

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique



**Université M'hamedBougaraBoumerdes**

**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Département : génie des procédés

Filière : Génie de procédé

Option : Génie alimentaire

**Mémoire**

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme Master

Sous le thème :

**Caractérisations physico-chimiques d'une huile extraite des  
pépins d'agrumes (citrus) et son incorporation dans la  
formulation d'un savon liquide.**

Présenté par : ELEWE KABA  
SEFSAFE SABRINA

Soutenu le: **03 /07/2019**

**Devant le Jury:**

**Président : Mr. MEGDOUD**

**Examineur : Mr. ZIDANI**

**Promoteur : Mr. BENAKMOUM**

**Année universitaire 2018/2019**

## **Remerciements**

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à DIEU, de nous a bien le tout puissant qui m'a tracé le chemin de ma vie et accordé la volonté et la patience nécessaire à la réalisation de ce mémoire.

Nous exprimons tous mes remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Nos remerciements à exprimer ma profonde gratitude et mon vif remerciement à mon promoteur Mr. BENAKMOUM, pour l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et pour son soutien précieux.

Je tiens également à remercier tout particulièrement les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail et de leur patience à la lecture de ce qui constitue ma première arme :

Mr. MEGDOUD, de m'avoir fait l'honneur d'être président du jury.

Mr. ZIDANI, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur.

Je suis vraiment reconnaissante à toutes les personnes qui m'ont accordé un peu de leur temps.

Les groupes de personne, responsable du laboratoire de technologie alimentaire, pour sa grande aide dans L'aboutissement de ce travail.

Nos remerciements à exprimer particulièrement Mr. Mohamed technicien de Laboratoire, L'ENA El-Harrach.

Nous adressons de chaleureux remerciements à tous les enseignants et les enseignantes.

Un grand merci s'adresse à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'achèvement de ce modeste travail.

## **DEDICACE**

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui

S'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère Maryeme...

A mon père, école de mon enfance, qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager,

À me donner aide et protection.

Que dieu les garde et les protège.

À mes frères : Teybe, Moustapha et Mouhamed.

À ma sœur : Cheima, Khadija, Maryeme.

À mes neveux Meymana

À ma nièce Mama

À mon encadreur : **Mr. BENAKMOUM**

Au président du jury : **Mr. MEGDOUD**

À mon examinateur: **Mr. ZIDANI**

À l'équipe de laboratoire de Technologie alimentaire :

À tous les enseignants et enseignantes qui ont contribué à mon apprentissage.

À toute ma promotion de Master 2.

Et à tous ceux qui m'ont donné un coup de main et à tous les proches de mon cœur :

Mohamed, Koumba, Emlkyri

**ELEWE**

## **DEDICACE**

Je dédie ce mémoire :

A MES TRES CHERS PARENTS EN Témoignage de l'amour, du respect et de la Gratitude  
que je leur porte pour leur soutien et leur Aide qu'ils m'ont apporté durant mes années  
D'études.

Jamais je ne les remercierai assez de M'avoir donné le meilleur d'eux-mêmes.

A mes chères sœurs En témoignage de l'affection qui nous unit,

Je leur souhaite La réussite dans la vie et Beaucoup de bonheur.

A mes chers frères en témoignage de toute mon affection, je leur souhaite un avenir  
rayonnant.

À mon encadreur : **Mr. BENAKMOUM.**

Au président du jury : **Mr. MEGDOUD.**

À mon examinateur : **Mr. ZIDANI.**

Et tous mes amis.

Sabrina

## Liste des abréviations :

**DO** : densité optique

**CPG** : chromatographie en phase gazeuse

**IP** : indice de peroxyde

**IS** : indice de saponification

**IR** : indice de réfraction

**Rdt** : rendement

**V** : volume

pH : Potentiel Hydrogène

**DPPH** : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

**KOH** : Hydroxyle de potassium

### **Liste de tableaux :**

Tableau 1:composition biochimique des citrus et en vitamine (g/100g de fruit).....	7
Tableau 2:Condition de chromatographie pour ester méthylique d'huile.....	31
Tableau 3:Resultats de caractérisation physico-chimique d'huile de pépins d'agrumes .....	34
Tableau 4:Compositions en acide gras de l'huile des pépins d'agrumes en (%) .....	37
Tableau 5:Tableaux Récapitulative de l'analyse effectuée sur le savon liquide .....	38

