*trans-Carveol*	0.09
26	21.289	*3-Cyclohexene-1-acetaldehyde, .alpha.,4-dimethyl-*	0.05
27	21.754	*cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol*	0.14
28	22.675	***Nérol***	**1.43**
29	22.793	*2-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-*	0.91
30	23.296	*trans-Carveol*	0.16
31	23.563	*(-)-(R)-Carvone*	0.37
32	23.723	***cis-Citral***	**1.88**
33	24.014	*Octanoic Acid*	0.90
34	24.335	*1-Decanol*	0.20
35	24.563	*Copaene*	0.14
36	24.942	*Undecanal*	1.33
37	25.154	***alpha.-Citral***	**3.23**
38	25.736	*1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene, octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-,*	0.20
39	26.103	*.gamma.-Elemene*	0.53
40	26.218	*Perillol*	0.92
41	26.383	*Citronellol acetate*	0.16
42	27.084	*Nerol acetate*	0.55
43	27.337	*(Z)-.beta.-Farnesene*	0.72
44	28.119	*Geraniol acetate*	0.59
45	29.008	*n-Dodecyl acetate*	0.06
46	29.441	*.beta.-Sesquiphellandrene*	0.21
47	30.009	***Dodecanal***	**3.46**
48	31.294	***Valencene***	**2.24**
49	31.876	***Alpha-Elemol***	0.10
50	32.766	*δ-cadinène*	0.83
51	33.577	*n-Decanoic acid*	0.22
52	34.410	*Cedrene*	0.16
53	35.165	*Tetradecanal*	0.06
54	35.601	*Isoledene*	0.37
55	36.149	*11-Tridecyn-1-ol*	0.18
56	36.999	*Butanoic acid, octyl ester*	0.19
57	37.303	*1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-*	0.39
58	37.462	***Élémol***	**1.76**
59	37.726	*(.+/-.)-γ-muurolène*	0.30
60	38.208	*Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-*	0.96
61	38.261	*Caryophyllene oxide*	0.83
62	38.562	*3-Furanacetic acid, 4-hexyl-2,5-dihydro-2,5-dioxo-*	0.49
63	38.714	*Tetradecanal*	0.14
64	38.906	*Ledene oxide-(I)*	0.09
65	39.468	*γ-Gurjunene*	0.30
66	39.748	*γ-cadinène*	0.16
67	39.869	*.alpha.-Cadinol*	0.15
68	40.207	***Lauric acid***	**2.03**
69	40.514	*Juniper camphor*	1.86
70	40.684	*Selina-6-en-4-ol*	0.19

71	41.292	*4aH-cycloprop[e]azulen-4a-ol, decahydro-1,1,4,7-tetramethyl-*	0.15
72	41.754	*Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-*	0.14
73	42.206	***β-Sinensal***	**2.85**
74	42.411	*2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, acetate, (E,E)-*	0.24
75	42.622	*Cedren-13-ol, 8-*	0.37
76	42.786	*2-Nonenal, 2-pentyl-*	0.45
77	43.374	*2,6,10-Dodecatrienal, 3,7,11-trimethyl-*	0.12
78	43.682	***α-Sinensal***	**1.55**
79	44.451	*1,3-Cyclopentadiene, 2,3,4,5-tetramethyl-1-(4-pentenyl)-*	0.07
80	44.742	*Tetradecanoic acid*	0.50
81	45.494	*1-Hexadecanol*	0.08
82	45.657	*6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-1H-naphthalen-2-one*	0.09
83	45.983	***2(3H)-Naphthalenone***	**2.03**
84	46.181	*2,2,7,7-Tetramethyltricyclo[6.2.1.0(1,6)]undec-4-en-3-one*	0.19
85	46.557	*2,6,10-Dodecatriene, 12-acetoxy-6-hydroxymethyl-2,10-dimethyl-, (E,E)-*	0.09
86	46.735	*1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester*	0.11
87	47.541	*Nerolidyl acetate*	0.19
88	47.852	*cis-9-Hexadecenal*	0.13
89	48.151	*Cyclopropanemethanol, .alpha.,2-dimethyl-2-(4-methyl-3-pentenyl)-, [1.alpha.(R*),2.alpha.]-*	0.07
90	48.721	***Acide palmitique***	**4.98**
91	49.949	*7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione*	0.12
92	51.274	*Valtrate*	0.03
93	52.049	*Linoleic acid*	1.10
94	52.306	*cis,cis,cis-7,10,13-Hexadecatrienal*	0.15
95	54.747	*Octinoxate*	0.03

Tableau 18 : Composition des HE de l'orange *Valencia* obtenues par MO Dp >800

Peak#	R.Time	Name	Area%
1	2.860	*Acetic acid*	1.03
2	5.467	*.alpha.-Pinene*	0.50
3	8.214	***.beta.-Myrcene***	**0.82**
4	9.596	***D-Limonene***	**47.95**
5	16.228	***Linalol***	**11.41**
6	20.481	***Decanal***	**3.84**
7	20.676	***alpha-terpineol***	**2.56**
8	22.664	***Nérol***	**1.35**
9	23.705	***cis-Citral***	**1.10**
10	25.129	***.beta.-Citral***	**1.88**
11	29.978	***Dodecanal***	**2.03**
12	31.254	***Valencene***	**2.98**
13	35.599	*γ-cadinène*	0.64
14	37.457	***Elémol***	**2.87**
15	38.193	*Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-*	3.89
16	40.128	*Dodecanoic acid*	1.44
17	40.506	*Juniper camphor*	2.63
18	42.192	***.beta.-Sinensal***	**3.70**
19	43.675	*.alpha.-Farnesene*	2.24
20	48.634	*n-Hexadecanoic acid*	2.22

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-MS) des huiles essentielles extraites des Citrus Valencia permet d'identifier des différents composés chimiques. Parmi les principaux composés identifiés se trouvent les monoterpènes tels que le limonène, le β-pinène, l'α-pinène, le *β -myrcène* et le carène.

La teneur en *Limonène* est majoritaire à raison respectivement de 62,02 %, 14,05 % et 47,95 % dans l'huile issue de E_1, E_4 et E_8. Les autres constituants hydrocarbonés présents en quantité souvent appréciable sont *le* β-Myrcène (3,49-0,71-0,82%), l'α-Pinène 1,72 – 0,73 – 0,50 %), et le *(3)-Carène* (0,39 – 0,12 %). Les huiles essentielles contiennent également en ce qui concerne les composés oxygénés, Le *Linalol q*ui est identifié dans tous

les échantillons en une teneur importante, ce qui caractérise les huiles essentielles des hybrides de citrus sinensis (16,16 – 17,03 – 11,41 %), ainsi que le *Terpinéol* dans les proportions suivantes : 2,11 – 2,66 – 2,56%, le *Nérol* (0,51 – 1,43 – 1,35%), et le *cis-Citral* (1,36 – 1,88 – 1,10%).

Les trois échantillons présentent aussi une teneur en aldéhydes, en particulier le *décanal,* supérieure à 3,84%. De plus, il convient de mentionner la présence d'autres aldéhydes tels que le *citronellal, le citral,* le *sinusal,* le *géranial, l'octanal,* le *dodécanal* et le *nonanal*. Cesderniers sont responsables de l'odeur fraîche et citronnée des huiles essentielles [156].

Aucun *p-Cymène* n'a été détecté dans les huiles testées, ce qui souligne son absence totale. Selon Quinetero et al. (2003), La procédure d'extraction peut être considérée comme adéquate puisque l'huile obtenue ne pas de *p-cimène*, qui est un indicateur d'oxydation des monoterpènes dans les huiles essentielles d'agrumes[157].

Lors de la comparaison de la composition des trois échantillons (E_1, E_4 et E_8) avec des tailles de particules différentes (E_1: Dp<100µm, E_4: 300µm < Dp < 400µm, E_8: Dp >800µm), une observation intéressante peut être faite. Le nombre de composants identifiés dans chaque échantillon est respectivement de 24, 95 et 20. Ces résultats indiquent que l'huile essentielle de l'échantillon E_4 est la plus riche en constituants. La présence d'un plus grand nombre de constituants dans l'huile essentielle de l'échantillon E_4 suggère une composition chimique plus complexe. Cette caractéristique peut potentiellement offrir un large éventail de bienfaits thérapeutiques. Il convient de noter que les aldéhydes présents dans l'huile essentielle de E_4 sont caractérisés par une diversité étendue et une teneur significativement plus élevée par rapport à celles de E_1 et E_8. Parmi ces aldéhydes, on peut citer le *Décanal* avec une teneur de 11,17 %, le *β-Sinensal* avec une teneur de 2,85 %, *l'α-Sinensal* avec une teneur de 1,55 %, le *Dodécanal* avec une teneur de 2,46 %, *l'alpha.-Citral* avec une teneur de 3,23 %, le cis-Citral avec une teneur de 1,88 % et le *Citronellal* avec une teneur de 2,08 %. Selon BB.Darjaz et al., une teneur plus élevée en aldéhydes dans l'huile d'agrumes est considérée comme l'un des indicateurs de qualité les plus importants[158].

Le principal constituant des composés oxygénés dans les huiles essentielles est *le linalol*. Il est observé que le *linalol* est présent en concentrations plus élevées dans l'HE de E_4, soit 17,03%, comparativement à E_1 (16,16%) et E_8 (11,41%). Le *linalol*, le composé alcoolique le plus important des HE et des écorces de notre citrus, est reconnu comme étant très important pour la saveur agréable [159]. Le *linalol* a un arôme floral (semblable à celui de la rose) [160], et son niveau est important pour les caractéristiques de saveur de HE [159].

L'importance du *linalol* réside dans ses propriétés aromatiques et ses nombreuses applications. Il est largement utilisé dans l'industrie de la parfumerie et des cosmétiques en raison de son arôme floral, contribuant ainsi à la création de fragrances agréables. Il est souvent utilisé comme note de cœur ou de fond dans de nombreuses compositions parfumées. De plus, le *linalol* peut être utilisé dans des produits alimentaires tels que les boissons, les confiseries, les pâtisseries et les produits laitiers pour apporter une note florale et parfumée. *Le linalol* possède également des propriétés apaisantes et relaxantes, ce qui en fait un ingrédient populaire dans les produits d'aromathérapie et les produits de soins personnels tels que les lotions, les huiles de massage et les produits pour le bain. Il est souvent associé à des effets calmants qui favorisent une sensation de bien-être. En considérant toutes ces qualités, la présence élevée *de linalol* dans l'huile essentielle de E_4 indique qu'elle est de haute qualité. Cependant, d'autres facteurs tels que la concentration, l'équilibre et la qualité des constituants doivent également être pris en compte pour évaluer l'efficacité globale de l'huile essentielle.

