REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique

Par :

Hadj Guenaoui Saida

Tchoketch Kebir Lamia

Thème :

Valorisation des feuilles d'agrumes : extraction des huiles essentielles

Déposé le : 20 /09 /2020, au jury composé de :

Maachou Hamida	MCA	Univ. Médéa	Président
Zouambia Yamina	MCA	Univ. Médéa	Examinateur
Madani Leila	MCB	Univ. Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2019/2020

ملخص:

اهتم هذا العمل بدراسة تثمين أوراق الحمضيات وذلك من خلال معاينة محتواها من الزيوت الأساسية و قياس خاصية فيزيوكيميائية مهمة وهي التوتر السطحي لتلك الزيوت.تمت عملية استخلاص الزيوت الأساسية بطريقة التقطير المائي بتقنية حديثة التسخين بالتحريض الكهرومغناطيسي .النتائج أظهرت أن التحريض الكهرومغناطيسي للزيوت تراوح بين 0.24% و4.90% لأوراق البرتقال المقطوفة من منطقة (المدية) خلال دورتين مختلفتين لنمو للفواكه.كما سجّل وجود تباينات في التحريض الكهرومغناطيسي مع اختلاف دورة القطف و حجم الأوراق .

نتائج التحليلات فيزيوكيميائية من حيث خاصية التوتر السطحي أثبتت أن الزيوت الأساسية لأوراق البرتقال المستخلصة بالتقطير المائي باستخدام التسخين بالتحريض الكهرومغناطيسي لديها توتر سطحي مماثل للتوتر النشط المركب.

الكلمات المفتاحية : أوراق البرتقال، التقطير المائي، الزيوت الأساسية، التحريض الكهرومغناطيسي, التوتر السطحي.

Résumé:

Ce travail s'est intéressé à l'étude de la valorisation des feuilles d'agrumes en examinant leur contenu en huiles essentielles et la mesure d'une propriété physicochimique importante qui est la tension superficielle de ces huiles. L'extraction des huiles essentielles a été réalisée par une hydrodistillation utilisant une technique de chauffage innovante : le chauffage assisté par induction électromagnétique. Les résultats ont montré que le rendement en huiles essentielles est de 0.24% à 4.90% pour les feuilles d'orange récoltées de la région de Médéa durant deux périodes différentes de fructification. Il a été aussi enregistré des fluctuations en rendement avec les différences de périodes de récolte et la taille des feuilles.

Les résultats de l'analyse physico-chimique en termes de la propriété de tension superficielle ont confirmé que les huiles essentielles des feuilles d'orange extraites par hydrodistillation utilisant le chauffage assisté par induction électromagnétique ont une tension superficielle comparable à celle d'un tensioactif synthétisé.

Mots-clés : Feuilles d'orange, Hydrodistillation, huile essentielle, Rendement, tension superficielle.

Abstract:

This work deals with the study of the valorisation of the citrus leaves by examination their essential oils contain and the measure of an important physicochemical property which is the superficial-tension of these oils. The essential oils extraction was preceded with a hydrodistillation using an innovative heating technical: the heating assisted with electromagnetic induction. The results show that the essential oils yields were 0.24% to 4.90% for the orange leaves recoated from the region of Medea during two different fructification periods. They also show yield fluctuations with the differences in the recoating periods and leave's size.

The physic-chemical analyses results in term of the superficial tension have confirmed that the orange leaves essential oils have a comparable superficial tension with this of a synthesised surfactant.

Key words: orange leaves, hydrodistillation, essential oils, yield**,** superficial- tension.

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Nous remercions Notre promotrice : Dr Madani Leila. Pour avoiraccepté de nous encadrer. Ses précieux conseils et ses encouragements nous ont énormément aidé.

Nous exprimons aussi nos remerciements au Dr Zouambia Yamina pour son aide dans la mesure de la tensionsuperficielle.

Nous remercions tous les membres du jury : Dr Maachou Hamida et Dr Zouambia Yamina pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner, d'évaluer et de juger ce travail

Nous remercions également tous les enseignants du département sciences de la matière.

Nous remercions en fin tous ceux qui n'ont pas été cités dans ces quelques lignes et qui ont contribués de prèsou de loin par leur aide au bon déroulement de ce travail.

Merci à tous.



DEDICACES

A mes très chers parents"Ben Yousef "et" Bakhta"

Vos encouragements et vos prières m'ont toujours soutenue et guidé. En ce jour, j'espère réaliser un de vos rêves et être dignede vous. Veuillez trouver, mes très chers parents, dans cette thèse le fruit de votre dévouement ainsi qui l'expression de ma gratitude et de mon profond amour. Que Dieu vous garde et vous procure santé et longue vie.

A mes frères ; mes sœurs, vous êtes toute ma vie, je vous aime.

A toute ma famille paternelle et maternelle surtout ma grande mère "Oum el khir".

A tous mes amis sans exception ainsi qu'à tous les étudiants de ma promotion M2 chimie pharmaceutique 2019/2020.

SAIDA

Dédicace



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

Aux joyaux de ma vie, mes frères Islam ; Aymen ; Hamidou ; Abd Elmalek et Walide je vous souhaite la réussite dans votre vie, avec tout le bonheur qu'il faut pour vous combler.

A ma chère sœur Aicha et votre marie Adel avec ma profonde gratitude, par leur soutien moral et économique. Qui m'a supporté durant toute la période de mes études et chez qui j'ai trouvé l'entent dont j'avais besoin.

A ma petite chère sœur Amina je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A mes oncles: Dido Mohamed; Hakim.

A mes chères tantes : Mariem ; Najat ; Saliha ; Karima et Malika.

A mes chères cousins et cousines : Fella ; Nasrine ; Asma ; Rania ; Ikrem ; chaima; Hesen et chamsou.

A mes amies : Ma binôme Saida ; Sihem ; Halima ; Nadia ; Asma ; Nour Elhouda et Maroua.

A tout ma famille

Tchoketch Kebir Lamia

Sommaire

ملخص
Résume
Abstract
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations
Introduction…… 1

Chapitre I : Synthèse Bibliographe

I.1 Généralité sur les agrumes…….. 3

I.1.1 Production…… 3

I.1.2 Importance des agrumes…….. 5

I.1.3 Taxonomie des agrumes…….. 6

I.1.4 Caractères botaniques des agrumes……. 9

I.1.5 Cycle phénologique……. 13

I.1.6 Les orange…… 13

I.1.6.a Classification botanique des oranges……... 13

I.1.6.b Description botanique…….. 15

I.1.6.c Composition……. 15

I.1.6.d Utilisation……. 15

I.1.6.e Variétés d'oranger cultivées en Algérie……... 16

I.1.7 Les Citronniers……. 16

I.1.7.a Classification botanique……... 17

I.1.7.b Description botanique du citronnier……. 18

I.1.7.c Composition……. 18

I.1.7.d Utilisation……. 19

I.2 Huiles essentielles……... 19

I.2.1 Définition……. 19

I.2.2 Composition chimique des huiles essentielles…….. 20

I.2.3 Méthodes d'extraction des huiles essentielles……... 21

I.2.3.a Choix des la méthode d'extraction……..... 21

I.2.3.b Paramètres influençant l'extraction……... 21

I.2.3.c Méthodes classiques d'extraction…….. 22

I.2.3.d Méthodes innovantes d'extraction…….. 25

I.2.4 Potentiel des huiles essentielles des citrus…… 29

I.2.4.a Activité antioxydant…….. 29

I.2.4.b Activité anticancéreuse…… 30

I.2.4.c Activité antibactérienne……. 30

I.2.4.c Activité antifongique……... 30

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1 Matériels et Méthodes……. 31

II.1.1 Réactifs chimiques et appareillage……... 31

II.1.2 Matière végétale……... 32

II.1.3 Caractérisation de feuilles d'agrumes…….. 32

II.1.3.a Teneur en eau TE (%)…….. 32

II.1.3.b Teneur en matière organique MO (%)……. 34

II.1.3.c Teneur en matière minérale MM (%)……... 35

II.1.4 Extraction des huiles essentielles……. 35

II.1.5 Mesure de la tension superficielle des huiles essentielles…… 38

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Caractérisation des feuilles d'agrumes…….. 39

III.1.1 Teneur en eau TE (%)……. 39

III.1.2 Teneur en matière organique MO (%)…… 41

III.1.3 Teneur en matière minérale MM (%)……. 42

III.2 Huiles essentielles ……. 43

III.2.1 Propriétés organoleptiques……. 43

III.2.2 Rendement…….. 43

III.2.3 Tension superficielle……... 44

Conclusion générale……..... 50

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1	Différentes composantes de l'agrumiculture en Algérie.	5
Figure I.2	Diversité génétique au sein des agrumes.	8
Figure I.3	Quelques différents arbres des variétés d'agrume.	12
Figure I.4	Quelques différentes feuilles des variétés d'agrumes.	12
Figure I.5	Quelques différentes fleurs des variétés d'agrumes.	12
Figure I.6	Quelques différents fruits des variétés d'agrumes.	12
Figure I.7	Variétés des oranges.	14
Figure I.8	Photo des fruits des différentes variétés citronnier.	17
Figure I.9	Expression à froid des agrumes.	22
Figure I.10	Système d'hydrodistillation classique à l'échelle laboratoire.	23
Figure I.11	Alambic d'entrainement à la vapeur.	24
Figure I.12	Schéma du procédé d'hydrodiffusion.	25
Figure I.13	Schéma du procédé d'extraction au CO_2 supercritique.	26
Figure I.14	Représentation schématique de la croissance et de l'implosion d'une bulle de cavitation.	28
Figure II.1	Etapes de détermination de la teneur en eau des feuilles d'agrumes.	33
Figure II.2	Etapes de la mesure des quantités de la matière organique dans les feuilles d'agrumes.	34
Figure II.3	Montage d'hydrodistillation assistée par chauffage à induction électromagnétique.	36
Figure II.4	L'organigramme représentant le protocole expérimental pour la réalisation de l'hydrodistillation assistée par chauffage à induction électromagnétique.	37
Figure II.5	Tensiomètre.	38
Figure III.1	Teneurs en eau TE% dans les feuilles de citron, d'orange et citrange (Région : Médéa ; période : Jan-Fév).	40

Figure III.2 Influence de la période de récolte sur la teneur en eau TE% dans les feuilles de citron, d'orange et de citrange (Région : Médéa ; période 01 : Nov-Déc ; période 02 : Jan-Fév). 41

Figure III.3 Teneurs en matières organiques MO% dans les feuilles de citron, d'orange et de citrange (Région : Médéa ; période 01 : Nov-Déc ; période 02 : Jan-Fév, t= 1h30min). 42

Figure III.4 Rendement en huiles essentielles extraites des feuilles d'orange par HDIEM (Région : Médéa ; période 01 : Nov-Déc ; période 02 : Jan-Fév, t=1h30min). 44

Figure III.5 Représentation des variations en fonction de la concentration de la tension superficielle de l'hydrolat obtenu par l'HDIEM des feuilles d'orange (t=1h30min). 46

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux pays et zones producteurs d'agrumes en 2012.	3
Tableau I.2	Principales hybridations du genre citrus.	9
Tableau I.3	Caractères morphologique distinctifs des arbres d'agrumes.	11
Tableau I.4	Description botaniques des oranges.	15
Tableau I.5	Quelques variétés cultivées en Algérie.	16
Tableau I.6	Description botanique du citronnier.	18
Tableau II.1	Coordonnés géographique et bioclimatique de Médéa et d'Alger.	32

Liste des abréviations

F	Force en Newten (N)
FAO	Organisation Des Notions Unies Pour L'alimentation Et L'agriculture
HDIEM	Hydrodistillation assistée par chauffage a induction électromagnétique
HE	Huile essentielle
IC_{50}	Concentration inhibitrices de 50% de radical DPPH
L	Longueur du fil en mètre (m)
m/v	La masse du végétal / le volume d'eau
MIC	Concentration inhibitrices minimums
MM (%)	Teneur en matière minéral en pourcentage
m_f	Masse finale des feuilles d'agrume en gramme (g)
m_i	Masse initiale des feuilles d'agrume en gramme (g)
mN/m	Milli-Newten / mètre
MO (%)	Teneur en matière organique en pourcentage
P_{HE}	Poids de l'huile essentielle extrait en gramme (g)
P_i	Poids initial des feuilles traitées en gramme (g)
R (%)	Rendement d'huile essentielle en pourcentage
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SFME	Solvant Free Microwave Extraction
TE (%)	Teneur en eau en pourcentage
γ	Tension superficielle en mN/m

Introduction générale

Introduction générale :

La mise en point d'innombrables procédés ; toujours revus et améliorés ; de fabrication de produits et de leur transformation n'a jamais connu de cession. Les méthodologies développées pour ces industries, enrichies par le développement de l'électronique, de l'automatique et de l'informatique trouvent leur application dans plusieurs secteurs économiques (agro-alimentaire, industrie pharmaceutique, industrie du papier, etc.).

L'apport des innovations toujours en recherche dans le domaine des extractions des composés à grandes valeurs ajoutées résidants dans les biomasses, a entrainé un surplus des avantages qui correspondent à une meilleure qualité des produits et rentabilité des procédés. Particulièrement dans les extractions des huiles essentielles, il existe différentes méthodes innovantes d'exploitation des plantes aromatiques dont l'extraction par gaz liquéfié, par fluide à l'état supercritique, par microondes participent massivement au regain d'intérêt aux plantes médicinales et leurs extraits telles que les huiles essentielles.

L'hydrodistillation en utilisant le chauffage assisté par induction électromagnétique apparaît comme une alternative contre celle utilisant le chauffage classique. Cette méthode permet l'homogénéité et la rapidité de chauffage, grâce à son principe de produire la chaleur au sein même du matériau à chauffer.

Dans nos jours tout le monde parle des effets secondaires et indésirables des produits synthétisés, on tend toujours de plus en plus à fuir des substances chimiques et à éviter les dangers qu'elles peuvent induire. Donc, il est devenu nécessaire d'explorer de nouvelles pistes, et y revenir à la nature et essayer de valoriser les plantes médicinales offrant depuis l'antiquité un espoir de guérison dans le domaine des maladies contemporaines et une amélioration de la santé et le bienêtre. Excessive, cette vision a engendré par contrecoup une vague verte, un renouveau de la phytothérapie suscité par l'attente d'une grande partie de la population, en accord avec l'esprit écologique actuel.

Parmi ces plantes, on a le genre ***Citrus*** appartenant à la famille des ***Rutaceae***, l'une des cultures les plus largement cultivées dans le monde surtout dans les climats tropicaux et les régions tempérés. Elles sont très riches en composés actifs (polyphénols, flavonoïdes, tanins, alcaloïdes, les huiles essentielles …etc. Les feuilles des Citrus est l'une des parties de la plante ayant une réserve de métabolites secondaires, tels que les huiles essentielles.

Dans ce contexte, et conscient de leurs valeurs, on s'est tranché comme objectif dans cette étude :

- La mise en œuvre de l'hydrodistillation utilisant le chauffage assisté par induction électromagnétique pour l'extraction des huiles essentielles des feuilles de trois espèces d'agrumes le citronnier, l'orange et le citrange des deux régions de Médéa et d'Alger.
- Caractérisation en termes de rendement des huiles essentielles des feuilles d'orange.
- Esquisser la variation d'une propriété physicochimique qui est la tension superficielle des hydrolats obtenus.

Ce présent document est présenté en deux parties, une théorique et l'autre pratique.
Dans sa première partie, on a exposé une présentation de la systématique botanique de la plante étudiée (les agrumes) et une généralité sur les huiles essentielles et les différentes méthodes et techniques classiques et innovantes de leur extraction
Dans la deuxième partie consacrée aux travaux expérimentaux réalisés ainsi la description du matériel et des méthodes utilisées a pris aussi part dans cette partie. Une présentation de nos résultats et discutions, a été suivie d'une conclusion générale.

