REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés et Environnement

Spécialité : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Contribution à la valorisation des déchets de l'industrie agroalimentaire par l'extraction de composés bioactifs à intérêt pharmaceutique

---

Présenté par : Mlle AYAD Safa

Soutenu publiquement le 25 / 06 / 2025 Devant le jury composé de :

Présidente	Fergani Zineb	MCA	UYFM
Examinatrice	Youcef Ettoumi Khadidja	MCA	UYFM
Encadrante	Zouambia Yamina	Pr	UYFM
Co-Encadrante	Hachache Naima	MCB	UYFM

Année Universitaire : 2024/2025

REMERCIMENTS

En premier lieu je remercie ***DIEU*** *le tout puissant et miséricordieux, pour m'avoir accordé le courage, la force, la patience et la volonté d'accomplir ce modeste travail.*

En second lieu je tiens à remercie tout d'abord mes encadreurs, professeur Mme ***Zouambia Yamina*** *et Mme* ***Hachache Naima****, pour accepter de diriger ce travail et pour leurs orientations dont j'ai bénéficié, pour leurs bonnes volontés, ainsi que leurs patiences et leurs précieux conseils qu'elles m'ont prodigués tout au long de mon travail, qu'elles trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.*

Ma reconnaissance va également envers tous mes professeurs qui ont contribués à ma formation pour la qualité de l'enseignement qu'ils m'ont prodigué au cours des années passées à l'université, pour leurs efforts, conseils et leur patience.

Je remercie vivement les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail et au président de jury de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de ma famille et en particulier mes parents pour leurs encouragements et leur soutien de tous les instants.

En fin, Mes vifs remerciements vont aussi à tous mes amis qui m'ont aidé de près ou de loin, tout au long de mes études et notamment durant ce mémoire.

Dédicaces

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

A mes frères et sœurs

A mes amies

**** SAFA ***

Liste des abréviations

USDA	**:**	Département de l'Agriculture des États-Unis
Madr,	**:**	Ministre de l'Agriculture et du Développement Rural
CLAM	**:**	Comité de Liaison des Agrumes Méditerranéens
HE	**:**	Huile Essentielle
AFNOR	**:**	Association Française de normalisation
C	**:**	Concentration
CC	**:**	Chauffage Classique
DE	**:**	Degré d'Estérification
H%	**:**	Taux d'humidité
D_{20}^{20}	**:**	Densité relative
DM	**:**	Degré de méthyl estérification
GalA	**:**	Acide Galacturonique
Glc	**:**	Glucose
GlcA	**:**	Acide Galucornique
FM(LM)	**:**	Pectine faiblement méthylée
HD	**:**	Hydro Distillation
HM	**:**	Pectine hautement méthylée
I_A	**:**	Indice d'acide
IM	**:**	Indice électromagnétique
I_R	**:**	Indice de réfraction
NaOH	**:**	Sodium hydroxyde
H_2SO_4	**:**	Acide sulfurique
EC	**:**	Ecorce complète
F_f	**:**	Flavedos Frais
F_S	**:**	Flavedos Sèche
pH	**:**	Potentiel d'hydrogène
UV	**:**	Ultra-violet
R%	**:**	Rendement
T°C	**:**	Température
TE	**:**	Teneur en eau
FTIR	**:**	Fourier transform infrared spectroscopy
PI	**:**	Pectine Industrielle
PO	**:**	Pectine d'Orange
PC	**:**	Pectine de Citron

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Position taxonomique des Agrumes..... 4
Tableau III-1: Teneur en substances pectiques de quelques végétaux [91]. 27
Tableau III-2: Rendement en pectine extraite par voie enzymatique 32
Tableau V-1: Propriétés organoleptiques des huiles essentielles extraites 51
Tableau V-2 : Rendemets en huile essentielle des matières végétales 52
Tableau V-3: Résultats d'analyse physicochimique des huiles essentielles d'orange et de citron.....53
Tableau V-4: Propriétés organoleptiques des hydrolats extraites.....54
Tableau V-5: Résultats du pH d'hydrolat 54
Tableau V-6 : Résultats de la tension superficielle d'hydrolat.....56
Tableau V-7 : Diamètres des zones d'inhibitions des H.Es et d'Hydrolat de citron et d'orange 57
Tableau V-8 : Rendement en pectines 59
Tableau V-9 : Degrés d'estérification des pectines extraites 60
Tableau V-10 : Les caractéristiques morphologiques des produits 64
Tableau V-11 : Caracterisation physico-chimiques.....64

Liste des figures

Figure I-1 : Carte sur l'origine des Agrumes 3
Figure I-2: Cinq wilayas les plus productrices d'agrumes en Algérie en 2019 5
Figure I-3 : La structure d'une orange..... 6
Figure I-4 : Oranger..... 7
Figure I-5 : Fruits d'oranger (**istockphoto.com**)..... 7
Figure I-6 : A- Citronnier, B- Citrons..... 9
Figure I-7 : Principales molécules bioactives présentes dans les agrumes 10
Figure I-8 : Applications futures des écorces d'agrumes 11
Figure II-1 : L'isoprène 12
Figure II-2 : Structures de base d'Acide hydroxy benzoïque (A) et hydroxyciannimiques (B).....15
Figure II-3 : Structure de base des flavonoïdes 15
Figure II-4 : Structures de base des Tanins condensés 16
Figure II-5 : Classification des polyphénols avec exemple pour chaque classe. [47].....17
Figure II-6 : Modes d'extraction des huiles essentielles.....20
Figure II-7 : Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle.....20
Figure II-8 : Schéma du dispositif de l'hydro distillation.....21
Figure III-1 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire. [78].....24
Figure III-2 : Structure principale de la pectine 24
Figure III-3 : Structure chimique de l'acide galacturonique [82] 25
Figure III-4 : Schéma représentatif des chaines pectiques [88].....26
Figure III-5 : Stabilité de la pectine [94].....29
Figure IV-1: les écorces complète d'orange et de citron 37
Figure IV-2: Montage d'hydrodistillation par chauffage classique 38
Figure IV-3 : Séparation des huiles essentielles par décantation.....38
Figure IV-4 : Détermination du rendement 39
Figure IV-5 : Détermination du pH 39
Figure IV-6: Refractomètre.....40
Figure IV-7 : détermination du pH 41
Figure IV-8 : Différentes étapes du test d'aromatogramme.....44
Figure IV-9 : Gels douche formulés (A) : Citron (B) : Orange 48
Figure IV-10 : Savon liquide formulés (A) : Citron (B) : Orange 48
Figure IV-11 : Schéma représentatif des étapes de formulation d'un savon naturel 49
Figure V-1: Teneur en eau de Matière végétale (citron ; orange).....50
Figure V-2 : Les huiles essentielles obtenues.....51
Figure V-3 : Rendement en huiles essentielles des matières végétales extraites par CC.....52
Figure V-4 : Diamètre des zones d'inhibition 57
Figure V-5: Poudres des pectines extraites 59
Figure V-6 : Spectres FTIR de PI ; PO et PC avant extraction des Huiles essentielles 61
Figure V-7 : Spectres FTIR de PI , PO et PC après extraction des Huiles essentielles 62
Figure V-8 : Les étapes du test 66

ملخص

تركز هذه الدراسة على المساهمة في تثمين مخلفات صناعة الأغذية الزراعية من خلال استخراج مركبات نشطة بيولوجيًا معروفة بتأثيراتها المفيدة في الصناعتين الصيدلانية والتجميلية. في هذا السياق، تهدف دراستنا إلى استخراج الزيوت الأساسية والمواد البكتينية من قشور البرتقال والليمون. تم استخدام التقطير بالبخار (الهيدروديستلاسيون) لاستخراج الزيوت الأساسية، في حين استُخدم الاستخلاص الحمضي الساخن للحصول على المواد البكتينية. أظهرت التحاليل الفيزيائية والكيميائية للزيوت أما نتائج الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبكتين المستخرج .AFNOR الأساسية المُستخرجة توافقها مع المعايير الدولية (درجة الأسترة، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه، إلخ) فقد أظهرت أن المواد المستخرجة هي بكتينات عالية الميثلة بدرجات أسترة تفوق 50%. أظهرت دراسة نشاط الزيوت الأساسية والماء العطري (الهيدرولات) ضد سلالات ، حيث *E. coli*أن التأثير الأقوى لوحظ ضد (*Candida albicans*و *E. coli*ميكروبية مختلفة (مثل الإشريكية القولونية وصلت مناطق التثبيط إلى حوالي 22 ملم بالنسبة للزيوت الأساسية. كما تم إجراء اختبارات نوعية على الهيدرولات للكشف عن مجموعات مختلفة من المركبات الفينولية. وتبين أن الهيدرولات المستخرجة من البرتقال أغنى بالبوليفينولات مقارنة بهيدرولات الليمون. بالإضافة إلى ذلك، استُخدمت المستخلصات المذكورة في تركيب جل استحمام وصابون سائل. وقد كشف اختبار قدرة التنظيف للصابون عن كفاءة تنظيفية تم تقييمها بصريًا، وأظهرت فعالية تنظيف جيدة لكلا الصابونين المستخرجين من البرتقال والليمون. تُظهر نتائج هذه الدراسة الإمكانات الكبيرة لتثمين مخلفات الحمضيات للحصول على مركبات نشطة بيولوجيًا ذات قيمة مضافة عالية، مما يبرز أهمية هذا التوجه لتطوير منتجات طبيعية ومستدامة في قطاعي التجميل والصيدلة.

الكلمات المفتاحية :

- الحمضيات، التقطير بالبخار، الزيوت الأساسية، البكتين، البوليفينولات، النشاط المضاد للبكتيريا.

Résumé

Cette étude porte sur la contribution à la valorisation des résidus de l'industrie agroalimentaire par l'extraction de composés bioactifs qui sont reconnus pour leurs effets bénéfiques dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Dans ce contexte notre étude a pour but l'extraction des huiles essentielles et des substances pectiques à partir des écorces d'orange et de citron. L'hydrodistillation a été utilisée pour l'extraction des huiles essentielles et l'extraction par voie acide à chaud pour l'obtention des substances pectiques. Les analyses physicochimiques des huiles essentielles obtenues ont démontré leur conformité aux normes internationales AFNOR. Les résultats des caractéristiques physicochimiques de la pectine extraite (le degré d'estérification (DE), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, etc.) ont démontré que les substances extraites sont des pectines hautement méthylées avec des degrés d'estérification supérieur à 50%. L'activité des huiles essentielles et des hydrolysats sur diverses souches microbiennes (*Escherichia coli et Candida albicans*) a révélé que l'effet le plus prononcé a été observé contre *E. coli*, avec des zones d'inhibition atteignant environ 22 mm enregistrées pour les huiles essentielles. Des tests qualitatifs ont également été menés sur les hydrolats afin de détecter différents groupes de composés phénoliques. Les résultats montrent que l'hydrolat d'orange sont riches en polyphénols que les hydrolats du citron. De plus, les extraits susmentionnés ont été utilisés dans la formulation d'un gel douche et d'un savon liquide. Le test du pouvoir détergeant du savon évalué visuellement, a montré une efficacité de nettoyage appréciable pour les deux savons à base d'orange et du citron. Les résultats de cette étude démontrent le potentiel significatif de la valorisation des déchets d'agrumes pour obtenir des composés bioactifs à haute valeur ajoutée, soulignant l'importance de cette approche pour le développement de produits naturels et durables dans le secteur cosmétique et pharmaceutique.

Mots clés :

- Agrumes, Hydrodistillation, Huile essentielle, Pectine, Polyphénols, Activité antibactérienne

Abstract

This study focuses on the contribution to the valorization of agri-food industry residues through the extraction of bioactive compounds known for their beneficial effects in the pharmaceutical and cosmetic industries. In this context, our study aims to extract essential oils and pectic substances from orange and lemon peels. Hydrodistillation was used for the extraction of essential oils, while hot acid extraction was employed to obtain pectic substances. The physicochemical analyses of the obtained essential oils demonstrated their compliance with AFNOR international standards. The results of the physicochemical characteristics of the extracted pectin (degree of esterification (DE), Fourier-transform infrared spectroscopy, etc.) showed that the extracted substances are highly methylated pectins with esterification degrees higher than 50%. The activity of the essential oils and hydrosols on various microbial strains (Escherichia coli and Candida albicans) revealed that the most pronounced effect was observed against *E. coli*, with inhibition zones reaching approximately 22 mm recorded for the essential oils. Qualitative tests were also conducted on the hydrosols to detect various groups of phenolic compounds. The results show that orange hydrosols are richer in polyphenols compared to lemon hydrosols. Moreover, the aforementioned extracts were used in the formulation of a shower gel and a liquid soap. The test of the detergent power of the soap, evaluated visually, showed a notable cleaning effectiveness for both the orange-based and lemon-based soaps. The results of this study demonstrate the significant potential of citrus waste valorization for obtaining high-value-added bioactive compounds, highlighting the importance of this approach for the development of natural and sustainable products in the cosmetic and pharmaceutical sectors.

Keywords:

- Citrus fruits, Hydrodistillation, Essential oil, Pectin, Polyphenols, Antibacterial activity

Table des matières

REMERCIMENTS I
DEDICACES II
LISTE DES ABREVIATIONS III
LISTE DES TABLEAUX IV
LISTE DES FIGURES V
ملخص VI
RESUME VII
ABSTRACT VIII
TABLE DES MATIERES IX
INTRODUCTION GENERALE 1

Partie 1 : Synthèse Bibliographique

CHAPITRE I : AGRUMES 3
I.1 ORIGINE ET HISTOIRE DES AGRUMES 3
I.2 CLASSIFICATION BOTANIQUE DES AGRUMES 4
I.3 PRODUCTION DES AGRUMES DANS LE MONDE 4
I.4 COMPOSANTS DES AGRUMES 5
I.4.1 Ecorce *5*
I.4.2 Pulpe (ou endocarpe) *6*
I.4.3 Pépins *6*
I.5 DIFFERENTES VARIETES D'AGRUMES 6
I.5.1 Orange *6*
I.5.2 Citron *8*
I.6 COMPOSITION CHIMIQUES DES AGRUMES 9
I.7 DOMAINE D'UTILISATION DES DECHETS D'ECORCES 10
I.8 ASPECT ECONOMIQUE 11

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES 12
II.1 INTRODUCTION 12
II.2 DEFINITION 12
II.3 LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES 13
II.4 FONCTION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LA PLANTE 13
II.5 COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES D'AGRUMES 13
II.5.1 Terpènes *14*
II.5.2 Composés aromatiques *14*
II.5.3 Composés phénoliques *14*
II.5.4 Structure et classification des polyphénols *16*
II.5.5 Importance des polyphénols *17*
II.6 PROPRIETE DES HUILES ESSENTIELLES 17
II.6.1 Propriété physico-chimique *18*
II.6.2 Propriété biologique *18*
II.6.3 Propriété Médicinales *18*
II.7 CONSERVATION DES HUILES ESSENTIELLES 19
II.8 PROCEDES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES 19
II.8.1 Hydrodistillation *20*
II.9 PRINCIPAUX DOMAINES D'APPLICATION 21
II.9.1 Aromathérapie *22*
II.9.2 Agro-alimentaire *22*

II.9.3 Cosmétologie et parfumerie *22*
II.9.4 Pharmacie *22*

CHAPITRE III : GENERALITES SUR LES SUBSTANCES PECTIQUES 23

III.1 INTRODUCTION 23
III.2 DEFINITION 23
III.3 LOCALISATION DES PECTINES 23
III.3.1 Paroi cellulaire *23*
III.4 STRUCTURE CHIMIQUE DES PECTINES 24
III.4.1 Chaîne principale *25*
III.4.2 Les coudes pectiques *25*
III.5 TYPES DE PECTINES 26
III.6 SOURCE DE PECTINE 26
III.7 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PECTINES 27
III.7.1 Propriétés hydrodynamiques *27*
III.8 PROPRIETES GELIFIANTES, STABILISANTES ET EPAISSISSANTES 30
III.8.1 Propriétés gélifiantes *30*
III.8.2 Propriétés stabilisantes *30*
III.8.3 Les propriétés épaississantes des pectines *31*
III.8.4 Méthodes d'extraction des pectines *31*
III.8.5 Applications de la pectine *33*

Partie 2 : Étude expérimentale

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES 44

IV.1 INTRODUCTION 44
IV.2 PRODUITS ET MATERIELS UTILISES 44
IV.2.1 Appareillage et équipements *44*
IV.2.2 Verreries *36*
IV.2.3 Réactifs *36*
IV.3 MATIERE VEGETALE 36
IV.4 DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU 37
IV.5 EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES PAR HYDRODISTILLATION 37
IV.5.1 Protocol d'hydrodistillation *37*
IV.5.2 Isolation des huiles essentielles *38*
IV.5.3 Calcul de rendement en huiles essentielles *38*
IV.6 CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES EXTRAITS D'HYDRODISTILLATION 39
IV.6.1 Huiles essentielles *39*
IV.6.2 Hydrolats *41*
IV.7 ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DES HUILES ESSENTIELLES ET D'HYDROLATS EXTRAITES 42
IV.7.1 Aromatogramme *42*
IV.7.2 Mode opératoire *42*
IV.8 EXTRACTION DES SUBSTANCES PECTIQUES 44
IV.8.1 Préparation du matériel végétal *44*
IV.8.2 Extraction de la pectine par voie acide à chaud *44*
IV.8.3 Caractérisation physico-chimique des pectines *46*
IV.9 FORMULATION D'UN GEL DOUCHE ET SAVON LIQUIDE NATUREL 47
IV.9.1 Préparation de gels de douche à base de plantes *47*
IV.9.2 Préparation d'un savon liquide antiseptique et éclaircissant *48*

Partie 3 : Résultats et Discussion

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION 50

V.1 TENEUR EN EAU DE LA MATIERE VEGETALE 50
V.2 LES HUILES ESSENTIELLES 50
V.2.1 Caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles d'orange et de citron *50*

V.2.2 Rendement en huiles essentielles *51*
V.2.3 Analyses physicochimiques *53*
V.3 HYDROLAT 54
V.3.1 Caractérisation organoleptiques d'hydrolat *54*
V.3.2 Caractérisation physico-chimique d'hydrolat *54*
V.3.3 Résultats de la tension superficielle : *56*
Les résultats de la tension superficielle sont regroupés dans le tableau (V-6). *56*
V.4 ACTIVITE ANTIBACTERIENNE : 56
V.5 ACTIVITE DES HUILES ESSENTIELLES (HE) 58
V.5.1 Contre E. coli *58*
V.5.2 Contre Candida albicans *58*
V.6 ACTIVITE DES HYDROLATS 58
V.6.1 Contre E. coli *58*
V.6.2 Contre Candida albicans *58*
V.7 EXTRACTION DES SUBSTANCES PECTIQUES 59
V.7.1 Aspect général *59*
V.7.2 Rendement en pectines *59*
V.7.3 Détermination de degré d'estérification *60*
Comparaison entre écorces et marcs *60*
V.7.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier *61*
V.8 FORMULATION D'UN GEL DOUCHE ET SAVON LIQUIDE NATUREL 64
V.8.1 Caracterisation organoleptique des gels de douches et savons liquides formulés *64*
CONCLUSION ET PERSPECTIVES **69**
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction Générale

Introduction Générale

Durant ces dernières années, l'augmentation constante de la population mondiale a contribué à l'augmentation de la production de la nourriture mondiale et donc l'augmentation des déchets de celle-ci en grande quantité. Cette augmentation significative de la production des déchets alimentaires est devenue un enjeu global, parmi ces déchets on trouve les résidus agroalimentaires.

Dans ce contexte l'exploitation des déchets agroalimentaires dans l'objectif d'une valorisation a bénéficié au cours de ces dernières années d'un regain d'intérêt pour des raisons économiques aussi bien qu'environnementales.

Les agrumes représentent l'une des principales espèces agricoles faisant l'objet de transformations industrielles. Les résidus issus de leur traitement présentent un intérêt considérable en raison de leur composition variée. Leur valorisation nécessite la mise en œuvre de filières de recyclage et de traitement visant à optimiser l'exploitation de ces déchets. Parmi ceux-ci, les écorces d'agrumes se distinguent comme une source précieuse de molécules chimiques complexes, susceptibles d'applications variées dans de nombreux domaines.

L'isolement et la caractérisation de ces composés, souvent désignés sous l'appellation de « composés bioactifs », constituent un axe majeur d'évaluation de la biomasse agroalimentaire. Les nombreux effets bénéfiques de ces composés, provenant de sources naturelles, sont principalement attribués à leurs diverses propriétés physicochimiques, telles que leurs activités antioxydantes, antibactériennes, gélifiantes, épaississantes, entre autres. Un nombre croissant d'études se penchent actuellement sur la possibilité de transformer ces composés en ingrédients susceptibles d'être incorporés dans divers produits alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques.

Cet intérêt particulier s'explique par le fait que, ces dernières années, les consommateurs se sont de plus en plus tournés vers l'utilisation de produits naturels, privilégiant ainsi ceux-ci au détriment des produits issus de la synthèse chimique, dont les effets négatifs ont été largement documentés par diverses recherches. En effet, la plupart des résidus d'agrumes renferment des huiles essentielles et des polysaccharides, qui représentent des composés d'une grande valeur pour de nombreuses applications.

C’est dans cette perspective que nous avons entrepris notre étude sur la valorisation des écorces complètes d’agrumes, en vue de la récupération de composés bioactifs. Notre travail s'est concentré sur l’extraction des huiles essentielles ainsi que des substances pectiques. À cet effet, l’huile essentielle a été extraite par hydro-distillation, tandis que la récupération des substances pectiques a été réalisée par voie acide à chaud, directement à partir des écorces d’agrumes.

Pour atteindre l’objectif prédéfini, ce mémoire sera structuré en trois parties, encadrées par une introduction générale et une conclusion incluant des perspectives.

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique qui portera sur les agrumes, ainsi que sur les huiles essentielles et les pectines : leur localisation, leurs méthodes d’extraction, ainsi que leurs caractéristiques physicochimiques et biologiques.

La seconde partie décrira le matériel utilisé dans cette étude, les méthodes expérimentales ainsi que les techniques employées pour l’extraction des huiles essentielles, des hydrolats et des substances pectiques, l’étude de leurs propriétés physicochimiques, ainsi que l’évaluation de leurs activités biologiques.

La troisième partie présentera les résultats obtenus, accompagnés de leur interprétation et discussion.