2.5.3 Composition des HE extraites par chauffe ballon (analyse par CG-MS)

L'extraction d'huile essentielle des écorces broyées d'orange valencia suivit par CG-MS nous a permis d'identifier 74 composés mentionnés dans le tableau 19 :

Tableau 19 : Composition des HE de l'orange *Valencia* obtenues par HD
300µm < Dp < 400µm

Peak#	R.Time	*Name*	Area%
1	*5.945*	***Linalool***	**15.86**
2	*7.464*	*Sabinene*	0.11
3	*8.255*	*.beta.-Myrcene*	0.62
4	*8.515*	*3-Carene*	0.05
5	*9.621*	***Limonene***	**16.19**
6	*9.887*	*.beta.-Phellandrene*	0.13
7	*11.211*	*Octanal*	0.05
8	11.936	***(R)-(+)-Citronellal***	**1.22**
9	12.242	*cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol*	0.14
10	13.543	*4-Terpénéol*	0.62
11	15.827	*Acetic acid, decyl ester*	0.20
12	16.202	***.beta.-Linalool***	**1.56**
13	16.560	***Decanal***	**7.15**
14	16.839	***α-terpinéole***	**2.53**
15	17.493	*cis-carvéol*	0.18
16	18.308	*.beta.-Citronellal*	0.15
17	20.151	*cis-Geraniol*	1.07
18	20.409	***Dodecanal***	**1.27**
19	20.663	*.alpha.-Terpineol*	0.31
20	21.112	*Carvone*	0.23
21	21.485	***cis-Citral***	**1.93**
22	22.177	*cis-Géraniol*	0.42
23	22.495	*Copaene*	0.67
24	22.639	*Cyclopentane, pentyl-*	0.36
25	22.924	*Périllal*	0.51
26	23.249	*Undecanal*	0.62
27	23.461	***trans-Citral***	**2.85**
28	24.557	***β-élément***	**1.19**
29	24.890	*p-Mentha-1(7),8(10)-dien-9-ol*	0.67

30	25.126	*2-Isopropenyl-5-methylhex-4-enal*	0.63
31	25.888	*l-β-bisabolène*	1.89
32	26.993	*Neryl acetate*	0.52
33	27.425	*Cumin alcohol*	0.63
34	28.941	***Dodecanal***	**3.45**
35	30.138	***valencène***	**6.11**
36	32.002	***cadinène***	**1.44**
37	32.744	*Cedrene*	0.58
38	37.098	*α-Nérolidol*	0.20
39	37.242	*Élémol*	0.76
40	38.042	*Caryophyllene oxide*	1.52
41	39.325	*γ-Gurjunene*	0.23
42	40.097	*Dodecanoic acid*	1.20
43	40.394	*Juniper camphor*	1.80
44	42.163	***β-Sinensal***	**6.29**
45	42.383	*Farnesol*	0.32
46	42.567	*10-12-Pentacosadiynoic acid*	0.50
47	42.759	*2-pentylnonénal*	0.68
48	42.967	*Bergamotol, Z-.alpha.-trans-*	0.12
50	43.662	***α-Sinensal***	**3.27**
51	45.477	*Cyclohexadecane*	0.13
52	45.625	*6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-1H-naphthalen-2-one*	0.17
53	45.731	*Acide palmitique*	0.13
54	45.946	***Nootkanone***	**1.69**
55	46.142	*2,2,7,7-Tetramethyltricyclo[6.2.1.0(1,6)]undec-4-en-3-one*	0.29
56	46.552	*Farnésyl acétone*	0.07
57	46.722	*Phthalic acid*	0.16
58	47.534	*Formic acid, 3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-yl ester*	0.23
59	47.840	*cis-9-Hexadecenal*	0.09
60	48.157	*Methyl tetrahydroionol*	0.19
61	48.668	*n-Hexadecanoic acid*	2.29
62	48.952	*Hexacontane*	0.05
63	49.301	*9-Octadecenoic acid, methyl ester*	0.07
64	49.381	*8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester*	0.05
65	49.942	*7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione*	0.18
66	50.759	*2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride*	0.12
67	51.277	*Eicosane*	0.06
68	51.695	*Podocarp-13-en-12-ol #*	0.12
69	52.042	*Leinoleic acid*	1.18
70	52.598	*Heptasiloxane, hexadecamethyl-*	0.24
71	54.751	*Heptasiloxane, hexadecamethyl-*	0.09
72	56.907	*α-monooléine*	0.10
73	57.033	*Monolinolein*	0.20
74	57.178	*Heptasiloxane, hexadecamethyl-*	0.05

Au total, on a identifié 74 composés extraits de E_4 (300 µm < Dp < 400 µm) en utilisant la méthode HD. Parmi les principaux composés communs extraits du même échantillon par HDMO, on retrouve : le *limonène* à 16,19 %, le β-pinène, *l'α-pinène*, le *β-myrcène* à 0,62 %, et le *3-carène* à 0,05 %. Le *linalol* est présent à 15,86 %, le *decanale* à 7,15 %, *β-Sinensal* à 6,29 %, *α-Sinensal* à 3,27 %, *le Decanal* à 7,15 %, *l'α-terpinéole* à 2,53 %, le *Dodecanal* à 3,45 %, et le *valencène* à 6,11 %. Il est important de noter que les mêmes composants majeurs, à savoir le *Limonène*, le *linalo*l et le *Decanal*, sont également présents en majorité lors de l'extraction par HDMO.

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes permet d'obtenir une plus grande variété de composés (95 composants) par rapport à l'hydrodistillation classique (74 composants). L'extraction par micro-ondes offre potentiellement une meilleure préservation des composés volatils délicats. Par exemple, d'après nos résultats d'analyse, les composés oxygénés tels que le *géraniol*, le *nonanale*, le *décanale*, le *nera*l, le *neryl acétate*, le

citronellal acétate, etc., sont présents dans l'huile essentielle extraite par micro-ondes et absents dans celle extraite par hydrodistillation. La présence de ces composés oxygénés dans l'huile essentielle extraite par micro-ondes en fait une huile plus riche en composés aromatiques, ce qui la rend plus précieuse sur le plan olfactif[161]. Cette observation confirme que l'huile essentielle extraite par micro-ondes est de meilleure qualité que celle extraite par chauffe ballon. La haute richesse en composés, notamment en composés oxygénés, de l'huile essentielle extraite par micro-ondes par rapport à celle extraite par hydrodistillation, s'explique en grande partie par la synergie entre les deux processus de transfert, à savoir la masse et la chaleur, qui se produisent dans la même direction de l'intérieur vers l'extérieur lors de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes, facilitant ainsi la diffusion de l'huile essentielle. En revanche, lors de l'hydrodistillation classique, les transferts de masse et de chaleur se font dans des directions opposées, avec le transfert de masse de l'intérieur vers l'extérieur et le transfert de chaleur de l'extérieur vers l'intérieur [162].

En note aussi que le chauffage prolongé et puissant engendre une détérioration de certains composants et la dégradation de certaines molécules aromatiques.

Il est également important de noter que le préchauffage de l'eau avant l'étape de vaporisation, pendant une période prolongée (65 minutes), peut favoriser les réactions d'hydrolyse au début de l'extraction, lorsque la température se situe entre 20 et 60°C. Ces réactions peuvent entraîner la formation de produits acides et alcooliques [163].

La présence de ces composés acides et alcooliques est le résultat de réactions de dégradation qui se produisent pendant l'extraction par hydrodistillation. Ces réactions peuvent altérer les profils aromatiques et réduire la qualité globale de l'huile essentielle. En revanche, l'extraction par micro-ondes permet de préserver davantage les composés volatils délicats, ce qui maintient la richesse aromatique de l'huile essentielle extraite.

En résumé, l'extraction par micro-ondes présente certains avantages par rapport à l'extraction par chauffe ballon. Tout d'abord, la méthode par micro-ondes permet une durée d'extraction plus courte, soit environ 20 minutes, comparée aux 2 heures et 45 minutes requises pour l'hydrodistillation par chauffe ballon. Cette rapidité fait de la méthode par micro-ondes une option plus efficace en termes de temps.

De plus, l'extraction par micro-ondes peut être plus sélective dans la préservation des composés volatils des plantes. Étant donné que l'exposition à la chaleur est réduite en raison du temps d'extraction plus court, les composés délicats et volatils ont moins de chances de

se dégrader. Cela peut conduire à une meilleure conservation des arômes et des propriétés chimiques des huiles essentielles extraites.

En conséquence, la méthode d'extraction par micro-ondes peut potentiellement produire des huiles essentielles de meilleure qualité, grâce à une préservation accrue des composés volatils. Toutefois, il convient de noter que la qualité des huiles essentielles dépend de nombreux facteurs, notamment la plante utilisée, les paramètres spécifiques d'extraction et la maîtrise du processus par l'opérateur.

2.6 Analyse structurale par MEB

2.6.1 Morphologie des écorces broyées avant l'extraction

Le microscope électronique à balayage (MEB) nous a aidé à déterminer la structure des échantillons et localiser les sites producteurs des huiles essentielles.Dans notre étude, nous avons utilisé cette technique pour examiner la poudre d'écorces de différentes tailles avant et après l'opération d'extraction d'huile essentielle.

D'une part, la microscopie électronique à balayage (MEB) permet de localiser et de déterminer avec une grande précision les sites producteurs d'HE, et d'autre part, elle permet de visualiser la moindre modification après le broyage de chaque échantillon avant l'opération d'extraction ainsi que la morphologie des particules après l'extraction.

Des résultats d'investigation expérimentale par MEB sur la poudre des écorces broyées avant extraction ont révélé la structure de la particule pour trois tailles de particules différentes : E1 (Dp ≤100 µm), E4 (300 µm < Dp < 400 µm) et E7 (630 µm < Dp < 800 µm) (figure 25).