Chapitre I

Synthèses Bibliographiques

I.1 Généralité sur les agrumes

Le mot agrume provient du mot latin *acrumen*saveur acre qui désignait dans l'antiquité, des arbres à des fruits acides [1]**. Ils** remontent à 4000 ans avant J-C où une variété d'agrumes nommé le cédratier a poussé en Mésopotamie. D'après les études historiques la majorité des types d'agrumes vient des grandes zones à climat tempéré autour des montagnes de l'Himalaya et du Sud-est Asiatique. Cependant les analyses moléculaires récentes [2] suggèrent que l'évolution de Citrus s'est faite en Australasie (Australie, Nouvelle-Guinée, Mélanésie, Nouvelle-Zélande).

I.1.1 Production

L'agrumiculture représente la une des cultures fruitières importantes dans le monde entier [3] avec une production mondiale dépassant les 131 millions de tonnes [4]. Bien que les agrumes soient produits dans plus de 140 pays, la Chine, le Brésil, les Etats-Unis et le bassin méditerranéen produisent plus de 64% de la production mondiale (Tableau I.1) [5]. La production du bassin méditerranéen est destinée principalement au marché du frais. En revanche la majeure partie de la production des régions tropicales alimente la transformation dont on lui réserve environ un tiers de la production totale, et elle est dominée par le jus d'orange.

Tableau I.1 : Principaux pays et zones producteurs d'agrumes en 2012 [5].

Régions de production	**Production (Tonnes)**	**Part de la production Mondiale (%)**
Chine	31 700 000	24.1
Bassin méditerranéen	22 600 263	17.2
Brésil	20 258 500	15.4
Etats Unis	10 619 500	8.1

Il est à signaler que le niveau de qualité le plus haut est obtenu dans le bassin méditerranéen qui représente l'une des principales zones de production des agrumes frais diversifiés [6].

En Algérie le nombre d'arbres d'agrumes occupent le second rang après l'olivier, mais leur importance économique les classe nettement en tête de nos productions fruitières. L'Algérie détient une collection variétale composée de 256 variétés d'agrumes, ce qui représente un patrimoine génétique inestimable [7]. L'agrumiculture est étalée sur différentes composantes de variété (figure I.1).

La culture commerciale des agrumes dans notre pays est localisée dans les zones irrigables de la partie nord du pays, où elle trouve la température clémente qui assure sa réussite, car celle –ci influe fortement sur la physiologie des agrumes. Le verger agrumicole algérien est particulièrement concentré dans les plaines Littorales et Sublittoraux, où les conditions de sol et de climat sont favorables [8].

Selon ce même auteur les principales zones agrumicoles sont localisées comme suit :

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

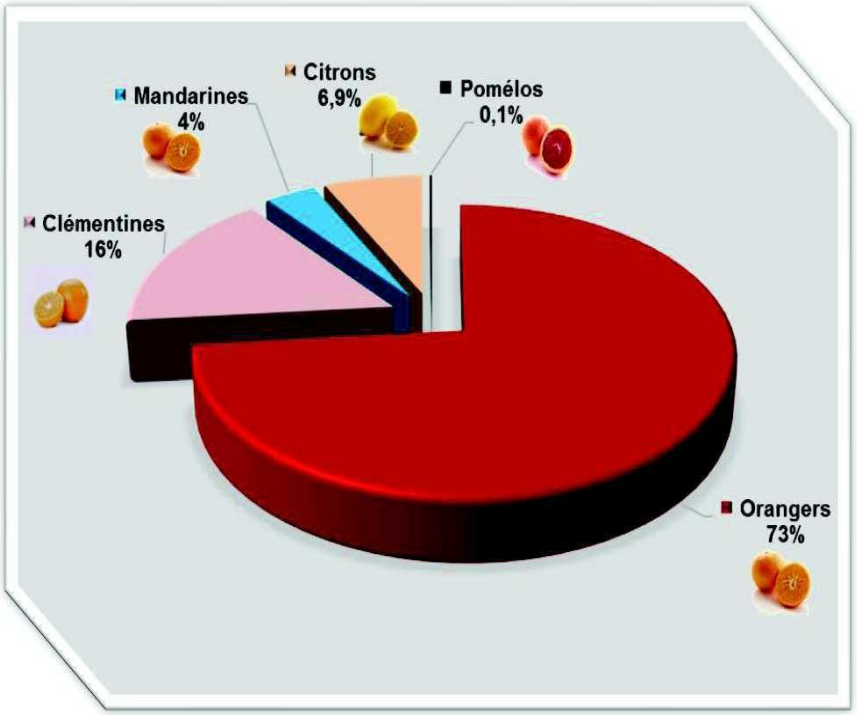


Figure I.1 : différentes composantes de l'agrumiculture en Algérie.

I.1.2 Importance des agrumes :

❖ les agrumes sont bénéfiques pour la santé et préviennent plusieurs maladies telles que les maladies cardiovasculaires, les cancers, les désordres intestinaux…, vue leur composition riche en minéraux, en polyphénols, en vitamines, en fibres, en flavonoïdes, en limonoïdes, [9]

❖ Les agrumes sont également utilisés pour l'extraction des huiles essentielles et la fabrication des produits cosmétiques. Les huiles essentielles proviennent de cellules appelées glandes à huiles situées dans l'épiderme et sont utilisées en tant qu'arômes dans les parfums, les cosmétiques, l'industrie alimentaire et les produits ménagers de nettoyage. La pulpe, sous-produit de l'extraction des jus, est utilisée pour l'alimentation animale [10].

❖ Sur le plan économique, les agrumes représentent une source importante de recettes pour tous les acteurs de la filière ; agriculteurs, industriels, exportateurs…

Les oranges constituent la majeure partie des fruits frais exportés [11]. L'Afrique du Sud avec l'Egypte, l'Espagne, les Etats unis, la Turquie et l'Union Européenne exporte 85% des oranges [12].

I.1.3 Taxonomie des agrumes :

La classification systématique des agrumes est qualifiée de complexe et des divergences. La taxonomie des Citrus reste assez confuse et controversée, probablement en raison d'une diversité agromorphologique considérable, d'une fréquence élevée de mutations, d'une large compatibilité sexuelle. Selon la classification de Swingle(1948) les agrumes appartiennent à des plantes de :

Règne : *Plantae.*
Division : *Magnoliophyta.*
Classe : *Magnoliopsida.*
Ordre *: Geraniales (rutales)*
Famille : *Rutaceae*
Sous-famille : *Aurantioideae,*
Tribu : *Citreae*

Sous-tribu : *Citrinae* dans lequel on distingue trois groupes : fruits primitifs, fruits proches d'agrumes et groupe d'agrumes vrais.

Botaniquement, les agrumes vrais présentent une grande diversité d'espèces qui n'est pas complètement explorée et exploitée. En fait, les agrumes vrais font partie principalement des trois genres botaniques sexuellement compatibles :

- ***Fortunella :*** Les espèces appartenant à ce genre donnent des fruits dont la peau est comestible
- ***Poncirus :*** Est monospécifique utilisé surtout comme porte-greffe du fait des tolérances qu'il porte à plusieurs contraintes biotiques et aux basses températures.
- ***Citrus :*** Regroupe un très grand nombre d'espèces y compris la plupart des espèces cultivées et comestibles. Le nombre d'espèces appartenant à ce genre varie en fonction des classifications des taxonomistes. En effet tandis que Swingle (1967) y répertorie seize espèces, Tanaka (1961) y décrit cent cinquante-six espèces.

En 1997, Mabberley a proposé une autre classification qui regroupe les six genres inter-fertiles des agrumes [13] :

- ✓ ***Citrus,***

- ✓ ***Poncirus,***
- ✓ ***Fortunella,***
- ✓ ***Microcitrus***,
- ✓ ***Eremocirus***,
- ✓ ***Clymenia***

La diversité génétique au sein des agrumes se traduit par une variabilité agro-morphologique :

- Caractères morphologiques (formes, couleurs, taille.) figure (I-2)
- Caractères organoleptiques
- Résistances aux facteurs biotiques et abiotiques.

En plus de cette variabilité, les agrumes se caractérisent par une variabilité biochimique et moléculaire souvent utilisée pour étudier les relations phylogéniques entre les différentes espèces [14].

Ces études convergent toutes vers l'existence de quatre taxons à l'origine des agrumes cultivées appartenant au genre *Citrus*, qui sont aussi appelés espèces ancestrales. Aux trois premières espèces vraies : *Citrus medica*L. (cédratier), *Citrus reticulata*Blanco (mandarinier), *Citrus maxima* L. Osbeck (pamplemoussier) s'ajoute en effet un papeda nommé *C. micrantha*Wester qui serait à l'origine du limettier [15].



Figure I.2 : Diversité génétique au sein des agrumes

Le croisement sexué a été le principal moteur de la diversification des taxons de base, les mutations consistant à un changement spontané d'un ou de plusieurs gènes ont été le moteur de celle des taxons cultivés ou espèces secondaires.

La diversité varie d'une espèce à une autre, Actuellement, des travaux menés par [16], ont montré que seulement trois espèces d'agrumes : cédrat, pomelo et mandarine, interviennent dans la genèse de plusieurs hybrides comme montré sur le tableau I.2. Ceci a confié au genre *Citrus* de multiples espèces:

Le Cédratier (Citrus.medica (L.)), limonier, le citronnier (Citrus.limon (L.), le pamplemoussier Citrus.maxima), l'oranger (Citrus.Sinensis (L.) (Osbeck), le bigaradier Citrus.aurantium (L.), mandarinier (Citrus.aurantifolia (L.)), le clémentinier...etc. [1 ;17].

Tableau I.2 : Principales hybridations du genre Citrus selon [16].

Taxons de base	Hybrides	photos
***Citrus medica*L. (Cédrat)**	a. Citrus x limon (Cédrat x Orange amère) : Citron et ses hybrides comme citron Volkamer et Meyer et lime de Palestine. b.Citrus x jambin (Cédrat x mandarine) : Citron âpre et ses hybrides similaires comme lime Rangpur, lime mandarine et des types comme 'Otaheite'. c.Citrus x aurantifolia (Cédrat x Citron x Ichangpapeda) : Lime (lime mexicaine) et lime Bears (Lime x Citron). d.Citrus x bergamia (Cédrat x Orange amère) : Bergamote,	
***Citrus x maxima* Burm. (Pomelo)**,	**a.** *Citrus x aurantium* (Pomelo *x* Mandarine) : Bigaradier (orange amère), ayant hérité de plus de caractéristiques du pomelo que de la mandarine. **b.** *Citrus x sinsensis* (Pomelo *x* mandarine) : Orange douce, ayant hérité de plus de caractéristiques de la mandarine que du pomelo. Ce groupe comprend également les Tangors, l'Ortanique. **c.** *Citrus x paradisi* (Pomelo *x* orange) : Pamplemousse.	
***Citrus reticulata*Blanco.**	Mandarine, avec les variétés, Satsuma, Clémentine et Tangerine	

I.1.4 Caractères botaniques des agrumes :

La forme et la croissance des arbres varient selon leur génétique et la manière dont ils sont implantés (soit par ensemencement des graines, soit par greffage). Généralement, les

citronniers (*Citrus limon)* présentent de longues branches qui ont une croissance assez lente; la forme typique chez *Citrus sinensis* (orange douce) tend à être conique vers le sommet et rétrécie vers la base de l'arbre, avec un tronc droit; figure I.3, les branches sont longues, compactes. d'une espèce à l'autre des distinctions morphologiques des arbres est claire (tableau I-3).Les agrumes sont des petits arbres comportant deux parties : Lapartie souterraine qui forme le porte-greffe et la partie aérienne (greffon) qui porte les fruits de la variété de l'espèce cultivée [18]. Les caractères distinctifs généraux du genre citrus se résument en:

- La partie souterraine :
  - Les racines principales : les racines sont très solides et ont également pour fonction de maintenir au sol un arbre généreux dont la frondaison présente par sa persistance et son abondance, une forte prise au vent. Chez les agrumes, le système racinaire occupe plus de 70% de la taille de l'arbre. Les racines ont un pivot qui peut dépasser de 2 m au-dessous de la surface.
  - Les racines secondaires : elles absorbent les éléments minéraux indispensables à l'alimentation de l'arbre en éléments nutritifs.
- La partie aérienne :
  - Le tronc : le tronc conduit, vers la frondaison, la sève riche en éléments minéraux, il se ramifie en rameaux jeunes végétatifs et les rameaux fructifères cylindriques et épineux qui grandissent avec l'âge donnant des branches inermes.
  - Les feuilles : selon les espèces et les variétés, mais aussi selon l'âge et la taille, les feuilles présentent des formes et des tailles très diverses, plus larges et plus grande, celles du citronnier sont aussi plus claires que celle de l'oranger, ovales et d'un vert sombre. Elles sont persistantes, minces, non coriaces avec des veines principales peu nombreuses les feuilles sont souvent composées, parfois trifoliolées, ou unifoliolées, entières ou crénelées. Elles contiennent des vésicules d'huiles essentielles d'une odeur suave et tonique comme l'essence de néroli. figure I.4.
  - Les fleurs : le calice de la fleur du citron est 3 ou 5 sépales verts, de 5 pétales plus généralement blanc chez l'oranger, ou pourpres pour ceux du citronnier, les étamines au nombre de20 à 30 sont soudées à leur base par groupes de trois ou quatre, le pistil est formé de plusieurs carpelles, l'ovaire constitue la base du stigmate sur lequel se fixera le pollen libéré au printemps. figure I.5
  - Les fruits : ils varient selon les espèces et les variétés et présentent des poids et des tailles variables figure I.6, ils sont oblongs ou sphériques, l'épiderme (on dit aussi

l'écorce) est jaune ou vert ou orange et contient les glandes riches en huile essentielle largement utilisée en aromathérapie, la pulpe est la chair du fruit qui renferme plus ou moins de jus , se divise en segments contenant des graines placées dans l'angle intérieur, les segments sont entourés d'un endocarpe à l'extérieur.

Tableau I.3 : Caractères morphologiques distinctifs des arbres d'agrumes [18].

Espèce (nom scientifique)	Nom commun	Taille et épines
Citrus aurantifolia	Citronnier	Arbuste/petit arbre de 4m de hauteur, épineux
Citrus aurantium L	Orange amère	Arbre de 1 0m de hauteur avec de courtes épines
Citrus grandis L	Pamplemoussier	Arbre de 1 2m de hauteur épineux
Citrus hystrix DC	Citronnier rugueux	Arbre de 5m de hauteur avec de courtes épines
Citrus limon L	Citronnier	Arbre de 6m de hauteur avec des épines dures
Citrus inedica L	Cédratier	Arbuste de 3m de hauteur
Citrus mitis Blanco	Calamondin	Arbre de 12m de hauteur, épineux
Citrus reticulata Blanco	Mandarinier	Arbre de 9m de hauteur généralement épineux
Citrus paradisi	Pomelo	Arbre de 15m de hauteur
Citrus sinensis Osbeck	Orange douce	Arbre de I 2m de hauteur, les tiges souvent épineuses
Citrus inacroptera	Montrouzier	Arbre de 5m de hauteur avec des épines droites



Figure I.3 : Quelques différents arbres des variétés d'agrumes



Figure I.4: Quelques différentes feuilles des variétés d'agrumes



Figure I.5 : Quelques différentes fleurs des variétés d'agrumes



Figure I.6 : Quelques différents fruits des variétés d'agrumes

I.1.5 Cycle phénologique

Chez les citrus la croissance végétative se manifeste par l'apparition de jeunes ramifications appelées « poussées de sève ». Durant l'année, il est possible de les différencier au cours de trois périodes :

1. Fin février au début mai se manifestent les pousses de printemps. Les ramifications s'allongent et se développent de jeunes feuilles de coloration vert clair très distinctes des autres feuilles plus âgées en vert sombre. Sur ces nouvelles ramifications s'apparaissent en avril-mai les pousses fructifiées. Seules les pousses fructifères bien alimentées verront leurs boutons floraux évoluer en fruits ;

2. Pendant juillet-août se développe la pousse d'été, cette pousse est en général moins importante que les pousses de printemps et d'automne ;

3. D'octobre à la fin novembre apparaît la troisième poussée dite pousse d'automne. Elle assure en partie le renouvellement du feuillage [19].