Partie 1 :

Synthèse Bibliographique



Chapitre I : Agrumes

I.1 Origine et histoire des agrumes

Les agrumes sont cultivés depuis des milliers d'années et ont joué un rôle important dans l'histoire de l'humanité. Le mot « agrumes » provient du terme latin *acrumen*, qui décrivait les arbres portant des fruits acides dans les temps anciens. Les agrumes sont les fruits des végétaux des genres Citrus, *Fortunella* et *Poncirus* (famille des *Rutaceae*), Ces fruits sont connus pour leur goût acidulé, qui est dû à la présence d'acide citrique dans leur composition. Les agrumes renferment ; les citrons, les clémentines, les kumquats, les bergamotes, les limes, les mandarines, les oranges, les pamplemousses, les pomelos, les tangerines et les cédrats [1] Les agrumes ont une longue histoire de culture, avec la première mention enregistrée en Chine ancienne vers 2200 av [2]. Actuellement, ces fruits sont largement cultivés au Brésil, aux États-Unis et en Chine, étant les plus grands producteurs mondiaux. Les commerçants arabes les ont introduits dans la région méditerranéenne au, et les explorateurs européens les ont amenés dans le nouveau monde à l'ère de l'exploration [3]. Les agrumes sont aujourd'hui distribués un peu partout dans le monde. [4]

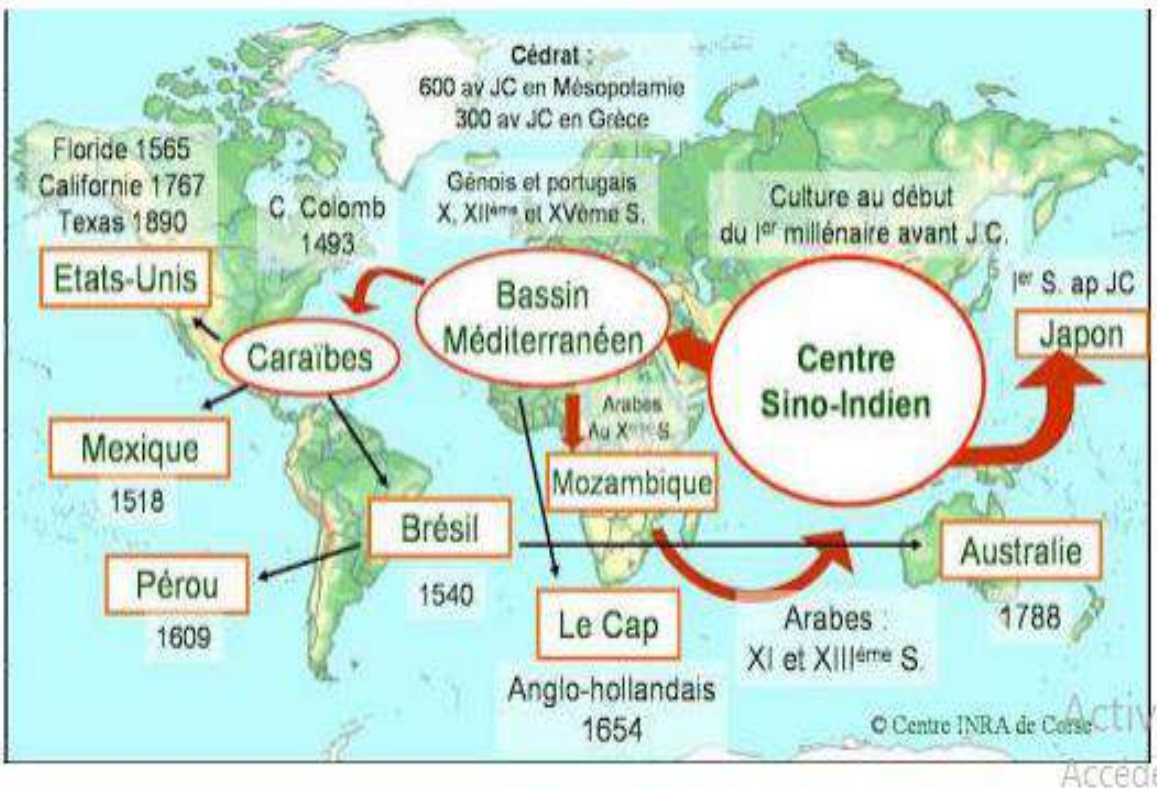


Figure I-1 : Carte sur l'origine des Agrumes

I.2 Classification botanique des agrumes

D'après GUIGNARD (2001), la position systématique des agrumes est donnée dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Position taxonomique des Agrumes

Taxonomie	Description
Règne	*Végétal*
Embranchement	*Spermaphytes (Phanérogames)*
Sous-embranchement	*Angiospermes.*
Classe	*Eu dicotylédones*
Ordre	*Rutales*
Famille	*Rutacée*
Sous-famille	*Rosidées*
Genre	*Citrus, Fortunella, Poncirus*

I.3 Production des agrumes dans le monde

Selon une étude publiée en 2014 par l'USDA la production mondiale d'agrumes se situe autour de 89 millions de tonnes (MT), dont 73% de la production sont consommés en frais, 26% sont destinés à la transformation et 9% à l'exportation, Cette production est répartie en plusieurs variétés d'agrumes dans laquelle 1'orange représente 57%, la mandarine 30%, le pamplemousse 7% et le citron et la lime 6% [5]. Avec une production de 17,34 MT, le Brésil est le premier producteur d'oranges dans le monde. II assure 34% de la production mondiale, suivi par la Chine (7,6MT), les États-Unis (6,29 MT) et l'Union Européenne (6,07 MT).

Dans la région Méditerranéenne, 22,5 MT d'agrumes sont produites par les 12 pays membres de Comité de Liaison des Agrumes Méditerranéens (***CLAM***) dont l'Espagne, le Maroc, la Turquie, l'Italie, l'Égypte, la Grèce et la Tunisie (***USDA, 2014***).

- **Agrumes en Algérie**

La culture des agrumes trouve en Algérie un certain nombre de conditions physiques favorables [6]. Le programme algérien de développement des agrumes occupe une place

importante dans la nouvelle politique agricole du pays. L'Algérie possède une collection variétale d'agrumes de 178 variétés, ce qui représente des ressources génétiques inestimable [7].

En 2019, la production totale des agrumes est de 1.583.493,1 tonnes, toutes les variétés confondues.

L'agrumiculture est concentrée dans la wilaya de Blida qui est considérée comme le premier producteur avec 443.192,7 tonnes (Figure I.2). La surface totale de cette culture augmente avec les années passant de 53.000 hectares en 2010 à 63.744 hectares en 2019 (***Madr, 2020***).

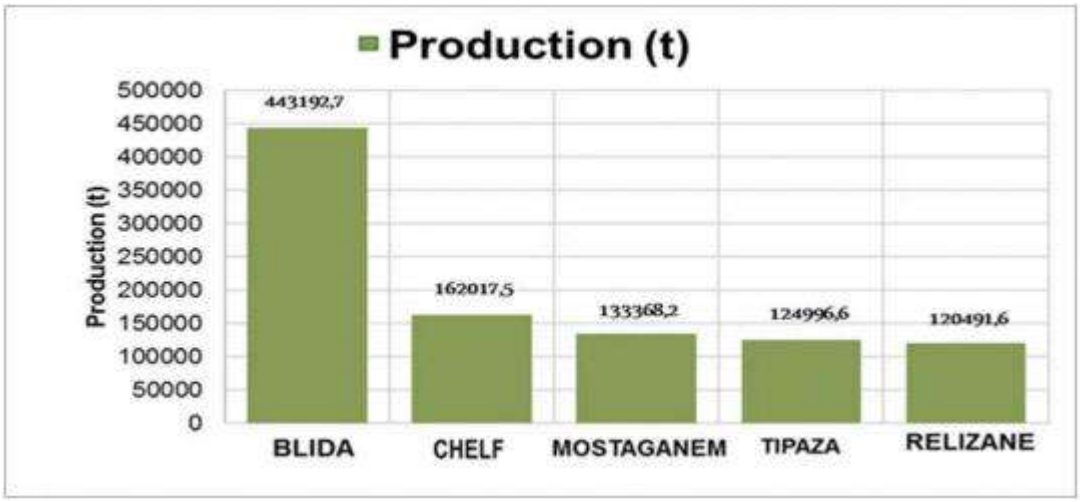


Figure I-2: Cinq wilayas les plus productrices d'agrumes en Algérie en 2019

I.4 Composants des agrumes

La structure d'une orange **(**Figure I.3**)**, est caractérisée par les composants suivants [8] :

I.4.1 Ecorce

Se décline en deux parties :

- **L'épicarpe :** c'est la couche extérieure colorée (zeste), appelée « flavedo » qui doit sa couleur jaune orangé aux flavanones. Elle contient des glandes aux huiles essentielles qui donnent l'odeur particulière à l'orange. Elle représente 8 à 10% du fruit.
- **Le mésocarpe :** c'est la couche intérieure blanche, appelée « albédo » à consistance spongieuse plus ou moins épaisse par rapport à la taille du fruit, elle ne contient aucun flavanone soluble. Elle représente 12 à 30% du fruit.

I.4.2 Pulpe (ou endocarpe)

C'est la partie comestible divisée en quartiers juteux. Elle est constituée par un ensemble de poils charnus ou vésicules renfermant le jus. Elle est souvent plus ou moins acide et sucrée ou amère et elle représente 50 à 80% du fruit.

I.4.3 Pépins

Se trouvent près du centre de l'orange, ils ont une teneur élevée en huiles essentielles, ils représentent 0 à 4% du fruit.

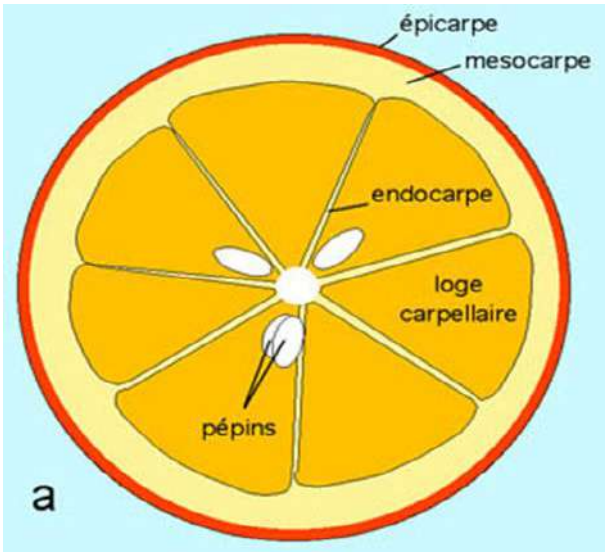


Figure I-3 : La structure d'une orange

I.5 Différentes variétés d'agrumes

Il existe donc différentes variétés de Citrus, agrumes consommés et utilisés industriellement partout dans le monde, citant comme exemples : orange, citron et le citrange. Qui font l'objet de notre étude expérimentale [10].

I.5.1 Orange

Le terme « Orange » est apparu au XIIIe siècle, il vient de l'arabe « Narangi ». Cet hybride ancien est probablement un croisement entre le pamplemousse et la mandarine. L'oranger « *Citrus sinensis* » est originaire de Chine, il est cultivé dans les régions tempérées et chaudes, une fois implanté, dans le bassin méditerranéen, l'oranger est diffusé à travers le monde par les Européens [11].

L'oranger est un arbre (Figure I.4), pouvant atteindre 10 m de hauteur environ, avec un feuillage vert sombre persistant légèrement ailé à floraison blanche très parfumée. Ses fruits

mettent 10 à 20 mois pour murir, de la taille moyenne, de forme sphérique et de couleur caractéristique orange [12].



Figure I-4 : Oranger

L'oranger « *Citrus sinensis* » est un arbuste fruitier de la famille de Rutacées qui Possède de petites feuilles avec un pétiole discret et de petites fleurs blanches très Parfumées [13].

L'orange est un agrume, fruit comestible de l'oranger, de forme sphérique à ovale à La peau orangée rougeâtre (Figure I.5), épaisse et assez rugueuse contenant une huile Essentielle d'odeur caractéristique. L'orange est un fruit juteux, sucré, on utilise ce fruit Pour les salades de fruits, les confitures, ou pour la consommation [11].



Figure I-5 : Fruits d'oranger (**istockphoto.com**).

Selon la partie de la plante (feuilles, fleurs…) distillée (ou expresses pour les zestes de Citrus), il peut exister plusieurs huiles essentielles pour la même plante avec des compositions chimiques et des activités différentes [12].

L'essence d'orange possède une teneur en hydrocarbures mono terpéniques que l'on peut évaluer à environ 90%. Le composant dominant de la fraction mono terpénique est le limonène, suivi de loin par le Mycènes, le Sabinien et l'a-pinène. Les composants oxygénés

sont responsables du parfum caractéristique de l'essence avec notamment l'aldéhyde décylique quia une odeur d'orange [13].

Les huiles essentielles d'orange proviennent de l'oranger doux, sont réputées pour leurs actions remarquables :

- Elles s'utilisent en cas de dépression, d'énervement, de surmenage dans la vie professionnelle ou privée ou de manque de confiance en soi.
- Elles créent une ambiance sereine, calme, harmonieuse, agréable, elles stimulent légèrement et augmentent la capacité de concentration.
- Elles calment et induisent le sommeil.
- Elles sont un excellent tonique de l'épiderme, elles stimulent la circulation lymphatique et désintoxiquent la peau : on l'utilisera pour tous types de peau.
- Grâce à ses propriétés astringentes, elles agiront très bien contre les rides et la cellulite.
- Protectrice de l'épiderme, on l'utilisera contre les crevasses et le des sèchement cutané.
- Elles stimulent également le système digestif : on l'utilisera pour soulager des flatulences, des crampes ou des spasmes intestinaux, pour calmer un estomac noué ou faciliter la digestion.
- Elles fortifient les glandes et stimulent leur fonctionnement. Elles renforcent le système immunitaire et peut faire baisser la fièvre en cas de rhume ou de grippe.
- On l'utilisera volontiers en bain de bouche pour rafraichir l'haleine ou traiter une gingivite.
- Elles désinfectent l'air ambiant [14].

I.5.2 Citron

Le citronnier est un petit arbre épineux à feuilles persistantes (Figure I-6. A), qui peut atteindre 3 à 6 m de hauteur, à cime étalée et peu dense, au feuillage vert clair. Les feuilles composées, unifoliées, alternées, de formes variables, lancéolées et elliptiques, à bord denticulé, de taille très variable de 5 à 10 cm. Les fleurs sont blanches et odorantes. Le fruit est de forme ovale, avec un mamelon plus au moins apparent à leur extrémité (Figure I-6. B). La peau fine est colorée en jaune à maturité du fruit ; elle est pourvue de nombreuses glandes oléifères renfermant des essences. La pulpe, de coloration jaune ou verdâtre, est généralement riche en acide citrique, ce qu'il lui donne sa saveur acide [15].

De façon générale, on peut dire que l'essence de citron est composée de 92 à 93% de terpènes dont le d-limonène est le plus abondant. Le parfum est surtout déterminé par les éléments oxygénés dont le citral ou le géraniale $C_{10}H_{16}O$ à raison de 3 à 5% et le citronellal $C_{10}H_{18}O$ [16].

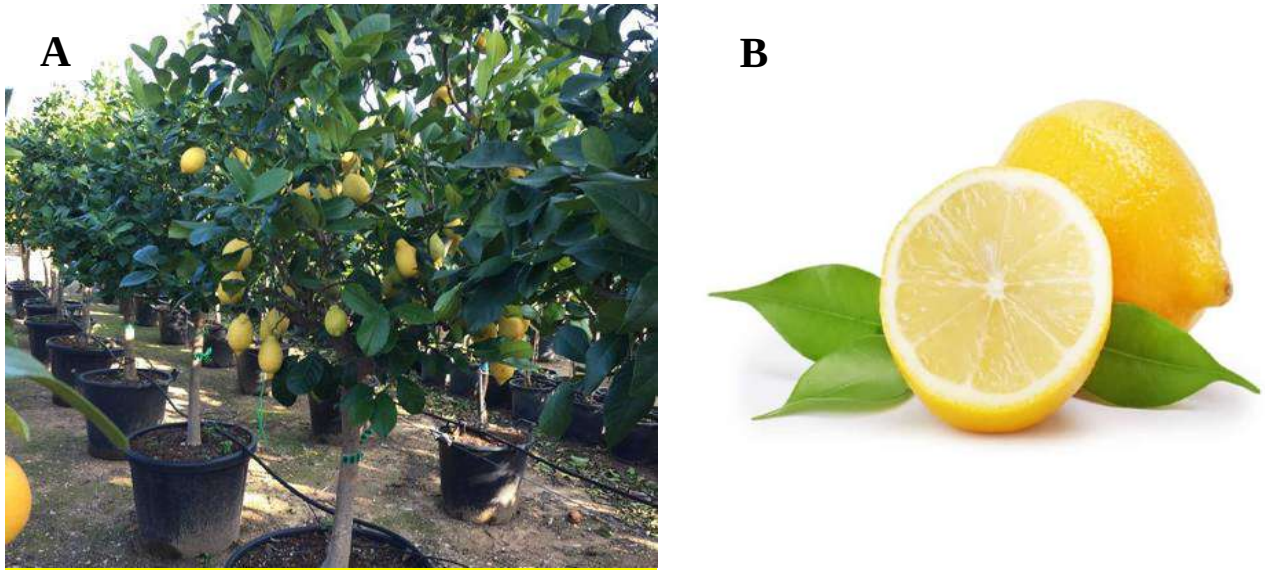


Figure I-6 : A- Citronnier, B- Citrons

Le citrus limon à peau plus épaisse. La variété la plus cultivée en Europe est le Verna. On trouve aussi l'Eureka, en provenance des États Unis mais cultivé également en France, et le Santa Teresa. Le citron vert (Citrus aurantifolia) n'est pas un citron jaune cueilli avant maturité, mais une espèce à part entière, que l'on appelle aussi la lime. [17].

I.6 Composition chimiques des agrumes

Les déchets d'agrumes sont composés de substances hautement bioactives et de produits phytochimiques, notamment d'huiles essentielles (H.Es), d'acide ascorbique, de sucres, de caroténoïdes, de flavonoïdes, de fibres alimentaires, de polyphénols et d'une gamme d'oligoéléments [18]

Jusqu'à présent, environ 140 composés chimiques ont été isolés et identifiés dans les écorces d'agrumes. Les flavonoïdes constituent le groupe prédominant de composés bioactifs, remplissant diverses fonctions biologiques. [19].

Le flavédo et l'albédo contiennent des composants chimiques importants et fournissent des composés tels que des fibres alimentaires, des acides gras essentiels et divers composés phytochimiques. Flavedo se caractérise par la présence de grandes quantités de capsules d'huile contenant des composés organiques volatils, des caroténoïdes, des acides gras et des stérols.

L'albédo est un tissu spongieux connu pour sa teneur élevée en pectine, hémicellulose et cellulose. [20]

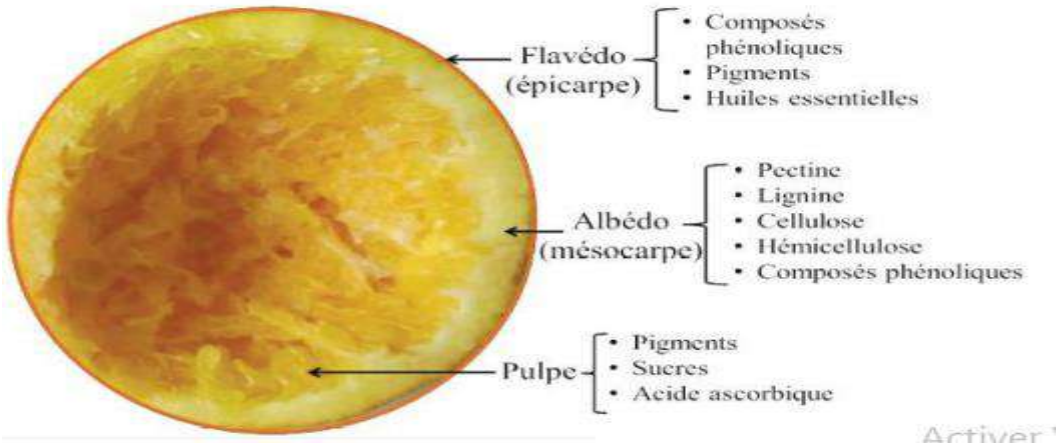


Figure I-7 : Principales molécules bioactives présentes dans les agrumes après leur pressage [21]

I.7 Domaine d'utilisation des déchets d'écorces

Les déchets d'écorces d'agrumes, générés en grande quantité par l'industrie agroalimentaire, peuvent être valorisés dans divers domaines grâce à leur richesse en composés bioactifs. Dans l'industrie alimentaire, ils sont utilisés pour l'extraction des pectines, servant d'agents gélifiants dans les confitures, les gelées et certains produits laitiers. Les huiles essentielles, extraites principalement des zestes, trouvent des applications en cosmétique, en parfumerie, et en aromathérapie, en raison de leurs propriétés aromatiques et antimicrobiennes. Les écorces sont également une source importante de polyphénols, utilisés dans les secteurs pharmaceutique et nutraceutique pour leurs effets antioxydants et anti-inflammatoires. Par ailleurs, ces déchets peuvent être utilisés dans l'alimentation animale, amendement organique du sol, substrat de compostage et matière première pour la production de bioéthanol et de bio-méthanol. Ainsi, la valorisation des écorces d'agrumes contribue à la réduction des déchets et au développement de filières durables et innovantes.

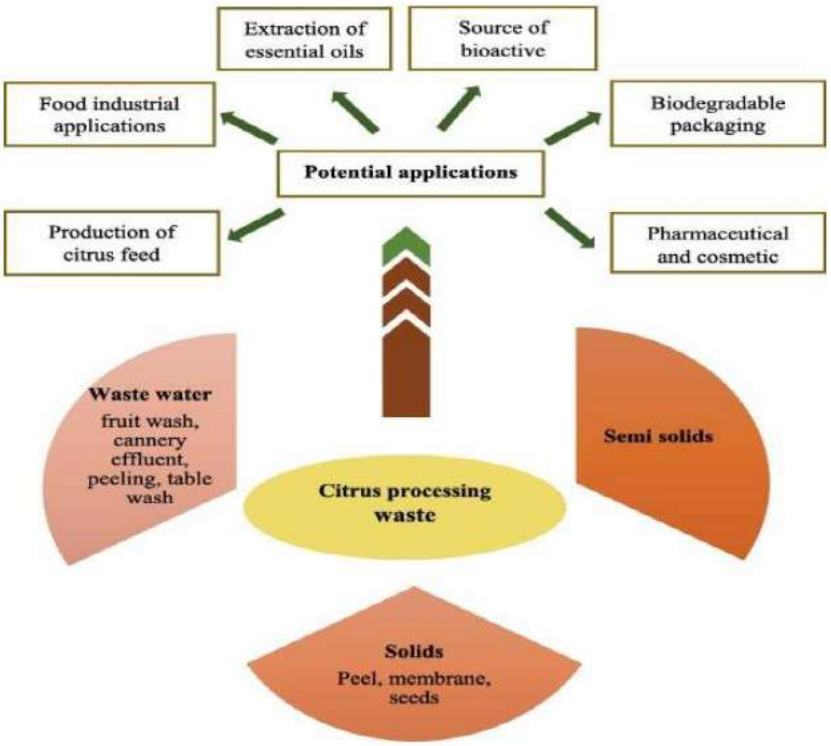


Figure I-8 : Applications futures des écorces d'agrumes

I.8 Aspect économique

Parmi les raisons qui ont donné aux agrumes un poids économique sur la scène internationale figurent leurs bienfaits sur la santé, attribués relativement à la présence de composés bioactifs, tels que les composés phénoliques (par exemple, les glycosides flavanones, acides hydroxcinnamiques) [22], la vitamine C [23], et les caroténoïdes [24].

Bien que les fruits soient utilisés principalement pour le dessert, ces derniers sont aussi des sources d'huiles essentielles en raison de leurs composés aromatiques [25,26].

Par exemple, les saveurs de la lime sont utilisées dans les boissons, les confiseries, les biscuits et les desserts [25,27]. De nombreux auteurs ont rapporté des propriétés anti oxydantes et anti radicalaires des huiles essentielles [28] et, dans certains cas, une incidence directe liée à l'alimentation [29]. Jusqu'à présent, les études sur les composés bioactifs et l'activité antioxydant des agrumes ont principalement porté sur les fruits (écorces, pulpes et jus) et les fractions polaires [30].

Chapitre II : Généralités sur les huiles essentielles

II.1 Introduction

Les huiles essentielles sont des extraits naturels obtenus à partir de différentes parties des plantes. Utilisées depuis l'Antiquité pour leurs propriétés médicinales, cosmétiques et aromatiques, elles connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt dans divers secteurs industriels. Les huiles essentielles sont largement employées dans divers domaines de l'industrie chimique, notamment l'agroalimentaire, la parfumerie, la cosmétique, la médecine et l'aromathérapie. [31] Riches en composés volatils, elles possèdent une grande variété d'activités biologiques qui justifient leur large utilisation et les nombreuses recherches qui leur sont consacrées.

II.2 Définition

La définition suivante provient de la pharmacopée et de la norme française AFNOR et internationale ISO. Les huiles essentielles sont issues de la sécrétion naturelle élaborée dans les différentes parties de la plante : la fleur, la feuille, le fruit, l'écorce… Elles se forment dans des cellules spécialisées, qui sont souvent, regroupées en canaux ou en poches sécréteurs et elles sont ensuite acheminées vers les différentes sections de la plante, lors de sa croissance de cette dernière. La composition chimique des huiles essentielles est très complexe, les principaux constituants sont les terpènes (C_5H_8) n qui sont des hydrocarbures résultant de la combinaison de plusieurs unités d'isoprène c'est-à-dire (C_5H_8).