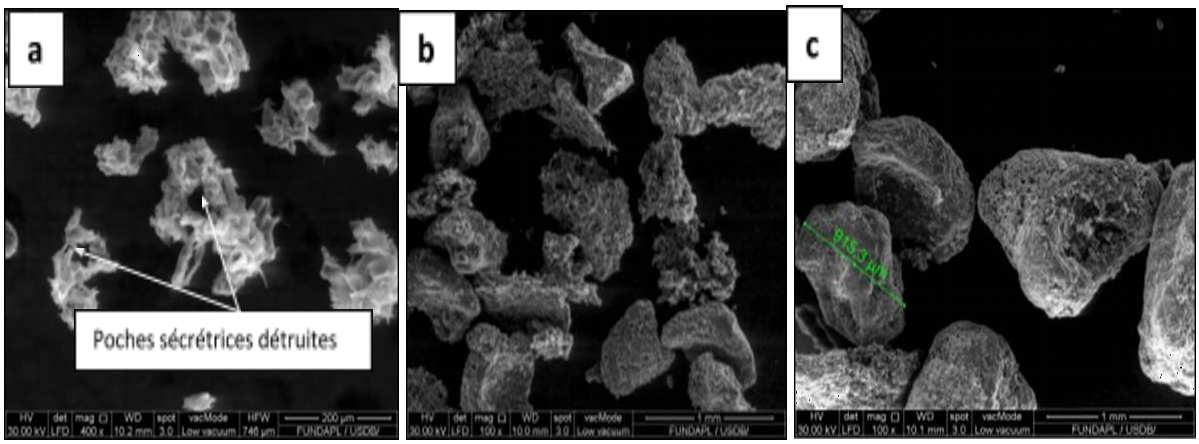


Figure 26 : Micrographie par microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre des écorces de mandarine. (a) : $D_p \leq 100$ µm, (b) : : 300 µm < D_p < 400 µm. (c) : 630 µm < D_p < 800 µm

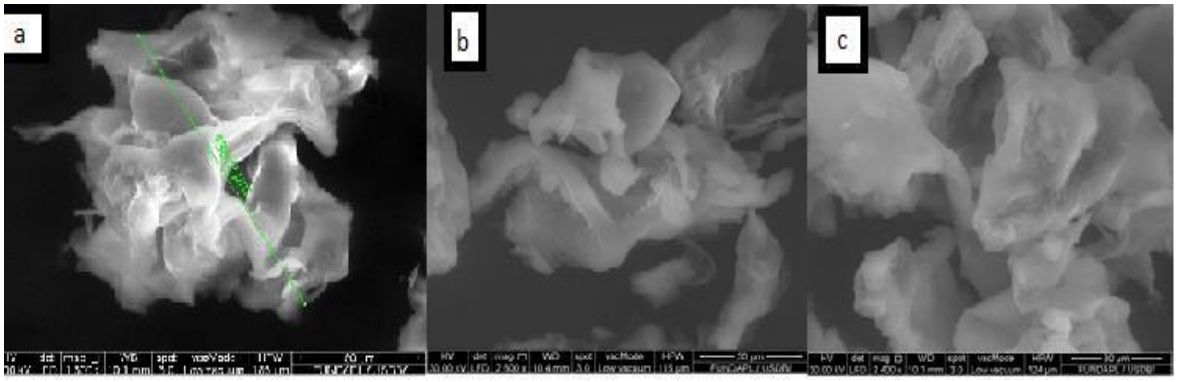
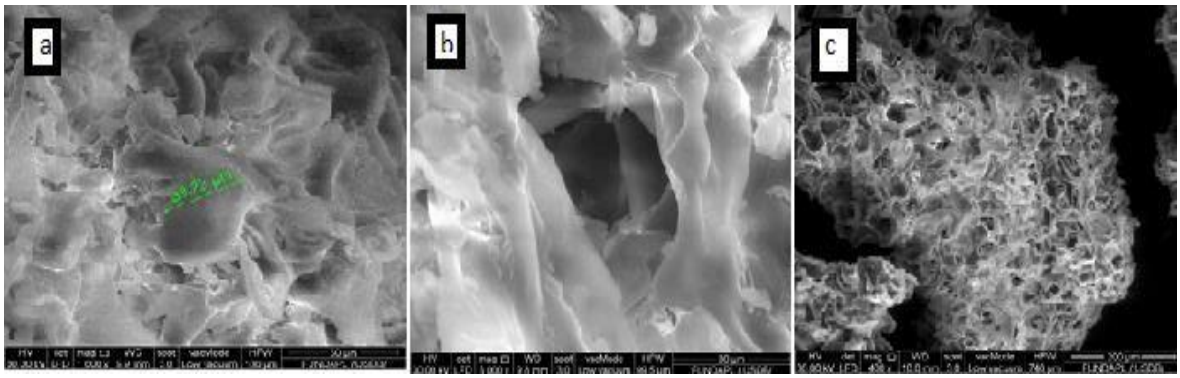


Figure 27 : Morphologie des écorces broyées par MEB pour $D_p \leq 100$ µm



Fige 28 : Morphologie des écorces broyées par MEB pour 300 µm < D_p<400µm

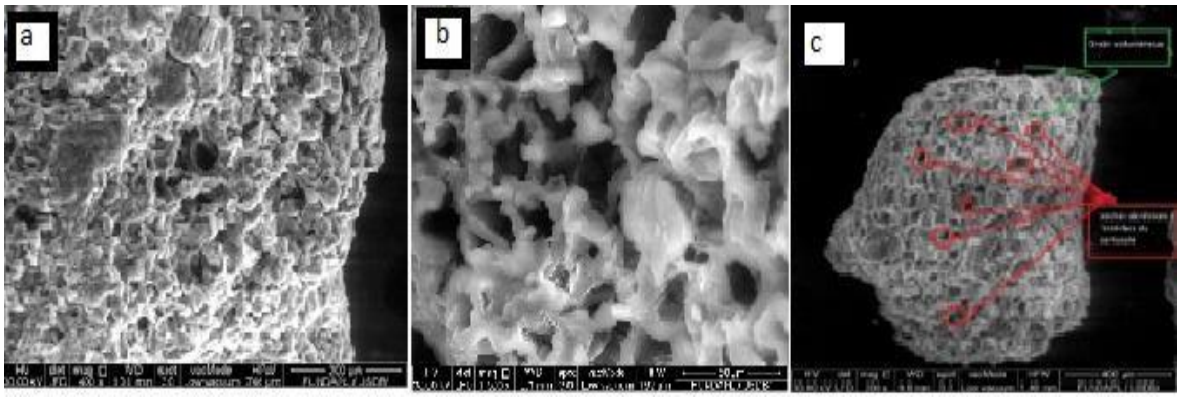


Figure 29 : Morphologie des écorces broyées par MEB pour: 630 µm < D_p<800 µm

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) des écorces broyées de mandarine (Citrus reticulata Blanco) pour les trois échantillons (E_1, E_4 et E_7) ont révélé des structures différentes. Les figure26(a) et 27 montrent que les particules de

l'échantillon E_1 (Dp ≤100 µm), étaient infiniment petites et contenaient un nombre limité de glandes à huile, dont la plupart étaient totalement détruites par le broyage. Cela explique le faible rendement observé pour cette taille de particules.

En revanche, l'observation des figures 26(b) et 28 ont montré que les particules de l'échantillon E_4 (300 µm < Dp < 400 µm) présentaient une structure plate de taille moyenne, avec un diamètre moyen de 350 µm, contenant une plus grande quantité de glandes à huile intactes. Cette structure particulière des particules offre une plus grande surface de contact, facilitant ainsi la diffusion de la vapeur d'eau à travers les pores de la matrice, permettant d'ouvrir la majorité des poches intérieures pour extraire l'huile essentielle. Cela explique pourquoi l'échantillon E_4 a produit un rendement d'huile essentielle plus élevé que l'échantillon E_1.

En outre, les figures 26(c) et 29 montrent que l'échantillon E_7, qui contient des particules plus grosses que l'échantillon E_4, a présenté des grains plus gros, empêchant ainsi la diffusion de la vapeur d'eau à l'intérieur des particules. En conséquence, la majeure partie des huiles essentielles contenues dans les glandes est restée emprisonnée dans les poches profondes, expliquant ainsi le faible rendement même si un grand nombre de glandes à l'huile étaient présentes ; cette interprétation est en accord avec celle proposée par T.Allaf et al [164]. En d'autres termes, la taille des particules de l'échantillon E_7 a limité la capacité de la vapeur pénétrer dans les glandes à huile, empêchant ainsi la libération des huiles essentielles et réduisant le rendement global de l'échantillon.

Les résultats de cette étude montrent que la taille des particules a un impact significatif sur l'extraction des huiles essentielles et que la granulométrie optimale pour l'extraction de l'huile essentielle de mandarine se situe autour de 350 µm.

En conclusion, l'utilisation du MEB pour examiner la poudre d'écorce de différentes tailles avant l'opération d'extraction d'huile essentielle est une méthode très utile pour évaluer la qualité de l'huile essentielle extraite. Les résultats de cette étude ont montré que la granulométrie des échantillons affecte la qualité de l'extraction d'huile essentielle, ce qui doit être pris en considération lors de la préparation des échantillons pour l'extraction d'huile essentielle.

2.6.2 Morphologie des écorces broyées après l'extraction

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'extraction et d'observer et comparer la morphologie des cellules sécrétrices des grains de poudre des écorces broyées avant et après extraction, des photographies de l'échantillon E_4 soumis à l'extraction par HDMO ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Cette démarche a permis d'examiner en détail l'état des cellules après le processus d'extraction. Les figures 30,31,32,et 33 illustrent la micrographie des grains des écorces avant et après l'extraction.

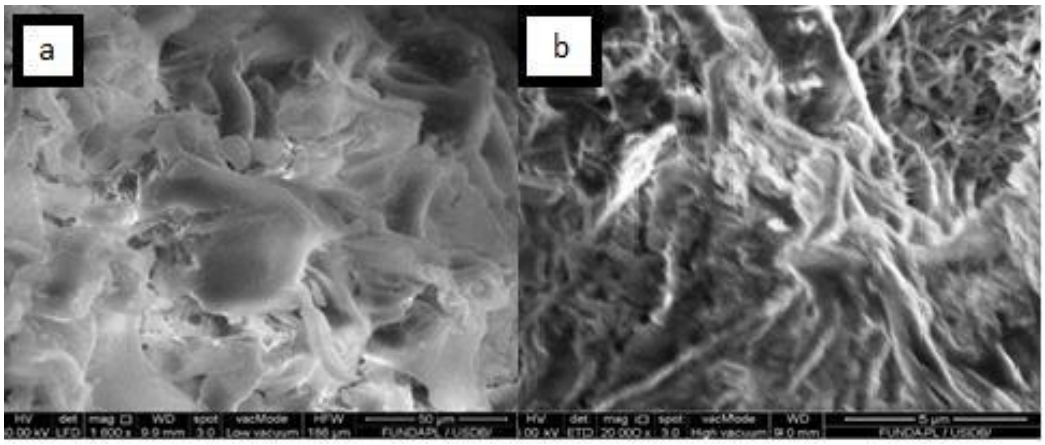


Figure 30 : Morphologie des écorces broyées par MEB. (a) avant extraction. (b) après extraction.