I.1.6 Les orangers :

Au 17eme siècle, son appellation était **orange du Portugal**, orange douce pour le distinguer de l'orange amèreet le plus populaire orange de la chine. Depuis, son nom scientifique est devenu ***citrus sinensis***. Elle représente l'espèce commerciale de Citrus la plus importante dans le monde [20].

I.1.6.a Classification botanique des oranges

Règne : Plantae
Sous règne : Tracheobionta
Division : Magnoliophyta
Classe : Magnoliopsida
Famille : Rutacées
Sous famille : Aurantoideae
Tribu : Citreae
Sous-tribu : Citrinae
Espèce : Citrus
Genre : Citrus sinensis

Le Citrus. Sinensis proviendrait de deux hybridations interspécifiques entre pamplemoussier x mandarinier [21]. La différence de température entre l'été et l'hiver et entre le jour et la nuit est importante pour le développement correct de la saveur et de la couleur.

Les orangers doux sont subdivisés en trois catégories principales communément dénommées: oranges navels, oranges blondes et oranges sanguines figure (I.7):

- Les oranges navels sont connues pour leur excroissance « Navel » située dans leur partie supérieure du fruit et une quasi absence de pépins. Elles se caractérisent aussi par leur faible quantité de jus. Plusieurs variétés font partie de ce groupe, telles que Washington navel, Navelina, Navelate… Il s'agit du groupe le plus commercialisé sur le marché international pour les fruits frais.
- Les oranges blondes : ce groupe contient les variétés Valencia late, Shamouti, Hamlin, Salutiana…
- Les oranges sanguines : cette catégorie composée de variétés dont la chair est colorée grâce à des pigments rouges, des anthocyanes: Moro, Sanguinelli, Maltaise…
- Les oranges douceâtres: catégorie mineure des oranges faiblement acides nommées Sucrena, Iaffaoui douce … [22].



Figure I.7 : Variétés des oranges

I.1.6.b Description botanique

L'oranger est un arbre sempervirent et des feuilles de. Le tableau I.4 établit ci-dessous engendre les principaux caractères botaniques des orangers.

Tableau I.4 : Description botanique des orangers

Aspect	petit Arbre au port harmonieux et de croissance rapide avec des branches épineuses
Taille	taille en pleine terre (7à8m)
Fleurs	Blanches et immaculées, très parfumées
Écorce	lisse ou à peine rêche
Feuilles	Vert profond, légèrement ailées de 4 à 10 cm de long
Fruits	De forme et de coloration variable selon les variétés.
Pulpe	Juteuse diffère en couleur et en acidité selon les variétés

I.1.6.c Composition :

L'orange contient en moyenne :

- 12 % de glucides (40% de saccharose) ;
- 80mg/100g de la vitamine C ;
- Vitamines B_1, B_9, E, provitamine A ;
- 40 mg /100 g en calcium ;
- Riche en pectines ;
- Source de fibres et d'acide ascorbique et folique.

I.1.6.d Utilisation :

- **Usage culinaire**: écorces d'oranges confites, pâtes de fruits, glaces, eau de fleurs d'oranger, liqueurs à base d'écorces d'oranges douces et amères.
- **En médecine** : l'huile essentielle de Citrus sinensis est particulièrement apaisante et anxiolytique. C'est un sédatif puissant et un calmant psychique,

elle calme le stress et la nervosité, notamment chez les enfants, et induit le sommeil en cas de troubles d'endormissement ou d'insomnie. Elle est aussi un remarquable antiseptique aérien, pour assainir l'atmosphère et éliminer germes et bactéries, notamment en période d'épidémie.

- **En cosmétologie** : elle rentre dans la composition de nombreux parfums et eaux de toilette.

I.1.6.e Variétés d'oranger cultivées en Algérie :

Les variétés sont cultivées en Algérie sont récapitulées sur le tableau I.5.

Tableau I.5 : Quelques variétés cultivées en Algérie (theseEtude de l'effet des variations climatiques sur la phénologie d'une variété de d'oranger (*Citrus sinensis*), dans la zone de Birsaf-saf, Chlef)

Oranges Navel (précoce)	Oranges blondes (tardive	Oranges sanguines (semi précoce)
-Washington navel -Navelina -Thomson navel -Washington Bernard	Valencia Late -Salustiana -Shamouti -Hamlin	Sanguine -Sanguinelli -Double Fine -Maltaise

I.1.7 Les Citronniers :

Le citron est le fruit du citronnier (*Citrus limon*), un arbuste vigoureux aux branches robustes qui est caractérisé par une croissance rapide. Il produit de nombreuses branches et fructifie abondamment, et la fructification de l'hiver est plus importante (de 60 à 70% de production annuelle de l'arbre) [23]. Le fruit est de forme ovale, avec un mamelon plus au moins apparent à son extrémité. Les plus estimés sont dits « première fleur» (récolte d'octobre à décembre) et «seconde fleur» (mars, avril) .Ils se conservent de 6 à 8 mois. La peau est pourvue de nombreuses glandes oléifères renfermant des essences. La pulpe est généralement riche en acide citrique, ce qu'il lui donne sa saveur acide [24]. Les principales variétés méditerranéennes cultivées du citronnier sont :

- *Verna*
- *Euréka*
- *Lisbon*
- *Monachello*
- *Interdonato*et
- *Lunaris.*



Figure I.6 : Photo des fruits des différentes variétés de citronnier

I.1.7.a Classification botanique : [25]

Le citron se classe sous :

Règne : Plantae

Sous règne : Tracheobionta

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Famille : Rutacées

Sous famille : Aurantoideae

Tribu : Citreae

Sous-tribu : Citrinae

Espèce : Citrus

Genre : Citrus.Limon (L)

I.1.7.b Description botanique du citronnier :

Quelques caractères botaniques principaux du citronnier sont résumés sur le tableau I.6.

Tableau I.6 : caractères botaniques du citronnier.

Aspect	Arbre avec branches épineuse
Taille	2 à 5m
Fleurs	Teintées de pourpre et groupées en bouquets remontantes et de grande taille
Écorce	Epaisse contenant une essence à odeur caractéristique ou
Feuilles	Persistantes, oblongues, limbe à pétiole non ailé Ovales aigues alternes dentelées vert plus pâle sur les revers, 6-11 cm de taille.
Fruits	Oblongs pointus de 8 -12 cm de long, couleur vert virant au jaune à la maturité.
Pulpe	Juteuse et acide.

I.1.7.c Composition :

Le Citrus limon contient de nombreux composants chimiques : [26] et [27]

- les composés phénoliques (les flavonoïdes dont les flavanones sont les plus abondant 90%contenus dans la partie blanche de la peau du fruit),
- huiles essentielles
- minéraux (Na (sodium), K (potassium), Ca (calcium25mg/100g) Cu (cuivre), Fe (fer), Mg (magnésium), Zn (zinc) et P (phosphore)le potassium est le minéral le plus abondant avec une valeur de 8600mg/100g

- une haute teneur en vitamine C 52mg/100g
- B1, B2, B3, B6 et B9) avec des petites quantités
- La teneur en protéines est de 1.1g/100 g
- Fibre alimentaire
- Trois acides : malique, ascorbique et citrique.

.

I.1.7.d Utilisation :

Le citron présente une large utilisation grâce à sa composition:

- **Usage culinaire**: agent aromatisant dans les aliments, les boissons et les confiseries et comme parfum [28] et [29].Le jus du citron permet de fabriquer des boissons rafraîchissantes.
- **En cosmétologie et parfumerie**: le citron est utilisé pour éclaircir la peau, résorber les comédons et utilise en masque antirides ou pour donner de l'éclat aux cheveux, il entre dans la composition de nombreux parfums [20].
- **En médecines** : il est utilisé comme antiseptique naturel mais il est aussi connu pour d'autres actions : anti-scorbique, anti-fatigue, antivirales, digestive, neuro-protecteurs, anticonvulsifs, sédatifs, anti-nociceptifs. Ses bienfaits sur la santé, attribués relativement à la présence de composés bioactifs, tels que les composés phénoliques [30], la vitamine C [31], et les caroténoïdes [32]. Bien que le fruit est une source de composés aromatiques de nombreux auteurs ont rapporté des propriétés anti oxydantes, antibactériennes, antifongiques, antiallergiques attribuées aux huiles essentielles extraites de ses écorces [33].

I.2 Huiles essentielles :

I.2.1 Définition

La pharmacopée française défini une huile essentielle comme « un produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur soit par distillation sèche, soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage. Une huile essentielle est souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entrainant pas de changement significatif de composition» [34].

Les huiles essentielles sont liquides à température ambiante mais aussi volatiles, ce qui les différencie des huiles dites fixes. Ce sont des substances de consistance huileuse mais sans corps gras, plus ou moins fluides, très odorantes et de densité généralement inferieure à celles de l'eau. Elles sont liposolubles et solubles dans les solvants organiques usuels ainsi dans l'alcool, entraînables à la vapeur d'eau mais très peu solubles dans l'eau [35].

Ces composés aromatiques localisés dans différents organes producteurs des végétaux (fleurs, bourgeons, graines, feuilles, brindilles, écorces, herbes, bois, fruits et racines) [36].

Les huiles essentielles de la famille des rutacées, notamment les huiles d'agrumes sont largement utilisées comme arômes et parfums en fonction de la partie de la plante soumise à l'extraction et des espèces ainsi que, de la méthode employée pour leur extraction.

Enfin, à partir des feuilles d'agrumes nous obtenons une huile qui porte le nom d'huile de petit grain, tandis qu'à partir des fleurs et des fruits elle s'appelle néroli et huile d'orange respectivement [37]

I.2.2 Composition chimique des huiles essentielles :

De nombreux facteurs influents sur la composition des huiles essentielles, les facteurs environnementaux en particulier (propriétés du sol, approvisionnement en eau, lumière du soleil, température) ont un effet important sur la qualité et la quantité de la composition d'huile [38].L'essence de Citrus limon est composée de 92% à 93% de terpènes dont le d-limonène est le plus abondant [20], de sesquiterpènes, d'aldéhydes (dont le citral est le plus dominant) et d'esters [21]**.**

Parmi les compositions des huiles d'agrumes on a :

- **Les terpènes :** ce sont des molécules les plus répandues dans les huiles essentielles (les monoterpènes(C_{10}), les sesquiterapènes(C_{15}), les diterpènes (C_{20}), les triterpénes (C_{30}) .
- **Phénols et terpénols (Monoterpénols(C_{10}) Sesquiterpénoles(C_{15}) et Diterpénols)** : molécules possédant une fonction alcool.
- **Aldéhydes :** ilexiste des aldéhydes terpéniques et des aldéhydes aromatiques.
- **Lactones :** esters intermoléculaire non aromatiques très actifs, non toxiques, à l'état de traces dans les huiles essentielles.

- **Coumarines :** ce sont des esters intermoléculaires aromatiques, très souvent présentés dans les essences, en particulier les essences de citrus .toujours en faible concentration dans les huiles essentielles.
- **Phatlides :** famille chimique apparentée aux coumarines, d'odeur puissante et caractéristique.
- **Composés azotés :** ce sont des composés peu courants au sin des huiles essentielles.
- **Les acides,**
- **Les esters,**
- **Les cétones,**
- **oxydes terpéniques,**
- **Les éthers** [1]**.**

I.2.3 Méthodes d'extraction des huiles essentielles :

I.2.3.a Choix de la méthode d'extraction :

La diversité et la complexité des huiles essentielles rendent le choix des processus d'obtention délicat. La méthode choisie ne doit pas conduire à la discrimination entre les composés polaires et apolaires, ni induire de réactions biochimiques, de dégradations thermiques, d'oxydation de réduction, d'hydrolyse, de changement de pH ou entraîner une perte de composés volatils, pour cela, différentes paramètres et propriétés sont à prendre en compte [1].

Les principaux paramètres à prendre en compte dans les opérations fondamentales d'extraction de matières premières naturalles aromatiques sont :

- ✓ La volatilité
- ✓ La solubilité
- ✓ La taille et la forme des molécules.
- ✓ L'adsorption

I.2.3.b Paramètres influençant l'extraction :

- ✓ Matière végétale **:** (choix des plantes, provenance, stade végétatif, période de la journée, partie de la plante distillée …)[39 ; 40].
- ✓ Nature et état du solide et du soluté

- ✓ Nature, concentration et volume du solvant
- ✓ Méthode, durée, température et pression

I.2.3.c Méthodes classiques d'extraction :

❖ Extraction par « pression à froid » :

Cette méthode d'extraction utilisée pour certaines variétés de fruits ou plantes comme par exemple les agrumes (citron, orange, bergamote, mandarine, etc.). Les zestes d'agrumes, sont séparées des fruits, les croûtes sont broyés ou hachés puis pressées pour extraire l'huile. Le résultat est un mélange aqueux où l'huile essentielle finira par remonter à la surface [41].

Le principe de l'extraction consiste à rompre les poches à essence par un moyen mécanique, pression, incision ou abrasion à froid. L'huile essentielle mélangée à l'eau cellulaire est séparée par décantation ou centrifugation [42].

Le procédé classique consiste à exercer sous un courant d'eau, une action abrasive sur la surface du fruit. Après élimination des déchets solides, l'huile essentielle est séparée de la phase aqueuse par centrifugation. D'autres machines rompent les poches par dépression et recueillent directement l'huile essentielle, ce qui évite les dégradations liées à l'action de l'eau [43].



Figure I.9 : Expression à froids des agrumes [41]

❖ Hydrodistillation :

Le principe de l'Hydrodistillation est celui de la distillation des mélanges binaires non miscibles. Elle consiste à immerger le matériel végétal dans un alambic rempli d'eau, que l'on porte ensuite à l'ébullition figure (I.10). La vapeur d'eau et l'essence libérée par le matériel végétal forment un mélange non miscible. Les composants d'un tel mélange se comportent comme si chacun était tout seul à la température du mélange, c'est-à-dire que la pression partielle de la vapeur d'un composant est égale à la pression de vapeur du composant pur.

L'hydrodistillation est une méthode simple dans son principe et qui ne nécessite pas un appareillage coûteux. Cependant, en dépit de sa simplicité, elle peut apporter de nombreux artéfacts. En effet, l'eau, l'acidité et la température du milieu peuvent induire des réactions d'hydrolyse, de réarrangement, de arénisation, d'oxydation, d'isomérisation, etc.[44].

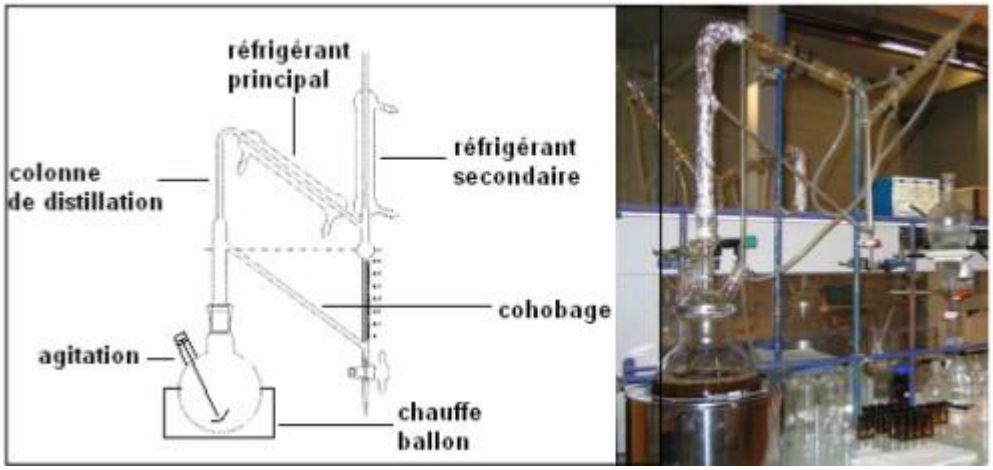


Figure I.10 : Système d'hydrodistillation classique à l'échelle laboratoire.