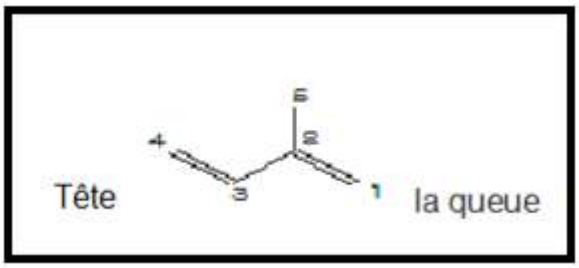


Figure II-1 : L'isoprène

Les huiles essentielles des agrumes se déposent progressivement tout au long de la vie du fruit, de la feuille ou de la fleur dans des sacs connus sous le nom de glandes à essence. Les cellules sécrétrices qui entourent ces poches isolent le contenu de la poche des tissus adjacents.

Les huiles essentielles se diffèrent des huiles grasses par leurs propriétés physiques et leurs compositions : elles se volatilisent à la chaleur et leur coloration sur le papier est temporaire. Elles se caractérisent par leurs propriétés sensorielles (odeur, couleur et goût). À température ambiante, ces liquides ont généralement une densité inférieure à celle de l'eau. Ils

sont incolores ou jaune pâle, à quelques exceptions près, comme les huiles essentielles de cannelle (orange), d'absinthe (verte) ou de camomille (bleue). [32]

II.3 Localisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles peuvent se trouver dans différents organes des plantes : les fleurs (comme celles du bergamotier ou de la tubéreuse), mais aussi les feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier, etc.). Elles se logent également, bien que de manière moins courante, dans les écorces (cannelle), les bois (bois de rose, santal), les racines (vétiver), les rhizomes (curcuma, gingembre), les fruits (épices diverses, anis, badiane) et les graines (comme la muscade). Même si l'ensemble des organes d'une même espèce peut produire une huile essentielle, sa composition chimique varie en fonction de l'organe dans lequel elle est localisée.

Dans le cas de l'oranger amer, le péricarpe frais du fruit, autrement dit le zeste, produit l'huile essentielle d'orange amère. La fleur, quant à elle, est utilisée pour obtenir l'essence de néroli, tandis que l'hydro distillation des feuilles, des ramilles et des petits fruits permettent d'extraire l'essence de petit grain bigaradier. Ces trois huiles essentielles présentent des compositions distinctes. [33]

II.4 Fonction des huiles essentielles dans la plante

Les huiles essentielles ont de nombreuses propriétés ; Ils peuvent protéger les plantes des prédateurs, attirer les insectes pollinisateurs, empêcher la germination et la croissance et inhiber la croissance des bactéries et des champignons. De toute façon, il est très difficile de réduire l'acte des huiles essentielles à une tâche spécifique. [34]

La fonction biologique de certains autres composés, comme les terpénoïdes qui constituent les huiles essentielles, est, à la fois, rarement clair et rarement détermine. [35]

D'autres pensent que les huiles essentielles facilitent certaines réactions chimiques et maintiennent l'humidité nécessaire à la survie des plantes exposées aux climats désertiques. [36]

II.5 Composition chimique des huiles essentielles d'agrumes

Les huiles essentielles sont en fait divisées en deux grandes classes de molécules odorantes, selon la voie métabolique empruntée ou utilisée. Il s'agit des terpènes (mono- et sesquiterpènes), qui prédominent dans la plupart des essences, et les composés aromatiques. [37]

II.5.1 Terpènes

Les terpènes sont des hydrocarbures naturels, de structure cyclique ou de chaine ouverte, Leur spécificité structurale la plus considérable est la présence dans leur squelette d'unité isoprénique à 5 atomes de carboneC_5H_8.

Ils sont classés en fonction du nombre d'unités isoprènes, formant ainsi des monoterpèn es composés de deux isoprènes ($C_{10}H_{16}$), et des sesquiterpènes constitués de trois isoprènes ($C_{15}H_{24}$).Formés de quatre isoprènes ($C_{20}H_{32}$), on trouve des terpènes, et des tétraterpènes com posés de huit isoprènes qui mènent à la production de caroténoïdes. [37]

II.5.2 Composés aromatiques

Une autre catégorie de composés volatils souvent rencontrée regroupe les composés aromatiques issus du phénylpropane. Elle inclut des substances odorantes largement reconnues, telles que la vanilline, l'eugénol, l'anéthol, l'estragol, et autre substances. [37]

II.5.3 Composés phénoliques

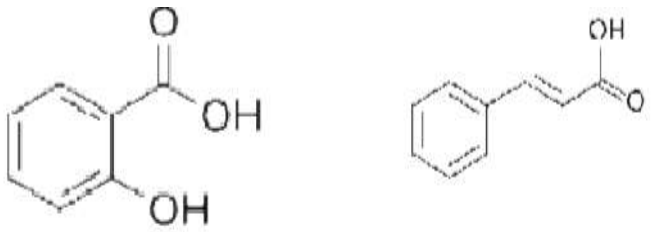
Les composés phénoliques sont une sous-classe des produits de métabolisme secondaire des plantes aromatiques. Il s'agit d'un ensemble varié de molécules, comportant en commun l'existence de moins d'un noyau benzénique associé à l'un ou plusieurs ligands hydroxyles libres ou intégrés à une autre fonction organique. Ces molécules ont un rôle biologique important et s'élaborent principalement dans le végétal, notamment dans les fruits, les légumes et les céréales, avant de se trouver dans des produits laitières, le thé, et le jus d'orange. [37]

Il existe actuellement une abondante documentation sur les composés phénoliques. En réalité leurs particularités intéressantes sur la santé humaine ; effets protecteurs contre les maladies cardio-vasculaires, effets anti-inflammatoires, ou encore antiviraux [38]. Plus que ça, ils sont bénéfiques pour l'homme vis-à-vis de certaines maladies, par leur action sur le métabolisme humain et leurs propriétés anti oxydantes. [37]

Ces différenciations structurales contribuées à l'extension de leurs spectres d'activité dans les différents domaines fondamentaux et appliqués liées aux plantes ou aux activités humaines à des fins diététiques et thérapeutiques mais aussi à l'échelle du laboratoire de recherche puis la production industrielle. [39]

II.5.3.1 Acides phénoliques

Les acides phénoliques dérivés de l'acide benzoïque sont des dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque comme l'acide vinylique. Les acides phénoliques dérivés de l'acide cinnamique ont une distribution très large. [40]



(A) (B)

Figure II-2 : Structures de base d'Acide hydroxy benzoïque (A) et hydroxyciannimiques (B).

II.5.3.2 Flavonoïdes

Les flavonoïdes (du latin *Flavius*, jaune) est le groupe le plus répandu des composés phénoliques dans le règne végétal, plus de 5000 composés ont été décrits [41].

Ils ont un squelette de base de quinze atomes de carbones qui sont arrangés à une configuration C6-C3-C6, constitués de 2 cycles aromatiques A et B reliés par une chaine en C3 qui forme un hétérocycle oxygéné C. [41]

Ce sont les composés les plus abondants parmi tous les composés phénoliques. Ils ont des rôles variés dans les plantes en tant que métabolites secondaires, étant impliqués dans les processus de défense contre les UV, la pigmentation, la stimulation des nodules de fixation de l'azote et la résistance aux maladies. [42]

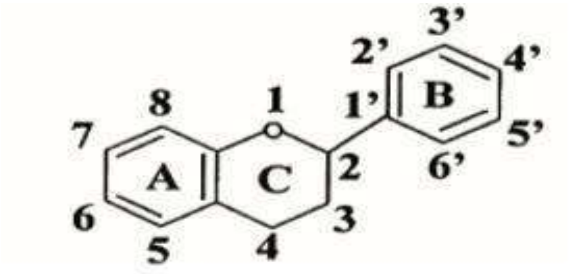


Figure II-3 : Structure de base des flavonoïdes .

II.5.3.3 Tanins

Cette classe désigne le nom général descriptif du groupe des substances phénoliques polymériques, ayant une masse moléculaire compris entre 500 et 3000 qui présente, à côté des réactions classiques des phénols, la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines [43]**.** Les tanins sont caractérisés par une saveur astringente et sont trouvé dans toute les parties de la plante : l'écorce, le bois, les feuilles, les fruits et les racines. Les tanins sont subdivisés en deux classes différentes, largement distribuées chez les végétaux supérieurs, qui sont les tanins hydrolysables et les tanins condensés [44]

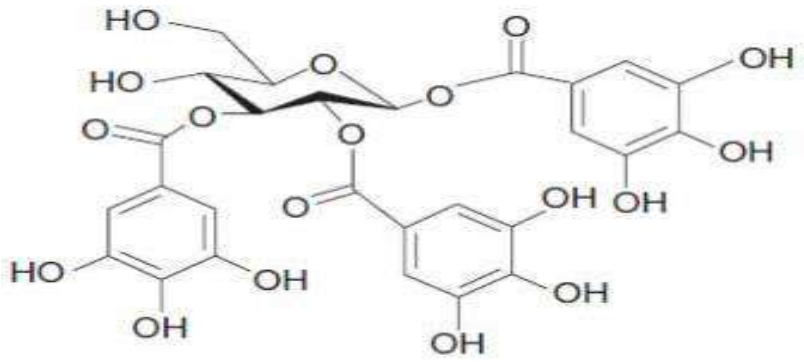


Figure II-4 : Structures de base des Tanins condensés .

II.5.4 Structure et classification des polyphénols

Les polyphénols se réfèrent à une vaste gamme de structures chimiques. L'élément fondamental structurel est un noyau benzénique auquel sont directement rattachés un ou plusieurs groupes hydroxyles, libres ou intégrés dans une autre fonction chimique. [45,46]

Ils sont répartis en diverses catégories selon le nombre de noyaux aromatiques qui les constituent et des éléments qui les unissent. On distingue principalement les flavonoïdes, les acides phénoliques, les tanins (condensés et hydrolysables), les stilbènes et les lignanes parmi les groupes majeurs de polyphénols. [45,46]. La Figure II-5 présente une classification des polyphénols.

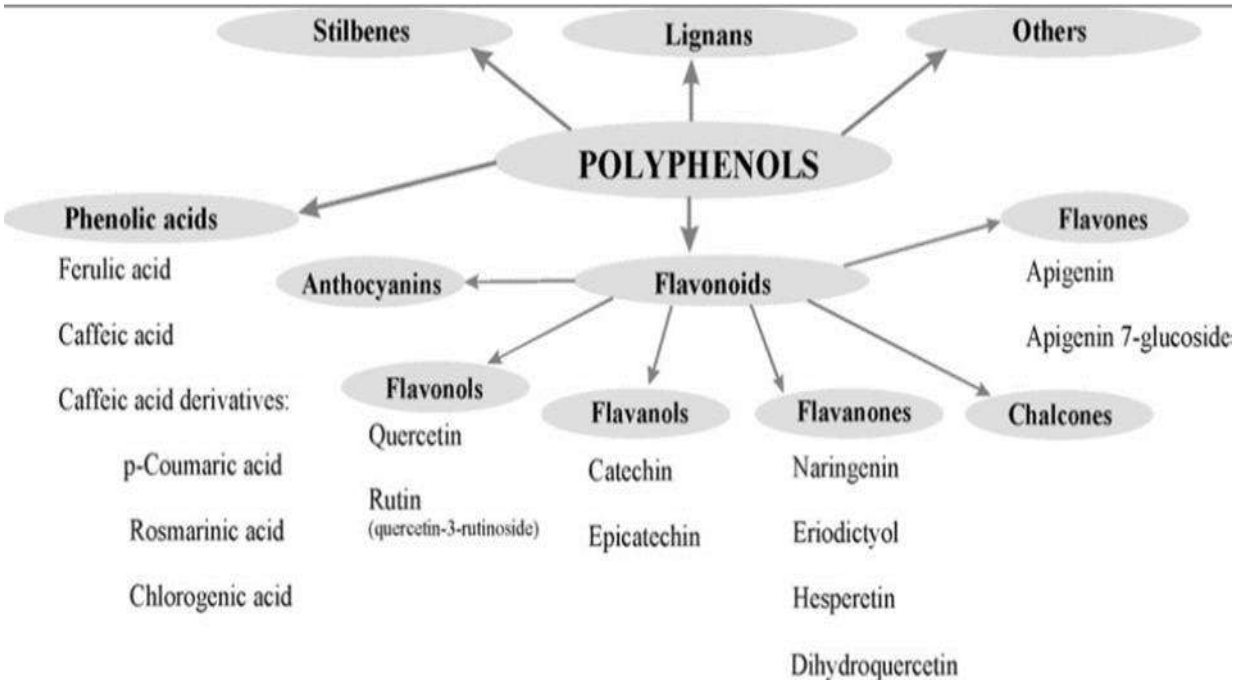


Figure II-5 : Classification des polyphénols avec exemple pour chaque classe. [47]

II.5.5 Importance des polyphénols

L'importance des polyphénols ne cesse de grandir grâce à leurs effets positifs sur la santé. Leur fonction en tant qu'antioxydants naturels attire de plus en plus l'attention pour la prévention et la lutte contre le cancer, les maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives. [48] Ils sont également utilisés comme additifs, ou comme agent de conservation dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

II.6 Propriété des huiles essentielles

Depuis l'Antiquité, les huiles essentielles constituent un allié célèbre pour leurs nombreuses qualités thérapeutiques gardées en secret. En effet, leur diversité moléculaire rend ces molécules capables de remporter de multiples rôles, de propriétés biologiques. [49]

Les hydrocarbures mono-terpéniques, en effet, sont antalgiques lorsque sont utilisés sous forme de poudre par voie percutanée et vermifuges, emménagogues, antiseptiques pour l'air, antiparasitaire ; les hydrocarbures sesquiterpéniques sont baisse la tension artérielle, analogiques, anti-inflammatoire, apaisants. [50]

En effet, la liste des propriétés des huiles essentielles est longue et variée que l'on ne peut présenter toutes. Cette activité biologique a même été largement étudiée, de façon très documentée, à travers des travaux scientifiques. [51]

II.6.1 Propriété physico-chimique

En général, les variations de la portée physico-chimique des huiles essentielles sont liées à plusieurs facteurs qui sont issues principalement à leur origine géographique, et aux conditions climatiques, (fortes pluies, humidité ou sécheresses et même sur la période de récolte et les méthodes de récolte ou les procédés d'extraction). Ces facteurs participent à expliquer les écarts, en général considérable, produite dans les constantes et le pourcentage des composants. [52]

- Ce sont souvent des liquides à température ambiante.
- Elles sont volatiles bien que les huiles fixes soient le contraire.
- Elles sont généralement incolores.
- Leur densité est généralement inférieure à 1, à l'exception de trois huiles : de cannelle, de girofle et sassafras.
- Sont souvent caractérisé par un haut indice de réfraction et un pouvoir rotatoire.
- Elles ne sont pas très solubles dans l'eau, contrairement dans les alcools, les huiles fixes presque toujours les solvants organiques. [53]

II.6.2 Propriété biologique

Le spectre d'action des huiles essentielles à un large éventail d'actions, car elles agissent sur une grande variété de bactéries. Y compris celles qui développent une résistance aux antibiotiques. De plus, certaines espèces possédant une activité antifongique entravent la croissance des champignons et des moisissures en les annihilant. D'autre part, ces activités peuvent varier d'une huile essentielle à l'autre et d'une souche à l'autre

En outre Les huiles essentielles ont une action tant sur les bactéries à Gram positif que sur celles à Gram négatif. Cependant, les bactéries à Gram négatif semblent moins réceptives à leur effet, ce qui est directement lié à la composition de leur paroi cellulaire, à quelques exceptions près. Par exemple, *Aeromonas hydrophila* et *Campylobacter jejuni*, qui se sont révélées être particulièrement réceptives aux effets des huiles essentielles. Pourtant, *Pseudomonas aeruginosa*, une bactérie Gram-négatif, montre la moindre activité contre les espèces végétales. [54]

II.6.3 Propriété Médicinales

Les huiles essentielles possèdent une multitude de propriétés thérapeutiques diversifiées. La majorité des composants des huiles essentielles possèdent une action antimicrobienne, ce qui justifie leur utilisation en tant qu'antiseptiques. Certaines possèdent des aptitudes digestives,

d'autres ont des qualités antispasmodiques, sédatives, cicatrisantes, et ainsi de suite. Ces actions sont principalement attribuées à leurs composants terpéniques.

De plus, un grand nombre d'huiles essentielles démontrent une efficacité contre divers types de douleurs et sont largement employées dans le traitement des problèmes articulaires inflammatoires. Ces dernières ont la capacité d'exciter et revitaliser les défenses immunitaires de l'individu.

C'est ainsi qu'on a pu affirmer que les essences aromatiques avaient un rôle cytophylactique (protecteur des cellules vivantes). D'autre part, quelques huiles essentielles possèdent des propriétés anti-tumorales et sont utilisées dans le cadre de la prévention de divers types de cancers (Nigelle, Mélisse officinale). [54]

II.7 Conservation des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des composés généralement fragiles qui se dégradent rapidement, ce qui rend leur stockage difficile. De nombreux facteurs permettant la dégradation sont possibles, par exemple la photo-isomérisation photo-cyclisation, la létalité oxydative des propénylphénols, la peroxydation des hydrocarbures et leur décomposition sous forme de cétones et alcools (limonène). Leurs propriétés peuvent dégradées si elles ne sont pas enfermées dans des flacons propres et secs en aluminium, en acier inoxydable ou en verre teinté, à l'abri de la lumière et de la chaleur. [37]

II.8 Procédés d'extraction des huiles essentielles

Il existe différentes techniques d'acquisition d'huiles essentielles, et le choix de la méthode la plus appropriée dépend de la nature de la substance végétale à traiter ainsi que des propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle à extraire. Il faut d'abord isoler les molécules aromatiques qui composent l'huile essentielle de la matière végétale. Ces molécules doivent ensuite être séparées de leur environnement par distillation. [55]

Le schéma donné sur la Figure II.6 résume les principales techniques d'extraction des huiles essentielles. Nous nous intéressons dans cette partie à l'hydrodistillation qui a été utilisé dans notre partie expérimentale pour l'extraction des huiles essentielles.

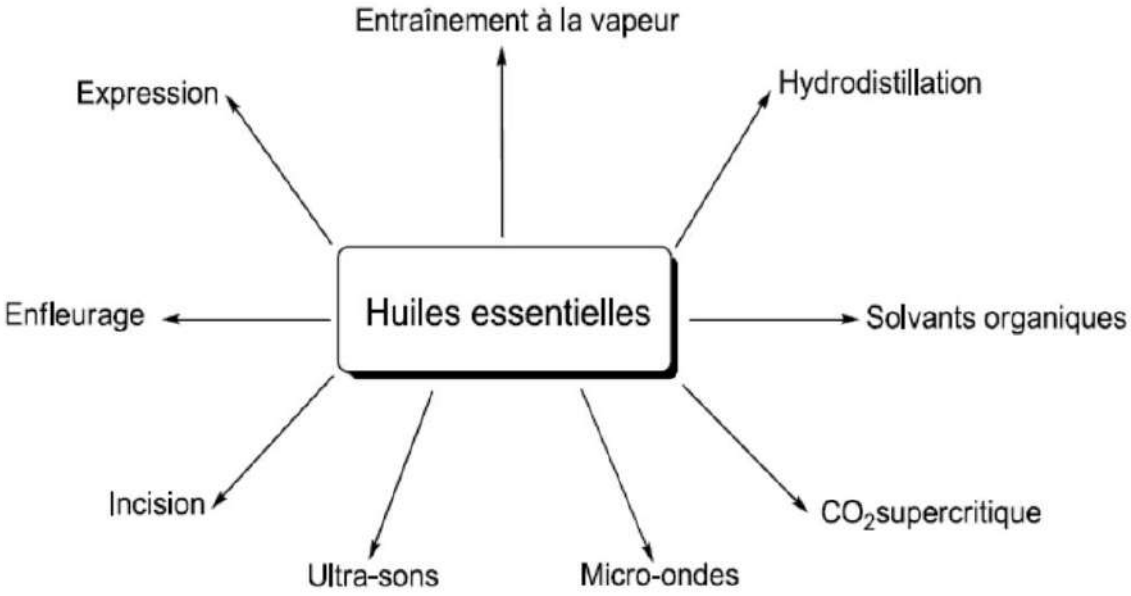


Figure II-6 : Modes d'extraction des huiles essentielles

Le processus d'extraction des huiles essentielles de plantes reste le même, peu import e la méthode d'extraction employée.Dans un premier temps, il faut obtenir les molécules aromatiques qui forment l'huile essentielle à partir de la matière végétale, puis ensuite les isoler de leur environnement par distillation. [56]. (Figure ***I-7***)

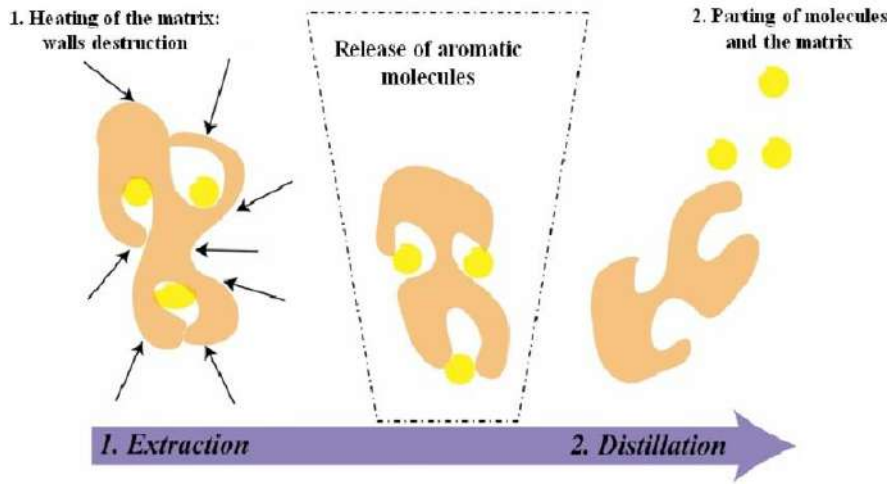


Figure II-7 : Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle

II.8.1 Hydrodistillation

C'est la technique la plus couramment utilisée pour l'extraction des huiles essentielles, représentant 80% de la récupération de ces huiles. [57]

Elle est également la plus employée, la plus bénéfique et celle qui s'adapte le mieux à l'extraction des molécules destinées à un usage thérapeutique. [58]

Généralement, la plante aromatique (qu'elle soit entière ou réduite en poudre) dans le cas des parties dures (racine, écorce) sont placées dans un alambic où il est traversé par un flux de vapeur d'eau. Sous l'influence de la chaleur, l'eau se transforme en vapeur qui sous basse pression, pénètre dans le récipient rempli d'herbes aromatiques. La vapeur d'eau qui a évaporé et mené l'huile essentielle se condense par la suite dans le serpentin réfrigérant. La distillation doit être achevée afin qu'on peut récupérer tous les composants aromatiques de l'huile essentielle, ce qui signifié généralement une période longue, variables selon les organes distillés [59].