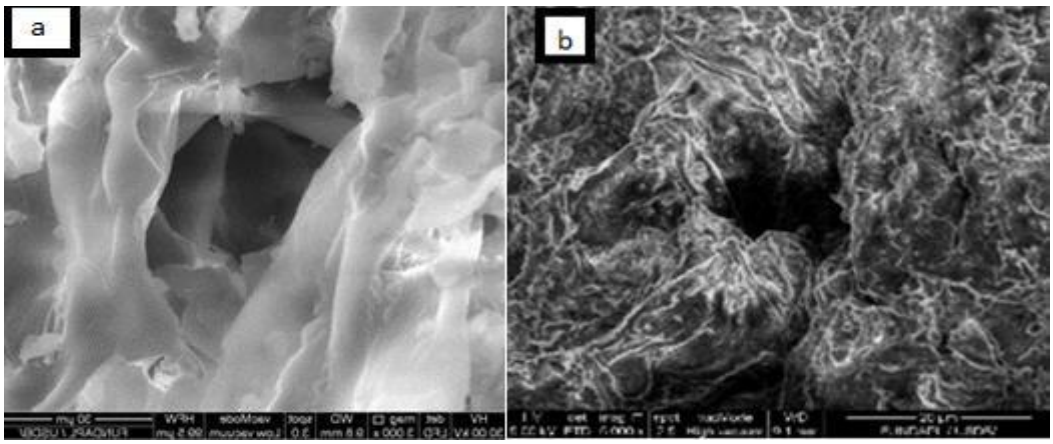
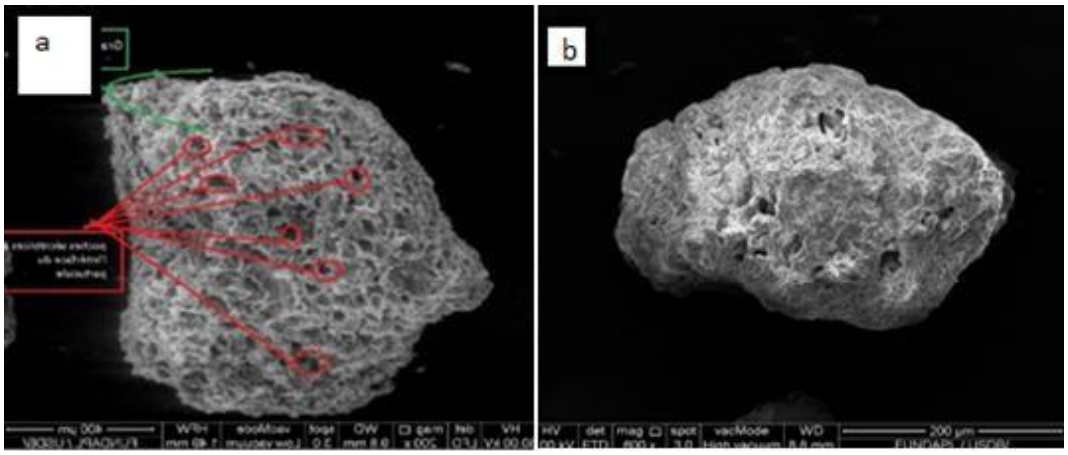


Figure 31 : Morphologie des écorces broyées par MEB. (a) avant extraction. (b) après extraction.



Fige 32 : Morphologie des écorces broyées par MEB. (a) avant extraction. (b) après extraction.

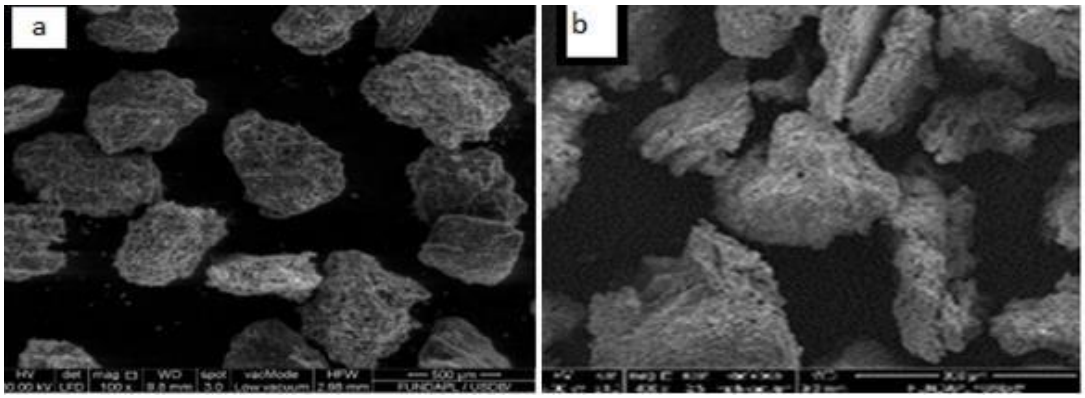


Figure 33 : Morphologie des écorces broyées par MEB. (a) avant extraction. (b) après extraction.

La méthode d'extraction par Micro-ondes entraîne des altérations distinctes dans la morphologie des grains de poudre issus de l'écorce broyée, comme le montre les figures 30, 31, 32 et 33.

Lors de l'examen des écorces d'agrumes avant l'extraction par microscope électronique, on peut observer une structure cellulaire intacte avec des parois cellulaires bien définies (figures 30 (a) et 31 (a)). Les cellules apparaissent généralement pleines et préservent leur forme naturelle. Les glandes à huiles essentielles peuvent également être observées, montrant des vésicules ou des poches de contenu huileux. Les micrographies des particules obtenues après 20 minutes de chauffage lors de l'extraction assistée par Micro-ondes révèlent des changements spectaculaires (figures 30 (b) et 31 (b)). Elles mettent en évidence des cellules fortement endommagées en raison de l'explosion qui s'est produite au niveau de la paroi cellulaire, résultant de l'augmentation rapide de la température. Les cellules peuvent perdre

leur forme d'origine et présenter des déformations ou des aspects irréguliers. Certains espaces cellulaires peuvent apparaître vides ou remplis de matériaux résiduels, comme illustré dans la figure 33 (b). Les dommages observés sont causés par la formation de points chauds au niveau des parois lors de l'irradiation par Micro-ondes[165]. Lorsque les glandes sont soumises à un stress thermique intense et à des pressions élevées localisées induites par le chauffage spécifique des Micro-ondes, la pression interne dans les glandes peut dépasser leur capacité d'expansion maximale ce qui résulte des cellules complètement éclatés ou endommagés après l'extraction. Ces ruptures cellulaires peuvent être observées à différents niveaux, allant de fissures visibles à une fragmentation plus prononcée. Les mécanismes observés sont en accord avec ceux proposés par CHEN, Sau Soon et SPIRO [166], au cours de l'extraction assistée par les Micro-ondes.

En outre, il convient de mentionner que la présence des composés polaires tels que l'eau et les composés oxygénés peut aussi entraîner une augmentation brusque de la température, favorisant ainsi un processus de déshydratation localisée avec une vitesse de chauffage extrêmement élevée à l'intérieur de la cellule[100].

Le processus d'extraction, en particulier l'extraction par micro-ondes avec sa rapidité de chauffage élevée, peut entraîner des modifications structurales au niveau cellulaire. Les cellules subissent des contraintes thermiques intenses et des pressions locales élevées, ce qui peut entraîner des dommages aux parois cellulaires et une microstructure fragilisée qui aide à libérer rapidement les huiles essentielles localisées dans les poches sécrétrices.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail entre dans le cadre d'une valorisation des ressources végétales disponibles. Cette étude nous a permis d'introduire le paramètre de la granulométrie et d'étudier l'effet de la taille (diamètre) des particules des écorces de quelques variétés d'agrumes sur le rendement et la qualité de l'huile essentielle.

Ces résultats montrent que la taille des particules des écorces des agrumes séchées et broyées, a une influence remarquable sur le rendement en huile essentielle, et que le rendement le plus élevé est obtenu pour un diamètre moyen égal à 350 µm. Ce qui montre que pour obtenir un meilleur rendement en huile essentielle, il faut travailler avec des poudres d'écorce dont le diamètre moyen est de 350 µm. D'autre part, les résultats des analyses physico-chimiques, à savoir, les valeurs obtenues de densité relative à 20 °C et d'indice de réfraction à 20 °C sont identiques quel que soit le diamètre des particules, ce qui signifie que le diamètre des particules n'a aucune influence sur les propriétés physicochimiques des huiles essentielles extraites. Les résultats de l'analyse par CPG (chromatographie en phase gazeuse) confirment que la granulométrie influe sur le rendement d'extraction et la qualité des HE en termes de teneur et de composition. Ainsi que l'analyse par CG-MS des huiles essentielles des écorces d'orange extraites des trois échantillons (E_1, E_4 et E_8) présentant des tailles de particules différentes (E_1 : Dp<100µm, E_4 : 300µm < Dp < 400µm, E_8 : Dp >800µm), à démontrer que le nombre de composants identifiés dans chaque échantillon est respectivement de 24, 95 et 20. Ces résultats mettent en évidence que l'huile essentielle de l'échantillon E_4 est la plus abondante en termes de constituants. La présence d'un nombre plus élevé de constituants dans l'huile essentielle de l'échantillon E_4 indique une composition chimique plus diversifiée et complexe en particulier en composés oxygénés. Cela signifie que l'huile essentielle de l'échantillon E_4 contient une plus grande variété de molécules aromatiques, ce qui lui confère une richesse et une complexité aromatique supérieures. Ces composés supplémentaires peuvent contribuer à la qualité et à la diversité des arômes présents dans l'huile essentielle extraite. Il est important de noter que la composition complexe des huiles essentielles peut avoir des implications significatives sur leurs utilisations thérapeutiques, leurs propriétés aromatiques et leurs applications dans divers domaines. En comparant ainsi la composition des huiles essentielles extraites par micro-ondes à celle extraites par la technique d'hydrodistillation conventionnelle (Clevenger-chauffe ballon), nous avons observé que l'hydrodistillation assistée par micro-

ondes permet d'obtenir une plus grande diversité de composés (95 composants) par rapport à l'hydrodistillation classique (74 composants). Cela suggère que l'extraction par micro-ondes offre potentiellement une meilleure préservation des composés volatils délicats. Nos résultats d'analyse révèlent que des composés oxygénés tels que le géraniol, le nonanale, le décanale, le neral, le neryl acétate, le citronellal acétate, sont présents dans l'huile essentielle extraite par micro-ondes, tandis qu'ils sont absents dans celle extraite par hydrodistillation. La présence de ces composés oxygénés dans l'huile essentielle extraite par micro-ondes confère une richesse aromatique supérieure, augmentant ainsi sa valeur en termes de qualité. Ces observations renforcent l'idée que l'extraction par micro-ondes peut être une méthode plus efficace pour obtenir des huiles essentielles avec une composition chimique plus diversifiée et des propriétés aromatiques plus riches.

L'analyse de la poudre des écorces de nos agrumes de granulométries différentes par Microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'expliquer l'influence de la taille des particules sur le rendement et la qualité des HE. En effet, la granulométrie optimale pour extraire l'huile essentielle se situe autour de 350 µm, comme cela a été démontré par les observations au microscope électronique à balayage des échantillons E_1, E_4 et E7. L'échantillon E_4 (350 µm), qui a montré une structure plate de taille moyenne, a été capable d'extraire efficacement la majorité des huiles essentielles, alors que l'échantillon E_7, qui avait des particules plus grosses, a présenté des rendements plus faibles en raison de la difficulté de diffusion de la vapeur d'eau à travers les glandes à huile, aussi l'échantillon E_1 présentait un rendement faible en raison de la taille extrêmement petite des particules, ce qui limitait la présence de glandes à huile. En effet, la plupart de ces glandes étaient complètement détruites lors du processus de broyage.