❖ Entrainement à la vapeur d'eau (ou vapo-Hydrodistillation) :

Le matériel végétal, dans ce cas se trouve supporté par une grille ou une plaque placée à une distance adéquate du fond de l'alambic. La partie inférieure de celui-ci est remplie d'eau. Le niveau de cette dernière doit permettre d'éviter tout contact entre l'eau et la plante [43].

C'est le procédé le plus utilisé dans l'extraction classique. Le procédé consiste à placer la masse végétale dans un alambic à vapeur (figure I.11) sous pression et faire passer le flux

de vapeur en son sein. La chaleur de la vapeur fait éclater les gouttes d'huile végétale qui s'évaporent. La vapeur étant emprisonné dans un circuit fermé, elle monte naturellement dans l'alambic jusqu'à son passage dans un système de refroidissement. La vapeur est donc condensée et fait son retour à l'état liquide en étant gorgé des précieuses huiles essentielles. L'huile essentielle commence à se séparer de l'eau et, bien sûr, flotte au-dessus de l'eau [41].

L'huile et l'eau se séparent du fait de leurs poids spécifiques différents [44]. Pendant l'entrainement à la vapeur d'eau, la matière végétale est exposée à une température élevée et à l'action chimique de l'eau, et dans ces conditions, la fragilité thermique des constituants de l'huile ou l'hydrolyse de certains d'entre eux conduisent à la formation d'artéfacts [45].

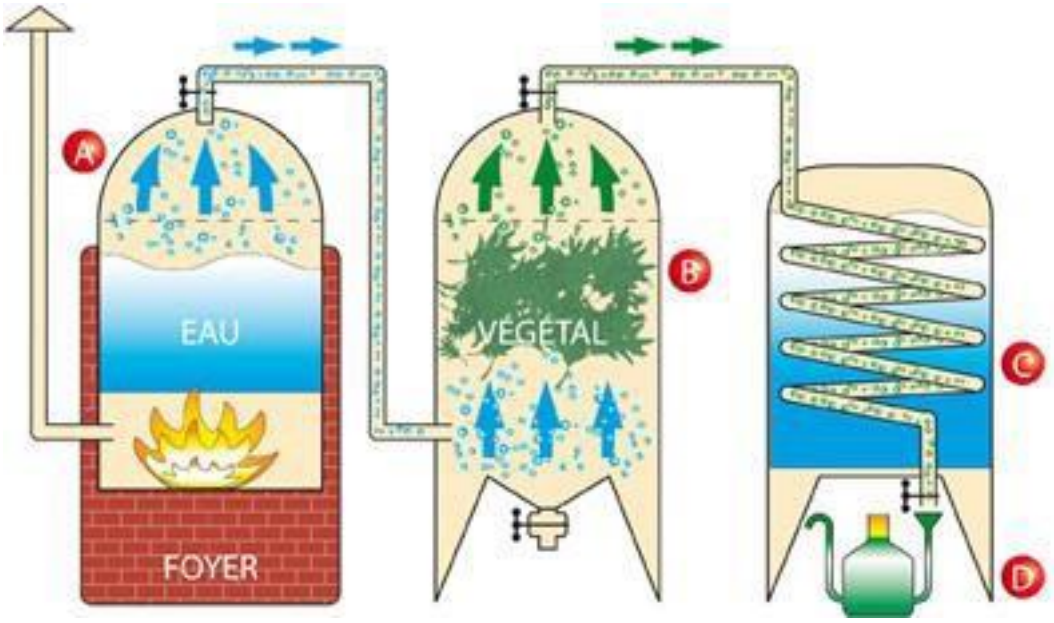


Figure I.11 : Alambic d'entrainement à la vapeur [41].

❖ Hydrodiffusion :

L'hydrodiffusion est une technique classique de distillation, mais en descendant. Dans ce procédé, le végétal et disposé dans un parallélépipède métallique grillage (figure I.12). On soumet donc le végétal à une pulsion de la vapeur d'eau, saturée et humide, mais jamais surchauffée de haut à bas. La forme de l'appareillage permet une meilleure répartition des charges. La vapeur d'eau emporte avec elle toutes les substances volatiles. L'huile essentielle est recueillie grâce à un collecteur qui permet un équilibre avec pression atmosphérique. On peut aussi préciser qu'il y a un procédé de cohobation qui renvoie dans la chaudière toutes les eaux qui sont séparées des huiles [46].

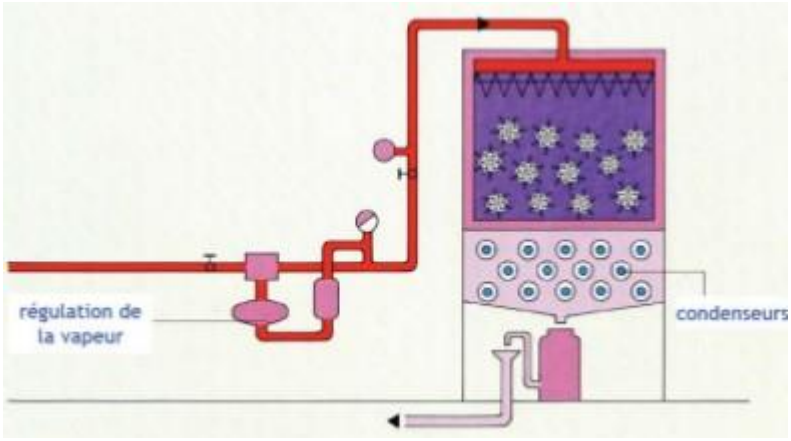


Figure I.12 : Schéma du procédé d'hydrodiffusion.

❖ Enfleurage :

La procédure met à profit la liposolubilité des composés odorants des végétaux dans les corps gras. Le principe consiste à mettre les fleurs au contact d'un corps gras pour le saturer en essence végétale. Le produit obtenu est une pommade florale qui est ensuite épuisée par un solvant que l'on élimine sous pression réduite [47]. On peut utiliser :

- ✓ Enfleurage à froid : le corps gras utilisé est froid, ce processus est réservé aux huiles florales de très grande qualité
- ✓ Enfleurage à chaud : Pour cela, il convient de chauffer une graisse animale clarifiée (à défaut de la vaseline ou de la paraffine, substances plus modernes), les plantes y sont incorporées et détrempées pendant une durée assurant le passage d'un maximum d'aromes dans la graisse. Une pate parfumée appelée « pommade » est obtenue [48].

I.2.3.d Les méthodes innovantes d'extraction :

❖ Extraction par les fluides supercritiques :

L'extraction aux fluides supercritiques, le plus souvent du CO_2, permet d'extraire des substances odorantes peu volatiles et plus particulièrement les matières sèches qui sont récalcitrantes aux méthodes d'extraction traditionnelles. De ce fait, elle a été utilisée pour extraire les composés aromatisants de nombreux aliments comme des épices [40] du riz [49] diverses boissons [50] et du café [51].

Le fluide supercritique le plus utilisé est le dioxyde de carbone (figure I.13). Le CO_2 est thermodynamiquement stable, insipide, inodore, incolore, non toxique, sélectif et peu couteux il n'est pas inflammable mais peut être asphyxiant à haute concentration. Son point critique est de P_C = 74 bar et T_C = 32°C, ce qui rend aisé de réaliser les extractions à des basses températures et par la suite éviter le risque de dégrader les composés thermolabiles [52]. Il est possible de rendre l'extraction plus sélective aux composés odorants par simple réglage de conditions de température et de pression et ainsi obtenir des extraits de composition tout à fait semblable aux huiles essentielles, non chargés en molécules non volatils. Cette technologie présente de nombreux avantages, mais elle se heurte à des couts d'installation et de maintenance très élevés. Cette technique présente donc beaucoup d'avantages : technologie verte, économie de temps, dégradation thermiques et hydrolytiques minimisées et des extraits exemptes de solvants résiduels. [53]

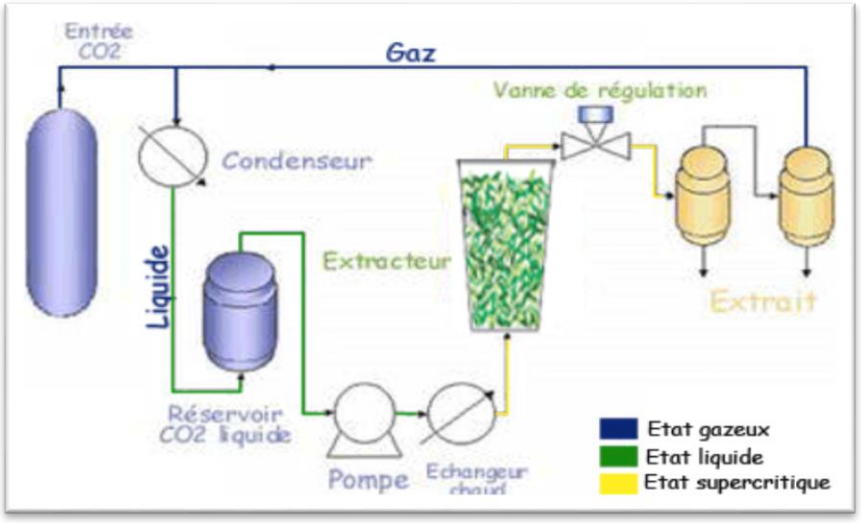


Figure I.13: schéma du procédé d'extraction au CO_2 supercritique.

❖ Extraction assistée par Micro-onde :

a. Extraction par solvant assistée par Micro-onde :

Consiste à extraire l'huile essentielle à l'aide d'un rayonnement micro-ondes d'énergie constante. Cette technique utilisée pour l'extraction de produits alimentaires (agrumes, plantes aromatique, céréales……).Elle a pour vocation d'être une méthode d'extraction utilisable pour un grand nombre de matrices solides ou liquides telles que les végétaux mais aussi les tissus animaux, les sols, les cosmétiques ou les eaux polluées[54].

b. Hydrodistillation par micro-ondes sous vide :

Le chauffage est assuré par des micro-ondes et l'extracteur est doté par une séquence de mise sous vide. Seule l'eau de constitution de la matière végétale traitée entre dans le processus d'extraction des essences. Sous l'effet conjugué du chauffage sélectif des micro-ondes et de la pression réduite de façon séquentielle dans l'enceinte de l'extraction, l'eau de constitution de la matière végétale fraîche entre brutalement en ébullition. Le contenu des cellules est donc plus aisément transféré vers l'extérieur du tissu biologique, et l'essence est alors mise en œuvre par la condensation, le refroidissement des vapeurs et puis la décantation des condensats. Cette technique présente les avantages suivants: rapidité, économie du temps d'énergie et d'eau, extrait dépourvu de solvant résiduel. L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Solvent Free Microwave Extraction ou SFME) a été conçue pour des applications en laboratoire pour l'extraction d'huiles essentielles de plantes aromatiques [55]. Cette technologie est une combinaison de chauffage micro-ondes et d'une distillation à la pression atmosphérique

❖ Extraction par ultrasons :

L'extraction des composes bioactifs par ultrasons (20 -100 KHz) est une technique émergente qui offre beaucoup de reproductibilité en peu de temps ; trois fois plus rapide qu'une extraction simple par solvant. Elle est facile à mettre en œuvre et peu consommatrice de solvant et d'énergie [56].En effet ; la matière première immergée dans l'eau ou dans le solvant est soumise à l'action des ultrasons. Cette technique peut être utilisée pour l'extraction des composés aromatiques ou des essences de plantes, mais elle a surtout été développée pour l'extraction de certaines molécules d'intérêts thérapeutiques [57].

Pendant la ionisation ; les ondes sonores utilisées induisent des vibrations mécaniques dans le solide, le liquide ou le gaz, à travers une succession de phases d'expansion et de compression, comme au cours d'un phénomène de cavitation. Les bulles, formées par l'expansion, vont se développer puis dégonfler. Si ces bulles se situent près d'une surface solide, alors le dégonflement sera asymétrique, ce qui produira des jets de liquide ultra-rapides (Figure I.14).

D'après vinatoru (2001), Les mécanismes d'extraction impliquent deux phénomènes physiques :

- Les molécules peuvent parfois traverser la paroi cellulaire par simple diffusion.
- Le contenu des cellules peut être «lessive» après destruction des parois cellulaires, afin de récupérer l'ensemble des composés d'intérêt.

Les ultra-sons permettent d'améliorer ces deux phénomènes. Ils pourraient augmenter le rendement, diminuer la quantité de solvant nécessaire et / ou le temps de traitement [58].

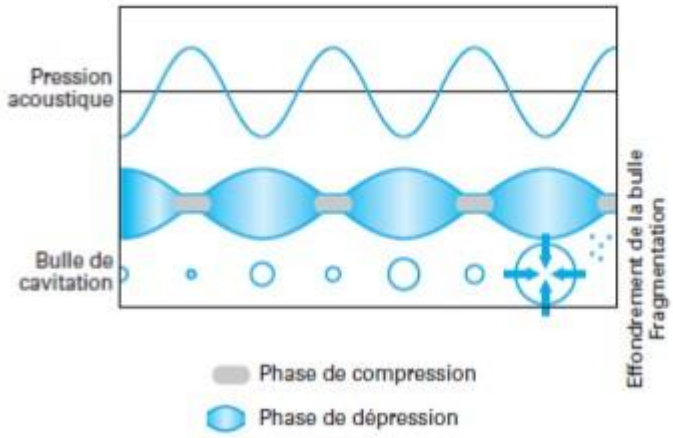


Figure I.14 : Représentation schématique de la croissance et de l'implosion d'une bulle de cavitation.

❖ Extraction assistés par induction thermomagnétique :

Tout conducteur appelé inducteur parcouru par un courant périodique crée un champ magnétique, lui aussi périodique, qui engendre des courants induits (dits de Foucault) dans un autre conducteur placé dans ce champ. Ce courant induit, produit alors de la chaleur par effet de joule dans le conducteur ou il a pris naissance.

Le chauffage par induction des réacteurs chimique consiste à disposer autour d'un réacteur à paroi métallique parcouru par un courant alternatif dans l'objectif d'assurer dans la pièce à chauffer une effective dissipation; par effet de Joule des courants induits ; de la plus grande partie possible de l'énergie nécessaire à l'alimentation des inducteurs.

Les performances de l'induction dépendent des paramètres suivants :

- Disposition géométrique des inducteurs ainsi que des pièces à chauffer.
- La fréquence d'alimentation.
- Les propriétés magnétiques, électriques et thermiques des pièces à chauffer.
- La technologie de l'inducteur.

Les caractéristiques du chauffage par induction en font une technique très particulière. La chaleur est créée au sein même du matériau à chauffer, ce qui évite tous les problèmes liés aux fluides intermédiaires que l'on rencontre avec la plupart des autres systèmes.

La faible inertie thermique du chauffage par induction entraîne une très grande souplesse dans le fonctionnement. La densité de puissance peut être très élevée, d'où la possibilité d'obtenir une rapidité de chauffe peu commune.

Le chauffage par induction thermomagnétique directe possède beaucoup d'avantages par rapport au système traditionnel. Cependant des limites physiques se présentent : si on veut obtenir de fortes concentrations dans les milieux acides ou basiques, la température de la source chaude peut devenir incompatible avec la tenue à la corrosion de l'échangeur. D'autre côté, si on veut augmenter la puissance transmissible au fluide, la surface d'échangeur impose de l'installation de grandes dimensions.

I.2.4 Potentiel des huiles essentielles des citrus :

Les huiles essentielles présentent des propriétés anti-oxydantes, anti-tumorales et antimicrobiennes. Les huiles essentielles de citrus sont employées comme désaltérant, possédant des propriétés, tonique, stimulante, stomachique, carminative, diurétique, entretien de la peau et soins, antirides, antispasmodique, fébrifuge, colique, états fiévreux, spasmes, vascodilatrice, anti-anxieux [59].