## Liste de figure :

Figure 1:Origine des formes d'agrumes. ....	4
Figure 2:Répartition géographique de la production Mondiale d'agrumes. ....	5
Figure 3:Caractérisation morphologique d'un citrus. ....	8
Figure 4:Produits obtenus a partir de fruits. ....	12
Figure 5:Structure chimique de quelque huile essentielle.....	15
Figure 6:Utilisation de l'huile essentielle.....	16
Figure 7: la solubilité de savon dans l'eau. ....	22
Figure 8:Montage d'extraction par soxhlet.....	24
Figure 9:Rotavapor .....	25
Figure 10:Photos d'huile des pépins d'agrumes .....	25
Figure 11:Structure chimique du radical libre DPPH et sa forme réduite.....	30
Figure 12:Mixer le mélange d'huile essentielle.....	32
Figure 13:Photos de différent type de savon liquide.....	38
Figure 14:Photos de solubilité de différent type de savon liquide dans un milieu acide .....	40
Figure 15:Photo de solubilité de différents types de savon dans milieu salin.....	41

# Sommaire :

## I. Synthèses Bibliographie

### Chapitre 1: Les agrumes

1.1. Définition : .....	3
1.2. Classification botanique .....	3
1.3. L'origine de fruits des agrumes : .....	3
1.4. Production d'agrumes .....	4
1.4.1. Production d'agrumes dans le monde (l'échelle mondiale) : .....	4
1.4.2. Production d'agrumes a l'échelle nationale : .....	5
1.5. Importance économique de la filière agrumicole : .....	5
1.6. Le choix de la variété :(variétés du patrimoine agrumicole algérien): .....	6
1.7. Composition chimique et biochimique des citrus : .....	6
1.8. Le Caractéristique et description des agrumes : .....	7
1.9. Type d'agrumes : .....	8
1.10. Les indices de qualité des agrumes : .....	9
1.11. Coproduits de la transformation des agrumes : .....	11
1.12. Utilisations des agrumes : .....	11
1.13. Aspect économique : .....	11

### Chapitre 2: les déchets générant lors de transformations industriels des agrumes

2.1. Les dechets de la fabrication : .....	12
2.2. Transformations de fruits d'agrumes: .....	12
2.3. Valorisation de sous-produits issue de transformation d'industrie de transformation de fruit .....	12
2.4. Valorisation dans l'alimentation animale (les bétails) : .....	12

### Chapitre 3: les huiles essentielles des agrumes

3.1. Définition d'huile d'agrumes : .....	14
3.2. Localisation des huiles essentielles d'agrumes : .....	14
3.3. Composition chimique des huiles essentielles d'agrumes : .....	14
3.4. Utilisations des huiles essentielles des pépins des agrumes : .....	15
3.5. Propriété physique et chimique des huiles essentielles des agrumes : .....	16
3.6. Stockage et conditionnements des huiles essentielles : .....	17

### Chapitre 4: les savons liquides

4.1. Definition du savon :.....	18
4.2. Etude de L'élaboration d'un savon liquide :.....	18
4.3. Agents tensioactifs :.....	19
4.4. La saponification :.....	19
4.5. Types de savons :.....	19
4.6. Caractéristiques d'un savon :.....	21