En résumé, la méthode d'extraction par micro-ondes présente plusieurs avantages par rapport à l'hydrodistillation par chauffe-ballon. Tout d'abord, elle permet un temps d'extraction plus court, avec seulement 20 minutes nécessaires, comparé aux 2 heures et 45 minutes de l'hydrodistillation. De plus, cette méthode offre des rendements supérieurs, ce qui signifie une extraction plus efficace des composants de l'huile essentielle.

Un autre avantage important est son empreinte environnementale réduite, car l'extraction par micro-ondes requiert moins d'énergie que l'hydrodistillation. Cela en fait une méthode plus écologique.

De plus, l'huile essentielle extraite par micro-ondes présente une qualité plus propre, car elle ne contient aucun résidu toxique ou solvant indésirable. Des études précédentes ont d'ailleurs

démontré que cette méthode offre de meilleurs rendements pour les huiles essentielles d'agrumes, par rapport à l'hydrodistillation classique.

En perspective, il serait intéressant de réaliser les points suivants :

1- Élargir cette étude pour une gamme plus importante de diamètre dans le but de confirmer les résultats obtenus
2- Appliquer cette technique à d'autres variétés,
3- Appliquer d'autres méthodes d'extraction sur les mêmes échantillons de cette étude pour confirmer les résultats de ce travail.
4- Explorer l'effet des différentes conditions d'extraction, telles que la température, la pression et la durée, sur la composition et la qualité des huiles essentielles. Cela permettrait d'optimiser les paramètres d'extraction pour obtenir les meilleures performances en termes de rendement et de composition des huiles essentielles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Mostefaoui, H. ; Benfekih L. ; Pierre, P.D. & Saladin, G. (2019). Diversité et distribution des communautés de prédateurs au niveau des vergers d'agrume dans la Mitidja centrale (Algérie). Revue Agrobiologia., 9(1): P : 1311-1326.
2. Raffin, J.-P. and G.G. Aymonin, *Gaston Bonnier et la conservation de la Flore.* Bulletin de la Société Botanique de France. Lettres Botaniques, 1990. **137**(2-3): p. 107-114.
3. Shao Yeh, Y. and Y.M. Li, *Building trust in m-commerce: contributions from quality and satisfaction.* Online Information Review, 2009. **33**(6): p. 1066-1086.
4. Kimball, D.A., *Analyses of brix, soluble solids, acids, oils, and pulp.* Citrus processing: A complete guide, 1999: p. 191-246.
5. Loussert, R., *Les agrumes*1989: Technique et documentation-Lavoisier.
6. Lesly, W.D., *Characterization and evaluation of cowpea (Vigna unguiculata (L.) Walp.) germplasm.* Unpublished Master's Thesis) University of Agricultural Sciences, Dharwad, India, 2005.
7. McGee, H., *On food and cooking: the science and lore of the kitchen*2007: Simon and Schuster.
8. Kimball, D.A., *Citrus processing: a complete guide*2012: Springer Science & Business Media.
9. Food, F., *Agriculture Organization of the United Nations 2021Available online: https://www. fao. org/faostat/es/# data.* GT/visualize (accessed on 20 October 2022).
10. ARAB, K. and L. DEMMOUCHE, *Séchage et infusion de quelques matrices végétales: étude de cas de l'orange Sanguine Citrus sinensis L. Osbeck.* 2020.
11. Boccas, B. and E. Laville, *Les maladies à*, 1976, Phytophthora.
12. Tenscher, E., R.E.L.A. ANTON, and A. Lobstein, *Plantes aromatiques.* Epices, aromates, condiments et huiles essentielles. Edition Tec&doc. p3-50/121-124, 2005.
13. BELGHORZI, D.A. and W. KHELIFA, *ontribution à l'étude des rendements et des activités biologiques de l'huile essentielle du zeste de Citrus aurantium (Bigaradier) récolté dans la région de Tlemcen*.
14. Salunkhe, D.K. and S. Kadam, *Handbook of fruit science and technology: production, composition, storage, and processing*1995: CRC press.
15. Visuel, D. *coupe d'une orange*. fruit charnu : agrume 2023]; Available from: http://www.ikonet.com/fr/ledictionnairevisuel/regne-vegetal/fruits/fruit-charnu-agrume.php.
16. Bruneton, J., *Pharmacognosie: phytochimie plantes médicinales*, 1993.
17. Besombes, C., *Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques: applications généralisées*, 2008, Université de La Rochelle.
18. Greger, M. and G. Stone, *How not to die: discover the foods scientifically proven to prevent and reverse disease*2016: Pan Macmillan.
19. Bauer, J., *Joy Bauer's Food Cures: Eat Right to Get Healthier, Look Younger, and Add Years to Your Life*2011: Rodale.
20. Axe, J., J. Rubin, and T. Bollinger, *The Beginner's Guide to Essential Oils: Ancient Medicine*2019: Destiny Image Publishers.
21. Eric Zielinski, D., *The Healing Power of Essential Oils: Soothe Inflammation, Boost Mood, Prevent Autoimmunity, and Feel Great in Every Way*2018: Harmony.
22. Worwood, V.A., *The complete book of essential oils and aromatherapy, revised and expanded: over 800 natural, nontoxic, and fragrant recipes to create health, beauty, and safe home and work environments*2016: New World Library.
23. Dugo, G. and A. Di Giacomo, *Citrus: the genus citrus*2002: CRC Press.

24. Graham, J. and L. Timmer, *Phytophthora diseases of citrus.* Plant diseases of international importance, 1992. **3**: p. 250-269.
25. Dugo, G., & Di Giacomo, A. (Eds.). Citrus: the genus citrus. CRC Press. (2002).
26. Chouhan, S., K. Sharma, and S. Guleria, *Antimicrobial activity of some essential oils—present status and future perspectives.* Medicines, 2017. **4**(3): p. 58.
27. Swingle, W.T., *botany of citrus and its wild relatives of the orange subfamily (family Rutaceae, subfamily Aurantioideae).* 1943.
28. Berk, Z., *Citrus fruit processing*2016: Academic press.
29. Sinha, N.K., et al., *Handbook of vegetables and vegetable processing*2010: John Wiley & Sons.
30. Rapisarda, P., et al., *Antioxidant effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juices.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999. **47**(11): p. 4718-4723.
31. Gil-Izquierdo, A., et al., *In vitro availability of flavonoids and other phenolics in orange juice.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001. **49**(2): p. 1035-1041.
32. Bocco, A., et al., *Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998. **46**(6): p. 2123-2129.
33. Ersus, S. and M. Cam, *Determination of organic acids, total phenolic content, and antioxidant capacity of sour Citrus aurantium fruits.* Chemistry of Natural Compounds, 2007. **43**: p. 607-609.
34. Leroy, J.-F., *Les fruits tropicaux et subtropicaux*. Vol. 237. 1968: Presses universitaires de France.
35. OUGUELMANE, A. and R. HOUICHITI, *Etude des activités biologiques d'une plante aromatique médicinale locale" Citrus aurantium*, 2020, جامعة غرداية.
36. Lu, D., et al., *Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents.* Hydrometallurgy, 2009. **95**(1-2): p. 145-152.
37. Bousbia, N., *Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires*, 2011, Université d'Avignon.
38. Scora, R.W., *On the history and origin of Citrus.* Bulletin of the Torrey Botanical Club, 1975: p. 369-375.
39. Okwu, D.E., *Citrus fruits: A rich source of phytochemicals and their roles in human health.* Int J Chem Sci, 2008. **6**(2): p. 451-471.
40. Mabberley, D.J., *Mabberley's plant-book: a portable dictionary of plants, their classification and uses*2017: Cambridge university press.
41. Kaur, C. and H.C. Kapoor, *Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables.* International Journal of Food Science & Technology, 2002. **37**(2): p. 153-161.
42. Maffioletti, P.-F., *Le pamplemousse, un célèbre inhibiteur enzymatique.* Actualités pharmaceutiques, 2015. **54**(544): p. 45-48.
43. Oueslati Bahri, A., *Diversité et origine génétique des espèces de la sous famille des Aurantioideae et décryptage des structures interspécifiques des génomes des agrumes modernes*, 2017, Université de Tunis El Manar.
44. AGAGNA, Y., *Rôle d'Aphytis melinus (Hymenoptera, Aphelinidae) dans la régulation des niveaux d'infestation du Pou de Californie Aonidiella aurantii (Homoptera, Diaspididae) sur citronnier à Rouiba*, 2016, ENSA.
45. Kouebou, C., et al., *Biodiversité et valeur alimentaire des fruits au Cameroun: observations préliminaires dans le Département de la Bénoué (Région du Nord).* Journal of Applied Biosciences, 2013. **69**: p. 5523-5533.
46. Sthapit, B., et al., *Tropical fruit tree diversity: good practices for in situ and on-farm conservation*2016: Routledge.
47. https://www.aquaportail.com/definition-4136-agrume.html.20/12/2o22.

48. Renaud, B., *Co-products of the agro-food industry with regards to public policies: bioeconomy, circular economy and food waste*, in *Le Déméter* 2019, IRIS éditions. p. 277-296.
49. Tongnuanchan, P. and S. Benjakul, *Essential oils: extraction, bioactivities, and their uses for food preservation.* Journal of food science, 2014. **79**(7): p. R1231-R1249.
50. Moyse, R.R.P.e.H., *PRÉCIS DE MATIÈRE MÉDICALE*. : Paris, Masson & Cie ed, ed. C.d.p.d. pharmacie. Vol. 1. 1976, france.
51. Choi, H.-S., M. Sawamura, and H.S. Song, *Functional properties.* Citrus essential oils-Flavor and Fragrance, 2010: p. 132-145.
52. Bernard, T., et al., *Extraction des huiles essentielles: chimie et technologie.* Informations chimie (Paris), 1988(298): p. 179-184.
53. BAUDOUX, Dominique. Aromathérapie: 100 huiles essentielles. Dunod, 2017.
54. Bakkali, F., et al., *Biological effects of essential oils–a review.* Food and chemical toxicology, 2008. **46**(2): p. 446-475.
55. Dicke, M., et al., *Plant strategies of manipulating predatorprey interactions through allelochemicals: prospects for application in pest control.* Journal of chemical ecology, 1990. **16**: p. 3091-3118.
56. Langenheim, J.H., *Higher plant terpenoids: a phytocentric overview of their ecological roles.* Journal of chemical ecology, 1994. **20**: p. 1223-1280.
57. Sutour, S., *Etude de la composition chimique d'huiles essentielles et d'extraits de menthe de Corse et de Kumquats*, 2010, Université de Corse.
58. Adams, R., *dentification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy.* Carol Stream, 2005. **16**.
59. Bruneton, J. and D.H.R. Barton, *Eléments de Phytochimie et de Pharmacognosie*1987: Technique et documentation.
60. Lis-Balchin, M., *Aromatherapy science: a guide for healthcare professionals*2006: Pharmaceutical press.
61. Abdelouahid, D. and C. Bekhechi, *Les huiles essentielles.* Edition office des publications universitaires (2éme réimpression), 2014: p. 47.
62. Tisserand, R. and R. Young, *Essential oil safety: a guide for health care professionals*2013: Elsevier Health Sciences.
63. Franchomme, P., R. Jollois, and D. Pénoël, *L'aromathérapie exactement: encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des extraits aromatiques.* Paris, France: Roger Jollois, 2001.
64. Bruneton, J., *Toxic plants dangerous to humans and animals*1999: Intercept Limited.
65. Kambouche, N. and D. El-Abed, *Composition of the volatile oil from the aerial parts of Trachyspermum ammi (L.) Sprague from Oran (Algeria).* Journal of Essential Oil Research, 2003. **15**(1): p. 39-40.
66. Pierre-Leandri, C., et al., *Chemical composition of cypress essential oils: Volatile constituents of leaf oils from seven cultivated Cupressus species.* Journal of Essential Oil Research, 2003. **15**(4): p. 242-247.
67. Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*2003: De Boeck Supérieur.
68. Rouessac, F., ROUESSAC, A., et DANIEL, C. Analyse chimique. Dunod, 2004.
69. Guimarães, R., M.J. Sousa, and I.C. Ferreira, *Contribution of essential oils and phenolics to the antioxidant properties of aromatic plants.* Industrial Crops and Products, 2010. **32**(2): p. 152-156.
70. Pauli, A., *Antimicrobial properties of essential oil constituents.* International Journal of Aromatherapy, 2001. **11**(3): p. 126-133.
71. Telphon, T. and I. de Paillette, *ABC des huiles essentielles*2003: Grancher.
72. Sallé, J.-L. and J. Pelletier, *Les huiles essentielles: synthèse d'aromathérapie et introduction à la sympathicothérapie*1991: Editions Frison-Roche.