Pour récupérer tous les composants aromatiques de l'huile essentielle, la distillation doit être achevée. Cela peut impliquer un temps relativement long, qui peut varier en fonction des organes distillés (Figure ***II-8***). [59]

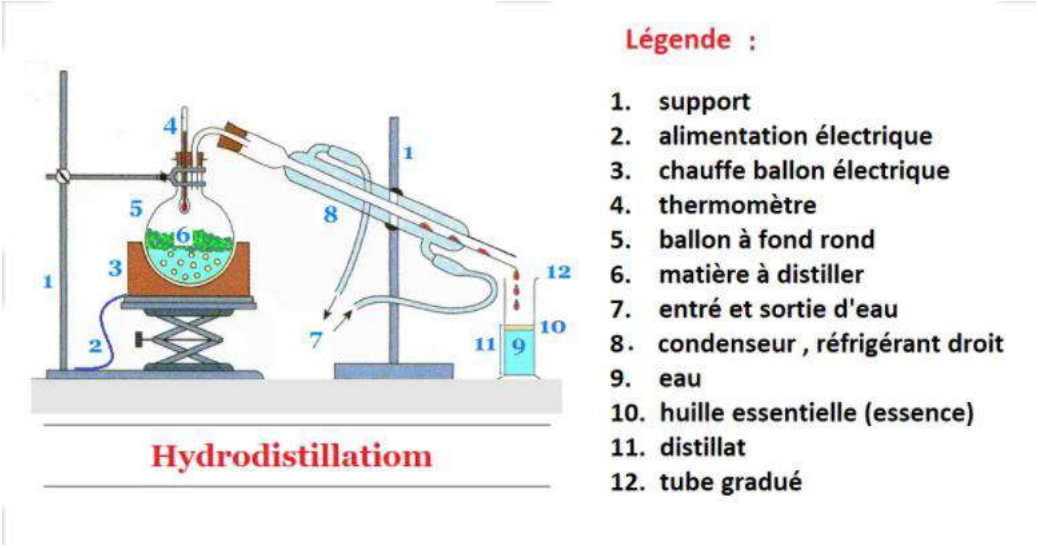


Figure II-8 : Schéma du dispositif de l'hydro distillation

II.9 Principaux domaines d'application

À cause de leurs multiples propriétés, les huiles essentielles sont devenues une matière très importante économiquement dans un marché qui ne cesse pas à se développer. Certes, elles sont commercialisées et présentent un grand intérêt dans divers secteurs industriels comme en pharmacie par leurs pouvoirs antiseptique, analgésique, antispasmodique, apéritif, antidiabétique…, en alimentation par leur activité Anti-oxydante et leur effet aromatisant, en parfumerie et en cosmétique par leur propriété odoriférante. [53]

II.9.1 Aromathérapie

L'aromathérapie est une forme de médecine alternative dans laquelle les huiles essentielles jouent un rôle primordial en raison de leurs multiples effets thérapeutiques. De plus en plus, elles sont employées dans différents domaines médicaux tels : la podologie, l'acupuncture, la masso-kinésithérapie, l'ostéopathie, la rhumatologie ainsi que dans l'esthétique. [53]

II.9.2 Agro-alimentaire

Grâce à leurs caractéristiques antiseptiques et aromatiques, les huiles essentielles sont utilisées régulièrement dans la préparation des plats culinaires (ail, laurier, thym, etc.). Elles sont aussi très appréciées dans le domaine de la liquoristerie (boissons anisées, kümmel) et en confiserie (bonbons, chocolat...). Grâce à leur capacité antioxydant, ils préservent les aliments en empêchant la formation de moisissures. [53]

II.9.3 Cosmétologie et parfumerie

Dans l'industrie des parfums et des cosmétiques, les huiles essentielles sont recherchées grâce à leurs propriétés parfumâtes. L'industrie de la parfumerie utilise des quantités considérables d'extraits (60%). Les huiles essentielles sont également utilisées dans le domaine de la cosmétologie pour ajouter des arômes aux produits cosmétiques tels que les dentifrices, les shampoings, les crèmes solaires, les rouges à lèvres et les savons. Ces articles d'hygiène, détergents et les lessives, utilisent également une grande quantité d'huile essentielle pour dissimuler les odeurs (généralement insupportable) des produits purs. [53]

II.9.4 Pharmacie

Les extraits de plantes sont principalement employés en masse dans la préparation d'infusions et sous la forme de préparations galéniques 2b. Plus de 40% des médicaments sont à base de composants actifs de plantes, par exemple gastralgine est un digestif antiacide. [10]

Grâce à leurs qualités aromatiques, elles cachent la mauvaise odeur des médicaments avalés par voie orale. Comme il existe beaucoup de médicaments commercialisés à l'officine sont à base d'huile essentielle tels que les collyres, les crèmes et les élixirs. [53]

Chapitre III : Généralités sur les substances pectiques

III.1 Introduction

La pectine est étroitement corrélée avec la fabrication des gelées, on considère que les premières citations sur le sujet datent de1750.[59] Le composé chimique réel a été découvert par Vauquelin en 1790, mais il n'a pas été vraiment caractérisé [60]. En 1825 le chimiste français Braconnot donne le nom de « pectine » (du grec 'pektos' signifiant prise en gelée, rigide) aux substances extraites des fruits et qui gélifient en milieu sucré et acide [61,62].

En 1924, Smolenski rapporta que la pectine est une substance de polymère d'acide galacturonique. La formule de base a été établie par Schneideret Bocken1937 [63,64].

Depuis le début du XXème siècle, les pectines sont extraites industriellement et sont utilisées comme agent gélifiant des denrées alimentaires (portant le numéro de code en Europe : E 440 dans la liste des additifs alimentaires) [65].

III.2 Définition

Les pectines sont des macromolécules exclusivement végétales. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve majoritairement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures [66,67]. Elles participent à la cohésion de la cellule et au maintien les parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques avec les autres constituants [68].

Ce sont des hétéropolysaccharides complexes caractérisé par une forte teneur en squelette principal d'acide D-galacturonique reliées entre eux en α- (1→4) par des liaisons glycosidiques et de faibles quantités α-L-rhamnose plus ou moins ramifiés [69], qui peuvent être estérifiés par du méthanol ou amides.

III.3 Localisation des pectines

Les substances pectiques sont présentes dans tous les végétaux où elles représentent environ 0.04 à 5.50 % du poids frais [70,71,72]. La fonction de la pectine dans la lamelle moyenne est de réguler l'adhésion des cellules végétales entre elles [73]. Les pectines présentes dans la paroi cellulaire primaire sont nécessaires à la structure de la plante [74].

III.3.1 Paroi cellulaire

Les parois cellulaires végétales sont riches en bio-polymères complexes et simples [75]. Elles sont composées de polysaccharides qui constituent la majeure partie de la paroi et de protéines. Les polysaccharides de la paroi sont souvent classés en cellulose, hémicelluloses et pectine et ces trois types sont représentés dans presque toutes les parois cellulaires dans des

proportions variables [76], (Figure ***III-1***). La pectine est le troisième groupe de polysaccharides, caractérisé par une extractabilité relativement élevée en utilisant des acides ou des chélateurs et une teneur élevée en acide galacturonique (GalA). Les interactions entre les différents polysaccharides garantissent les propriétés fortes, mais dynamiques et flexibles de la paroi cellulaire [77].

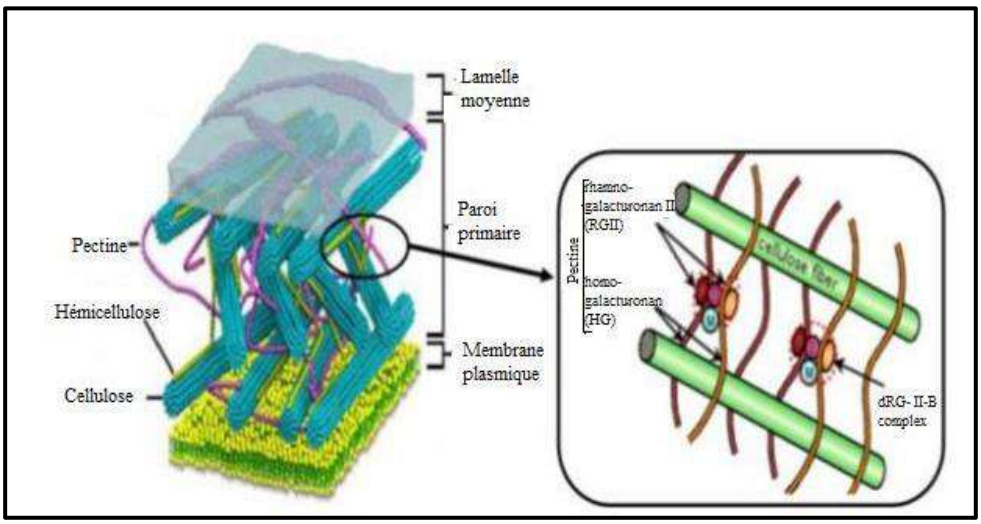


Figure III-1 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire. [78]

III.4 Structure chimique des pectines

Les pectines ont pour structure de base un enchaînement linéaire d'unités d'acide D-Galacturonique (ou Homogalacturonane (HG)) reliées entre eux par des liaisons glycosidiques α (1→ 4), plus ou moins estérifiés (méthylés) et/ou partiellement acétylés en O-2 ou O-3 (***Figure III-2***) [79]. Les polysaccharides pectiques sont formés de chaînes principales constituées de galacturonane et de rhamnogalacturonane, et de chaînes latérales constituées d'arabinane et de galactane [80].

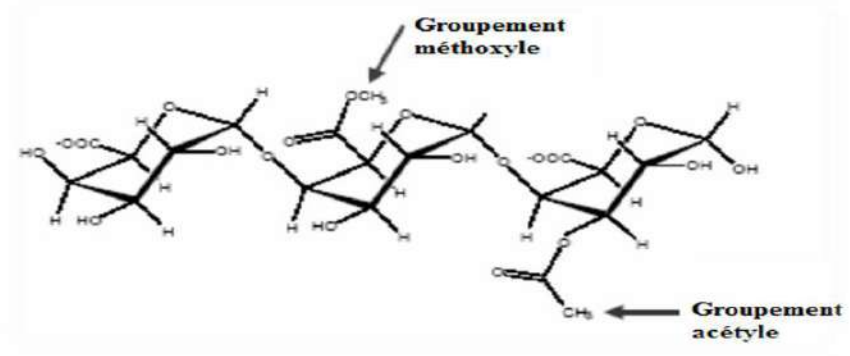


Figure III-2 : Structure principale de la pectine

III.4.1 Chaîne principale

Les substances pectiques sont des macromolécules dont le motif de base est l'acide galacturonique donné sur la ***Figure III-3*** [81].

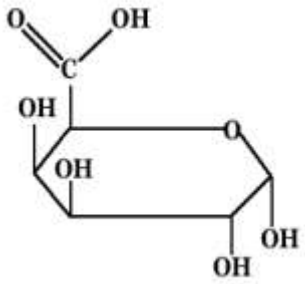


Figure III-3 : Structure chimique de l'acide galacturonique [82]

Les pectines constituent un groupe d'hétéropolysaccharides chargés à teneur élevée en acides α-D-galacturoniques. Leur structure est souvent idéalisée par la succession de zones dites "lisses" constituées d'homogalacturonanes et de zones dites "hérissées" constituées d'un squelette principal "rhamnogalacturonane I" branché par des chaînes latérales d'oses neutres. Ces trois entités "homogalacturonane", "rhamnogalacturonan I", "chaînes latérales d'oses neutres" forment les domaines constitutifs des pectines. Les oses constitutifs des pectines sont estérifiés par différents substituant non osidiques. Les acides galacturoniques constitutifs des zones homogalacturoniques et rhamnogalacturoniques peuvent être estérifiées en C-6 par du méthanol et en C-2 et/ou en C-3 par de l'acide acétique. Chez certains végétaux, les oses constitutifs des chaînes latérales (arabinoe et galactose) sont estérifiés par de l'acide férulique [83].

III.4.2 Les coudes pectiques

Le L-rhamnose (***Figure III-4***), un désoxyose, interrompt la suite des résidus galacturonyles de la chaîne principale à des intervalles plus ou moins réguliers et lui confère sa forme caractéristique en zigzag. Des polysaccharides neutres, par exemple le galactane, sont rattachés aux unités rhamnose et forment des chaînes latérales [84]. Ces résidus de rhamnose incorporés au hasard aux chaînes principales forment des coudes pectiques qui ont comme conséquence la modification de la linéarité de la chaîne principale [85].

Les rhamnogalacturonanes sont principalement constitués d'une séquence répétée de (1 - 2) α- Rha (1→4) α - GalA (1), dans laquelle le L- rhamnose porte quelques chaînes latérales neutres d'arabinose et/ou de galactose [86, 87].

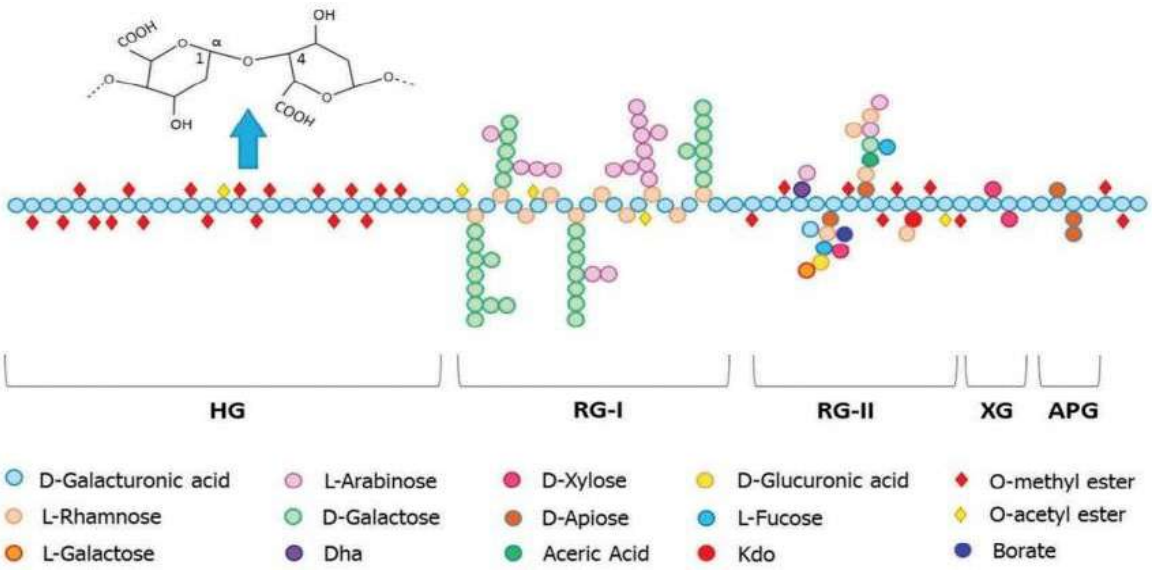


Figure III-4 : Schéma représentatif des chaines pectiques [88]

III.5 Types de pectines

Les pectines sont caractérisées par leur degré de méthylation (DM) défini comme étant le pourcentage de groupements carboxyles estérifiés par le méthanol [89]. Contrairement à l'acétylestérification, la méthylestérification est en proportion considérable dans les pectines natives. Ainsi, en fonction du DM, on distingue [90] :

- Les pectines HM (hautement méthylées) : ce sont les pectines dont le degré d'estérification est supérieur à 50 %,
- Les pectines LM (faiblement méthylées) : ce sont les pectines dont le degré d'estérification est inférieur à 50 %.

Le DM est un paramètre important qui influe sur le processus et le mécanisme d'association des pectines dans la formation des gels.

III.6 Source de pectine

Malgré les pectines sont très largement répandues dans les tissus végétaux, le nombre de sources naturelles qui peuvent être utilisées pour des usages industriels est limité. Les propriétés physico-chimiques des pectines - base de leur utilisation industrielle – dépendent très largement de leurs caractéristiques structurales qui elles-mêmes sont expliquées par la

plante qui est à l'origine de leur synthèse. C'est pourquoi, la détection de grandes quantités de pectines dans une source végétale n'est pas un argument suffisant pour que ces dernières puissent être valorisées à une échelle industrielle. Le cas des pectines de betteraves dont l'acétylation des fonctions alcools secondaires des acides galacturoniques s'oppose à la gélification en est une parfaite illustration. Les marcs de pomme (teneur en pectines 15-20%) et les écorces des agrumes (30-35%) constituent les principales sources des pectines industrielles. Le ***Tableau III-1***, précise la teneur en substances pectiques de quelques végétaux [91].

Tableau III-1: Teneur en substances pectiques de quelques végétaux [91].

Origine	Teneur en pectine (% de la matière sèche)
Pomme	4,5
Carotte	10
Raifort	15
Tomate	3
Marc de pomme	15 – 20
Capitules de tourne sol	25
Marc de betterave	15 – 20
Albédos d'agrumes	30 – 35
Fibre de coton	0,7
Pépins de citron	6
Écorce de citron	32

III.7 Propriétés physico-chimiques des pectines

III.7.1 Propriétés hydrodynamiques

III.7.1.1 Masse moléculaire

La détermination de la masse moléculaire des pectines est une donnée difficile à mesurer et ce pour trois raisons [91] :

Les pectines sont par définition des molécules hétérogènes ;

- Une fois extraites et purifiées, elles deviennent parfois insolubles dans l'eau qui est pourtant le solvant qui a servi à leur extraction.
- Molécules polyanioniques par définition, les pectines forment- à la suite d'interactions électrostatiques - des agrégats multimoléculaires.

Basée sur la viscosimétrie, la masse moléculaire moyenne de la pectine commerciale varie entre 50 000 et 150 000 daltons. Owens et al. ont établi en 1946 la première équation de Mark-Houwink-Sakurada pour des pectines dans une solution de NaCl à 0,155M. Cette

équation s'écrit :

$$[\eta] = 1.4 \times 10^{-6} M_v^{1.34} \qquad \textit{(III- 1)}$$

Où [η] est la viscosité intrinsèque en dLg-1 et Mv est la masse moléculaire moyenne en viscosité.

Il existe d'autres techniques pour la détermination de la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre, utilisant des méthodes de chromatographie (par perméation de gel) ou par le détecteur de diffusion de lumière (laser light scattering detector) [92].

Certaines substances pectiques ont des valeurs de poids moléculaire qui tournent autour de 140-225 KDA

III.7.1.2 La Viscosité

Le pouvoir épaississant des pectines peut être évalué grâce à leur viscosité intrinsèque qui reflète le volume hydrodynamique occupé par le polymère à des conditions données. La viscosité intrinsèque des pectines est influencée par le DM (lié à la masse molaire) [93].

Le pouvoir d'épaississement dépend, aussi des conditions extrinsèques (température, nature de solvant, pH) [94].

La viscosité des pectines est inférieure à la plupart des autres gommes. La pectine peut former une solution viscoélastique et un réseau structural qui sont largement exploités dans les confitures, gelées et marmelades.

Toutefois, les pectines ont des effets intéressants du fait du comportement newtonien dissolutions de pectines à faible concentration. Ces propriétés sont particulièrement remarquables chez les pectines d'agrumes possédant des poids moléculaires élevés. Elles sont alors utilisées dans des produits comme les jus de fruits concentrés pour restituer la viscosité caractéristique des jus [95].

Les pectines sont largement répandues pour leurs propriétés épaississantes et gélifiantes dans beaucoup d'aliments, ainsi que dans les applications industrielles (par exemple crème glacée, sauce, crèmes desserts, flans, confitures et gelées, conserves de viande, confiseries, etc.) ; Ces applications sont liées aux propriétés rhéologiques complexes des produits [96].

III.7.1.3 La solubilité

D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres solubles ayant une forte capacité de rétention d'eau, celle-ci étant un bon solvant pour les pectines. La pectine est un bio-polymère hydrosoluble qui donne des solutions visqueuses. En outre, la pectine a des capacités gélifiantes [97]. Des solutés jusqu' à environ 4% (p/p) peuvent être préparés. L'hydro-solubilité diminue quand le degré de méthylation (DM) diminue [98].

La solubilité des pectines dépend de divers paramètres dont entre autres [99] :

- Le solvant, sa nature et sa force ionique.
- La nature de la pectine et sa concentration.
- Le pH de la solution.
- La température de la solution.
- Les contre-ions d'autres polymères existants dans la solution.
- Le degré de polymérisation.
- L'ionisation des groupements carboxyles et leur distribution.

III.7.1.4 La précipitation des pectines

Les pectines peuvent être précipitées en présence des solvants organiques polaire comme l'éthanol, l'acétone, l'isopropanol, des détergents quaternaires (cetavlon ou CTAB – bromure de cetyltrimethylammonium) et de cations mono et multivalents (Na+, H+, Al3+, Ca2+) [100].

III.7.1.5 La stabilité

Dans le pH 4 les pectines sont stables, pour des pH<3 et à basse température, les groupements acétyles et méthyles sont déstabilisés et les sucres neutres sont hydroxylés. Si la température est élevée l'hydrolyse est accélérée [101].

Dans un milieu alcalin et à basse température les groupements esters sont saponifiés. Dans un milieu neutre et à température ambiante la saponification est accompagnée de la réaction de dépolymérisation. Cette dégradation à lieu uniquement dans les liaisons glycosides et dans les résidus méthylés de l'acide galacturonique [102].

À des températures supérieures à 60°C, cette dégradation a lieu qu'à pH proche de 5 [102].

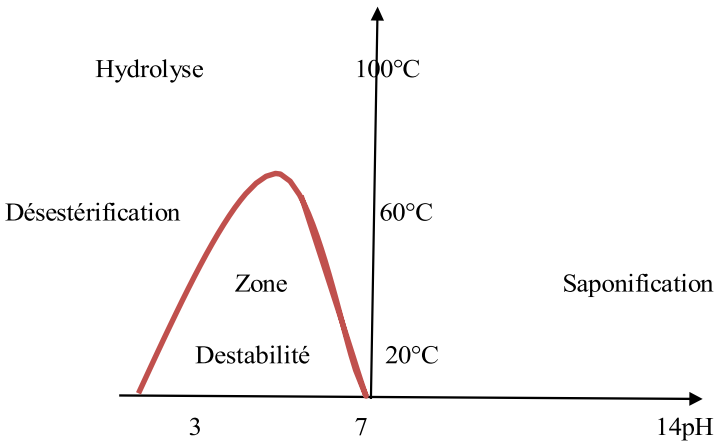


Figure III-5 : Stabilité de la pectine [94]

III.8 Propriétés gélifiantes, stabilisantes et épaississantes

Les pectines possèdent des propriétés épaississantes, stabilisantes et surtout gélifiantes.

III.8.1 Propriétés gélifiantes

La principale caractéristique physico-chimique recherchée pour la pectine, est leur pouvoir de gélification. Les gels de pectines sont des gels physiques formés par association locale entre les chaînes macro-moléculaires au niveau des zones de jonctions.

La nature exacte de la zone de jonction dépend de la structure chimique des pectines et doit être d'une longueur minimale pour être stable compte tenu des caractéristiques du milieu auxquels s'ajoutent les facteurs intrinsèques (masse moléculaire, charge, degré de substitution, teneur en acides galacturonique) et extrinsèques (température, pH, force ionique, nature des ions dans le milieu) [102]. Les gels se forment en plusieurs étapes durant le refroidissement.

Tout d'abord les molécules de pectines se réunissent en fibrilles puis celles-ci se rassemblent en paquets, ces derniers s'agrègent en réseau ; D'autres molécules de pectines viennent s'associer au réseau formé.

Les modes de formation des gels de pectines HM et FM diffèrent, mais le principe reste le même [103].

Les pectines sont capables de former des gels par différents mécanismes, quel que soit leur degré de méthylation. Pour des pectines hautement méthylées, plus le degré d'estérification (DE) élevé, plus la formation du gel est rapide. Les pectines faiblement méthylées (FM) sont capables de fixer fortement les ions divalents.

III.8.2 Propriétés stabilisantes

Dans ce cas, la propriété recherchée permet d'éviter la séparation d'un milieu hétérogène.

Cette propriété peut être obtenue de différentes manières :

- Soit par augmentation de la viscosité, mais qui peut être un facteur limitant pour certaines applications où une forte viscosité est incompatible avec la rhéologie du produit,
- Soit par création d'un réseau suffisamment efficace pour maintenir des particules en suspension mais suffisamment faible pour ne pas être perceptible (ex : les gels-liquides).

Les pectines HM de haut DE possèdent cette propriété spécifique de pouvoir stabiliser

des particules de caséines acides, par interaction Pectines HM-caséines, dans des boissons laitières acidifiées. La pectine agit dans ce cas comme un défloculant et stabilise les caséines par encombrement stérique. En présence de pectine, les particules ne s'agrègent plus et la formation d'un sédiment est évitée.

III.8.3 Les propriétés épaississantes des pectines

Les pectines sont des additifs alimentaires continent de code E 440, ce sont des matières épaississantes anioniques [104]. La pectine peut former une solution viscoélastique et un réseau structural qui sont largement exploités dans les confitures, gelées et marmelades [105].

L'ajout de pectine HM diminue à la fois la concentration en composés majeurs et l'intensité olfactive du composé apolaire [106].