## **II. Matériels et Methodes**

1.1. Materiels :.....	23
1.1.1.Matériels végétale : .....	23
1.1.2.Matériels utilisés dans laboratoire :.....	23
1.1.3.Les réactifs : .....	23
1.2. Les méthodes :.....	23
1.2.1.Extraction :.....	24
1.2.2.Hydrodistillation : .....	24
1.2.3.Le rendement d'extractions :.....	25
1.3.Caractérisations physique et chimique des agrumes :.....	25
1.3.1.Caractéristique physique : .....	25
1.3.1.1.Détermination du rendement :.....	25
1.3.1.2.Détermination de la densité relative (JO n° 66- 2012) :.....	26
1.3.1.3.Détermination de L'indice de réfractons :(JO n° 65 - 2012) : .....	27
1.3.2.Indices chimiques de l'huile extraite :.....	27
1.3.2.1.Détermination de L'indice de L'acide :(JO n° 68 - 2012) .....	27
1.3.2.2.Détermination de L'indice de Saponification :(JO n° 64 - 2011) : .....	28
1.3.2.3.Détermination de L'indice de peroxyde : (JO n° 64 - 2011) :.....	29
1.4.Determination de l'activite d'antioxydants de l'huile essentielle :.....	30
1.4.1.Activite anti-radicalaire a l'égard de DPPH :.....	30
1.5.Profils en acide gras des huiles par chromatographique en phase gazeuse :.....	31
1.6.Étude de preparation et analyse de savon : .....	32
1.6.1.L'analyse effectuée sur le savon obtenu : .....	32

## **III. Resultats et discussions**

1.1. interpretation caracterisations physique et chimique de l'huile des agrumes :.....	34
---	----

1.2. interprétation d'activité des antioxydants huile de pépins des agrumes : .....	36
1.3. Résultats et interprétation de l'analyse d'huile de pépins des agrumes en chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) .....	36
1.4. Resultats des analyses effectuees sur les savons liquides : .....	38
Conclusion.....	42
Référence bibliographie	
Annexe	

### **Introduction :**

L'agrumiculture est classée parmi les principales cultures fruitières dans le monde et l'une des secteurs les plus importants de l'économie nationale. Cette importance est attribuée à la richesse des fruits d'agrumes en vitamine C (40 et 80 mg/ 100 g), en calcium (entre 20 et 40mg/ 100g), en fibres alimentaires, à leurs teneurs en composés photochimiques comme les polyphénols et les terpènes et aussi à leurs effets anti-inflammatoire et anti oxydant, sans oublier leur important apport énergétique (32 à 45 kcal/100g) [1]. L'ensemble de ces critères confèrent aux agrumes une odeur, un goût et une saveur caractéristique qui leur permet d'exercer un pouvoir attractif chez les consommateurs et donc sur le marché du commerce mondiale.

Leur production mondiale est estimée à plus de 115 millions de tonnes par an dont 517 milles tonnes ont été produits en Algérie. Cette dernière occupe la 19eme place mondiale et la 2eme dans l'Union Maghrébin Arabe. Les agrumes incluent les citrons, les mandarines, les pomelos, les cédrats, les oranges, les pamplemousses et les limes ...etc. [2]. Les oranges sont les plus consommées en raison de leur bonne saveur, leur valeur nutritive élevée et leur composition riche en molécules bioactives (plus de 170 composés phyto-chimiques sont décrits) [3, 4]. Elles sont consommées comme dessert (fruit frais), confiture ou jus.

La consommation et l'industrie de transformation des agrumes génèrent de gigantesques masses de sous-produits tels que les écorces, les pulpes et les pépins. Au cours de la transformation des agrumes, les écorces sont les sous-produits primaires, non traitées, elles deviennent une source de pollution environnementale [5, 6]. Les écorces sont utilisées comme mélasse pour l'alimentation des animaux, fibres (pectine) et pour la production du carburant (biocarburants) [7].

Alor que en particulier la production d'agrumes peut ainsi influencée la proportion de pépins d'agrumes durant la saison [8]. Ces dernières sont les composés les plus importants grâce à leurs diverses activités biologiques tels que les activités antimicrobiennes, antifongique, anti-inflammatoire et antioxydant. Le marché de consommation des jus de fruits et du nectar de fruits est estimé à 700 millions de litres par an. Néanmoins, plus de 80% de cette offre est composée de boissons fruitées, ne correspondent pas à la définition légale et réglementaire des jus de fruits et nectar de fruits, tel que préconisé au niveau international et les normes du codes alimentaires. (ALGERIE ECO ,1/10/2018).

Selon les données du Département Américain de l'Agriculture USDA\*, La consommation mondiale de jus de fruits a enregistré ces dernières années un repli de 13% passant ainsi de 2 millions de tonnes en 2012/2013 à 1,74 million de tonnes en 2016/2017.