73. Valnet, J., *Aromathérapie: traitement de maladie par les plantes.* Maloine SA Editeur Paris, 1984.
74. Singh, A. and D. SN, *FUNGITOXIC PROPERTIES OF ESSENTIAL OIL OF MENTNA ARVENSIS VAR. PIPERASCENS.* 1983.
75. Bardeau, F., *Les huiles essentielles*2009: Fernand Lanore.
76. Montes-Belmont, R. and M. Carvajal, *Control of Aspergillus flavus in maize with plant essential oils and their components.* Journal of Food Protection, 1998. **61**(5): p. 616-619.
77. Chémat, F. and X. Fernandez, *La Chimie des Huiles Essentielles: Tradition et Innovation.* Vuibert: Paris, France, 2012.
78. Kurita, N. and S. Koike, *Synergistic antimicrobial effect of sodium chloride and essential oil components.* Agricultural and Biological Chemistry, 1982. **46**(1): p. 159-165.
79. MESSAOUDI Khaoula, A.N., *Contribution a l'étude des effets de l'addition des huiles essentielles de Genévrier oxycèdre et Phénicie et de l'activation de système Lactoperoxydase sur les caractéristiques physicochimique du lait cru de vache*, 2019.
80. Chemat, F., et al., *"In situ" extraction of essential oils by use of Dean–Stark glassware and a Vigreux column inside a microwave oven: a procedure for teaching green analytical chemistry.* Analytical and bioanalytical chemistry, 2012. **404**: p. 679-682.
81. Rhayour, K., *Etude du mécanisme de l'action bactéricide des huiles essentielles sur.* Escherichia coli, Bacillus subtilis, 2002: p. 1-3.
82. Oliver-Bever, B., *Medicinal plants in tropical West Africa III. Anti-infection therapy with higher plants.* Journal of ethnopharmacology, 1983. **9**(1): p. 1-83.
83. Dorman, H.D. and S.G. Deans, *Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils.* Journal of applied microbiology, 2000. **88**(2): p. 308-316.
84. Daovy, A., *L'oranger amer ou bigaradier.* Actual. Pharm, 2009. **48**: p. 47-49.
85. Géraut, C., et al., *Dermatites eczématiformes et métiers de bouche.* Revue Francaise d'Allergologie, 2010. **50**(3): p. 109-123.
86. Barbieri, C. and P. Borsotto, *Essential oils: market and legislation.* Potential of essential oils, 2018: p. 107-127.
87. *2012–2016 Flavor & Fragrance Industry Leaders http://www.leffingwell.com/top_10.htm [Accessed: 2018-01-29]*. 2012–2016
88. Verlet, N. *Overview of the essential oils economy*. in *WOCMAP I-Medicinal and Aromatic Plants Conference: part 1 of 4 333*. 1992.
89. Lawrence, B.M., *A preliminary report on the world production of some selected essential oils and countries.* Perfumer & Flavorist, 2009. **34**(1): p. 38-44.
90. De Castro, M.L., M. Jiménez-Carmona, and V. Fernandez-Perez, *Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants.* TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1999. **18**(11): p. 708-716.
91. King, M. and T.R. Bott, *Extraction of natural products using near-critical solvents*1992: Springer Science & Business Media.
92. Organization, U.N.I.D., et al., *Extraction technologies for medicinal and aromatic plants*2008: Earth, Environmental and Marine Sciences and Technologies.
93. Rodríguez-Rojo, S., et al., *Assisted extraction of rosemary antioxidants with green solvents.* Journal of Food Engineering, 2012. **109**(1): p. 98-103.
94. Cseke, L.J., et al., *Natural products from plants*2016: CRC press.
95. Boudjit, D., D. El-hadi, and M. Announ, *ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES DE LA POUDRE DES ECORCES DES FRUITS DE MANDARINE: CITRUS RETICULATA BLANCO L. SUR LE RENDEMENT ET LA QUALITE DE L'HUILE ESSENTIELLE.* AGROBIOLOGIA, 2022. **12**(1): p. 2862-2869.
96. Aziz, Z.A., et al., *Essential oils: extraction techniques, pharmaceutical and therapeutic potential-a review.* Current drug metabolism, 2018. **19**(13): p. 1100-1110.

97. Clevenger, J., *Apparatus for volatile oil determination, Description of New Type.* American Perfumer & Essential Oil Review, 1928. **17**(4): p. 345-349.
98. Peyron, L., *Techniques classiques actuelles de fabrication de matieres premieres naturelles organiques.* Les Arômes alimentaires, 1992: p. 216-241.
99. Fadi, Z., *le romarin, Rosmarinus Officinalis," le bon procédé d'extraction pour un effet thérapeutique optimal''*, 2011.
100. Lucchesi, M.-E., *Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles*, 2005, Université de la Réunion.
101. Mnayer, D., *Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens*, 2014, Université d'Avignon.
102. al, L.S.e., *étude de l'efficacité des huiles essentielles de curcuma langa comme un biopesticide cas antifongique*, 2013.
103. Jarić, S., et al., *An ethnobotanical survey of traditionally used plants on Suva planina mountain (south-eastern Serbia).* Journal of ethnopharmacology, 2015. **175**: p. 93-108.
104. Deschepper, R., *Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie*, 2017.
105. King, J.W., *Supercritical fluid extraction: present status and prospects.* 2002.
106. PERRUT, M., *Extraction par fluide supercritique.* Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 1999. **2**(J2770): p. J2770. 1-J2770. 12.
107. PELLERIN, P. *Extraction par le CO2 à l'état supercritique*. in *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique*. 2001.
108. King, J.W., *Critical fluid technology for the processing of lipid-related natural products.* Comptes Rendus Chimie, 2004. **7**(6-7): p. 647-659.
109. Povey, M.J. and T.J. Mason, *Ultrasound in food processing*1998: Springer Science & Business Media.
110. Chemat, F., V. Tomao, and M. Virot, *Ultrasound-assisted extraction in food analysis.* Handbook of food analysis instruments, 2008. **11**: p. 85-103.
111. de Castro, M.L. and F. Priego-Capote, *Ultrasound assistance to liquid–liquid extraction: a debatable analytical tool.* Analytica Chimica Acta, 2007. **583**(1): p. 2-9.
112. *ultrasonic-cavitation*. ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing; Available from: https://www.hielscher.com.
113. Haswell, S.J. and H.M. Kingston, *Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications*1997: American Chemical Society.
114. Padoup-padoup. *Le spectre electromagnétique*. 2008; Available from: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/00/Spectre_electromagn%C3%A9tique.png.
115. Irumnaz, A. and S. C. Nair, *Clinical Trials in Pakistan: Opportunities and Challenges.* Applied Clinical Research, Clinical Trials and Regulatory Affairs, 2014. **1**(1): p. 23-27.
116. Chemat, F. and G. Cravotto, *Microwave-assisted extraction for bioactive compounds: theory and practice*. Vol. 4. 2012: Springer Science & Business Media.
117. Stashenko, E.E., B.E. Jaramillo, and J.R. Martínez, *Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of Lippia alba (Mill.) NE Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity.* Journal of chromatography a, 2004. **1025**(1): p. 93-103.
118. H, R.N., *Amelioration D'un Ancien Alambic Et Application A L'extraction Des Huiles Essentielles D'helichrysum Gymnocephalum Et D'athanasia Brownii*, Décembre 2012.
119. Elyemni, M., et al., *Extraction of essential oils of Rosmarinus officinalis L. by two different methods: Hydrodistillation and microwave assisted hydrodistillation.* The Scientific World Journal, 2019. **2019**.