I.2.4.a Activité antioxydant :

Les propriétés antioxydants des huiles essentielles de citrus sont depuis peu massivement étudiées. En effet, elles se sont avérées être de très bon antioxydants, donc peuvent être utilisées dans le traitement de pathologies liées au stress oxydatif telles que l'Alzheimer, l'artériosclérose et le cancer ainsi que dans les pathologies dégénératives associées au vieillissement. Une façon de prévenir ce stress oxydatif qui endommage et détruit les cellules est de remplacer dans l'alimentation les apports supplémentaire en antioxydants classiques (vitamine C, a-tocophérol, etc.) par les huiles essentielles [60].

I.2.4.b Activité anticancéreuse :

Des études récentes suggèrent que les huiles essentielles des graines du citron et les feuilles de l'orange amère pourraient avoir une activité anticancéreuse en raison de leur contenu en limonène. Il a été démontré que le limonène présente un pouvoir inhibiteur de la croissance des cellules tumorales du cancer du sein [61]. L'huile essentielle de mandarine de petit grain a donné une forte activité anticancéreuse sur les lignes des cellules HL-60 et NB4 de la leucémique. Les valeurs de IC_{50} de l'huile essentielle sont : de 85,05pg/ml dans la ligne des cellules NB4 et 105,73pg/ml dans la ligne des cellules HL-60 [62].

I.2.4.c Activité antibactérienne :

L'activité antibactérienne de l'huile essentielle de citrus, a été prouvée contre le Bacillus subtilis ATTC 6633 et le Staphylococcus aureus [63]. Egalement, une forte activité antibactérienne in vitro et sur des nourritures a été démontrée pour l'huile essentielle de bergamote contre Monocytogenes de Staphylocoque doré cierge et Staphylocoque jejuni.

I.2.4.d Activité antifongique :

Les huiles essentielles de citron, mandarine, pamplemousse et d'orange ont été testées par [64] pour leur pouvoir d'inhibition de croissance de plusieurs espèces de champignons : Aspergille Niger, Aspergillus flavus, penicillium verrucosum. Toutes les huiles ont montré une activité antifongique. L'huile essentielle d'orange est la plus efficace contre A. Niger, alors que L'huile essentielle de mandarine est la plus efficace contre Aspergillus flavus. L'huile essentielle de pamplemousse et le meilleur inhibiteur de la croissance de l'espèce Pencilliumverrucosum.

L'huile de citrus réticulât a été examinée contre cinq mycètes : Alternerai alternat, Rhizoctaniasolani, Lunata de curvularia, Oryzae de fusariumoxysporum et de Helminthosporium. Les concentrations inhibitrices minimums (MIC) pour les trois premières espèces était de 0,2ml/100ml tandis qu'elle est supérieur à 0,2ml/100ml pour les deux dernières espèces. D'autre part, la sporulation fongique a été complètement empêchée à des concentrations plus élevées [65].

Chapitre II
Matériels et Méthodes

II.1 Matériels et Méthodes :

Le rendement en huiles essentielles des feuilles des agrumes extraites par les méthodes classiques est faible [66,67], donc on a visé comme objectif dans notre travail d'améliorer les quantités d'HE extraites en jouant sur le choix de la méthode d'extraction. On a entrepris dans une première préoccupation l'extraction des huiles essentielles en utilisant une hydrodistillation utilisant un mode de chauffage assisté par induction magnétique. La caractérisation des huiles essentielles obtenues en termes de mesure de la tension superficielle des hydrolats obtenus a pris sa part dans une deuxième préoccupation.

II.1.1 Réactifs chimiques et appareillage :

Ce travail a nécessité l'ensemble du matériel et d'appareillage décrit ci-dessous :

- Appareillage
  - Plaque chauffante à induction électromagnétique.
  - Balance sensible VWR.
  - Etuve.
  - Four à moufle.
- Verreries
  - Flacons en verre.
  - Burette.
  - Tubes à essai.
  - Pipette graduée.
  - Entonnoir.
  - Eprouvette.
  - Fioles.
  - Ampoule à décanter.
- Réactifs
  - Eau distillée.
  - Na Cl.
  - Diéthyl éther.

II.1.2 Matière végétale :

Les feuilles de trois variétés d'agrumes (orange, citron, citrange) ont été cueillies durant deux périodes distinctes :

- Période Novembre-décembre
- Janvier-février.

Elles sont ensuite lavées, bien essuyées et conservées dans un papier aluminium à l'abri de la lumière dans un réfrigérant jusqu'à utilisation. Il est à noter qu'un échantillon de ces feuilles a servi à la détermination de la teneur en eau.

Ces feuilles proviennent de deux régions de coordonnées géographique et bioclimatique distinctes:

- Wilaya de Médéa (région montagneuse).
- Wilaya d'Alger (région littorale).

Tableau II.1 : Coordonnés géographique et bioclimatique de Médéa et d'Alger. [68]

Station	Etage bioclimatique	Altitude (m)	Latitude nord	Longitude est	Pluviométrie (mm/an)
Médéa	Semi –aride	920	36 ° 16' 3''	2° 45' 0''	800mm (au nord et 200(au sud)
Alger	méditerranéen	407 max	36° 45' 9''	3° 2' 31''	707mm

II.1.3 Caractérisation de feuilles d'agrumes :

II.1.3.a. Teneur en eau TE (%) :

Le taux d'humidité de la matière végétale a été déterminé par dessiccation des échantillons (4g) dans une étuve ventilée à une température de 60˚C ±5˚C (figure II.1). Les échantillons sont ensuite pesés avec précision toutes les vingt-quatre heures, après avoir été refroidis à température ambiante dans un dessiccateur, et ce jusqu'à obtention d'un poids

constant. C'est une méthode gravimétrique qui consiste en la détermination de la perte de poids par dessiccation [69]. Considérons :

La teneur en eau TE exprimée en pourcentage (%), est calculée par la relation suivante :

$$TE(\%) = [(m_i - m_f) / m_i]. 100 \quad (1)$$

Avec :

TE : teneur en eau en pourcentage (%).

m_i : masse initiale des feuilles d'agrumes en gramme (g).

m_f: masse finale des feuilles d'agrumes après séchage en gramme (g).

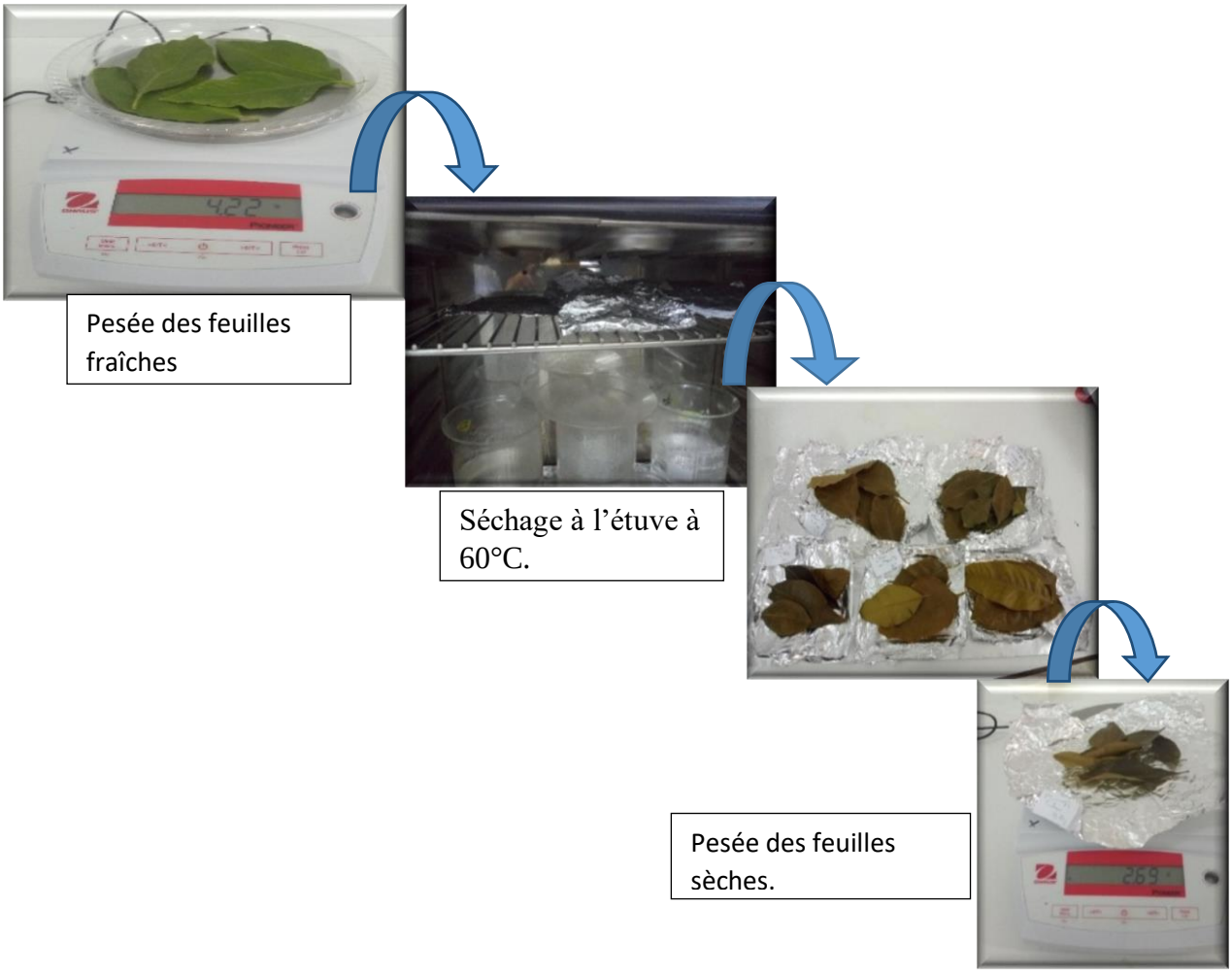


Figure II.1 : Etapes de détermination de la teneur en eau des feuilles d'agrumes

II.1.3.b. Teneur en matière organique MO(%) :

La matière organique est déterminée par différence entre la matière sèche et la matière minérale. Cette mesure est déterminée par calcination d'une masse des feuilles d'agrumes séchées dans un four à moufle réglée à 600^{O}C pendant 6 heures. La teneur en matière organique exprimées en % est définie par la relation suivante :

$$\mathbf{MO(\%) = [(m_i - m_f) / m_i]. 100} \quad (2)$$

Avec :

MO(%) : Teneur en matière organique

m_i : masse initiale des feuilles d'agrumes

m_f : masse finale des feuilles d'agrumes après calcination (c'est la masse des cendres)

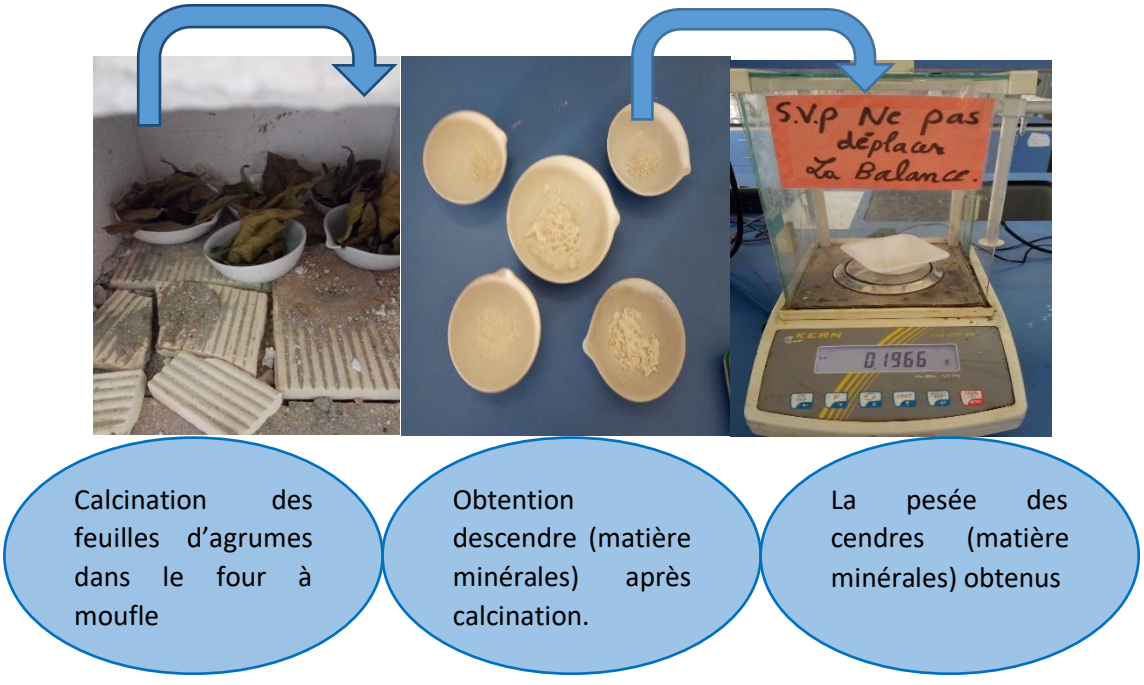


Figure II.2 : Etapes de la mesure des quantités de la matière organique dans les feuilles d'agrumes.

II.1.3.c Teneur en matière minérale MM (%) :

La teneur en matière minérale (teneur en cendres) a été déterminée par minéralisation de la matière sèche. Cette teneur est exprimée en (%) est estimée par la relation :

$$\mathbf{MM\ (\%) = (m_f / m_i) .100} \quad (3)$$

MM : Teneur en matière minérale

m_i : masse initiale des feuilles d'agrumes

m_f : masse finale des feuilles d'agrumes après calcination (c'est la masse des cendres

II.1.4 Extraction des huiles essentielles :

Dans notre étude nous avons procédé à l'extraction des huiles essentielle à partir des feuilles du citron, orange, citrange par hydrodistillation en utilisant le mode du chauffage la plus moderne ″ Chauffage par induction électromagnétique″.

Le chauffage par induction est une technique électrothermique permettant de chauffer des matériaux convecteurs d'électricité, sans contact du matériel avec une source électrique [70]

Une masse des feuilles est introduite dans une cocotte, et imprégnée d'eau, l'ensemble est porté à ébullition pendant 3 heures. Les vapeurs d'eau chargées d'huile essentielle, en traversant le réfrigérant, se condensent et chutent dans une ampoule à décanter, l'eau et l'huile se séparent par différence de densité.

Le rendement (R) est le rapport entre le poids de l'huile essentielle extraite et le poids de la plante sèche traitée. Il est calculé par la formule suivante :

$$\mathbf{R\ (\%) = P_{HE} / P_i \times 100} \quad (4)$$

R (%) : rendement d'huile essentielle en pourcentage

P_{HE} : poids de l'huile essentielle extraite en gramme (g)

P_i : poids initial des feuilles traitées en gramme (g).

Les éléments de base constituant le montage d'extraction par induction magnétique sont représentés dans la figure (II.3).



Figure II.3 : Montage d'hydrodistillation assistée par chauffage à induction électromagnétique

La figure II.4 représente toutes les étapes suivies pour extraire l'huile essentielle des feuilles d'agrumes par hydrodistillation assistée par le chauffage par induction magnétique.