Cette étude C'est d'avoir cette perspective que notre s'inscrit à savoir valoriser des sous-produits et covaloriser les pépins des agrumes disponibles du moment de la saison. Le choix est porté sur extractions et caractérisations de l'huile obtenue à partir des pépins des agrumes (citron, mandarine).

Notre manuscrit est structure en trois parties essentielles :

La première partie est consacrée a une synthèse bibliographie articulée autour d'un premier chapitre sur le les agrumes et la deuxièmes chapitres sur les déchets générée lors de transformation industriels d'agrumes et troisièmes chapitre sur les huile essentielle des agrumes.

La deuxième partie représente la partie expérimentale où nous présenterons les matériels et les méthodes utilisées qui sont :

- Extraction par soxhlet des huiles essentielles des agrumes,
- Détermination des caractéristiques physico-chimiques,
- Déterminer le profil des acides gras à l'aide de chromatographie en phase gazeuse (CPG),
- Une évaluation de l'activité antioxydant des huiles des agrumes,
- et en plus de voir incorporation d'huile des agrumes sur une formulation d'un savon liquide.

Enfin Dans une dernière partie nous discuterons les résultats obtenus au cours de cette étude, Le travail est clôturé par une conclusion et des perspectives.

## Chapitre 1: les agrumes

### 1.1. Définition :

Le mot agrume provient du latin *acrumen* (aigre) et était donné dans l'antiquité aux arbres à fruits acides. En botanique, les agrumes appartiennent à la famille des Rutacées et sont répartis en 3 genres : *Fortunella* (Kumquat), *Poncirus* (Oranger trifolié) et *Citrus* (majorité des agrumes) auxquels on rajoute une vingtaine d'espèces [9].

Les fruits peuvent être utilisés frais tels quels ou en jus et confiture pour un usage alimentaire. Ils sont en effet riches en vitamines, minéraux et en fibres. Ils peuvent aussi être utilisés dans la fabrication des produits dérivés. Ainsi, un tiers environ des agrumes produits sont transformés, en particulier les oranges (40% des oranges cueillies dans le monde sont transformées). Les produits dérivés sont les jus de fruits, mais aussi les huiles essentielles saison [9].

### 1.2. Classification botanique :

La classification établie par Swingle (W.T) 1948 est la suivante :

**Ordre** : Geraniales

**Famille** : Rutaceae

**Sous famille** : Aurantioides

**Tribu** : Citreae

**Sous tribu** : Citrineae

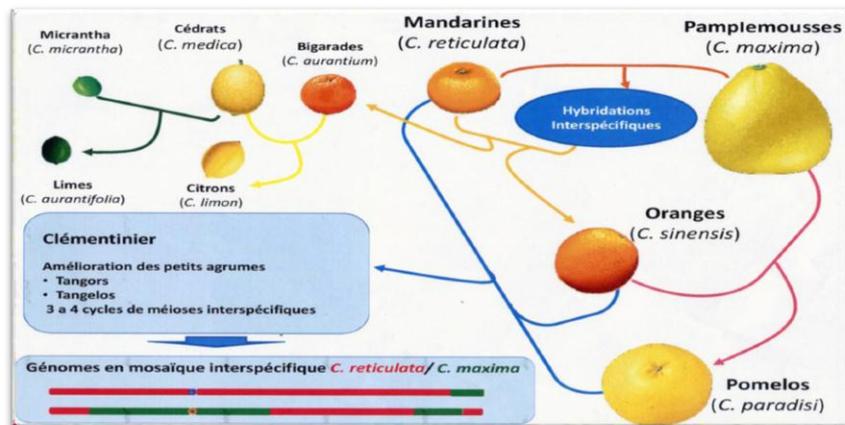
**Groupe** : à fruits agrumes vrais

**Genre** : *Poncirus*, *Citrus*, *Fortunella*

Le genre *Citrus* est celui qui renferme le plus d'espèces et de variétés d'agrumes commercialisées [10].