120. CHEMAT, F. and M.E. LUCCHESI, *Extractions assistées par micro-ondes des huiles essentielles et des extraits aromatiques.* Journal de la Société ouest-africaine de chimie, 2005(20): p. 77-99.
121. Sun, J., W. Wang, and Q. Yue, *Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies.* Materials, 2016. **9**(4): p. 231.
122. DAUDON, J.L., *Thermogravimétrie*2001: Ed. Techniques Ingénieur.
123. Owen, P.L. and T. Johns, *Xanthine oxidase inhibitory activity of northeastern North American plant remedies used for gout.* Journal of ethnopharmacology, 1999. **64**(2): p. 149-160.
124. Chao, S.C., D.G. Young, and C.J. Oberg, *Screening for inhibitory activity of essential oils on selected bacteria, fungi and viruses.* Journal of Essential Oil Research, 2000. **12**(5): p. 639-649.
125. Berton, H., *Sorcellerie en Auvergne: Sorciers, guérisseurs, médecine magiques et traditionnelles.* Editions De Borée (Clermont-Ferrand), 2001.
126. Larousse, P., *Petit Larousse*1965: Larousse.
127. Azmir, J., et al., *Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review.* Journal of Food Engineering, 2013. **117**(4): p. 426-436.
128. Desalme, S., et al., *Choix du broyeur en vue de l'analyse d'éléments en traces dans les plantes.* 2011.
129. Zhang, D.-Y., et al., *Variation of essential oil content and antioxidant activity of Lonicera species in different sites of China.* Industrial Crops and Products, 2015. **77**: p. 772-779.
130. Richard, H., *Connaissance de la nature des arômes.* Richard H., Multon JL (Éds), Les arômes alimentaires, Partie I. Généralités, Coll. Sciences et techniques agro-alimentaires, Lavoisier TEC & DOC-Apria, Paris, France, 1992.
131. Benouda, H., et al., *Essential oil variation in wild-growing populations of Artemisia herba-alba Asso collected from Morocco: Chemical composition and multivariate analysis.* J. Mater. Environ. Sci, 2018. **9**: p. 1741-1749.
132. Babushok, V., P. Linstrom, and I. Zenkevich, *Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2011. **40**(4): p. 043101.
133. Souci, S.W., W. Fachmann, and H. Kraut, *Food composition and nutrition tables*2000: Medpharm GmbH Scientific Publishers.
134. Razzaghi, S.E., et al., *Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil.* Journal of Food Engineering, 2019. **241**: p. 26-32.
135. Bourenane, K., *Extraction d'une huile essentielle d'anis vert*, 2000. Thèse de doctorat.
136. Bassaid Oulhadj, R. and A. Zermane, *Extraction de l'huile essentielle de Lepidium Sativum par plusieurs.* 2020.
137. CRIGNOU, T., *Organisation internationale de normalisation (ISO).* Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle, 2001(R83): p. R83. 1-R83. 6.
138. Giwa, S.O., M. Muhammad, and A. Giwa, *Utilizing orange peels for essential oil production.* Journal of Engineering and Applied Sciences, 2018. **13**(1): p. 17-27.
139. Silvestre, W.P., et al., *Fractionating of green mandarin (Citrus deliciosa Tenore) essential oil by vacuum fractional distillation.* Journal of Food Engineering, 2016. **178**: p. 90-94.
140. Guenther, E., *The essential oils. Vol. 5. Florida*, 1952, Robert E. Krieger Publishing Company.
141. Koba, K., et al., *Activité antimicrobienne des huiles essentielles de Cymbopogon citratus L.(DC) Stapf., C. nardus L. Rendle et C. schoenanthus L. Spreng.* Journal de mycologie médicale (Paris), 2003. **13**(4): p. 175-180.
142. Chaouche, N., *Etude de l'extraction des huiles essentielles par deux méthodes a partir des ecorces d'orange*, 2021.
143. Couic-Marinier, F. and A. Lobstein, *Les huiles essentielles gagnent du terrain à l'officine.* Actualités pharmaceutiques, 2013. **52**(525): p. 18-21.

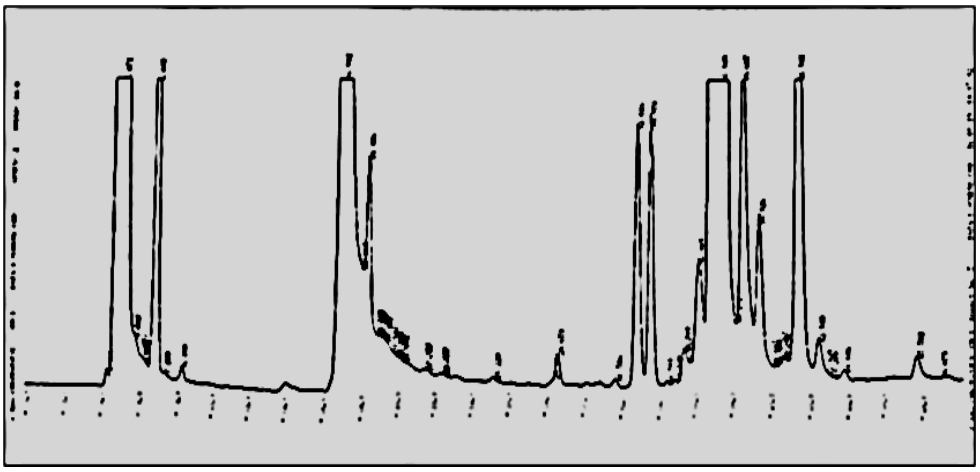
144. Saci, F., et al., *EXTRACTION, Caractérisations PHYSICOCHIMIQUE ET biologique DES HUILES ESSENTIELLES D'AGRUMES.* 2016.
145. Bousbia, N., et al., *Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity.* Food chemistry, 2009. **114**(1): p. 355-362.
146. Hou, H.-S., et al., *Extraction of essential oil from Citrus reticulate Blanco peel and its antibacterial activity against Cutibacterium acnes (formerly Propionibacterium acnes).* Heliyon, 2019. **5**(12): p. e02947.
147. Sayah, M., et al., *Valorisation des déchets industriels d'agrumes par l'extraction des huiles essentielles Valuation of industrial citrus waste by essential oils extraction.*
148. Margosan, D., et al., *The nature of the oil gland and its associated tissues in the pericarp of Citrus limon (L.) Burm. F. by confocal microscopy*. Phyton-International Journal of Experimental Botany, 2001: p. 107-119.
149. Ferhat, M.A., B.Y. Meklati, and F. Chemat, *Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry'distillation.* Flavour and Fragrance Journal, 2007. **22**(6): p. 494-504.
150. Houmy, N., et al., *Etude comparative des huiles essentielles de six variétés des nouvelles obtentions d'agrumes cultivées au Maroc.* African and Mediterranean Agricultural Journal-Al Awamia, 2020(129): p. 226-239.
151. Wolford, R.W., J.W. Kesterson, and J.A. Attaway, *Physicochemical properties of citrus essential oils from Florida.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1971. **19**(6): p. 1097-1105.
152. Bourgou, S., et al., *Changes of peel essential oil composition of four Tunisian citrus during fruit maturation.* The Scientific World Journal, 2012. **2012**.
153. Calo, J.R., et al., *Essential oils as antimicrobials in food systems–A review.* Food control, 2015. **54**: p. 111-119.
154. Afnor, N., *Recueil des Normes Françaises: Huiles Essentielles.* AFNOR: Paris, 1992.
155. Khanfri, N., *Optimisation des techniques d'extraction par hydrodistillation et hydrodistillation assistée par microonde de l'huile essentielle de cannelle algérienne: espèce poussant en Algérie*, 2012, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara.
156. Baser, K.H.C. and G. Buchbauer, *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*2009: CRC press.
157. Quintero, A., et al. *Constituents and biological activity of Citrus aurantium amara L. essential oil*. in *International Conference on Medicinal and Aromatic Plants (Part II) 597*. 2001.
158. Darjazi, B.B., *The effects of rootstock on the volatile flavor Components of Page mandarin [(Citrus reticulata Var Dancy× Citrus paradisi Var Dancan)× Citrus clementina] Flower and Leaf.* Afr. J. Agric. Res, 2011. **6**: p. 1884-1896.
159. Salem, A., *Extraction and identification of essential oil components of the peel, leaf and flower of tangerine" Citrus nobilis loureior var deliciosa swingle" cultivated at the north of Iran.* Master of Science Thesis, Islamic Azad University-Pharmaceutical sciences Branch, 2003.
160. Sawamura, M., et al., *Characteristic odor components of Citrus reticulata Blanco (Ponkan) cold-pressed oil.* Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 2004. **68**(8): p. 1690-1697.
161. Cheetham, P.S., *Natural sources of flavours.* Food flavour technology, 2010: p. 127-177.
162. Tiruppur Venkatachallam, S.K., et al., *Chemical composition of Nigella sativa L. seed extracts obtained by supercritical carbon dioxide.* Journal of food science and technology, 2010. **47**: p. 598-605.
163. Chemat, F., et al., *Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach.* Analytica Chimica Acta, 2006. **555**(1): p. 157-160.

164. Allaf, T., et al., *Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013. **72**: p. 24-30.
165. Paré, J.J., J.M. Bélanger, and S.S. Stafford, *Microwave-assisted process (MAP™): a new tool for the analytical laboratory.* TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1994. **13**(4): p. 176-184.
166. Chen, S.S. and M. Spiro, *Kinetics of microwave extraction of rosemary leaves in hexane, ethanol and a hexane+ ethanol mixture.* Flavour and Fragrance Journal, 1995. **10**(2): p. 101-112.

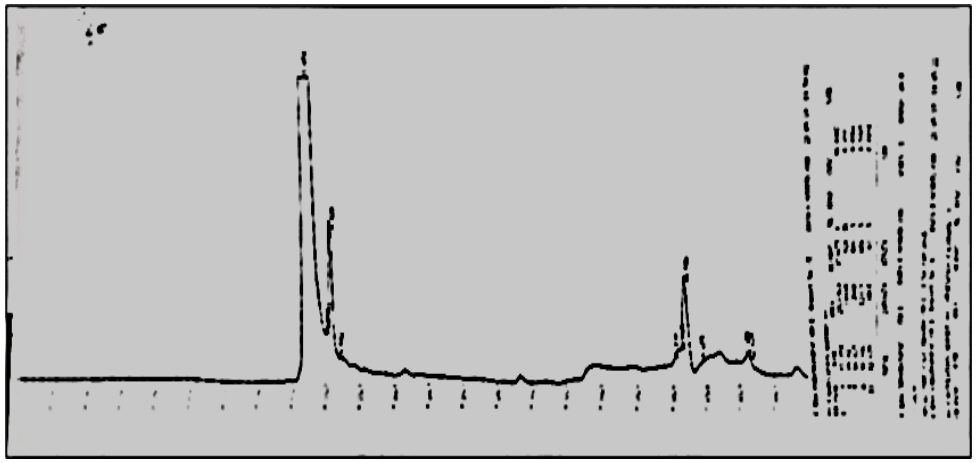
ANNEXE

- **Chromatogrammes CPG pour l'huile essentielle extraite par HDMO pour différents diamètres**