III.8.4 Méthodes d'extraction des pectines

Il n'existe pas, à proprement parler, de protocole universel d'extraction des pectines et un grand nombre de pratiques reposent sur un savoir-faire propre à chaque laboratoire. Néanmoins, quelques-unes de ces pratiques sont couramment répertoriées dans la littérature.

Les pectines sont des hydro colloïdes et à ce titre sont fréquemment isolées après extraction en solution aqueuse (à froid ou à chaud) et précipitation à l'alcool [104].

Plusieurs méthodes, simples et combinées, ont a été développé pour extraire la pectine. Les méthodes uniques sont principalement comprenant des extractions d'acide, d'alcali et d'enzyme. Méthodes combinées se réfèrent généralement à l'utilisation de l'extraction de l'irradiation par micro-ondes ou ultrasons pour améliorer le rendement et / ou diminuer le temps d'extraction de la pectine à l'aide de méthodes conventionnelles à l'eau, à l'acide et à l'alcali [107].

Les pectines peuvent être extraites des parois végétales par trois différentes méthodes : physique, enzymatique et chimique.

III.8.4.1 Extraction physique

L'extraction des pectines de la paroi exige un milieu aqueux (eau pure, agents chimiques dilués ou enzymes). Cependant, un certain nombre de procédés d'extraction des pectines sont considérés comme physiques (ou mécaniques). Parmi ces procédés insuffisamment précis, se classent les extractions par cuisson-extrusion, autoclave, microonde, Soxhlet ou pression manuelle. Le rendement et la composition osidique des pectines extraites par cuisson-extrusion varient en fonction des paramètres d'extraction, et ce rendement est, dans certains cas, similaire à celui obtenu par extraction acide. L'extraction par Soxhlet donne un rendement pectique plus important que celui par extraction par pression manuelle. Cette dernière, conduit dans certaines conditions, à un rendement plus élevé que l'extraction assistée par micro-onde [108].

III.8.4.2 Extraction enzymatique

Aujourd'hui les pectines sont produites par précipitation à partir d'effluents acides, ce qui entraîne un certain nombre de problèmes, comme la corrosion des équipements. De plus, cette hydrolyse incontrôlée résulte en un affaiblissement du degré de polymérisation, paramètre important des pectines commerciales.

L'extraction enzymatique permet de contourner ces problèmes. Des essais d'extraction par différentes enzymes : endo-arabinase, galactanase, pectine lyase, endopolygalacturonase ont été effectués. Parmi ces enzymes, l'endopolygalacturonase permet d'obtenir des pectines à haut degré de méthyle estérification. Beaucoup de micro-organismes produisent cette enzyme, mais les levures du genre Kluveromyces la produisent comme seule enzyme pectolytique [109].

Les essais d'extraction de pectine de plusieurs sous-produits végétaux, préalablement réduits en poudre, par la polygalacturonase ainsi produite ont donné selon le même auteur, les résultats mentionnés dans le ***Tableau III-2***.

Tableau III-2: Rendement en pectine extraite par voie enzymatique

Source	Rendement en pectine (%)
Écorces d'orange	12.5
Écorces de citron	18.0
Marcs de pomme	6.5
Pulpe de betterave	< 1.0

III.8.4.3 Extraction chimique

Les substances pectiques qui sont un groupe de polyosides amorphes, font fonction deciment-intracellulaire. Dans l'industrie alimentaire, les pectines sont employées pour leurs propriétés gélifiantes et épaississantes. Les écorces de citron et les pulpes de pomme, sous-produits de l'industrie des jus, sont généralement employées en tant que matières premières pour l'extraction de pectine. Des pectines peuvent être extraites à partir des murs de cellules par des méthodes physiques, chimiques et enzymatiques. Les méthodes physiques, telles que l'extrusion-cuisson ou l'extraction assistée par micro-onde, peuvent être employées [109].

L'extraction des pectines de la matière première est habituellement effectuée par le traitement acide (pH 1,5 - 3) à température élevée (70 à 90°C), en utilisant l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou, dans certains cas, l'acide sulfurique. Cette étape permet l'extraction et la solubilisation des matériaux de pectine des tissus végétaux [110].

III.8.5 Applications de la pectine

III.8.5.1 Dans l'industrie alimentaire

Grâce à leurs propriétés gélifiantes, les pectines sont utilisées comme additifs alimentaires gélifiants (E440) dans les préparations des confitures, des gelées, des sauces…… [111].

III.8.5.2 En diététique

- Des études épidémiologiques ont montré que la consommation régulière des pectines est efficace dans le contrôle de la cholestérolémie et la prévention des maladies cardio-vasculaires [112].
- Les pectines sont utilisées dans le régime amaigrissant comme coupe faim
- En comparant différents régimes, il a été démontré qu'un régime enrichi en pectine réduit l'induction de carcinomes dans le côlon [113]. Il empêche l'émergence du cancer colon chez les sujets traités avec un cancérogène actif [114,115].

III.8.5.3 Dans l'industrie pharmaceutique

- Les pectines sont utilisées comme agents protecteurs de la muqueuse digestive en cas d'affections gastro-intestinales Les pectines sont utilisées pour le traitement des régurgitations chez le nourrissant (Gelopectose ®). Elles permettent l'épaississement du contenu gastrique, ce qui limite la régurgitation [112].
- Pour leur capacité d'absorber l'eau, les pectines sont utilisées pour le traitement des diarrhées (Tanolone ®) [112].
- Les pectines sont utilisées en chirurgie buccodentaire sous forme de bain de bouche pour le traitement local des hémorragies (Arhemopectine ®) [112].
- La pectine est utilisée dans la formulation de médicaments pour administration orale, y compris comprimés, gels, hydrogels, billes, aérogels, enrobés et enrobés par compression [116].
- La pectine a été particulièrement considérée comme un vecteur de délivrance de médicaments spécifiques du côlon car il est hydrolysé par enzymes pectinolytiques dans le côlon. [117]
- La pectine présente dans les pansements à base de pectine hydro colloïde disponibles dans le commerce, participe activement à la cicatrisation des plaies en formant un gel mou sur la plaie éliminant les exsudats, la pectine solubilisée crée un environnement acide agissant comme une barrière bactérienne ou virale, et les hydrogels de pectine permettent le chargement et la libération des médicaments, tels que les antibiotiques, les

analgésiques et / ou les agents de réparation des tissus [118].

- Préparer des nano capsules mucoadhésives chargées de chitosane-pectine BNZ (CPNCs) par la méthode de coacervation complexe poly électrolyte pour la livraison oculaire et évalué pour son anti efficacité du glaucome, Le brinzolamide (BNZ) est un inhibiteur de l'anhydrase carbonique couramment utilisé pour le traitement du glaucome (accumulation de fluide homur aqueux). [119]

Partie 2 :

Étude Expérimentale



Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1 Introduction

La présente étude expérimentale portant sur la valorisation des écorces d'agrumes pour l'extraction séquentielle des substances pectiques et des huiles essentielles par la technique de l'hydrodistillation. Donc, pour le but d'atteindre notre objectif, nous avons mené une série de plusieurs expériences.

Cette étude expérimentale consiste en une :

- Extraction des huiles essentielles à partir des écorces d'agrume (Oranges et Citrons) par hydrodistillation en utilisant le mode de chauffage conventionnel.
- Extraction des substances pectiques par voie acide à chaud à partir des écorces d'agrumes en utilisant le mode de chauffage conventionnel.
- Caractérisations physicochimiques des biomolécules extraites.
- Formulation d'un gel douche et savon liquide à base biomolécules extraites et leur éventuelle caractérisation.

IV.2 Produits et matériels utilisés

IV.2.1 Appareillage et équipements

- Balance sensible KERN ALS 220-4N (VWR).
- Chauffe ballon 1000 ml.
- Bain- marie
- Étuve : appareil de séchage d'une température maximale de 220°C.
- pH-mètre : de type Jenway muni d'une cellule qui peut mesurer le pH de 0 à 14 à une température de 0°C à 80°C.
- Spectrophotomètre FTIR-8400
- Conductimètre
- Réfractomètre
- Agitateur
- Homogénéisateur

IV.2.2 Verreries

- Réfrigérant
- Éprouvette
- Entonnoir
- Pipette graduée
- Ballon
- Bécher
- Ampoule à décanter
- Tubes à essai
- Boites de pétri
- Erlenmeyer
- Burette
- Fiole jaugée

IV.2.3 Réactifs

- Hydroxyde de potassium (85%)
- Acide sulfurique (95%)
- Acétone
- Hydroxyde de sodium
- Éthanol (96%)
- Milieu de culture (Gélose Mueller Hinton)
- Bétaïne
- Phénolphtaléine
- Sulfate de sodium (99.5%)
- Eau distillée
- Acide chlorhydrique (37%).
- Eau physiologique
- Agent moussant
- Glycérine

IV.3 Matière végétale

Le matériel végétal utilisé dans la présente étude est constitué des écorces complète d'orange et de citron acquises du marché de la région de Médéa. La partie expérimentale a été réalisée au niveau du laboratoire chimie 03 de l'université Yahia Farés de Médéa à Ouzera. Les écorces (Figure IV-1) qui ne présentent pas de blessure ou d'infection ont été bien lavées, séchées à l'air libre puis broyées à l'aide d'un broyeur électrique. La poudre obtenue a été conservée dans des bocaux en verre, fermés hermétiquement, étiquetés et stockés à l'abri de la lumière, pour une utilisation ultérieure.



Figure IV-1: les écorces complète d'orange et de citron

IV.4 Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau représente la masse d'eau contenue dans la matière végétale fraîche.

Autrement dit, elle représente le rapport entre la masse séchée et la masse initiale fraîche. La teneur en eau est exprimée en pourcentage (%) et elle est donnée par la relation suivante [120] :

$$T\ (\%) = (m_i - m_f)\ /m_i \times 100 \qquad (IV.1)$$

Avec :

T : Teneur en eau en %.

$\mathbf{m_f}$: Masse sèche des écorces complète d'orange ou de citron.

$\mathbf{m_i}$: Masse initiale des écorces complète d'orange ou de citron fraîches.

La teneur en eau a été déterminée en séchant une masse des écorces complète d'orange et de citron fraîches dans une étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

IV.5 Extraction des huiles essentielles par hydrodistillation

Dans cette partie, nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation, à partir des écorces complètes (EC) d'orange et de citron, en utilisant le chauffage classique sur chauffe ballon. (CC)

IV.5.1 Protocol d'hydrodistillation

Le montage est réalisé au niveau du laboratoire de chimie de la faculté (Figure IV.2) selon le protocole d'extraction suivant :

- 100g de la plante est introduite dans un ballon de 1 Litre avec 550 ml d'eau distillé

- Le ballon est placé dans un chauffe ballon.
- La température est réglée 100°C
- Le distillat est récupéré après 180 min de distillation.



Figure IV-2: Montage d'hydrodistillation par chauffage classique

IV.5.2 Isolation des huiles essentielles

La vapeur condensée obtenue conduit à une phase organique (huile essentielle) qui est séparée de l'hydrolat par simple décantation (Figure IV.3). Elle est ensuite séchée par sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) puis récupérée et conservée dans des tubes à essais couvert du papier aluminium, hermétiquement fermés et stockés dans un endroit frais (4°C) à l'abri de la lumière pour éviter toute dégradation.



Figure IV-3 : Séparation des huiles essentielles par décantation

IV.5.3 Calcul de rendement en huiles essentielles

Le rendement en H.Es est le rapport entre la masse de H.Es extraite et la masse de la matière végétale

$$R_{H.Es} = (m_{H.E}/m_{M.V})*100 \qquad (IV.2)$$

Avec :

$R_{H.Es}$: Rendement en huile essentielle en (%)

$m_{H.E}$: La masse de l'huile essentielle en gramme

$m_{M.V}$ **:** La masse de la matière végétale en gramme



Figure IV-4 : Détermination du rendement

IV.6 Caractérisation physicochimique des extraits d'hydrodistillation

IV.6.1 Huiles essentielles

IV.6.1.1 pH

Le pH des différentes huiles essentielles a été mesuré en utilisant un papier pH comme le montre la Figure IV.5



Figure IV-5 : Détermination du pH

IV.6.1.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un faisceau lumineux d'une longueur d'onde

spécifique lorsqu'il traverse l'air et pénètre dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. Un réfractomètre est utilisé pour mesurer l'indice de réfraction, noté n_D^T(voir ***Figure IV.6***). La formule suivante est utilisée pour calculer l'indice de réfraction :

$$n_D^T = n_D^{T'} + 0.0004\ (T' - T) \qquad (IV.3)$$

Avec :

T': Température de l'expérience (25°C).

T : Température de référence (20°C)



Figure IV-6: Refractomètre

IV.6.1.3 Indice d'acide

L'indice d'Acide I_A est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres présents dans 1g de Substance [121]

Il est donné par l'équation suivante :

$$I_A = \frac{N*56.1*V}{m} \qquad (IV.4)$$

Avec :

N : normalité de KOH.

V : Le volume consommé de KOH en ml.

m : masse de l'huile en g.

56.1 est la masse molaire de KOH en g /mol.

- ***Mode opératoire***
  - Préparer une solution d'Hydroxyde de potassium (KOH) de 0,1 N dans l'éthanol.

- Introduit 1g de l'échantillon (l'huile extraite) dans un erlenmeyer propre et sec.
- Ajouter 10 ml d'éthanol à l'échantillon.
- Ajouter quelques gouttes (2 ou 3) de la phénolphtaléine.
- Homogénéiser bien le mélange.
- Remplir la burette avec la solution de KOH (0.1N).
- Titrer avec une solution de KOH (0.1N) jusqu'à apparition de la couleur rose.

IV.6.2 Hydrolats

IV.6.2.1 Caractérisation organoleptiques d'hydrolats

Les hydrolats, ou eaux aromatiques, renferment des quantités infimes d'huiles essentielles dispersées. Ces composés huileux polaires, odorants, oxydants et volatils, qui ont une affinité avec l'eau, établissent des liaisons hydrogène avec elle. Cela leur confère des caractéristiques organoleptiques distinctives. (Aspect, couleur, odeur...)

IV.6.2.2 Caractérisation physico-chimique d'hydrolat

IV.6.2.2.1 pH

Le pH d'hydrolats extraites a été mesuré en utilisant une pH-mètre comme le montre la Figure IV.7



Figure IV-7 : détermination du pH

IV.6.2.2.2 Analyse des composés polyphénols

IV.6.2.2.2.1 Recherche des polyphénols

Pour détecter la présence des polyphénols, quelques gouttes de perchlorure ferrique (feCL3 ,10%) ont été ajoutées à 2ml d'extrait.

IV.6.2.2.2.2 Recherche des tannins galliques

Dans ce cas, 1 à 2 gouttes de FeCl3 ont été ajoutées à 1 ml de l'extrait et 1 ml de l'eau distillé. L'apparition d'une coloration bleu-vert indique la présence de tanins galliques.

IV.6.2.2.2.3 Recherche des saponosides

- La présence d'agent tensioactif ou saponines dans les extraits obtenus a été détectée par la méthode de moussage :
- Mettre 4 ml de l'extrait dans un tube à essai.
- Agiter avec vortex pendant 3 min
- Laisser au repos 5 min
- Mesurer la hauteur de la mousse par une règle.

IV.6.2.3 Détermination de la tension superficielle d'hydrolats

La tension superficielle (TS) est une force qui existe entre les surfaces des liquides et des gaz. Comme les molécules de surface ont tendance à être entourées d'autres molécules, le système tend à minimiser la surface de contact entre les deux milieux.

IV.7 Activité antibactérienne des huiles essentielles et d'hydrolats extraits

Dans cette étape nous avons visé l'évaluation du pouvoir inhibiteur de nos huiles vis-à-vis des trois agents pathogènes. La méthode utilisée est la diffusion sur gélose.

IV.7.1 Aromatogramme

C'est une méthode de mesure in vitro du pouvoir antibactérien des huiles essentielles et d'hydrolats. D'une manière générale, leur action se déroule en trois phases : [121-122]

- Attaque de la paroi bactérienne par l'huile essentielle et l'hydrolat, provoquant une augmentation de la perméabilité puis la perte des constituants cellulaires.
- Acidification de l'intérieur de la cellule, bloquant la production de l'énergie cellulaire et la synthèse des composants de structure.
- Destruction du matériel génétique, conduisant à la mort de la bactérie.

IV.7.2 Mode opératoire

Les tests microbiologiques ont été effectués au laboratoire de microbiologie de faculté des sciences de l'université de Médéa.

Le protocole expérimental comporte les étapes suivantes :

1. Préparation du matériel et produits
   - ✓ Milieu de culture (Gélose Meuler Hinton).
   - ✓ Souches microbiennes : Escherichia coli (E.Coli), Candida albicans et Staphylococcus aureus.
   - ✓ Eau physiologique.
   - ✓ Boites de pétri.
   - ✓ Tubes à essai
   - ✓ Disques de papier (ø6mm)
   - ✓ Pipette pasteur.

- ✓ Anse pour prélèvement de colonie microbienne.
- ✓ Bec bunsen.
- ✓ Étuve.
- ✓ Bain marie.

2. Décongeler le milieu de culture dans un bain marie, et le couler dans les boites de Pétri puis laisser refroidir pendant 20 à 30 mn.
3. Préparer une suspension bactérienne dans l'eau physiologique en prélevant à l'aide d'une anse stérile, une petite quantité de la colonie microbienne, puis l'émerger dans le tube contenant l'eau physiologique. Laisser le mélange pendant 15mn.
4. Ensemencé le contenu du tube à la surface du milieu de culture.
5. Imbiber les disques par les huiles essentielles et l'hydrolats et les déposer à la surface de la boite.
6. Incubation à 37 C° pendant 24H.
7. Mesure du diamètre de zone d'inhibition.

Les différentes étapes impliquées dans le test d'évaluation de l'activité antibactérienne sont données dans la Figure IV.8.



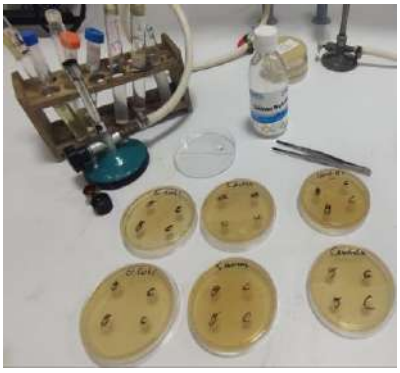
(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

Figure IV-8 : Différentes étapes du test d'aromatogramme

A : décongélation du milieu de culture

B : coulage des boites de Pétri

C : Préparation d'une suspension bactérienne

D : Ensemencement des boites de Pétri par la suspension bacterienne et dépôt des disques imbibés d'huiles essentielles et d'hydrolat

E : Incubation à 37°C.

***Remarque** : Toutes les étapes ont été effectuées dans une zone stérile devant un bec bunsen.*

IV.8 Extraction des substances pectiques

Dans cette partie, nous avons procédé à l'extraction des substances pectiques à partir des écorces d'orange et de citron par voie acide à chaud.

IV.8.1 Préparation du matériel végétal

Pour l'extraction des pectines, nous avons utilisé le matériel végétal suivant :

- ✓ Les écorces d'orange et de citron sec
- ✓ Les marcs d'orange et de citron issus de l'hydrodistillation

Les marcs utilisés sont ceux issus de l'hydrodistillation des écorces complètes.

Après hydrodistillation, le marc d'orange et de citron obtenu a été compressé à la main en utilisant une bande à gaz pour éliminer le maximum d'eau, puis séché à une température de 50°C dans une étuve pendant 48h. Les résidus obtenus ont été broyés et tamisés dans un tamis pour obtenir le même diamètre (0,63 ~ 1,25 mm) et enfin stockés dans des flacons en verre fermés jusqu'à utilisation.

IV.8.2 Extraction de la pectine par voie acide à chaud

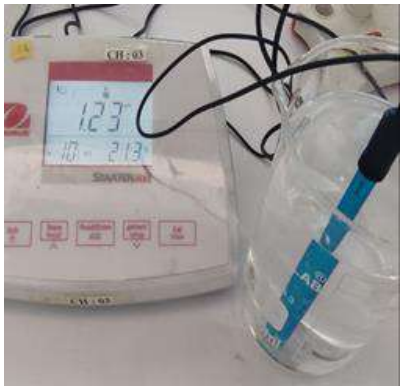
L'extraction des pectines a été effectuée dans un milieu acide à chaud sous les conditions opératoires optimales déterminées dans les travaux antérieurs de Zouambia et al (2012) [106]. À une masse de 10g de matière végétale, un volume de 500 ml d'eau distillée est ajouté, le pH

est ramené à 1,2 par l'ajout de l'acide sulfurique 2M. Le mélange est chauffé pendant 90 min à 80°C dans un bain marie, sous agitation continue. À la sortie du bain-marie, une filtration à chaud est effectuée à travers la gaze puis à l'aide d'un papier filtre. Le jus pectique ainsi obtenu est précipité par l'ajout de l'éthanol à 96% avec un rapport volumique jus pectique / éthanol : 1/2. Après 30 min d'agitation, le précipité est filtré à travers un papier filtre et lavé à l'acétone. Et enfin, le produit est séché dans l'étuve à 50°C. La pectine obtenue est broyée, pesée et conservée dans des flacons bien fermés jusqu'à analyse.

Les différentes étapes impliquées dans l'extraction des pectines par chauffage conventionnel sont données par la **Figure IV.9**.



1) Pesée les écorces



2) Ajustement du pH



3) Apres chauffage à 80°C pendant 90 min



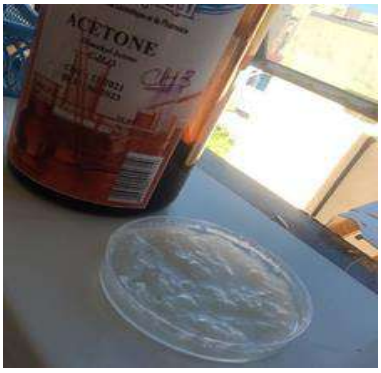
4) Filtration à la gaze



5) Précipitation par l'éthanol



6) Filtration



7) Lavage à l'acétone



8) Pectine obtenue



9) Séchage à 50°C



10) Pectine broyée

Figure IV.9 : Différentes étapes d'extraction de la pectine

IV.8.3 Caractérisation physico-chimique des pectines

Les pectines extraites ont été soumis à différents tests physicochimiques.

IV.8.3.1 Détermination du rendement en pectine

Le rendement en pectine a été calculé comme suit :

$$R\,(\%) = \frac{m}{m0} * 100 \qquad (IV.5)$$

Avec :

m : La masse de la pectine extraite(g)

m_0 : La masse de la matière végétale traitée (g)

IV.8.3.2 Détermination de degré d'estérification :

Le degré d'estérification des pectines est déterminé par la méthode titrimétrique. Un échantillon de pectine (500 mg) a été transféré dans un erlenmeyer de 250 ml, humidifié avec 2 ml d'éthanol et dissous dans 100 ml d'eau distillée. Après la dissolution complète, 5 gouttes de phénolphtaléine ont été ajoutées, et la solution a été titrée avec NaOH (0.5M) et le résultat est enregistré comme titre initial. Puis, 10 ml de NaOH (0.5M) a été ajouté, et le mélange a été agité rigoureusement, et laissé reposer 15 min, en suite 10 ml d'Hcl (0.5M) a été ajoutée et le mélange a été agité jusqu'à disparition de la couleur rose. Par la suite, cinq gouttes de phénolphtaléine ont été ajoutées et la solution est titrée avec NaOH (0.5M) à une couleur rose

clair. Ce volume de titrage est enregistré comme le titre final [124]. Le DE est calculé à partir de la formule suivante.

$$DE\ (\%) = \frac{titre\ finale}{titre\ initial + titre\ finale} * 100 \qquad (IV.6)$$

IV.8.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effecteur l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

C'est une méthode d'analyse physique rapide, simple à mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de quantité de matière à analyser. Basée sur les transitions entre les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule, elle peut être employée tout aussi facilement sur des échantillons bruts ou purifiés. Certains groupements ou liaisons, considérés comme marqueurs et notamment les fonctions acides carboxyliques des acides galacturoniques, peuvent révéler la présence des pectines. [125]

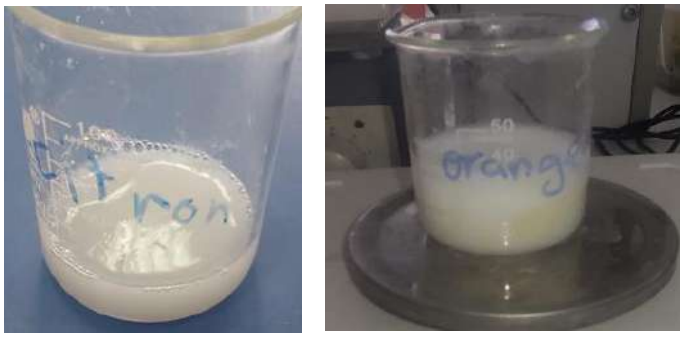
- **Protocole expérimental**

Les spectres FTIR ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre FTIR type Vertex 70 (Brucker). Cet appareil permet une analyse des poudres fines des échantillons sans préparation des pastilles. L'échantillon à analyser est déposé directement sans aucun ajout sur une petite cuve puis analyser. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm-1, avec une résolution de 8 cm-1 et un nombre de scanne égale à 8.