### 1.3. L'origine de fruits des agrumes :

Les agrumes ou aujourd'hui « Hespérides » dans la mythologie grecque [11]. Ou encore « *acrumen* » selon les origines latines, sont des arbres et des arbustes originaires du sud-est Asiatique, cependant les données historiques misent en faveur l'existence de trois origines diversifiées [12].



**Figure 1:** Origine des formes d'agrumes [13].

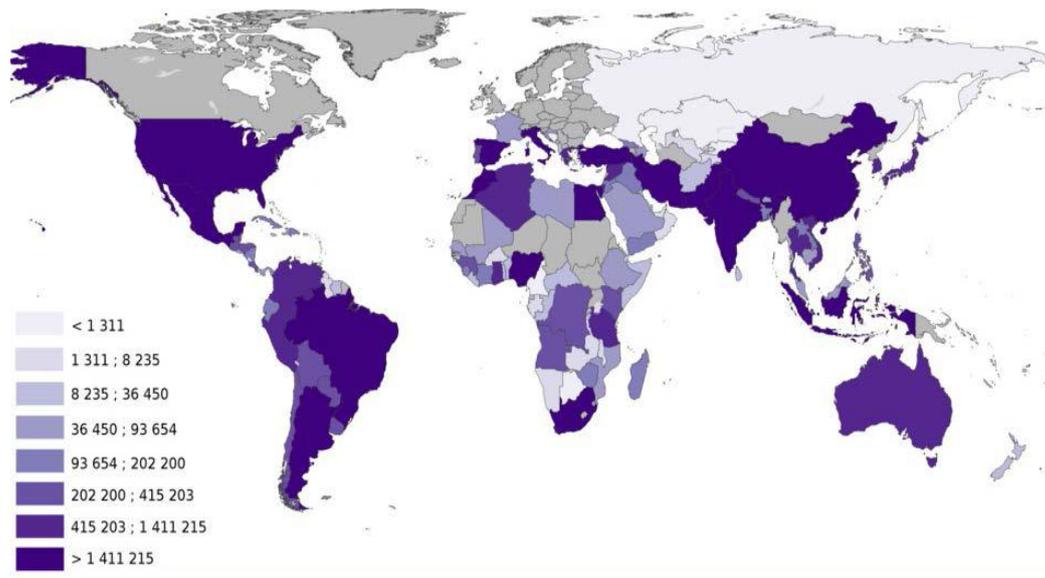
## 1.4. Production d'agrumes

### 1.4.1. Production d'agrumes dans le monde (l'échelle mondiale) :

Les agrumes représentent la première production fruitière mondiale avec plus de 135 millions de tonnes en 2013, répartis comme suit : plus de 71 millions pour les oranges, plus de 28 millions pour les mandarines, plus de 15 millions pour les citrons et limes et plus de 8 millions pour les pomelos [14].

Selon les données du Département Américain de l'Agriculture USDA, la production Mondiale d'agrumes tous produits confondus s'élève à plus 90 Mt pour la campagne 2016/2017 avec un TCAM de 1,2% durant la période 2007-2017.

En général, la production mondiale des agrumes La Chine est le premier producteur d'agrumes dans le monde avec une part de 34% et un volume de 29,5 millions de tonnes, elle est suivie par le Brésil avec une part de 22%. L'UE arrive au 3ème rang suivi par le Mexique (6,7 millions de tonnes) et les Etats unis (4,6 millions de tonnes). Le Maroc occupe le septième rang, suivi par la Turquie avec une part de 1,6%. Quant à la **Tunisie**, sa part dans la production mondiale est de **0,7%**. (Calculs de l'ONAGRI d'après l'USDA).