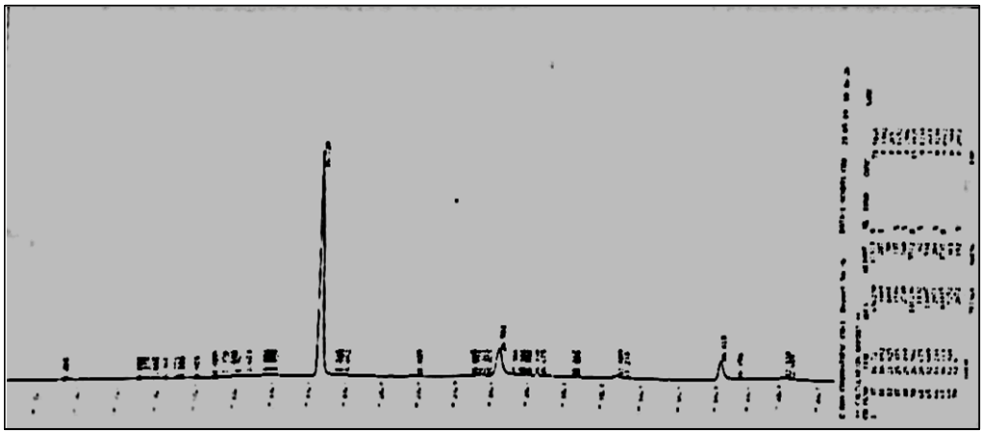
Mandarine / *citrus reticulata Blanco.*



200µm

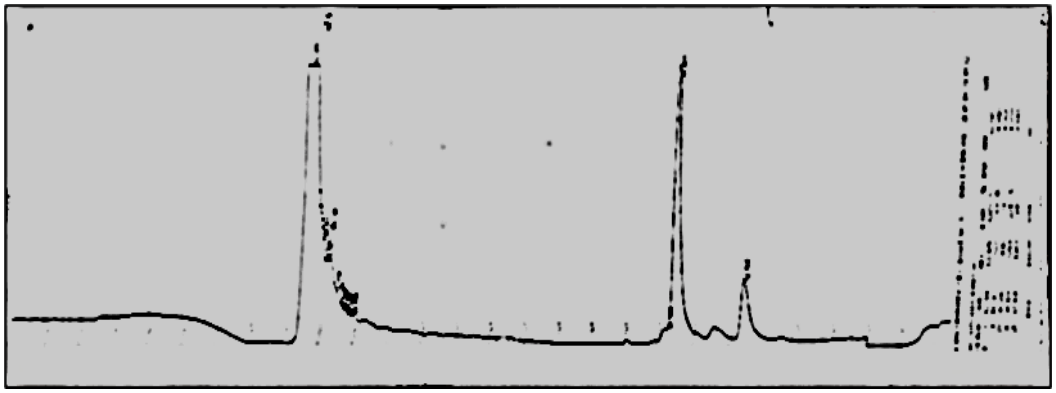


400µm

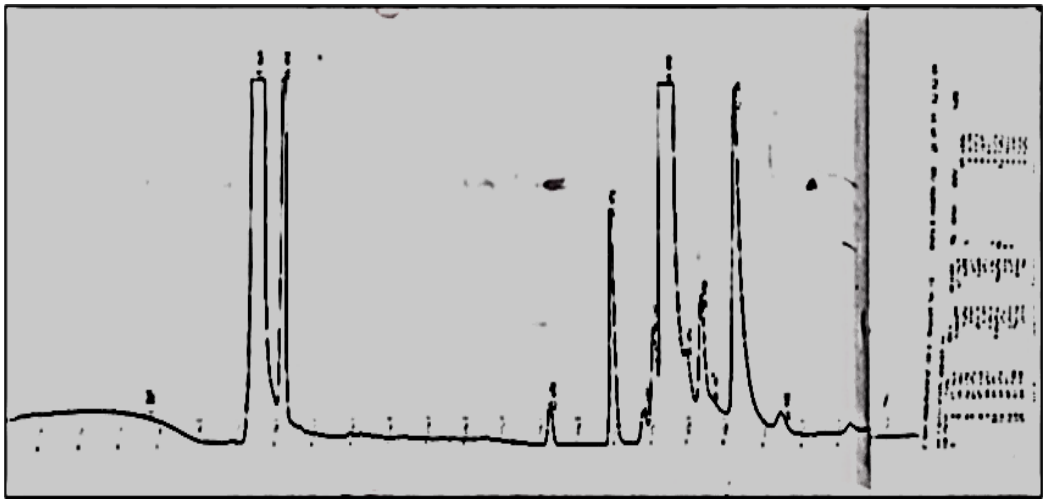


1000µm

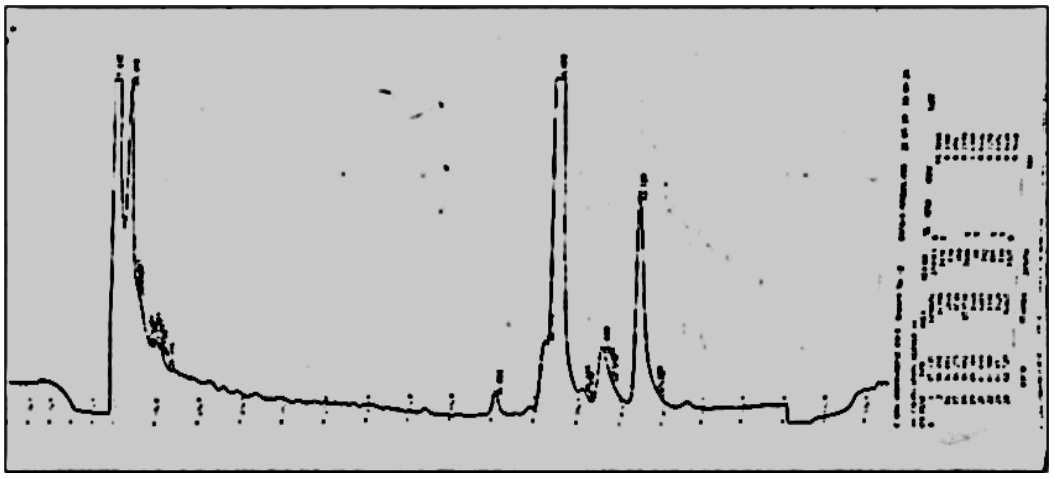
- **Orange** ***/citrussinensis (L) Osbeck***



200µm



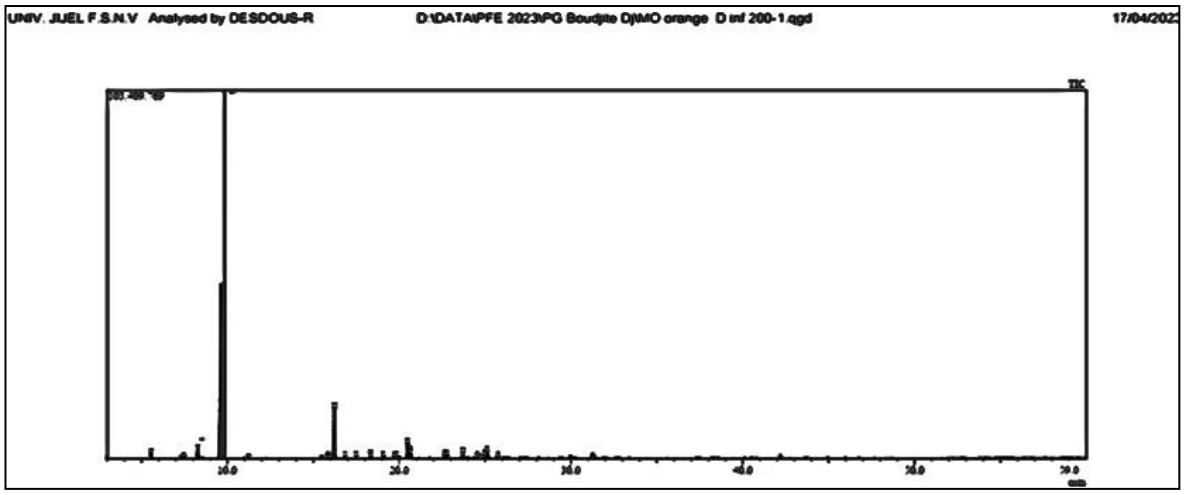
400µm

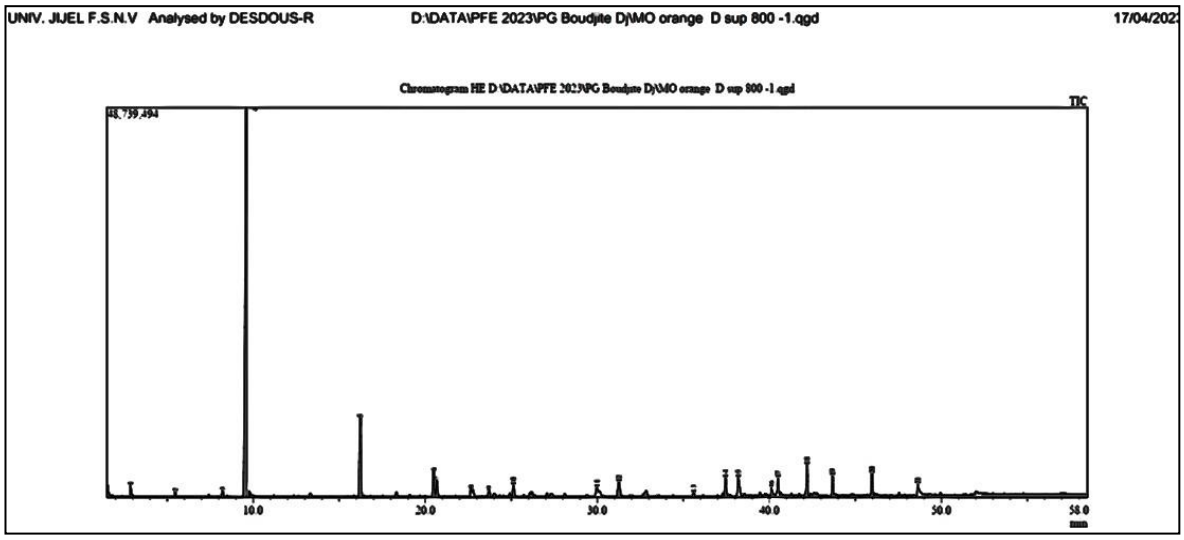


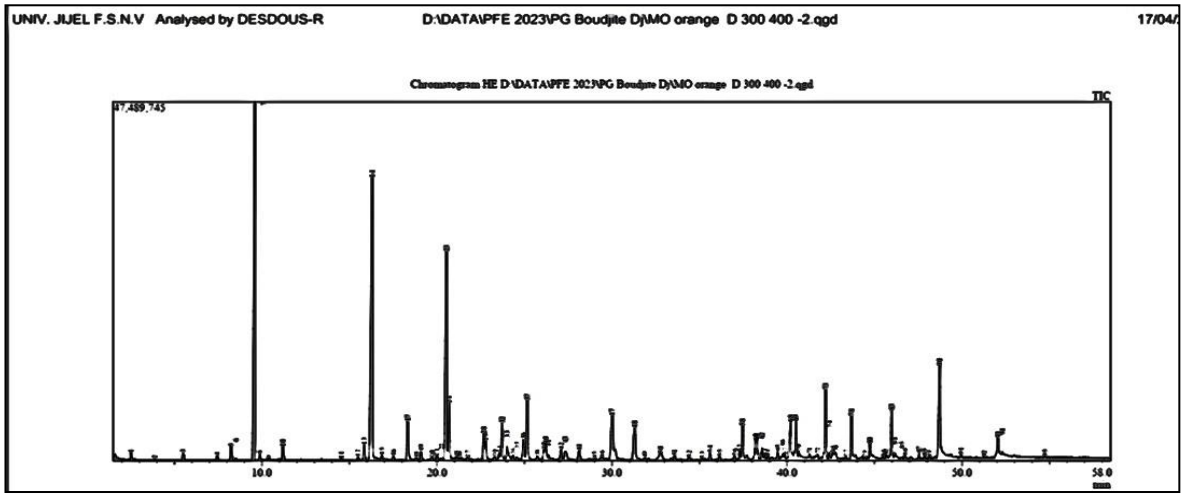
\

1000µm

- **<u>Chromatogrammes CG/MS pour l'huile essentielle d'orange extraite par HDMO pour différents diamètres</u>**







- **<u>Chromatogrammes CG/MS pour l'huile essentielle d'orange extraite par HD (Chauffe Ballon)</u>**