IV.9 Formulation d'un Gel douche et Savon liquide naturel

IV.9.1 Préparation de gels de douche à base de plantes

Les gels de douche préparés sont composés de 85% d'hydrolat, 5% d'un agent moussant, 5% de glycérine et 5% d'huile essentielle extraitee. Le mélange est agité pendant 30 mn jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Les gels de douche obtenus ont été gardés à 4°C.



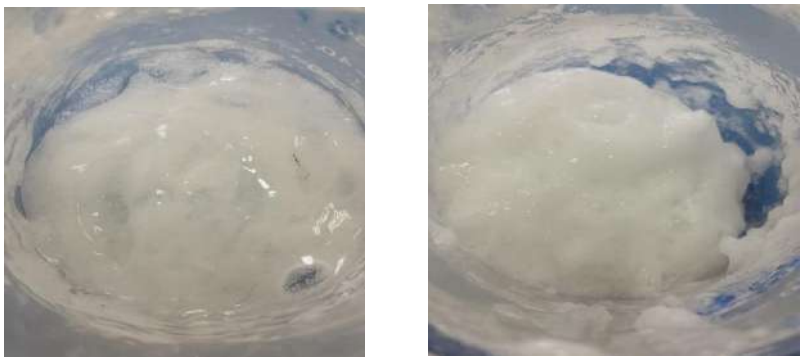
(A) **(B)**

Figure IV-9 : Gels douche formulés (A) : Citron (B) : Orange

IV.9.2 Préparation d'un savon liquide

Pour cette préparation les hydrolats des écorces d'agrumes (Citron, Orange),sont utilisés conjointement aux tensioactifs naturels en tant qu'un agent détergent principal à lequel sont ajoutés d'autres composés naturels qui servent à donner :

- Un aspect moussant à la formulation, ainsi qu'une consistance et une rhéologie stabilisante naturelle (Figure V-9)
- Un effet hydratant et humectant (Glycérine)
- Un effet émulsifiant (Bétaïne)



(A) (B)

Figure IV-10 : Savon liquide formulés (A) : Citron (B) : Orange

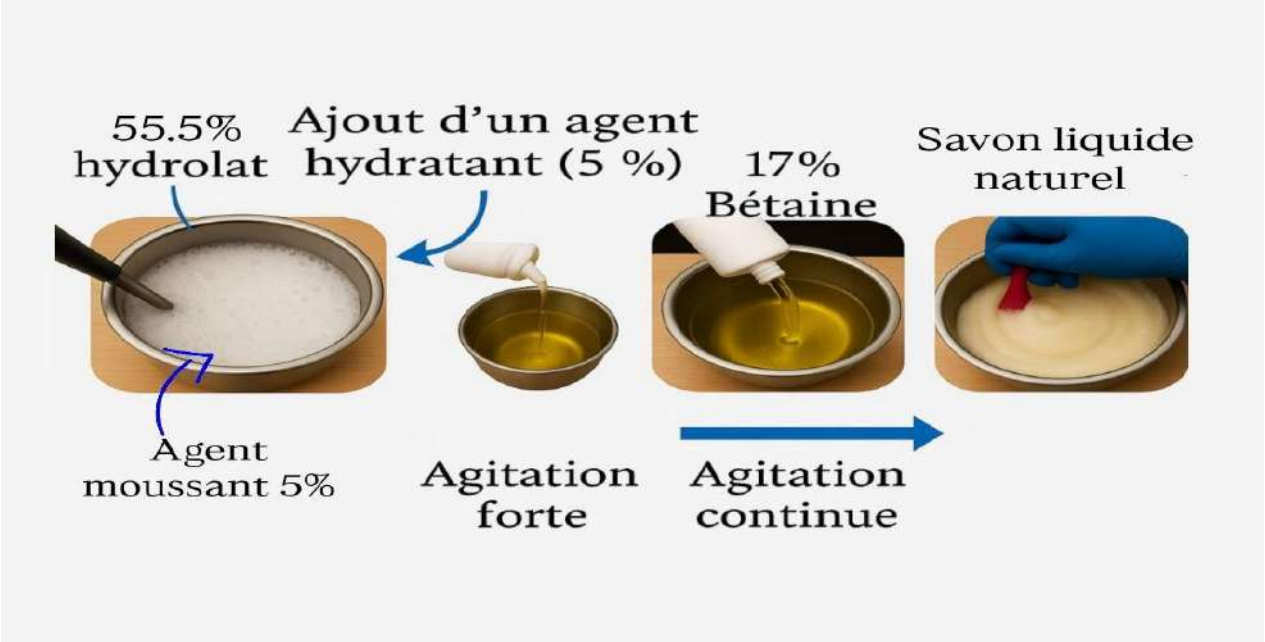


Figure IV-11 : Schéma représentatif des étapes de formulation d'un savon naturel

Partie 3 :

Résultats et Discussions



Chapitre V : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous exposons les principaux résultats obtenus relatifs à l'extraction des huiles essentielles, à l'extraction de la pectine et à la formulation du gel douche et du savon liquide suivie par une discussion et de conclusions que nous avons tirées.

V.1 Teneur en eau de la matière végétale

Les données indiquent que l'eau représente près de la moitié du poids total de toutes les matières végétales utilisées.

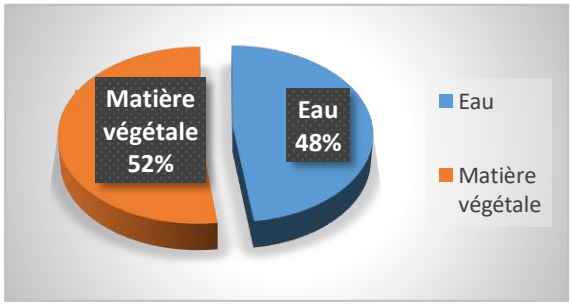


Figure V-1: Teneur en eau de Matière végétale (citron ; orange)

Ecorces complètes

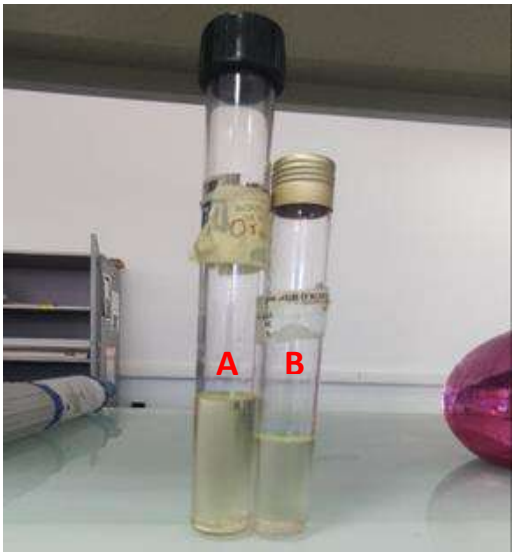
La teneur en eau enregistrée est dans l'ordre de 47,91 % des écorces complète de l'orange et du citron.

V.2 Les huiles essentielles

Dans cette première section, nous avons examiné la valorisation des écorces d'agrumes par l'extraction d'huiles essentielles à partir des écorces d'orange et de citron. Il est à noter que les huiles essentielles ont été obtenues par hydrodistillation en employant la méthode de chauffage classique.

V.2.1 Caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles d'orange et de citron

Les paramètres organoleptiques des huiles essentielles obtenues, aspect, couleur et odeur sont résumés dans le Tableau V.1. La Figure V.2 montre les huiles obtenues.



A) D'orange

B) De citron

Figure V-2 : Les huiles essentielles obtenues

Tableau V-1: Propriétés organoleptiques des huiles essentielles extraites

Paramètres organoleptiques	Aspect	Couleur	Odeur
AFNOR ISO 3140	Liquide Limpide,Fluide et mobile	Jaune très pâle à transparent	Fraiche et épicée
Huile des EC de citron	Liquide, fluide et mobile et limpide	Jaune très pâle à transparent	Fraîche et épicée
Huile des EC D'orange	Liquide, fluide et mobile et limpide	Jaune très pâle à transparent	Fraîche et épicée

Les résultats obtenus montrent que les caractéristiques organoleptiques des huiles extraites sont conformes avec les normes édictées par l'association française de normalisation (AFNOR).

V.2.2 Rendement en huiles essentielles

Toutes les huiles essentielles étudiées ont été obtenues à partir des plantes d'agrume cultivé sous les mêmes conditions pédoclimatiques. En outre, elles ont été extraites et analysées dans les mêmes conditions.

Le Tableau V.2 présente les rendements en huile essentielle des matières végétales extraite par hydrodistillation par chauffage classique.

Tableau V-2 : Rendemets en huile essentielle des matières végétales

Matières Végétales	Le Rendement (%)
EC d'orange	1,9
EC de citron	1,32

Nous observons que le rendement moyen en huiles essentielles obtenues par la technique classique , est de l'ordre de 1,9 % pour les ecorces d'orange et de l'ordre 1,32% pour les ecorces de citron . Les résultats obtenus dans ce travail sont similaires aux résultats cités dans la littérature scientifique.En effet Fisher et al. [126] et Eleni et al. [127] ont rapporté que les rendements en H.Es chez les citrus diffèrent selon l'espèce et contre toute attente ont signalé des rendements de 1 à 3%.

D'après les sources littéraires, les écorces fraîchement récoltées d agrume cultivées en Algérie affichent un rendement de production d'huiles essentielles de 0.39%. [128] Cette différence pourrait être expliquée selon Kelen &Tepe [129] par le choix de la période de récolte, le degré de fraicheur, et la méthode d'extraction employée [130].

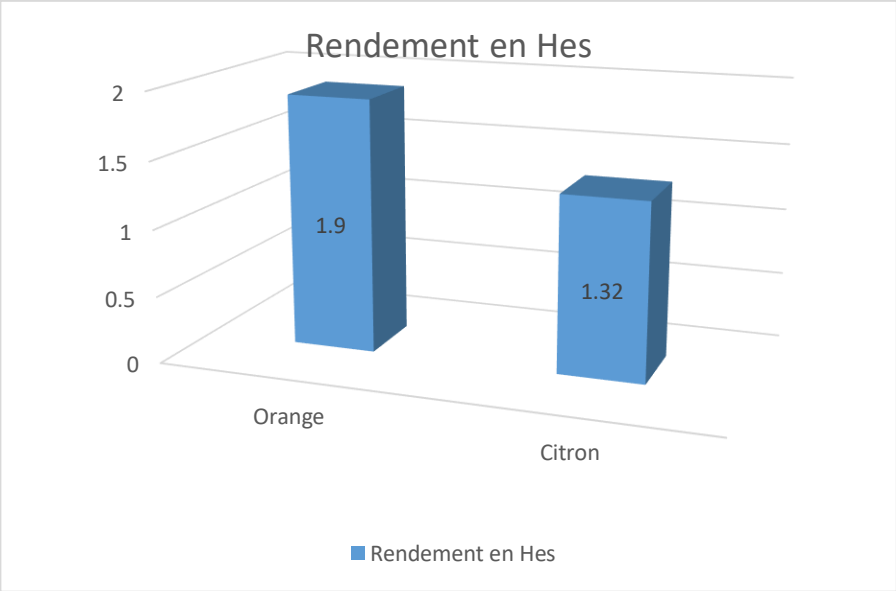


Figure V-3 : Rendement en huiles essentielles des deux matières végétales

L'analyse de la Figure V.3 représentant les rendements en H.E. extraites à partir des écorces d'orange et de citron, par hydrodistillation, montre que la nature de la matière première a une influence sur le rendement en H.Es.

V.2.3 Analyses physicochimiques

Les propriétés physicochimiques constituent un moyen de vérification et de contrôle de la qualité de l'HE. Les résultats des analyses physicochimiques des huiles essentielles des écorces complètes obtenues par l'hydrodistillation sont résumés dans le Tableau V.3. L'analyse des résultats obtenus, montre que les huiles extraites obéissent aux normes édictées par AFNOR.

Tableau V-3*:* Résultats d'analyse physicochimique des huiles essentielles d'orange et de citron

	H.ES d'orange	H.ES de citron	La norme AFNOR
pH	6	6	Acide faible
Densité relative	0.843	0.843	<0.876
Indice de réfraction	1.4742	1.4723	(1.4700-1.4780)
Indice d'acide	2.805	2.805	0.5 - 3

Les résultats enregistrés dans le Tableau V.3 montrent que les H.Es des 2 types des écorces de la matière végétale présentent les caractéristiques suivantes :

- Un caractère acide faible avec une valeur de pH égale 6
- L'indice de réfraction est d'environ 1,4700, ce qui est conforme à la norme AFNOR (1,4700 - 1,4780). Ce paramètre est utilisé pour identifier les huiles essentielles et sert de critère de pureté. Plus l'indice de réfraction d'un produit est proche de la valeur attendue, plus sa pureté est élevée. De plus, le faible indice de réfraction des huiles essentielles indique une faible réfraction lumineuse, ce qui est avantageux pour leur application en cosmétique.
- L'indice d'acidité des deux huiles essentielles hydrodistillées était de 2,805. Cette constante chimique reflète la teneur en acides libres. Dans notre étude, cet indice était encore relativement élevé. Cela pourrait être dû à la dégradation de l'oxyde d'éthylène (OE) (hydrolyse des esters) pendant le stockage de l'huile essentielle, qui a fini par la détériorer. Un indice d'acidité inférieur à 2/3 indique que l'huile essentielle est bien conservée (faible teneur en acides libres). [131]

La comparaison des propriétés physico-chimiques des huiles essentielles extraites d'orange et de citron a montré des résultats presque identiques.

V.3 Hydrolat

V.3.1 Caractérisation organoleptique d'hydrolat

Les principaux résultats relatifs à la caractérisation organoleptiques des hydrolats obtenus après séparation des huiles essentielles sont donnés dans le Tableau V-4

Tableau V-4: Propriétés organoleptiques des hydrolats extraites

	Aspect	Couleur	Odeur
Hydrolat des EC de citron	Liquide limpide	Incolore à légèrement jaunâtre	Florale Citronné fraîche
Hydrolat des EC d'orange	Liquide limpide	Incolore à légèrement jaunâtre	Florale sucré

Les eaux aromatiques (hydrolats) renferment des traces d'huiles essentielles dispersées, des éléments polaires, oxydants, odorants, hydrophiles et volatils qui créent des liaisons hydrogène avec l'eau. Ces éléments leur donnent des caractéristiques organoleptiques.

V.3.2 Caractérisation physico-chimique d'hydrolat

V.3.2.1 pH

Tableau V-5: Résultats du pH d'hydrolat

Hydrolat	Hydrolat d'orange	Hydrolat de citron
pH	5,43	5,55

Les deux valeurs du pH (Tableau V-5) indiquent des produits faiblement acides, ce qui est favorable pour l'utilisation cutanée, car le pH de la peau humaine se situe généralement entre 4,5 et 5,5.

Ainsi, ces hydrolats sont adaptés à un usage cosmétique sans perturber l'équilibre naturel de la peau.

V.3.2.2 Analyse des composés polyphénols

Les résultats des tests effectués pour la détection des polyphénols dans l'hydrolat de citron et d'orange sont récapitulés dans le Tableau V.8.

Tableau V 8 : Résultats des tests des composes polyphénols

Echantillon / Test	Hydrolat d'Orange	Hydrolat de Citron
Recherche des polyphénols	++	+
Recherche Tannins gallique	-	-
Recherche de Saponosides	-	-

(+++) : Forte quantité (++) : Moyen quantité (+) : Faible quantité (-) : Absence totale

Les analyses qualitatives réalisées sur les hydrolats de citron et d'orange ont permis de détecter la présence ou l'absence de certaines familles de composés bioactifs, notamment les polyphénols, tannins galliques et saponosides.

- **Polyphénols**

L'hydrolat d'orange présente une teneur moyenne en polyphénols (++), tandis que l'hydrolat de citron n'en contient qu'en faible quantité (+).

Les polyphénols sont des antioxydants naturels reconnus pour leurs propriétés antimicrobiennes, anti-inflammatoires et antioxydantes. Leur présence dans les hydrolats pourrait contribuer, bien que faiblement, à une certaine activité biologique. Toutefois, la faible concentration en polyphénols par rapport aux huiles essentielles ou extraits hydroalcooliques peut expliquer la quasi-absence d'activité antimicrobienne observée dans les résultats précédents.

- **Tannins galliques**

- Aucune trace de tannins galliques n'a été détectée dans les deux hydrolats (-).
- Les tannins sont souvent associés à une activité antimicrobienne, antivirale et antioxydante.
- Leur absence ici peut justifier en partie la faible efficacité antifongique et antibactérienne des hydrolats testés.

- **Saponosides**

Les deux hydrolats sont également dépourvus de saponosides (-), une classe de composés connus pour leurs propriétés tensioactives et hémolytique, et parfois antimicrobiennes.

L'absence de ces composés indique que les propriétés moussantes ou membranotropes ne sont pas à attendre de ces hydrolats.

Pour conclure, les hydrolats de citron et d'orange présentent une teneur limitée en composés bioactifs, avec une quantité modérée de polyphénols dans l'hydrolat d'orange et une faible présence dans celui de citron.

L'absence de tannins et de saponosides confirme que ces hydrolats sont chimiquement très dilués, ce qui justifie leur faible activité biologique, notamment leur efficacité antimicrobienne quasi nulle observée dans les tests antibactériens.

Cela reflète la nature douce et aqueuse des hydrolats, en contraste avec les huiles essentielles, beaucoup plus concentrées en principes actifs.

V.3.3 Résultats de la tension superficielle :

Les résultats de la tension superficielle sont regroupés dans le tableau (V-6).

Tableau V-6 : Résultats de la tension superficielle d'hydrolat

Échantillon	TS (mN/m)
Eau distillée	69.8
Hydrolat de Citron	51,9
Hydrolat d'Orange	52,3

Les mesures de tension superficielle (TS) réalisées sur différents échantillons montrent des différences notables selon le type d'échantillon. L'eau distillée, utilisée comme référence, affiche une tension de surface assez élevée de 69,8 mN/m, ce qui correspond bien à la valeur attendue pour de l'eau pure à température ambiante. Cela montre que nos mesures sont précises.

En revanche, les hydrolats de citron et d'orange ont des valeurs de tension superficielle plus faibles, respectivement 51,9 mN/m et 52,3 mN/m. Cette baisse peut s'expliquer par la présence de composés organiques volatils, comme les terpènes, alcools ou acides, qui se trouvent naturellement dans ces hydrolats d'agrumes. Ces substances ont tendance à s'accumuler à l'interface entre l'air et le liquide, ce qui peut casser les forces qui maintiennent la cohésion entre les molécules d'eau, réduisant ainsi la tension de surface.

V.4 Activité antibactérienne :

Les observations effectuées sur l'effet des H.Es et d'hydrolats de citron et d'orange sur la croissance des souches microbiennes testées :*E.coli* et *Candida albicans*, sont représentées sur la Figure V.4




E.Coli




Candidat

O.C : H.Es d'orange

H.Es de citron

H.O : Hydrolat d'orange

H.C : Hydrolat de citron

Figure V-4 : Diamètre des zones d'inhibition

La sensibilité des germes est classée selon le diamètre d'inhibition comme suit [132]:

- Négative (non sensible : -) pour un diamètre inférieur ou égale à 8 mm ;
- Limitée (Sensible : +) pour un diamètre compris entre 8 et 14 mm ;
- Moyenne (Très sensible : ++) pour un diamètre compris entre 14 et 20mm ;
- Forte (Extrêmement sensible : +++) pour un diamètre supérieur ou égale à 20

Les principaux résultats des calculs des diamètres des zones d'inhibitions sont regroupés dans le Tableau V.7

Tableau V-7 : Diamètres des zones d'inhibitions des H.Es et d'Hydrolat de citron et d'orange

Echantillon			Diamètre des zones d'inhibition	
			E.Coli	Candida albicans
H.Es	De Citron	Diamètre	17 mm	0 mm
		Sensibilité	Très sensible	Non sensible
	D'Orange	Diamètre	23 mm	0 mm
		Sensibilité	Extremement sensible	Non sensible
Hydrolats	De Citron	Diamètre	0 mm	0 mm
		Sensibilité	Non sensible	Non sensible
	D'Orange	Diamètre	4 mm	0 mm
		Sensibilité	Non sensible	Non sensible

V.5 Activité des huiles essentielles (HE)

V.5.1 Contre *E. coli* :

L'HE de citron présente une zone d'inhibition de 17 mm, qui montre une sensibilité très importante.

L'HE d'orange affiche une inhibition plus prononcée de 23 mm, indiquant une sensibilité extrême.

Il est confirmé que les huiles essentielles d'agrumes sont particulièrement efficaces contre les bactéries Gram-négatives en raison de leur forte concentration en limonène, citral et autres composés volatils lipophiles capables de perturber les membranes cellulaires bactériennes.

V.5.2 Contre *Candida albicans*

Aucune zone d'inhibition n'a été observée (0 mm) pour les deux HE. Ceci suggère que ces huiles essentielles, bien actives contre *E. coli*, n'ont pas ou très peu d'effet antifongique contre *Candida albicans*, du moins dans les conditions testées

V.6 Activité des hydrolats

Les hydrolats de citron et d'orange montrent une faible ou aucune activité :

V.6.1 Contre *E. coli*

Hydrolat de citron : 0 mm → non sensible

Hydrolat d'orange : 4 mm → toujours non sensible, bien qu'une très faible inhibition soit observée.

Contre *Candida albicans*

Tous les hydrolats présentent une absence totale d'inhibition (0 mm), indiquant une absence d'activité antifongique.

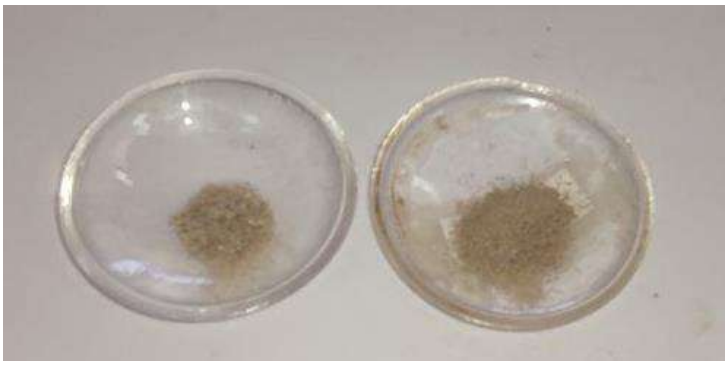
Cela est en accord avec la composition des hydrolats, qui contiennent des concentrations bien moins élevées de composés actifs que les huiles essentielles.

Pour conclure, les huiles essentielles de citron et d'orange montrent une bonne activité antibactérienne contre *E. coli*, particulièrement marquée pour l'H.E. d'orange. En revanche, aucune activité antifongique n'a été observée contre *Candida albicans*. Les hydrolats, quant à eux, n'ont montré que peu ou pas d'effet antimicrobien, ce qui est attribuable à leur faible teneur en principes actifs.