**Figure 2:**Répartition géographique de la production Mondiale d'agrumes [14].

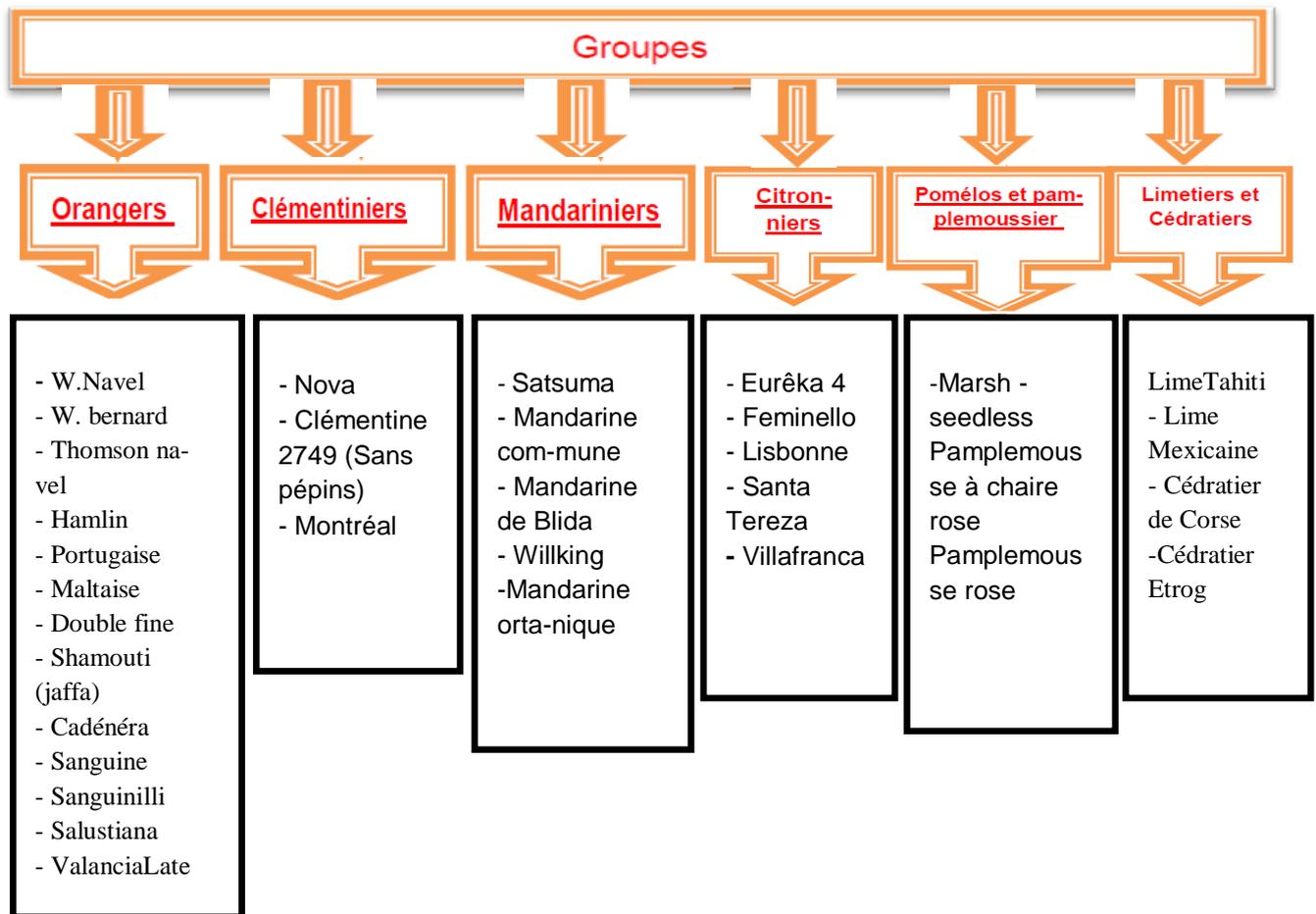
### 1.4.2. Production d'agrumes a l'échelle nationale :

La production nationale agrumicole avait dépassé les 14 millions de quintaux en 2018, La production globale d'agrumes (orange, clémentine et citron) pour la saison agricole de 2018 a été estimée à plus de 14 millions de quintaux, dont plus de 11 millions de quintaux d'oranges et 2,5 millions de quintaux de clémentines, et près de 800.000 quintaux de citrons. La wilaya de Blida vient en tête avec 4,1 millions de quintaux, suivie de Mostaganem avec 1,2 millions de quintaux, puis Tipasa avec 1,1 million de quintaux, Pour une superficie globale de 70.503 ha, Cette filière qui assure plus de 250.000 postes d'emploi permanents et saisonniers [15].