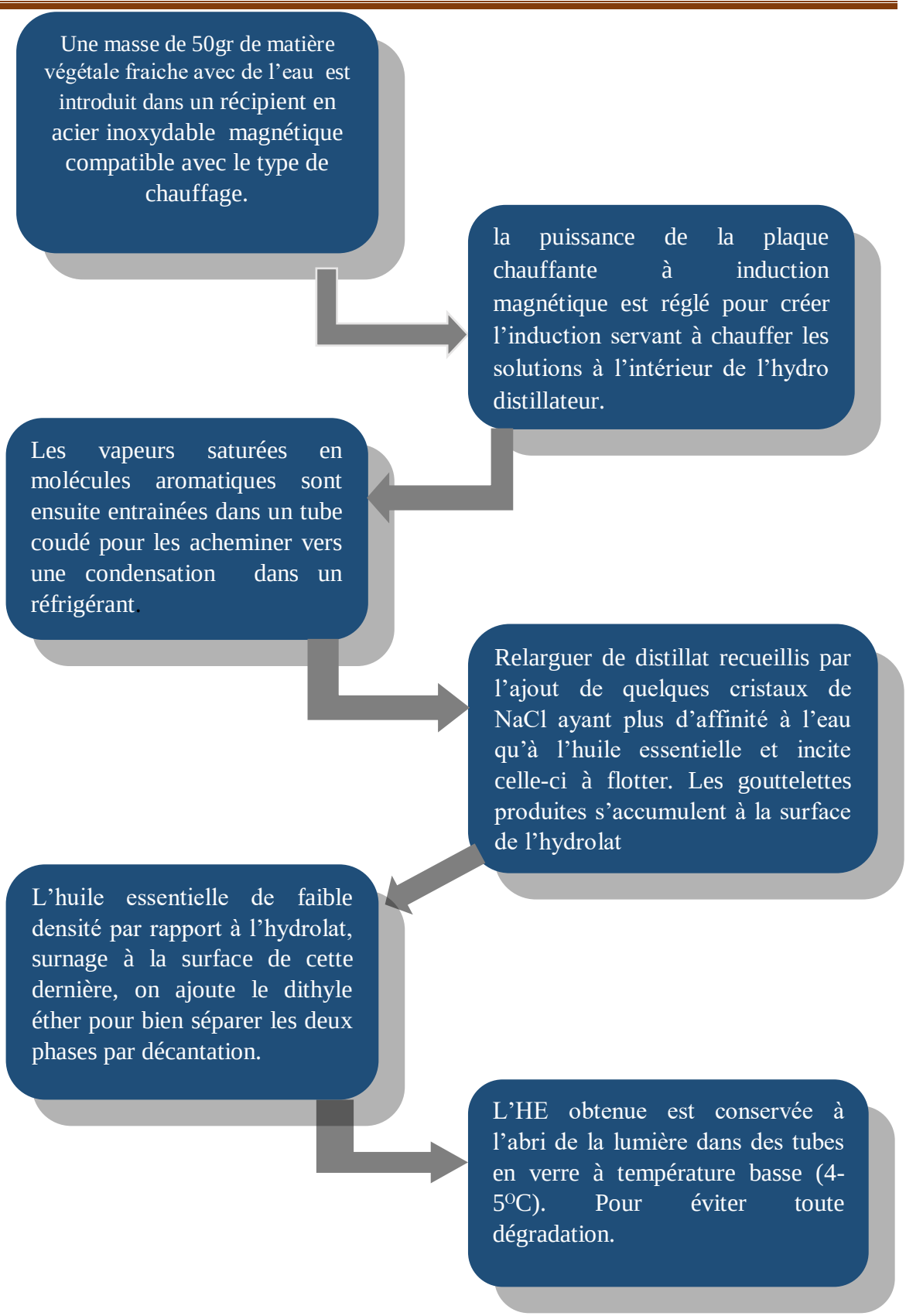


Figure II.4 : L'organigramme représentant le protocole expérimental pour la réalisation de l'hydrodistillation assistée par induction magnétique.

II.1.5 Mesure de la tension superficielle des huiles essentielles

La tension superficielle est un phénomène physico-chimique lié aux interactions moléculaires d'un fluide. La tension superficielle est définie à partir de la force qu'il faut exercer pour augmenter la surface d'un système.

Supposons que l'on prenne un récipient contenant un fluide, a sa surface, on dispose un cadre rectangulaire composé de trois parois fixes et d'une paroi mobile. On applique ensuite une force F tangentielle à la surface pour augmenter la surface délimitée par le cadre. On constate que pour un fluide donné l'intensité de la force est directement proportionnelle à la longueur L. L'intensité de cette force peut donc s'écrire :

$$F = 2\gamma L \qquad (5)$$

Le coefficient 2 est lié au fait que l'interface a deux côtes.

γ : la tension superficielle en mN/m.

ne dépende que du fluide considéré. La mesure de la force est donc un premier moyen de détermination de γ.

Les mesures de la tension superficielle des hydrolats obtenus ont été réalisées grâce à un tensiomètre. (figureII.5)

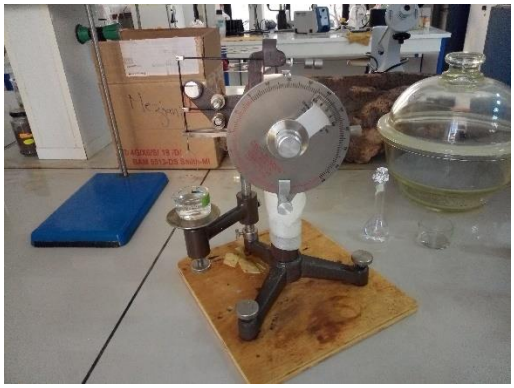


Figure II.5 : Tensiomètre

Chapitre III
Résultats et Discussion

III.1 Caractérisation des feuilles d'agrumes :

Les résultats de la caractérisation de trois échantillons des feuilles d'agrumes (citron, orange, citrange) provenant de la région de Médéa et cueillies dans deux périodes du cycle végétatif de ces plantes sont représentés par les trois teneurs suivantes:

- Teneur en eau TE%,
- Teneur en matière organique MO%
- Teneur en matière minérale MM %.

III.1.1 Teneur en eau TE (%) :

La figure III.1 illustre le contenu en eau des feuilles des trois espèces d'agrumes récoltées à la période (Jan – Fév), et la figure III.2 représente les teneurs en eau des feuilles des deux espèces (orange, citron) pendant deux périodes du cycle végétatif de la plante.

A la lumière de ces résultats on peut noter que

- Les feuilles de citron présentent une richesse en eau par une TE%= 41.65% suivies par les feuilles du citrange puis celles d'orange avec des valeurs de TE% très voisines: 34.29% et 33.39% respectivement. La composition en eau des feuilles d'agrumes varie d'une espèce à l'autre.
- La teneur en eau présente une fluctuation durant les deux périodes du cycle végétatif de ces plantes. Cette fluctuation diffère d'une espèce à l'autre : les feuilles d'orange s'appauvrissent en eau durant la période de la fin de maturation (Janvier –Février) tandis qu'en cette période les feuilles de citron s'enrichissent plus en eau. Ce même sort de variation avec les différentes phases végétatives a été relevé pour les espèces du genre Citrus provenant de Mostaganem nord-est de l'Algérie [71].

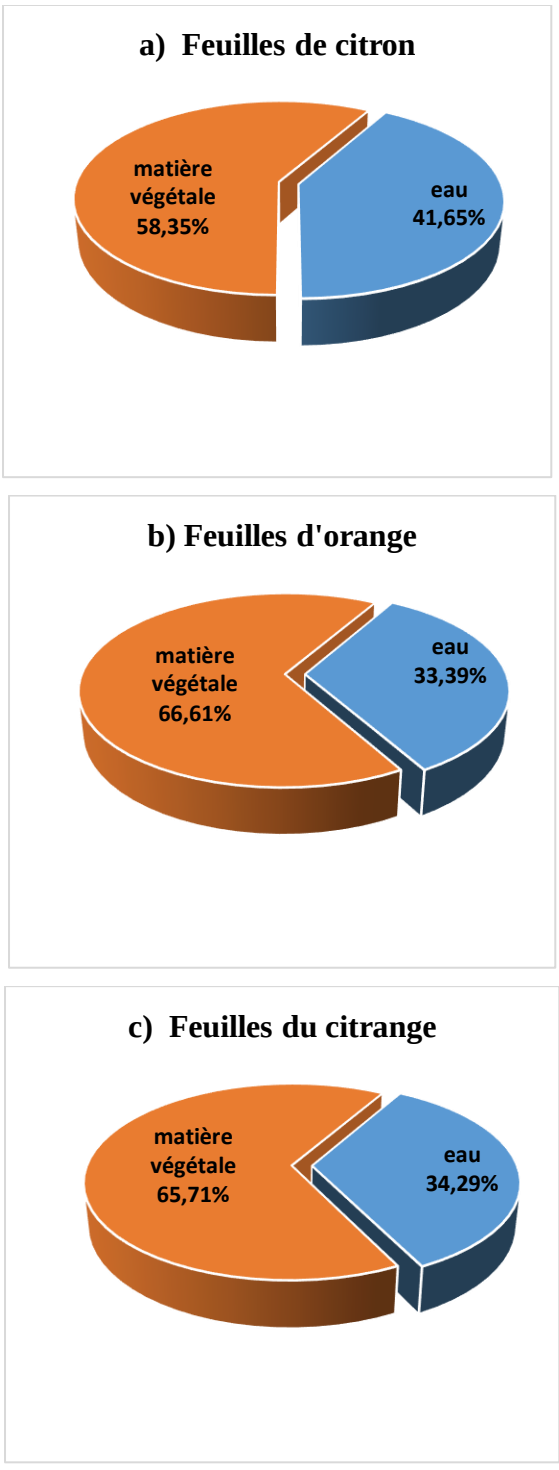


Figure III.1 : Teneurs en eau TE% dans les feuilles de citron, d'orange et de citrange.
(Région : Médéa ; période : Jan-Fév.)

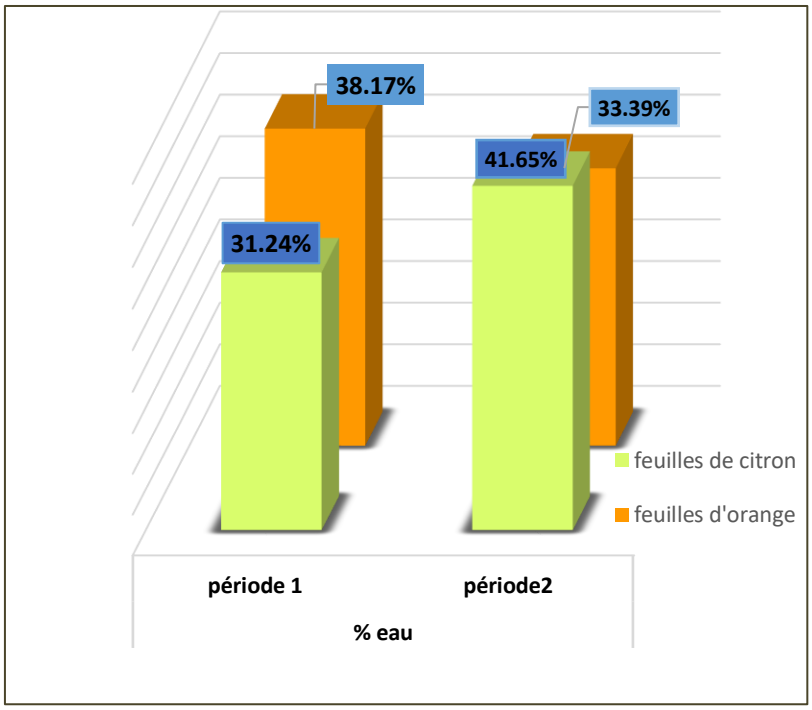


Figure III.2 : Influence de la période de récolte sur la teneur en eau TE% dans les feuilles de citron, d'orange et de citrange.

(Région : Médéa ; période 1: Nov-Déc ; période 2 : Jan-Fév.)

III.1.2 Teneur en matière organique MO (%) :

Les matières végétales des feuilles d'orange et du citron contiennent en majeur partie de leur composition les matières organiques avec des taux de l'ordre de 88,38%, 89,30% pour la période (Jan- Fév.), tandis que cette catégorie de matières ne représente que 52,68% de la matière végétale des feuilles du citrange figurent III.3. Ce contenu en matière organiques manifeste une augmentation le long de la période de la fructification (Nov- Février) pour les feuilles d'orange tandis qu'il présente une diminution dans cette période pour les feuilles de citron. Le MO% en période de (Nov-Déc) atteint 85.45% et 94.29% pour les feuilles d'orange et de citron respectivement (figure III.3). Pendant le cycle végétatif de la plante il y a des successions d'accumulation et de réduction du carbone servant les phases de croissances et de fructification pendant lesquelles la biosynthèse des matières organiques change pour assurer la composition chimique adéquate au fruit. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par [72], soit 93,26%**.** 94,29% et 85,45%.

Comme les variations en teneur en eau, les teneur en matière organique de différentes variétés des feuilles d'agrumes peuvent être dues aux différences physiologiques et génétiques [73].

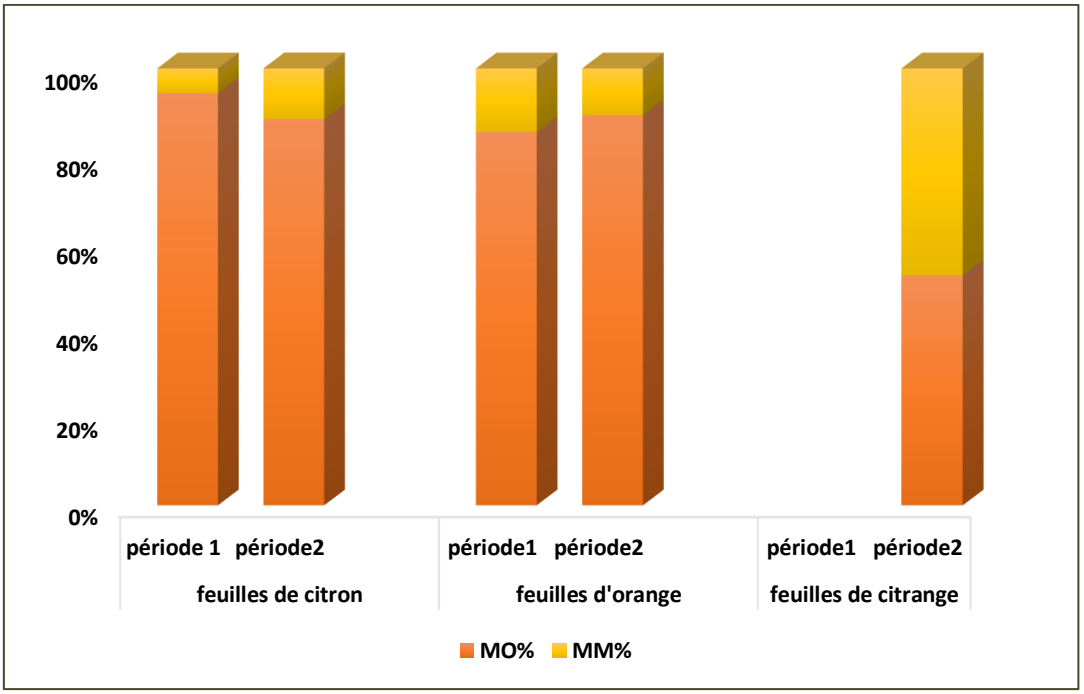


Figure III.3 : Teneurs en matières organiques MO% dans les feuilles de citron, d'orange et de citrange.

(Région : Médéa ; période 01: Nov-Déc ; période 02 : Jan-Fév.)

III.1.3 Teneur en matière minérale MM (%) :

Il paraît que le contenu minéral des feuilles du citrange est le plus important (47,31%) par rapport à celui des feuilles d'orange et du citron récoltées à la région de Médéa pendant la période de la fin de fructification (figure III.3).

Les cendres constituent une réserve en sels minéraux pour la plante, et généralement le rendement en fruits est d'autant meilleur que le pourcentage de sels minéraux dans la feuille est élevé [74].