V.7 Extraction des substances pectiques

V.7.1 Aspect général

Les pectines extraites avant et après l'Hydrodistillation (les écorces complètes et les marcs) ont dans l'ensemble le même aspect comme le montre Figure V.5



(E.C) **(Marc)**

Figure V-5: Poudres des pectines extraites

- Les pectines extraites à partir des écorces complètes (orange/citron) ont une couleur beige foncé.
- Les pectines extraites à partir des marcs (orange/citron) ont une couleur qui s'étale de beige au marron claire.

V.7.2 Rendement en pectines

Le rendement en pectines des écorces complètes et des marcs d'orange et de citron varie selon la teneur en pectine dans la matière végétale et selon de la matière première utilisée. Le Tableau V.9 regroupes les résultats obtenus.

Tableau V-8 : Rendement en pectines

Échantillon		Rendement en %
Les écorces complètes	Orange	7.9
	Citron	4.5
Les Marcs	Orange	8.2
	Citron	6.8

L'analyse des résultats du Tableau V-9, nous a permis de tirer les points suivants :

- Le rendement en pectine varie selon le type de fruit et la fraction végétale utilisée.
- Les échantillons issus de l'orange présentent systématiquement des rendements plus élevés que ceux du citron, aussi bien pour les écorces complètes (7,9 % contre 4,5 %) que pour les marcs (8,2 % contre 6,8 %).
- Pour les deux fruits, les marcs donnent un rendement légèrement supérieur à celui des écorces complètes : Orange : (8,2 % > 7,9 %) Citron :(6,8 % > 4,5 %)

Pour conclure, Les écorces et marcs d'orange et de citron contiennent des quantités moyennes de pectine, avec un avantage pour les résidus d'orange. Les marcs s'avèrent être une matière première prometteuse, offrant un meilleur rendement que les écorces entières, tout en valorisant un sous-produit de l'hydrodistillation.

V.7.3 Détermination de degré d'estérification

Les résultats de DE pour toutes les pectines extraites sont illustré dans **le** Tableau V.10

Tableau V-9 : Degrés d'estérification des pectines extraites

Echantillon		Degré d'estérification en %
Les écorces complètes	Orange	58.33
	Citron	56.81
Les Marcs	Orange	52.63
	Citron	59.37

Le Tableau V.10 montre que, compte tenu de leur DE ≥ 50 %, les pectines extraites à partir de citron et d'orange, entrent dans la catégorie des pectines hautement méthylènes. Le degré de méthyle estérification de pectine peut être varie selon la maturité, la partie utilisée, l'origine botanique du fruit et la méthode d'extraction [133].

Comparaison entre écorces et marcs

- Pour l'orange, on observe une légère diminution du DE entre les écorces (58,33 %) et les marcs (52,63 %), ce qui pourrait être lié à une hydrolyse partielle des groupes esters lors du processus de distillation ayant produit les marcs. La chaleur et l'eau peuvent provoquer une saponification, réduisant ainsi le DE.
- Inversement, chez le citron, le DE est plus élevé dans les marcs (59,37 %) que dans les écorces (56,81 %). Ce résultat peut s'expliquer par une concentration relative des pectines

plus estérifiées dans les résidus, ou par une moindre dégradation des esters pendant la distillation, possiblement due à une structure tissulaire plus résistante à la chaleur.

Toutes les pectines extraites ici ont un DE supérieur à 50 %, ce qui les classe dans la catégorie des pectines à haut degré d'estérification, idéales pour la fabrication de gels sucrés acides (comme les confitures, gelées, etc.). Cette caractéristique augmente leur valeur fonctionnelle et commerciale pour des applications alimentaires.

V.7.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres FTIR de pectines extraites avant et après l'Hydrodistillation (E.C et Marcs) ainsi que celui de la pectine commerciale extraite à partir du citron (PI) sont rapportés sur les Figures V.6 et V.7.

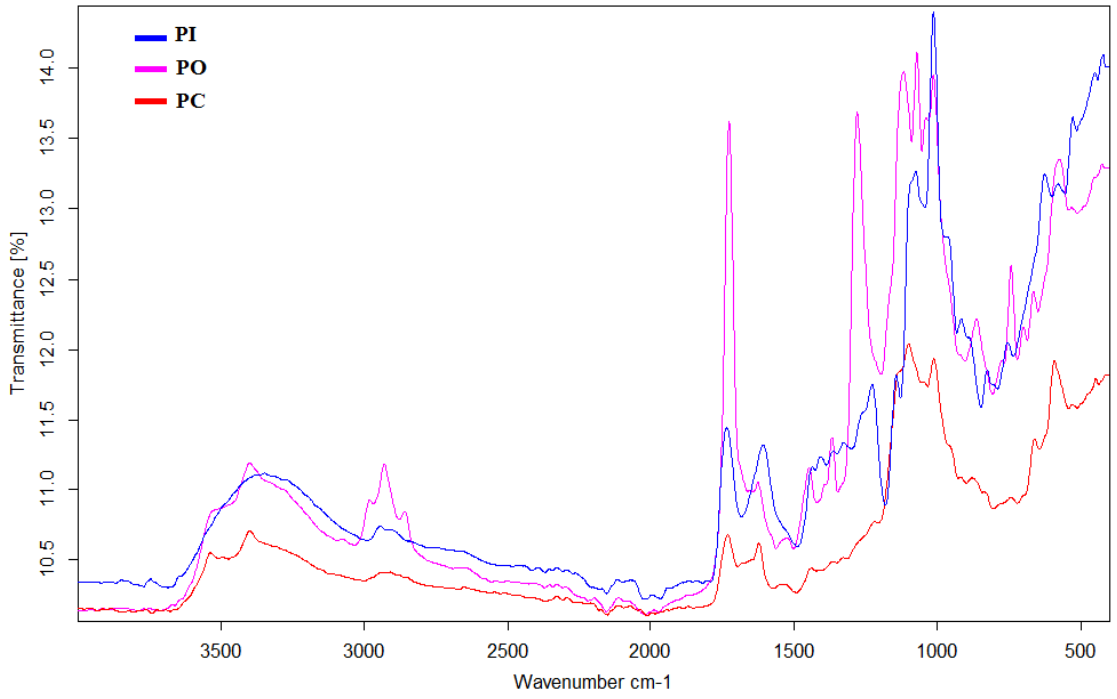


Figure V-6 : Spectres FTIR de PI ; PO et PC avant extraction des Huiles essentielles

L'interprétation globale des spectres FTIR de PI, PO et PC avant extraction des Huiles essentielles permet d'identifier les principaux groupes fonctionnels présents dans ces échantillons et d'en déduire leur composition chimique :

Bande (cm ¹)	Groupe ou liaison	Interprétation	Observation comparative PI / PO / PC
3000 – 3500	-OH (hydroxyle)	Alcools ou acides carboxyliques Pic large = liaison H importante	PI semble plus riche en groupes -OH
2800 – 3000	C-H (aliphatique/aromatique)	Composés aliphatiques ou aromatiques Intensité variable	PO et PC pourraient contenir plus de chaînes aliphatiques ou aromatiques
≈1700	C=O (carbonyle)	Cétones, aldéhydes, acides carboxyliques	PI montre plus de bandes carbonyles, donc riche en cétones/acides
≈1600	C=C (double liaison aromatique)	Présence de cycles aromatiques (benzéniques)	PO et PC montrent plus d'intensité ici → plus de composés aromatiques
1000 – 1300	C-O et C-N	Éthers, esters, amines	Variations notables entre les 3 échantillons → différences structurelles intermoléculaires

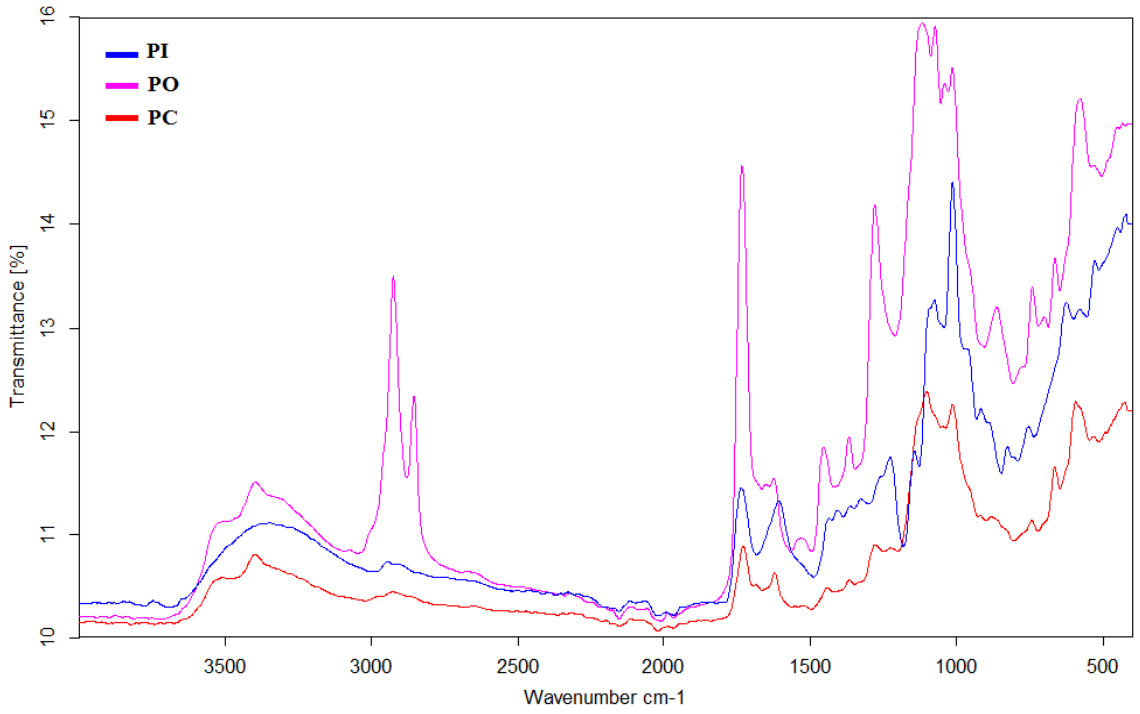


Figure V-7 : Spectres FTIR de PI , PO et PC après extraction des Huiles essentielles

L'interprétation globale des spectres FTIR de PI, PO et PC après extraction des Huiles essentielles permet d'identifier les principaux groupes fonctionnels présents dans ces échantillons et d'en déduire leur composition chimique :

Bande (cm ¹)	Groupe ou liaison	Interprétation	Observation comparative PI / PO / PC
3000 – 3500	-OH (hydroxyle)	Alcools ou acides carboxyliques Pic large = Forte liaison Hydrogène	PI : Bande large et intense → forte teneur en composés polaires (alcools, acides)
2800 – 3000	C-H (aliphatique/aromatique)	Chaînes saturées/insaturées (hydrocarbures, terpènes)	PO : Bande plus intense → riche en structures aliphatique/aromatique
≈1700	C=O (carbonyle)	Cétones, aldéhydes, acides carboxyliques	PI : Bande marquée → haute concentration en carbonyles
≈1600	C=C (double liaison aromatique)	Cycles benzéniques ; typique des composés aromatiques	PO : Intensité plus élevée → forte présence de composés aromatiques

L'analyse spectroscopique FTIR a permis de confirmer la présence de la pectine dans les extraits obtenus à partir des écorces d'agrumes et les marcs (PO et PC). En comparant leurs spectres à celui de la pectine industrielle (PI), utilisée comme référence, plusieurs bandes caractéristiques ont été identifiées.

En comparant les deux résultats, il est possible de conclure que la pectine industrielle (PI) présente les caractéristiques les plus marquées pour une pectine pure. Sa forte teneur en groupes hydroxyles et carbonyles, avec des bandes IR très distinctes, suggère qu'elle possède une composition chimique plus homogène et plus riche en structures caractéristiques de la pectine, ce qui la rend potentiellement plus efficace dans les applications industrielles.

En revanche, les extraits naturels comme PO et PC sont riches en structures aromatiques et aliphatiques, ce qui les rend plus complexes et probablement plus diversifiés dans leurs applications, mais moins concentrés en pectine pure par rapport à la PI.

V.8 Formulation d'un Gel douche et Savon liquide naturel

V.8.1 Caracterisation organoleptique des gels de douches et savons liquides formulés

Les caractéristiques morphologiques des gels de douche et savons liquides préparés sont illustrées sur le Tableau V.11. Ce tableau montre l'effet des extraits aqueux sur les caractéristiques morphologiques des produits préparés.

Tableau V-10 : Les caractéristiques morphologiques des produits

Echantillon		Les caractéristiques morphologiques			
		Couleur	Homogénéité	Consistance	Odeur
Orange	Gel de douche	Blanc	Présence de bulles d'air	Liquide	Caractéristique des ecorces d'Orange
	Savon liquide	Blanc	Présence de bulles d'air	Fluide	Caractéristique des ecorces d'Orange
Citron	Gel de douche	Blanc	Présence de bulles d'air	Liquide	Caractéristique des ecorces de Citron
	Savon liquide	Blanc	Présence de bulles d'air	Fluide	Caractéristique des ecorces de Citron

V.8.1.1 Caracterisation physico-chimique

Les caracterisation physico-chimiques des gels de douche et des savon liquides formulés sont illustres dans le Tableau V.12 :

Tableau V-11 : Caracterisation physico-chimiques

Echantillon		pH	Conductivite(µS/cm)
Orange	**Gel de douche**	**5.55**	**2,19**
	Savon liquide	**5.73**	**12,29**
Citron	**Gel de douche**	**5.43**	**5,04**
	Savon liquide	**5.68**	**20,01**

V.8.1.2 Discussion des resultats obtenues :

- **Pour pH :**

Les valeurs de pH mesurées sont légèrement acides, comprises entre 5,43 et 5,73. Cette gamme est conforme aux attentes pour des produits de beauté destinés à un usage du corps, car un pH légèrement acide est compatible avec le pH naturel de la peau (autour de 5,5). Cela aide à protéger la couche hydrolipidique cutanée, évitant ainsi les irritations. Les savons liquides ont un pH un peu plus élevé que les gels douche, ce qui est logique vu leur formule plus riche en agents tensioactifs.

- **Pour La conductivité :**

Ces valeurs montrent que les savons liquides ont bien une plus grande conductance que les gels douche, du fait de leur concentration plus élevée en produits pour faire mousser et en éléments avec charge (ex : bétaïne).

La plus grande conductivité du savon qui coule aux agrumes par rapport au fruit orangé peut être due à une recette avec une plus grande quantité d'extraits ou d'éléments chargés. Pareillement, le gel pour le corps aux citrons a une conductivité plus grande que celui à l'orange, qui montre une composition plus forte ou différente en éléments chargées .

Implications pratiques

- Le pH acide des gels douche assure une bonne tolérance cutanée.
- La variation entre citron et orange offre des perspectives pour adapter les formulations selon les préférences ou besoins spécifiques (ex. douceur, parfum, propriétés antimicrobiennes).

V.8.1.3 Test visuel du pouvoir détergent

L'objectif de ce test est d'évaluer l'efficacité de nettoyage du savon préparé. Les étapes du test sont les suivantes (voir Figure V-11) :

- ✓ Prélever trois morceaux de tissu sale contenant de la poussière (ou des salissures visibles).
- ✓ Appliquer une quantité appropriée du savon préparé sur la zone souillée de deux tissus et laisser le troisième sans rien faire (témoin).
- ✓ Laisser agir le savon pendant 10 minutes à température ambiante.
- ✓ Rincer soigneusement les trois tissus à l'eau du robinet jusqu'à élimination complète du savon.
- ✓ Observer visuellement l'état du tissu après nettoyage et comparer avec l'état initial pour évaluer l'efficacité du savon.

Témoin (sans savon) **Savon à base d'orange** **Savon à base du citron**

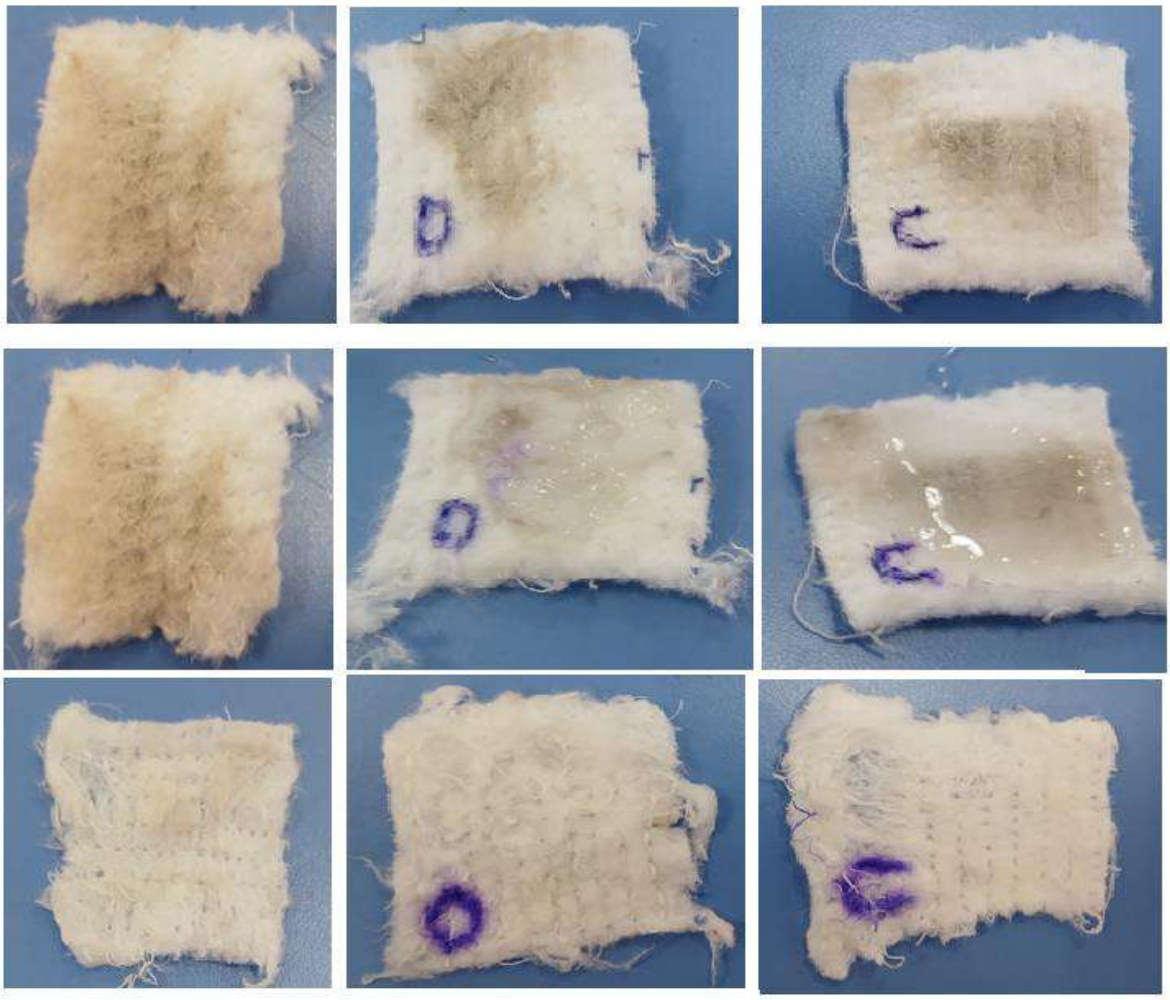


Figure V-8 : Les étapes du test

La Figure V-11 montre trois morceaux de tissu ou matériau fabriquer de fibres :

- ❖ Témoin (sans savon) : Le morceau semble doux et peut-être sale.
- ❖ Morceau touché avec du savon qui vient de l'orange : Le tissu a l'air un peu plus propre ou changé en surface comparé au simple échantillon.
- ❖ Morceau touché avec du savon à base de citron : Ce morceau montre aussi des signes d'un lavage, avec apparence semblable à celle qu'on voit sur le morceau lavé avec oranges.

1. **Efficacité nettoyante**

- Les deux savons (orange et citron) montrent une efficacité nettoyante visible par rapport au témoin non traité.
- L'effet nettoyant semble comparable entre le savon à l'orange et celui au citron.

2. Comparaison entre les agrumes

- Malgré la différence de conductivité entre les savons orange et citron, leur efficacité nettoyante semble visuellement similaire sur les échantillons.
- Cela suggère que les composés actifs des deux agrumes ont des propriétés nettoyantes comparables dans cette application.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Cette étude s'est concentrée sur l'extraction et la valorisation des composés bioactifs issus des déchets d'orange et de citron. Les principaux composés étudiés comprennent les huiles essentielles, les pectines, les hydrolats et les polyphénols. L'extraction de ces composés a été réalisée par diverses méthodes, notamment l'hydrodistillation pour les huiles essentielles, qui a également permis la récupération des hydrolats, et l'extraction acide pour les pectines.

La caractérisation des extraits obtenus a été effectuée à travers une série d'analyses. Pour les huiles essentielles, leurs propriétés physico-chimiques telles que la densité et l'indice de réfraction ont été mesurés. Les pectines ont été caractérisées principalement par leur degré d'estérification. Par ailleurs, les spectres FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) des pectines extraites des écorces d'orange et de citron ont été analysés, ce qui a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques et de comparer la structure moléculaire des pectines provenant de ces deux sources. En ce qui concerne les polyphénols, des tests qualitatifs ont été réalisés afin de déterminer les différentes classes de composés présents. Les huiles essentielles de citron et d'orange présentent une bonne activité antibactérienne contre *E. coli*, particulièrement marquée pour l'huile essentielle d'orange avec des zones d'inhibitions allant jusqu'à 22 mm. En revanche, aucune activité antifongique n'a été observée contre *Candida albicans*. Quant aux hydrolats, ils n'ont montré que peu voire aucune activité antimicrobienne, ce qui s'explique par leur faible teneur en composés actifs.

L'intégration des extraits obtenus dans la formulation de produits cosmétiques a représenté une étape importante de cette étude. Des gels douche et des savons liquides ont été élaborés à base d'hydrolats et d'huiles essentielles issus des agrumes utilisés. L'efficacité nettoyante des savons formulés a été évaluée visuellement, montrant une efficacité comparable entre les formulations à base d'orange et de citron. Cette observation suggère que les composés actifs des deux types d'agrumes possèdent des propriétés nettoyantes analogues dans le contexte de cette application.

Les résultats de cette étude mettent en évidence le potentiel significatif de valorisation des déchets d'agrumes pour l'obtention de composés bioactifs à haute valeur ajoutée. L'application réussie de ces extraits dans des produits cosmétiques souligne l'intérêt de cette approche pour le développement de produits naturels et durables. L'utilisation des hydrolats et des huiles essentielles dans les formulations cosmétiques offre une alternative naturelle aux ingrédients synthétiques, tout en combinant efficacité nettoyante et tolérance cutanée.

Cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour la valorisation des déchets de l'industrie agroalimentaire dans les secteurs cosmétique et pharmaceutique. Des études complémentaires sur les propriétés antimicrobiennes et la stabilité à long terme des formulations seraient bénéfiques pour approfondir ces résultats. De plus, l'optimisation des procédés d'extraction pourrait améliorer le rendement et la qualité des composés bioactifs obtenus.

Références bibliographique

Références bibliographique

[1} : Nicole, T., & François, G. (2013). Des fruits et des graines comestibles du monde entier. Lavoisier.(réf) : Loveday, H.,& Garouste, F. (2019). Guide Olizane IRAN: De la Perse ancienne à l'État moderne. Éditions Olizane.

[2]: Dabo, A. M. (2022). Plantes médicinales utilisées comme aphrodisiaques dans le monde (Doctoral dissertation, USTTB).

[3]: Janick, J. (2005). The origins of fruits, fruit growing, and fruit breeding. In Plant breeding reviews, volume 25 (pp. 255-320). Oxford, Royaume-Uni: Wiley & Sons.

[4] :FERHAT K.A. , MEKLATI B.Y. , CHEMAT F. 2010. Citrus d'Algérie les huiles essentielles et leurs procèdes d'extraction. Office des publications universitaires. Edition : 1.03.5130, Algérie.