III.2 Huiles essentielles :

Dans cette partie on expose :

- Les résultats des rendements en huiles essentielles issues d'une durée de 1h30min d'hydrodistillation assistée par le chauffage par induction électromagnétique (HDIEM) des feuilles d'orange fraîches récoltées à Médéa pendant deux périodes distinctes de fructification. Le rapport pondéral m/v est dans ce cas 5/70 g/ml.
- Les résultats des mesures de la tension superficielle des hydrolats obtenus par HDIEM à partir des feuilles d'orange fraîches (découpées et complètes) de la région de Médéa cueillies pendant les deux périodes de fructification et les feuilles découpées en petits morceaux provenant d'Alger cueillies pendant la deuxième période.

III.2.1 Propriétés organoleptiques :

Les feuilles d'orange ont été soumises à une hydrodistillation assistée par chauffage par induction électromagnétique, les extraits obtenus sont des substances hautement volatiles, d'une odeur aromatique caractéristique d'orange et de couleur jaune pâle.

III.2.2 Rendement :

Les rendements en huiles essentielles extraites à partir de 50g de feuilles d'orange par HDIEM sont représentés sur la Figure III.4. Les rendements en huiles essentielles manifestent des variations avec la taille des particules de la matière végétale ainsi qu'avec la période de la cueillette des feuilles. Pour les feuilles d'orange complètes, on a enrigestré le plus faible rendement dans l'ordre de 0.24% seulement. Celui-ci représente le rendement de huiles essentielle extraite des feuilles complètes de la région de Médea qui est dans le même ordre de grandeur que celui trouvé par [75] qui a enregistré un rendement compris entre (0.2% - 0.6%). Plusieurs travaux ont témoigné la faiblesse en quantité des huiles essentielles extraites à partir des feuilles d'agrumes [66,67,76, 74,77].

La diminution de la taille des feuilles d'orange a fait amélioré le rendemnt en huile essentielle. A partir des feuilles découpées en petits morceaux et récoltées pendant (Nov-Dec) en utilisant l' HDIEM le rendement est de l'orde de 2.60% en HE. En revanche, il peut atteindre 4.90% en HE dans la période (Jan-Fèv). Cette hausse de rendendement revient aux

variations de l'age des feuilles ainsi qu'à la méthode de chauffage qui a déjà prouvé son efficacité[78, 79] en terme de :

- Amélioration du rendement en HE.
- Réduction de temps d'extraction.

Plusieurs travaux ont témoigné aussi la variation des quantités des huiles essentielles dans les feuilles d'orange avec la variation saisonière, le réserve en huile essentielle des feuilles est plus important pendant les périodes humides[76 ; 75 ; 80].

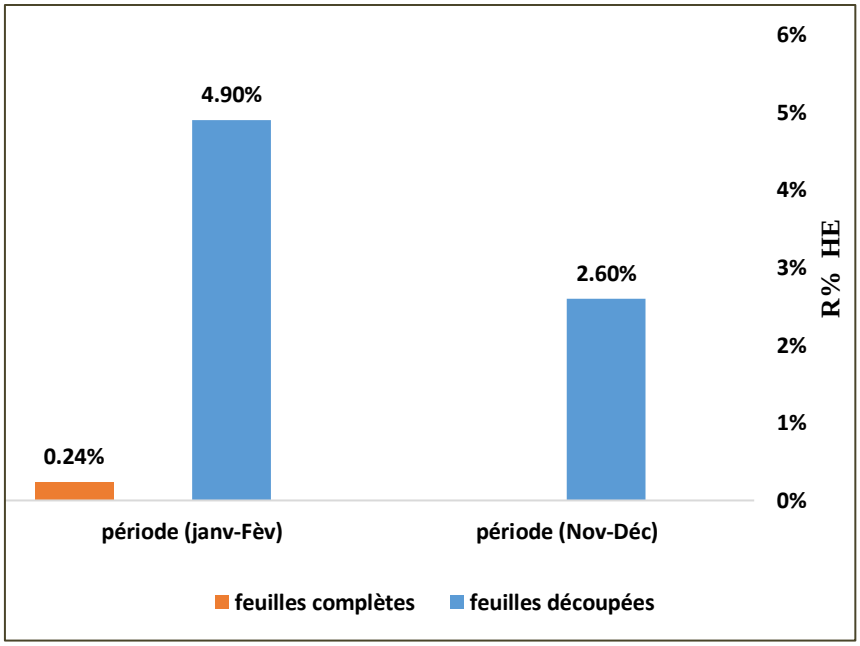


Figure III.4 : Rendement en huiles essentielles extraites des feuilles d'orange par HDIEM. (Région : Médéa ; période 01: Nov-Déc ; période 02 : Jan-Fév, t= 1h30min).

III.2.3 Tension superficielle :

Les résultats des mesures de la tension superficielle des hydrolats des feuilles d'orange ont été obtenus en utilisant la méthode d'arrachement d'un film liquide par un anneau. Cette caractérisation s'est porté sur l'effet de la provenance et de l'âge des feuilles ainsi que le rapport pondéral (masse végétale/ volume d'eau) sur la grandeur de la tension superficielle.

A la lumière des résultats de la figure III.5, on peut noter que :

- Les valeurs de la tension superficielle des hydrolats issus de l'HDIEM des feuilles d'orange des deux régions de Médéa et d'Alger oscillent entre 48.9 et 36.9

mN/m, l'hydrolat des feuilles d'orange récoltées de la région de Médéa pendant la période (Nov-Déc) relève la valeur la plus élevée. En revanche, pour les même feuilles l'hydrolat obtenu à un rapport m/v de 1/10 g/ml manifeste la plus faible tension superficielle (36.9 mN/m)

- Les hydrolats des feuilles d'orange de la région d'Alger cueillies pendant la période (Jan-Fév.) donnent ; dans l'intervalle de m/v [1/10 – 1/4] g/ml ; des tensions superficielles comprises entre 42.9 et 38.1 mN/m qui sont bien supérieures de celles mesurées pour les feuilles de la région de Médéa récoltées pendant la même période. Celles–ci varient de 38.8 à 37.3 mN/m. Même si les réponses de la tension superficielle aux variations du rapport m/v sont légères surtout pour le cas de faible quantité d'HE dans l'hydrolat des feuilles complètes de Médéa, néanmoins ceci donne lieu à l'idée que cette propriété physico-chimique est légèrement affectée par les conditions climatiques et édaphiques de l'environnement de la plante.
- La variation de la tension superficielle des hydrolats des feuilles d'orange avec le rapport pondéral (masse du végétal/volume d'eau) fait preuve que cette propriété doit sa valeur à la présence ; dans l'huile essentielle baignant dans notre hydrolat ; des composés responsables de cette caractéristique physico-chimique. Ce qui implique que l'HE des feuilles d'orange de la région de Médéa récoltées pendant la période (Nov-Déc) diffère en quantité et ou en qualité de ce type de composés par rapport à celle de la période de (Jan-Fév.), cependant cette dernière en devient plus riche à un rapport m/v de 1/10. Par la suite cela fait aussi part de témoin d'une fluctuation quantitative et qualitative saisonnière de la composition chimique de l'HE des feuilles d'orange qui est déjà rapportée par [7' ;6' ; Lota et al., (2000) et Hellal, (2011)].
- Les valeurs de la tension superficielle des hydrolats des feuilles d'orange sont bien inferieures de celle de l'eau, ce qui rapproche encore mieux l'idée que les huiles essentielles de ces feuilles sont bien capables de posséder une telle propriété, de contenir des composés de caractères amphiphiles et même d'offrir un pouvoir tensioactif comparable à celui des agents tensioactifs synthétisés tel que le SDS.

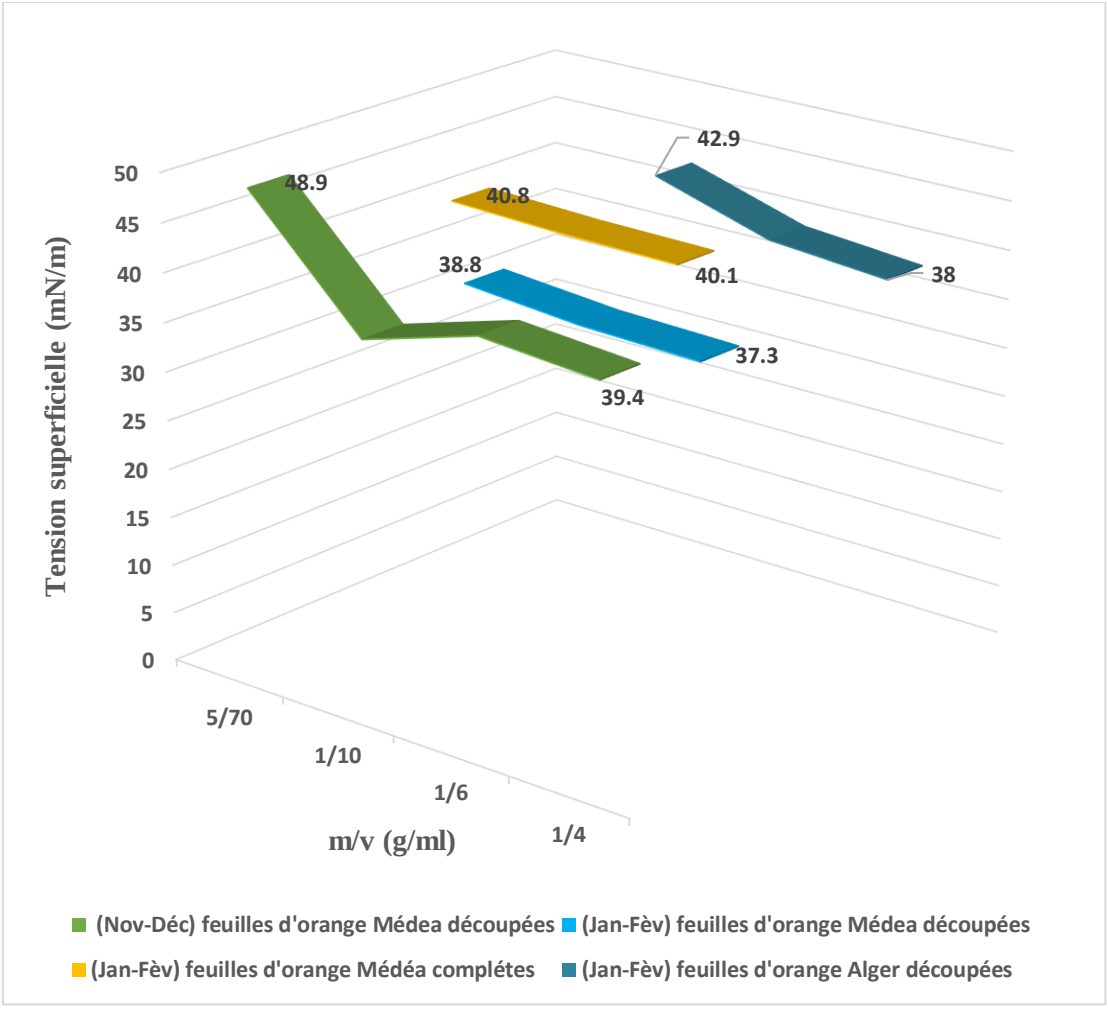


Figure III.5 : Représentation des variations en fonction de la concentration de la tension superficielle de l'hydrolat obtenu par l'HDIEM des feuilles d'orange (t=1h30min).

Les résultats de la **figure III.5** que nous avons utilisé notamment les feuilles d'orange, cette grandeur physico-chimique croit avec la concentration d'hydrolat et ce qui signifie la diminution de la surface de tension superficielle, on remarque la tension superficielle des hydrolats de la région de Médéa sont presque les mêmes valeurs que la région d'Alger pour la période (Jan- Fév) et la tension superficielle des hydrolats de la région de Médéa pour la période (Nov- Déc) sont différente que la période (Jan- Fév).

Les résultats de la tension superficielle des trois hydrolats sont proches à celle d'eau qui est de l'ordre de $45mN.m^{-1}$.

La diminution de la tension superficielle permet alors à l'eau d'accrocher les matières grasses ; ces matières grasses sont l'hydrolat de feuilles d'orange ; et il y'a un notre facteur est la tensioactif ; il est constitué de molécules amphiphiles c'est-à-dire munies d'un pole hydrophile et d'une longue chaine hydrophobe. Ce processus s'accompagne d'une stabilisation de la surface et donc d'une chute de la tension superficielle.

Conclusion générale

Conclusion générale

Tous conscient des précieuses valeurs que peut porter la vision d'explorer de nouvelles pistes en accord avec le besoin écologique actuel, notre ambition dans ce travail s'est argumenté de revenir à la nature et contribuer à valoriser les plantes et en extraire des substances qui peuvent remplacer les produits synthétiques connus par leurs effets indésirables sur la santé humaine et sur l'environnement.

Dans ce contexte, on a tracé comme préoccupation d'étudier :

- .La caractérisation des trois échantillons des feuilles d'agrumes (citron, orange et citrange) de région de Médéa pour deux périodes (Nov-Déc et Jan-Fév) en terme de la composition en eau et en matière organique ainsi que celle minérale.
- L'exploration du contenu en huiles essentielles des feuilles d'orange récoltées de la région de Médéa durant deux périodes différentes de fructification en utilisant une hydrodistillation avec chauffage assisté par induction électromagnétique.
- La mesure d'une propriété physicochimique importante qui est la tension superficielle des hydrolats obtenusdes feuilles d'orange des deux régions (Médéa et Alger), et esquisser sa variation avec la période de récolte et la provenance des feuilles.

A l'issue des résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail, il est à conclure que :

- Les teneurs en eau ont révéléune richesse en eau des feuilles récoltés dans la région montagneuse de Médéa pendant la période de la fin de fructification (jan – Fév.), et la plus importante teneur est enregistrée pour les feuilles du citron avec plus de 41% suivies des feuilles du citrange et d'orange dans lesquelles l'eau représente 34.29% et 33.39% respectivement.
- Les composés organiques dominent la composition de la matière végétale sèche des feuilles d'orange et celles de citron de la période (jan – Fév.)avec des taux de l'ordre

de 88.38% et 89.30% respectivement. En revanche la matière végétale sèche des feuilles du citrange est la plus riche en matière minérale qui excède 47%.

- Vue les successions d'accumulation et de réduction du carbone pendant les différentes phases de croissance des fruits d'agrumes, des variations en composition organique et minérale sont spécifiques et dépendantes de l'espèce.
- Les rendements en huiles essentielles manifestent des variations avec la taille des particules de la matière végétale ainsi qu'avec la période de la cueillette des feuilles. La diminution de la taille des feuilles d'orange a fait améliorer le rendement en huile essentielle de 0.24% pour les feuilles complètes à 2.60% pour les feuilles découpées en petits morceaux et récoltées pendant la période (Nov-Déc).En revanche, ce rendement peut atteindre 4.90% en HE dans la période (Jan-Fév). Cette hausse de rendement revient aux variations des réserves d'huiles essentielles avec la phase de croissance des feuilles ainsi qu'à l'efficacité de la méthode de chauffage qui a déjà prouvé ses avantages en augmentation et l'accélération des extractions.
- Les résultats des mesures de la tension superficielle des hydrolats extraits par l'HDIEM des feuilles d'orange des deux régions de Médéa pour les deux périodes (Nov-Déc et Jan-Fév) et d'Alger pour la période (Jan-Fév.) oscillentautour 48.9 et 36.9mN/m et enregistrent une dépendance légère avec la période de récolte et la provenance des feuilles dans les conditions opératoires testées. Néanmoins, cela fait part de témoin d'une fluctuation quantitative et qualitative saisonnière de la composition chimique de l'HE des feuilles d'orange.
- Ces valeurs de tension superficielles trouvées confèrent aux huiles essentielles des feuilles d'orange un pouvoir tensioactif comparable à celui d'un tensioactif synthétisé.

En perspective, on suggère la recherche de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement, les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les pouvoirs bioactifs des huiles essentielles extraites en utilisant le mode de chauffage par induction électromagnétique.

Références bibliographique

Références bibliographiques

[1] Faucon, M. (2015). Traité d'aromathérapie scientifique et médicale : Fondements & aide à la prescription. Édition sang de la terre, Paris, pp: 39-455.