[5] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Agriculture_aux_%C3%89tats-Unis#:~:text=anti%2Dtrusts).-,Insecticides,propre%20insecticide%20(Toxine%20bt).

[6] : Mutin, G., 1969. L'Algérie et ses agrumes. Géo carrefour, 44(1) : 5-36.

[7] Kerboua, M., 2002. L'agrumiculture en Algérie. Procedings of the Méditerranéen research network on certification of citrus: 21-26.

[8] : Ramful D., Bahorunb T., Bourdonc E., Tarnusc E., Aruoma O. I. (2010). Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits. potential prophylactic ingredients for functional foods application. Toxicology, 278 (1): 75-87.

[9] Hendrix C.M. et Redd J.B., (1995):Chemistry and Technology of Citrus juices and By-Products. In:Ashurst, P.R., 1995: Production and Packaging of Non-carbonated Juices and Fuit Beverages. Edition Blackie Academic and Professional, pp: 53-87

[10] : Coste, a., m. Dubourdeau, m. D. Linas, s. Cassaing, j. C. Lepert, p. Balard, s. Chalmeton,j.bernad, c. Orfila, j. P. Seguela, and b. Pipy.2003. P pargammapromotes mannose receptorgene expression in murine macrophages and contributes to the induction of this receptor by il-13. Immunité 19:329-339.

[11] : Liu, Y., Heying, E., & Tanumihardjo, S. A. (2012). History, Global Distribution, and Nutritional Importance of Citrus Fruits. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 11(6), 530-545. https://doi.org/10.1111/j.1541 4337.2012.00201.

[12]:Loussert r., 1989. Les agrumes.2. Production. Edition lavoisier, paris.

[13} Etebu E., and Nwauzoma A. B. (2014). A review on sweet orange (Citrus sinensis L Osbeck):health, diseases and management. American Journal of Research Communication, 2(2): 33-70.

[14] : Di giacomo a. Gliolies senziali degliagrumi. Essenza di arancia amara. Essenza di néroli bigarade,1974. Petit grains.rivista italiana essenze, profumi, piant officinali, aromi, saponi,cosmetici, aérosol,, (56), 418-442 .

[15] : Padrini f., lucheroni m. T. 1996. *Le grand livre des huiles essentielles - guide pratique pour retrouver vitalité, bien-être et beauté avec les essences et l'aromassageenergetiques avec plus de 100 photographies.* Ed. De vecchi , paris, pp.11, 15, 61 et 111

[16] : Gorisa.l., liota., janotam.m., goris a. 1949, Pharmacie galénique. Masson et cie éd.,paris.

[17] : Virbel- Alonso, C.(2011). Citron et autres agrumes. Ed. Groupe Eyrolles, P.15.

[18] : Maqbool, Z., Khalid, W., Atiq, H. T., Koraqi, H., Javaid, Z., Alhag, S. K., Al-Shuraym, L. A.,

[19] : N. Liu et al., 2021

[20] : Multari, S., Guzzon, R., Caruso, M., Licciardello, C., & Martens, S. (2021). Alcoholic Alcoholic fermentation of citrus flavedo and albedowith pure and mixed yeaststrains : Physicochemical characteristics and phytochemical profiles. *LWT*, *144*, 111133.

https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111133

[21] : PRADAL. D. (2016). Eco-^rocédés d'extraction de polyphénols antioxydants à partir d'un co-produit. Thèse de Doctorat.

[22] : Chutia m., bhuyand.p., pathakm.g., sarmat.c. et boruah p., 2009. Antifungalactivity andchemical composition of citrus reticulata blanco essential oil against Phytopathogens fromnor the astindia. Lwt vol. 42, pp : 777–780.

[23] : minh tu n.t., thanhl.x., une a., ukeda h. Et sawamura m., 2002 .Volatile constituents of vietnam esepummelo, orange, tangerine and lime peeloils. Flavour Fragrance j. Vol. 17, pp :169 – 174.

[24]:dharmawan j., kasapis s., curran p. Et johnsonj.r., 2007 .characterization of volatile compounds in selected citrus fruits fromasia. Part i:freshlysqueezedjuice. Flaveur fragrancej., vol. 22, pp : 228–232.

[25] : Sacchetti g., maietti s., muzzoli m., scaglianti m., manfredini s., et radice m., 2005.Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. Food chem. 91, 621–632.

[26] : Madsenh.l. et bertelsen g., 1995. Spices as antioxidants. Trends foodsci.Technol. Vol. 6, pp : 271–277.

[27] : abeysinghed.c., li x., sunc.d., zhang w., zhou c. Et chen k., 2007.Bioactive compounds and antioxidant capacities in different edible tissues of citrus fruit of Four species. Food chem. Vol.104, pp: 1338–1344.

[28] : Gorinstein s., bellosoo.m., parky.-s., haruenkit r., lojeka.,Ciz m., caspi a., libman i. Et trakhtenberg s., 2001. Comparison of some Biochemical characteristics of different citrus fruits. Food chem., vol. 74, pp: 309–315.

[29] : Bousbia. N,2011, extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de Produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Thèse de doctorat. École nationale Supérieure agronomique.

[30] : mémoire (2008-2009) de l'extraction d'huile essentielle de fenugrec et L'évaluation de l'effet antibactérien, hypoglycémiant et anti-inflammatoire

[31] : [url=https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/13774/huile-essentielle] huile essentielle[/url]

[32] : Sallé, J. L., & Pelletier, J. (1991). Les huiles essentielles: synthèse d'aromathérapie et introduction à la sympathicothérapie. Ed. Frison-Roche.

[33] : Bruneton.j,1993 ,pharmacognosie, phytochimie, plantes medicinales, partie03 : terpenoydes et stéroïdes, ed : Lavoisier, tec &doc, 2eme Edition, pp 387-429, paris. « 35 »

[34] : Richter, g., 1993. Métabolisme des végétaux - physiologie et biochimie. Edition presses polytechniques et universitaires romandes. 526 pages. « 37 »

[35] : Belaiche, p. 1979. Trait de phytothérapie et d'aromathérapie. L'aromathérapie tome i. Maloines. a, 204 p, paris. « 38 »

[36] : Aliouane, F. (2015). Etude de l'extraction du limonène à partir des écorces d'orange (Doctoral dissertation, UMMTO).

[37] : Yang, C. S., Chung, J. Y., Yang, G. Y., Chhabra, S. K., & Lee, M. J. (2000). Tea and Tea Polyphenols in Cancer Prevention, Symposium: Diet, Natural Products and Cancer Prevention: Progress and Promise. American Society for Nutritional Sciences.

[38] : Petti S. et Sculy C. (2009). Polyphenols, oral health and disease: A review. Journal of Dentistry, 37: 413-423.

[39] : Manach C., Scalbert A., Morand C., Rémésy C. et Jiménez L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. The American journal of clinical nutrition, 79(5): 727-747.

[40] : Guignard J. (1996). Biochimie végétale. Ed. Lavoisier, Paris. P 175-192.

[41] : Chira K., Suh J. H., Saucier C. et Teissèdre P. L. (2008). Les polyphénols du raisin. Phytothérapie, 6 : 75-82.

[42] : Haslam E. (1996). Natural polyphenols (végétale tannins) as drugs: possible modes of action. Journal of natural products, 59:67-202.

[43] : Scalbert A. (1991). Antimicrobial properties of tannins. Phytochemistry,30: 3875-3883.

[44] : Kabera J. N., Semana E., Mussa A. R., et He X. (2014). Plant secondary metabolites: biosynthesis, classification, function and pharmacological properties. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2: 377-392.

[45] : Boros, B., S. Jakabová, Á. Dörnyei, G. Horváth, Z. Pluhár, F. Kilár, and A. Felinger,

Determination of polyphenolic compounds by liquid chromatography–mass spectrometry in Thymus species. Journal of Chromatography A, 2010. 1217(51): p. 7972-7980.

[46] : Ignat, I., I. Volf, and V.I. Popa, A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. Food Chemistry, 2011. 126(4): p. 1821-1835.

[47] : Matthaus, B. and M. Özcan, Chemical evaluation of citrus seeds, an agro-industrial waste, as a

new potential source of vegetable oils. grasas y aceites, 2012. 63(3): p. 313-320. [6] : 14

[48] : Valnet, J. (1984). Aromathérapie: traitement de maladie par les plantes. Maloine SA Éditeur.

[49] : Amor, M. (2006). Les Huiles essentielles. Phyton Pathos.

[50] : Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils–a review. Food and chemical toxicology, 46(2), 446-475.

[51] : Hurabielle, M. (1981). Généralités monographiques In. Abrégé de matière médicalo pharma.

[52] : Ouis, N. (2015). Étude chimique et biologique des huiles essentielles de coriandre, de fenouil et de persil. Diss. Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bella-Oran, Alger.

[53] : Bruneton, j. (1999). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 3ème Edition, tec et doc Lavoisier, p 1120, paris « 36 »

[54] : baser, k.h.c., et buchbauer, g., 2010. Han book of essential oils: Science, technology, and applications. Ed. Taylor and francis group, llc. United states of american. 994 p

[55] : lucchesi, m-e. (2005). Extraction sans solvant assistée par micro-ondes Conception et application à l'extraction des huiles essentielles. Thèse de doctorat, université De la réunion. France. 143 p.

[56] : Sallé, J. L. (1991). Les huiles essentielles. Edition Frison Roche. Paris, 167.

[57] : willemj.p., les huiles essentielles, médecine d'avenir, 318 p 2002.

[58] : flack h. Petit guide panoramique des herbes médicinales, paris 1977 p136.

[59] : Z.I.Kertesz.,"Pectic substances",Inter science Publishers,Inc.;NewYork,(1951).

[60] : Kravtchenko,TP,AGJVoragenetW.Pilnik,"comparaison analytique des préparatifs Trois pectine industrielle", *Carbohydrate Polymers,* (1992),18, 17-25

[61] : Bagde, PrashansaP., Sumit Dhenge,and SwapnilBhivgade,."EXTRACTION OF PECTIN FROM ORANGE PEEL AND LEMON PEEL" (2017).

[62] : Thakur, Beli R.,."Chemistry and uses of pectin—a review." Critical Reviews in Food Science & Nutrition, (1997), 37.1 47-73.

[63] : Clément J.M., "Dictionnaire des industries alimentaires". MASSON (Ed). Paris, (1978), 219p.

[64] : BlancoP.,SieiroC.&VillaG.T.,"Production of pectic enzymes in yeasts".*FEMS Microbiol. Lett*.,(1999),175,1-9.

[65] : DonatoL.,"Gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires / pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques". Thèse Doctorat de l'École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires (2004).

[66] : DaasP.J.H.etal.,"Investigation of thenon-esterified galacturonic acid distribution in

pectin with endopolygalacturonase". *Carbohydr. Res*., (1999), 318, 135-145.

[67] : Ranveer S.J., Shivalika S. &Reena G., "Microbial pectinolytic enzymes", Areview.Process Biochemistry, (2005), 40 (9): 2931–2944.

[68] : Bonnin, E., Renard, C.M.J.C., Thibault, J.F., Ducro, P. "Les enzymes de dégradation des parois végétales: mode d'action et utilisation alimentaires. Enzymes en Agroalimentaire". Larreta-Garde V., Eds. Techniques et Documentations Lavoisier. (1997). 6, 168 –200

[69] : Thibault,J.F.,Ralet,M.C."Pectins:Theirorigin,structureandfunctions.Dans: Advanced Dietary Fibres". Mc Cleary, B.V. and Prosky L., Eds. Oxford Blackwell Science, (2001), 32, 369 - 378.

[70] : Kashyap, D.R.,Vohra, P.K., Chopra, S., Tewari, R. "Applications of pectinases in the commercial sector: a review". Bioresour. Technol. (2001), 77, 215 - 227.

[71] : Iwasaki, K., Inoue, M., Matsubara, Y," Continuous hydrolysis of pectate by immobilized endopolygalacturonase in a continuously stirred tank reactor".Biosci.Biotechnol.Biochem,(1998),62,262–276

[72] : Willats,W.G.T.,McCartney,L.,Mackie,W.,Knox,J.P."Pectin:cellbiology and prospects for functional analysis ".Plant Mol Biol, (2001),47,9–27

[73] : M. Ochoa-Villarreal, E. Aispuro-Hernández, I. Vargas-Arispuro, M.Á. Martínez-Téllez," Plant cell wall polymers: function, structure and biological activity of their derivatives, in: Polymerization", InTech, (2012.)

[74] : G.M. Cooper, "La cellule: une approche moléculaire", De Boeck Supérieur, (1999).

[75] : J. Harholt, A. Suttangkakul, H.V. Scheller," Biosynthesis of pectin", Plant physiology, (2010) . 110.156588.

[76] : McCann, M.C, and Roberts, K., "Architecture of the primary cell wall. In: The Cytoskeletal Basis of Plant Growth and From", Llod, C.W., Ed, Academic Press, London, (1991), 109-129.

[77] : Brudieux, Véronique., "Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques : application de la relation structure/activitéà la dermocosmétique." , Thèse de doctorat : Chimie. Université de Limoges. Faculté des Sciences et Techniques de Limoges (2007): 26.

[78] : Leroux, H., & Schubert, E. (1983). Les applications des pectines HM dans les industries agro-alimentaires [pectines hautement methylees, fabrication, utilisation dans les industries confiturieres; additif alimentaire]. *Industries Alimentaires et Agricoles*, *100*.

[79] : Gawkowska, D., Cybulska, J., & Zdunek, A. (2018). Structure-related gelling of pectins and linking with other natural compounds: A review. *Polymers*, *10*(7), 762.

[80] : Ropartz, D., & Ralet, M. C. (2020). Pectin structure. Pectin: Technological and physiological properties, 17-36.

[81] : Ridley, B. L., O'Neill, M. A., & Mohnen, D. (2001). Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. Phytochemistry, 57(6), 929-967.

[82] : Dakia, P. A., Wathelet, B., & Paquot, M. (2010). Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. *BASE*.

[83] : Gawkowska, D., Cybulska, J., & Zdunek, A. (2018). Structure-related gelling of pectins and linking with other natural compounds: A review. *Polymers*, *10*(7), 762.

[84] : Voragen, A. G., Coenen, G. J., Verhoef, R. P., & Schols, H. A. (2009). Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, *20*, 263-275.

[85] :Wang,W.;Chen,W.;Zou,M.;Lv,R.;Wang,D.;Hou,F.;Feng,H.;Ma,X.;Zhong,J.;Ding,T.;etal."ApplicationsofPowerUltrasoundinOriented ModificationandDegradationofPectin:AReview".J.FoodEng.2018,234,98– 107.DOI: https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.04.016

[86] : Fluck, H., Beguin, C., & Jaspersen, R. S. (1977). *Petit guide panoramique des herbes médicinales*. Delachaux et Niestlé.

[87] : Mohnen, D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. Current opinion in plant biology, 11(3), 266-277.

[88] : Ridley, B. L., O'Neill, M. A., & Mohnen, D. (2001). Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*, *57*(6), 929-967.

[89] : Raven P. H., Evert R. F. et Eichhorn S. "Biologie végétale.", De Boeck, Bruxelles (2008): 733.

[90] : Ralet, M-C, Bonnin, E., Thibault, J-F., « Pectin in biopolumersVol 8, Polysaccharides II »,Steinbüchel A (Ed), Wiley-VCH VerlagGmbh, Weinheim, (2002),Chap.12,345-380.

[91] : Yoo, S.H., Fishman, M.L., Hotchkiss, J., Arland, T., Lee, H.G., "Viscometric behaviorof high-methoxy and low-methoxy pectin solutions" Food Hydrocolloids. (2006), 20 (1), 62 -67.

[92] : Mesbahi, G., Jamalian, J., Farahnaky, A., "A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. Food Hydrocolloids", (2005), 19, 731 - 738.

[93] : Kizatova, M., Azimova, S., Iskakova, G., Kozhanova, K., Zheterova, S., & Ibadullayeva, G. (2022). Catalytic removal of heavy metals from waste water by pumpkin pectin-containing nanomaterials-based enzyme. *Journal of Nanostructures*, *12*(1), 123-135. [94] : (Leroux et al., 1983).

[95] : Nussinovitch, A., Nussinovitch, M. H. A., & Hirashima, M. USING HYDROCOLLOIDS FOR THICKENING, GELLING, AND EMULSIFICATION.

[96] : Chan, S. Y., Choo, W. S., Young, D. J., & Loh, X. J. (2017). Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydrate polymers*, *161*, 118-139.

[97] : LOPES DA SILVA J. A. & RAOM.A.,"Pectins: structure, functionality, and uses. In food polysaccharides and their applications",Taylor& Francis Group, 2nd Ed.,(2006),353-411.

[98] : Thibault, J.F., Saulnier, L., Axelos, M.A.V., "Renard, C.M.G.C., Difficultés expérimentales de l'étude des macromolécules pectiques". Bull. Soc. bot. Fr., 138, Actual. Bot, (1991), 138, 319 - 337.

[99] : Oosterveld A., Beldman G. B., Schols H. A., Voragen A. J., "Arabinose and ferulic acid richpectic polysaccharides extracted from sugar beet pulp". Carbohydrate Research, (1996), 288(19), pp. 143-153

[100] : Renard C., "Les pectines dans la paroi végétale", Université Avignon. France, (2010).

[101] : Diaz, J. V., Anthon, G. E., & Barrett, D. M. (2007). Nonenzymatic degradation of citrus pectin and pectate during prolonged heating: effects of pH, temperature, and degree of methyl esterification. Journal of agricultural and food chemistry, 55(13), 5131-5136.

[102] : GUILLOTIN S. (2005).Studies on the intra and intermolecular distribution of substituentts incommercial pectins.PhD.thesisWageningen University,ISBN 90-8504-265-8.

[103] : Axelos, M.A.V., Thibault, J.F., "The chemistry of low-methoxyl pectin gelation. TheChemistry and Technology of Pectin.Editeur: Walter, R.H.", New York, Academic Press, (1991),109- 118.

[104] : Ptichkina N.M., Markina O.A. &Rumyantseva G.N.,"Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes", Food Hydrocolloïds, (2008), 22:192- 195.

[105] : BAISSISSE SALIMA., "Extractionet appréciation des péctines à partir d'écorces d'oranges, des pulpes d'abricots et pommes", Mémoire magistère en science agronomique, 10/01/2009.

[106] : Zouambia, Y. (2012). Fonctionnalisation des polysaccharides en vue de la preparation des derives amphiphiles associatifs etude comparative des proprietés physiologiques.

[107] : Jiefen Cui a, Chengying Zhao a, LipingFeng a, Yanhui Han b, Hengjun Du b, Hang Xiao b,**, JinkaiZheng a,*., "Pectins from fruits: Relationships between extraction methods, structural characteristics, and functional properties.", Trendsin Food Science & Technology 110 (2021): 39-59.

[108] : Saadoun, J. H., Sogari, G., Bernini, V., Camorali, C., Rossi, F., Neviani, E., & Lazzi, C. (2022). A critical review of intrinsic and extrinsic antimicrobial properties of insects. Trends in Food Science & Technology, 122, 40-48. [109] : Yapo, 2007).

[110] : Dang, G., Li, J., Yin, C., Wang, W., Zhang, K., Zhong, R., ... & Schroyen, M. (2024). Deciphering Pectin: A Comprehensive Overview of Its Origins, Processing, and Promising Utility. ACS omega, 10(1), 1-15.

[111] :Meziti.H.,Biochimieappliquée,L3biochimie,UNIVERSITEdeSetif,(2019),Biochimie appliquée – FSNV

[112] : Watanabe K., Reddy B. S.,Weisburger J. H., et al., "Effect of Dietary Alfalfa, Pectin, and Wheat Bran on Azoxymethane-or Methyl nitrosourea-Induced Colon Carcinogenesis in F344 Rats.", Journal of the National Cancer Institute 63 (1), (1979), 141-145.

[113] : Heitman D. W., Hardman W. E. et Cameron I. L.," Dietary Supplementation with Pectin and Guar Gum on 1,2-Dimethylhydrazine-Induced Colon Carcinogenesis in Rats"., Carcinogenesis, (1992), 13 (5), 815-818.

[114] : Ohkami H., Tazawa K., Yamashita I., et al.," Effects of Apple Pectin on Fecal Bacterial Enzymes in Azoxymethane-Induced Rat Colon Carcinogenesis.", Japanese Journal of Cancer Research: Gann 86 (6), (1995), 523-529.

[115] : Marie Carene Nancy Picot-Allain a, b, BrindaRamasawmy b, and Mohammad NaushadEmmambux a., "Extraction, Characterisation, and Application of Pectin from Tropical and Sub-Tropical Fruits: A Review.",Food Reviews International (2020), 8.

[116] : raynoud. J. Prescription et conseils en aromathérapie. Edit;lavoisier ; france:247p 2006

[117] : Chomto, P.; Nunthanid, J., —Physicochemical and Powder Characteristics of Various Citrus Pectinsand Their Application for Oral Pharmaceutical Tablets",Carbohydr.Polym,(2017),174,25–31.DOIT : https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.049

[118] : V. Dubey, P. Mohan, J. Singh Dangi, K. Kesavan, Brinzolamide Loaded., "ChitosanPectin Muco adhesive Nanocapsules for Management of Glaucoma: Formulation, Characterization and Pharmacodynamic Study.", International Journal of Biological Macromolecules (2019),doit: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.219

[119] : MEMOIRE HAYOULA ;2012 ,extraction et caractérisation physicochimique de biomolécules a partir de bio ressources.

[120] : A.F.N.0.R 2000, Paris.
Huiles essentielles, tome 1.
Densité relative : NFT 75- 1 1 1.
Indice de réfraction : NFT 75- 112.
Indice d'acide : NFT 75- 103

[121] : G.LEQUEUX, M.BOUTIN,2012 ;aromatogramme : mise en place d'une méthodologie. Résultats préliminaires sur des Glycyrrhyza glabra , université d'Oran.

[122] : R.BADR AL-DEEN; B.AL-OKLAH AND L.2012, AL-AMIR, Chemical composition and antimicrobial properties of essential oils extracted from citrus fruit peels , National commission for Biotechnology, Syria.

[123]: Singthonga, J., Cuib, S-W., Ningsanonda, S., Goff, H-D. « Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (Cissampelospareira) pectin », Carbohydrate Polymers, (2004), 58, 391-400.

[124] :Fisher, K ; Rowe, C; Phillips, C; 2007.The survival of the survival of three strains of Acrobacter butzleri in the presence of lemon orange and bergamot essential oils and

their components in vitro and food.Lett. Appl.Microbiol;44:495-499.

[125] : Eleni,M;Antonios, M; George,K ; Alexios-Leandros, S; Prokopios, M; 2009.High quality bergamot oil from Greece : Chemical analysis using chiral gas chromatographphy andlarvicidal activity against the West Nile virus vector .Molecules, 14:839-849.

[126] :Ferhat , M.A; Meklati , B.Y;Smadja ,J;& Chemat , F; 2006.An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils froms orange peel.Journal of Chromatography A, 1112:121-126.

[127]: Kelen M. & Tepe B; 2008.Chemical composition, antiioxydant and antimicrobial proprieties of the essential oils of three Salvia species from Turkish flora. Bioresource Technology, 99:4096-4104.

[129] :Vekiari S.A; Protopapadakis E.F;Papadopoulou P; Papanicolaou D; Panou C.& Vamvakias M;2002.Composition and seasonal variation of the essential oil from leaves andpeel of a lemon variety .Journal of Agricutural and Food Chemistry ,5:147-153.

[130] : Zouambia, Y., Ettoumi, K. Y., Krea, M., & Moulai-Mostefa, N. (2017). A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*(4), 480-487.

[131] : Turek, C., & Stintzing, F. C. (2013). Stability of essential oils: a review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, *12*(1), 40-53.

[132] : Hudzicki, J. (2009). Kirby-Bauer disk diffusion susceptibility test protocol. *American society for microbiology*, *15*(1), 1-23.

[133] : Ciriminna, R., Fidalgo, A., Delisi, R., Tamburino, A., Carnaroglio, D., Cravotto, G., ... & Pagliaro, M. (2017). Controlling the degree of esterification of citrus pectin for demanding applications by selection of the source. Acs Omega, 2(11), 7991-7995.