[2] Bayer, R. J. et al. (2009) A molecular phylogeny of the orange subfamily (Rutaceae: Aurantioideae) using ninecp DNA sequences. *Am. J. Bot.* **96**, 668–685.

[3] Al-taha H. A., Jasim A. M. & Abbas M.F., (2012). Somaticembryogensis and plant letter generation from nucleus tissues of local orange (Citrus sinensis (L) Osbeck). Acta Agricultur aeSlovenica 99(2), 185-189.

[4] FAO., (2014). FAOSTAT http://faostat3.fao.org/home/E.20/05/2015.

[5] FAO., 2014 Citrus Fruit Fresh and Processed Annual Statistics.

[6] Nicolosi, E. et al. Citrus phylogeny and genetic origin of important species as investigated by molecular markers. *Theor. Appl. Genet.* **100**, 1155–1166 (2000).

[7] Larbi.D, Ghezli.C ET Djelouah.K (2009). Historical revieu of citrus Tristeza virus (CTV) in Algeria. Citrus Tristeza Virus and Toxopteracitricidus : a Serious Threat to the Mediterranean, CIHEM publications. S 64, 107-110.

[8] Younsi M., (1990). Amelioration Varietabes: Selection nucléaire de Valencia late (citrus sinensis L.) I.N.E.S. Blida, p63.

[9] Ladanyia, (2008). Division of Fruits and Horticultural Technology, Indian Agricultural Research Institute, New Delhi, 110 012 India

[10] Ocampo J. A, (2008) Atlas des produits de base. Uniated Nations Publications,56 p.

[11] UNCTAD, (2013): United Nations Conference on Trade and development.

[12] Moobi S. N. a. M, (2013). South African fruit trade flow : pp :18.

[13] Mabberley. D. J, (1997): The Plant-Book: A Portable Dictionary of the Vascular Plants. Réimprimée, révisée. Cambridge Université Press.pp858.

[14] Ollitrault P., Jacquemond C., Dubois C., Luro F., (1999). Citrus. In: *Genetic diversity of cultivated tropical plants*. Edited by Hamon P., Seguin M., Perrier X., Glassman J.C. Enfield, Science Publishers. Montpellier, pp. 89-111.

[**15] Nicolosi E., Deng Z.N., Gentile A., La Malfa S., Continella G. and Tribulato E. (2000)**: Citrus phylogeny and genetic origin of important species as investigated by molecular markers. Theor. Appl. Genet. 100: 1155-1166.

[16] Shu G.J., Dianxiang Z. Et Mabberley D.J., (2008): Citrus Linnaeus, Sp. PI. 2 : 782.1753. Fl. China, Vol. 11, pp : 90 – 96.

[17] Shimizu T, Kitajima A, Nonaka K, Yoshioka T, Ohta S, Goto S, et al. (2016): Hybrid Origins of Citrus Varieties Inferred from DNA Marker Analysis of Nuclear and Organelle Genomes. Plops ONE 11(11): https://doi.org/10.1371/journal.pone.0166969

[18] **U, Y., Chen, C. & Gmitter, F. G**. QTL mapping of mandarin (*Citrus reticulata*) fruit characters using high-throughput SNP markers. *Tree Genet. Genomes* **12**, 77 **(2016).**

[19] Loussert. (1989) les agrumes production .Ed. Sci. Univ., Vol.2, Liban, 280p Maison neuve et Lanos, Paris.113-556 P.

[20] Bousbia, N. (2011). Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de coproduits agroalimentaires. Thèse cotutelle présentée pour obtenir le grade de docteur en sciences. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique. 128p.

[21] Wu G.A. , Prochnik S.,Jenkins J., et al, (2014). Sequencing of diverse mandarin, pummelo and orange genomes reveals complex history of admixture during citrus domestication. Nature biotechnology, pp: 656-662.

[22] P Ollitrault, J Terol, C Chen, CT Federico, S Lotfy,(2012): A reference genetic map of *C. Clementine* hort. ex Tan.; citrus evolution inferences from comparative mapping.BMC Genomics 13, 593 (2012). https://doi.org/10.1186/1471-2164-13-593.

[23] Dubois T, Gold CS, Paparu P, Athman S, Kapindu S (2006). Tissue culture and the invitro environment. Enhancing plants withen do phytes: potential for ornamentals? In: Teixeira da Silva J (ed.), Floriculture, Ornamental and Plant Biotechnology: Advances and Topical Issues, 3(1):397-409. Global Science Books, Inc; London, U.K.

[24] Blancke R. **(2001).** Guide des Fruits et Légumes Tropicaux. Ulmer ; 108.

[25] Goetz, P. (2014). *Citrus limon* (L.) Burm. f. (*Rutacée*s) Citronnier. *Phytothérapie*.

[26] González-Molina, E., Domínguez-Perles, R., Moreno, D.A. et García-Viguera, C. (2010): Natural bioactive compounds of *Citrus Limon* for food and health. *J. Pharm. Biomed. Anal*, 51: 327–345.

[27] Chavanne, P. (2011). 200 remèdes au citron. Editions First – Grund, Paris, 255p.

[28] Lahlou, M. (2004). Essential oils and fragrance compounds: bioactivity and mechanisms of action. *Flavour Fargo. J*, 19: 159–165.

[29] Sharopov, F., Santhosh Braun, M., Gulmurodov, I., Khalifaev, D., Isupov, S. et Wink, M. (2015). Antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activities of Essential oils of selected aromatic plants from Tajikistan. *Foods*, 4(4): 645-653.

[30] Marchand L., (2002): Cancer preventive effects of flavonoids – a review. Biomed. Pharmacother. Vol. 56, pp: 296–301.

[31] Halliwell B., (1996) : Antioxidants in human health and disease. Ann. Rev. Nut., Vol. 16, pp: 33–50.

[32] Rao A.V. et Rao L.G., (2007): Carotenoids and human health. Pharmacol. Res. Vol. 55, pp: 207 – 216.

[33] 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.

[34]Cazau-Beyret, N. (2013). Prise en charge des douleurs articulaires par aromathérapie et phytothérapie. Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie.
Université Toulouse III Sabatier. 194p.

[35].Solene, J. (2012). La qualité des huiles essentielles et son influence sur leur efficacité et sur leur toxicité. Thèse pour obtenir le diplôme d'état de docteur en pharmacie. Université de Lorraine. 142p.

[36].Lakhdar, L. (2015). Evaluation de l'activité antibactérienne d'huiles essentielles marocaines sur *aggregantibacteractinomycetemcomitans*: étude in vitro. Thèse de doctorat. Université Mohammed V de Rebat. 164p.

[37]. Peyron L., (2002) : Production of bitter orange neroli and petitgrainoils. *Cité In* Dugo G. AndDi Giacomo A., : Citrus, the Genus Citrus. Edition Taylor and Francis. 642 p.

[38]. **Peyron L., (1992) :** Techniques classiques actuelles de fabrication des matières premières naturelles aromatiques. Chapitre 10, pp 217 – 238. *Cité In* : Les arômes alimentaires.Coordinateurs RICHARD H. et MULTON J.-L. Ed. Tec & Doc-Lavoisier et Apria.438 p.

[39].Salle J-L., (2004) : Les huiles essentielles, synthèse d'aromathérapie. Editions Frison-Roche,2ème édition. 220 p.

[40].Möller K., (2008) : La distillation à l'alambic, un art à la portée de tous. Editorial UNICO.152 P.

[41].Banjamin Lisan, (2014). atelier de présentation des huiles essentielles – Recherche Google.15/02/2020.

[42].Bekhechi Ch., Abdelouahid Dj., (2004). La technique de la pression, Les huiles essentielles. Office des publications universitaires, pp : 38. Algérie : OPU.

[43] Bruneton J, (**1993)**. Pharmacognosie, Photochimie, Plantes Médicinales, Tec &Doc. Lavoisier, Paris, 2ème édition, 915 p.

[44].Abdoul Dorosso S, (**2002)**. Compositions chimiques d'huiles essentielles extraction de plantes aromatiques de la zone Soudanienne du Burkina-Faso : Valorisation. Thèse Doctorat. Université d'Ouagadougou. Ouagadougou, pp : 24-25.

[45].Benjilali B, (2004). Extraction des plantes aromatiques et médicinales : cas particulier de l'entrainement à la vapeur d'eau et ses équipements. Institut agronomique et vétérinaire, Maroc.

[46] Padrini.F., Lucheroni. M.T.,(1996). Legrand livre des huiles essentielles. Ed Devecchi. Paris.

[47] Wijesekara R.O.B., Ratnatunga C.M., Durbeck K., (1997). The distillation of essential oils. Manufacturing and plant Construction Handbook. Eschborn, federal republic of Germany, protrude, department of foodstuffs & agricultural products.

[48] Duarte C., Moldea-martins M., Gouveia A.F., Beirao da costa S., Leitao A.E. ET Bernardo-gil M.G.,(2004).Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescence* L.). J. Superscript. Fluids, 2004, Vol.30, pp: 155-161.

[49] Bhattacharjee P., Ranganathan T.V., Singhal R.S., and Kulkarni P.R.,(2003).comparative aroma profiles using supercritical carbon dioxide and Likens-Nickerson extraction from a commercial brand of Basmati rice. J. Sci. Food Agric., 2003, vol. 83, pp: 880- 883.

[50] Senorans F.J., Ruiz-Rodriguez A., Ibanez E., Tabera J., and Reglero G., (2003): Isolation of brandy aroma by counter current supercritical fluid extraction. J. Superscript. Fluids, 2003, vol. 26, pp: 129-135.

[51] Sarrazin C., The quère J.I., Gretsch C., and Liardon R.,(2000). Representativeness of coffee aroma extracts: comparison of different extraction methods. Food chem., 2000, vol. 70, pp: 99- 106.

[52] Pellerin P,(1991).Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavor and perfume industry. Parfum. Flav., Vol. 16, pp: 37-39.

[53] Pellerin P, (2001). Extraction par le CO_2 à l'état supercritique. Ann. Fals. Exp. Chim. V.94, N°954- pp: 51-62.

[54] Eskilsson C. S., Bjorklund E, (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Chromatographe. A,* Vol. 902, pp: 227 – 250.

[55] Mompon B, (**1994)**. Quel avenir commercial pour les produits obtenus par les nouvel /es technologies d'extraction: COfl Micro-ondes, Ultrasons, Nouveaux solvants, 4èmes rencontres internationales de Nyons, p. 149-166.

[56] Chemat F., Tomao V. Et Virot M., (2008) : Ultrasound-assisted extraction in food analysis. In Handbook of Food Analysis Instruments by Semithötles (pp. 85 – 103).
Boca Raton, Florida, USA: CRC Press.

[57] Salisova M., Toma S. Et Mason T.J., (1997) *: Comparison of conventional and Ultrasonically assisted extractions of pharmaceutically active compounds from Salvia Officials. Ultrasonique son Chemistry, Vol. 4, pp: 131 – 134.

[58] Mason T.J. Et Cintas P., (2002) : Son chemistry, Chapter 16, pp : 372 - 396 In CLARK J.et MACQUARRIE D., 2002 : Handbook of Green Chemistry and Technology. Editons Blackwell Science Ltd. 540 p.

[59] Bardeau F (2009). Les huiles essentielles, découvrir le bienfait et les vertus d'une médecine ancestrale. Edition Lenore, 315.

[60] Pincemail J., Bonjean, K., Cayeux K. et Defraigne J.O (2002) m Physiological action of antioxydant défenses. *Nutrition Clinique et Métabolisme.* **16**: 233-239.

[61] Tian, Q., Miller, EG, Ahmad, H., Tang, L., Patil, BS (2001). Differential inhibition of human cancer cell proliferation by citrus limonoïdes. Nutrition and Cancer 40, 180–184.

[62] Fayed S.A (2009). Antioxidant and Anticancer Activities of *Citrus reticulata* (Petitgrain Mandarin) and *Pelargoniumgraveolens*(Geranium) Essential Oils. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences.* **5(5):** 740-747.

[63] Siddique S., Shafique M., Parveen Z., Khan S. J et Khanum R (2011). Activity des Agrumes *Auravarn consortium*. Amer ORAGE PEEL OIL. P*harmacology online.* **2:** 499-507.

[64] Viuda-Martos M., Ruiz-Navajas Y., Fernández-López J., Pérez-Álvarez J (2008). Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grape fruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils, *Food Control*. Volume 19, Pages 1130–1138.

[65] Chutia M., DekaBhuyan P., Pathak M.G., Sarma T.C. et Boruah P (2009). Antifungal activity and chemical composition of Citrus reticulata Blanco essential oil against photo pathogens from North East India, LWT - Food Science and Technology 42 :777–780 .

[66] N. Metoui, S. Gargouri, I. Amri, T. Fezzani, B. Jamoussi& L. Hamrouni (2015).Activity antifungal of the essential oils; aqueous and ethanol extracts from Citrus aurantium L., Natural Product Research, 29:23, 2238-2241, DOI: 10.1080/14786419.2015.1007136.

[67] O. Boussaada & R. Chemli (2007) . Seasonal Variation of Essential Oil Composition of Citrus Aurantium L. var. amara, Journal of Essential OilBearing Plants, 10:2, 109-120, DOI: 10.1080/0972060X.2007.10643528.

[68] *page web,''http://www.map Google .com. ''.20/06/2020.*

[69]. Simpson, William T. (1999). Drying and control of moisture content and dimensional changes. Wood hand book : wood as an engineering material. Madison, , General technical report FPL ; GTR-113: Pages 12.1-12.20.

[70] Rudnev V, ''Handbook of induction heating'', Ed CRS, (2003).

[71] Alburquerque J.A , Gonzalvez J, Garcia D et Cegarra J.(2004). Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two phase centrifugation method for olive oil extraction. Bioreesource Technology .92 (2), 195-200.

[72] Del Caro A., Piga A., Vacca V. ET Agabbio M., (2004). Changes of flavonoids, vitamin C and antioxidant capacity in minimally processed citrus segments and juices during storage. Food Chemistry.84: 99-105.

[73] Bouzouin A Mohammed. (2013). Influence des composés phénoliques des feuilles de Citrus, sur le développement des larves de PhyllocnistiscitrellaStaint. (Lépidoptère ; Gracillariidae) dans un milieu semi contrôlé. Mémoire de doctorat en sciences. UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM.

[74] Deomar P. Costa; Suzana C. Santos; José C. Seraphin ; Pedro H. Ferri (2009). Se asonalvariability of essential oils of Eugenia unifloraleaves. J. Braz. Chem. Soc. vol.20 no.7 : .1287-1293.

[75] Lucas Aragão da Hora Almeida, Josiana Zanotelli Santos, Walter dos Santos Soares-Filho, Humberto Ribeiro Bizzo, Joseana Padilha Silva & Roberto Fontes Vieira : (2015) Chemical Characterization of Leaf Essential OilfromSeven Accessions of Sour Orange (Citrus aurantium L.), Journal of Essential OilBearing Plants, 18:2, 426-435.

[76] Azadi, B., Nickavar, B., Amin, G. (2012): Volatile constituents of the peel and leaf of Citrus aurantium. Cultivated in the north of Iran. ournal of Pharmaceutical and Health Sciences 2012;1(3), 37-41.

[77] Dugo, G., Mondello, L., Bonaccorsi, I. (2002). Composition of petit grain oils in: Citrus. The Genus Citrus. Dugo, G., Di Giacomo A. (eds.) Taylor & Francis, New York, 425-460.

[78] Miroslav Colic, Dwain Morse.(1999). The elusive mechanism of the magnetic 'memory' of water. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 154 (1999) 167–174.

[79] Luicita Lagunez rivera.(2006). Etude de l'extraction de métabolite secondaire de différentes matières végétales en réacteur chauffe par induction thermomagnétique directe. Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse.

[80] Hellal Z (2011). Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydants de certaines huiles essentielles extraites des citrus. Application sur la sardine (sardina pilchards), thèse de magister en biologie, Tizi-Ouzou: 1-77.