### 1.5. Importance économique de la filière agrumicole :

L'importance mondiale L'industrie de l'orange représente un chiffre d'affaire mondial de l'ordre de 2 milliards de dollars américains. Les premiers producteurs étant le Brésil et les États-Unis (principalement la Floride). Pour consommer ce fruit tous les mois de l'année, des oranges dites de contre-saison sont cultivées. cette production en zone tempérée chaude réduit l'extension des surfaces de production dans l'hémisphère Sud (Anonyme, 2017).

## 1.6. Le choix de la variété :(variétés du patrimoine agrumicole algérien):



## 1.7. Composition chimique et biochimique des citruses :

La composition de fruits d'agrumes présente des compositions et variété en caroténoïde ces composition en caroténoïde sont des déterminent majeur de qualité organoleptique et nutritionnelles de fruits.

Cependant l'origine de caroténoïde d'agrumes mal comprise se jour il est nécessaire de comprendre quel est le rôle des facteurs d'évaluation quelque part et d'autre part la variation de la variabilité due la diversité de biosynthèse de caroténoïde.

Ce facteur traduit la variation de l'activité enzymatique sont important pour la régulation de biosynthèse.

Les tableaux suivants donnent un aperçu sur la composition chimique de différentes variétés :

**Tableau 1: composition biochimique des citrus et en vitamine (g/100g de fruit) [16].**

Composition	Citron	Lime	Mandarine	Orange	Pamplemousse
Eau(g)	90,2	91	86,7	85,7	89
Fibre alimentaire(g)				2,2	0,6
Protéines(g)	0,7	0,5	0,7	1	0,6
Lipide(g)	0,6	2,4	0,3	0,2	0,2
Glucide(g)	8,1	1,9	10	9,5	9,3
Composition en Vitamine					
Vitamine B1	51	28	60	79	48
Vitamine B2	20	20	30	42	24
Vitamine B3	0,17	0,17	0,2	0,3	0,24
Vitamine B5	0,27			0,24	0,25
Vitamine B6	60		23	50	28
Vitamine B8			0,5	2,3	0,4
Vitamine B9		43,5	7	24	11
Vitamine C	53	43,5	30	50	44
Vitamine E				0,24	0,25

### 1.8. Le Caractéristique et description des agrumes :

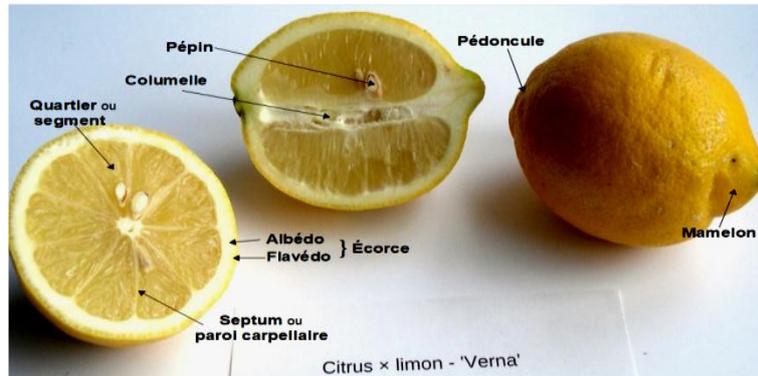
Tous les fruits des citrus cultivés ont presque la même structure : l'écorce, partie non comestible du fruit est peu développée chez les oranges, les mandarines et les clémentines. Elle constitue en revanche la majeure partie du fruit des cédrats ou du pamplemousse. La pulpe, partie comestible, est constituée de poils ou de vésicules enfermant le jus et qui sont regroupés en quartiers peuvent varier de 5 à 18 [17].

La peau est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de [18] :

- ✓ **L'épiderme** : composé de cires épicuticulaires en forme de plaques. La quantité de cires dépend de la variété, des conditions climatiques et de la croissance.
- ✓ **Le Flavédo** : caractérisé par sa couleur jaune, verte ou orange. Il abrite les vésicules oléifères qui sont caractérisées par des parois très fines et fragiles qui renferment l'huile essentielle.
- ✓ **L'Albédo** : fait de cellules à structures tubulaires qui forment une véritable toile avec la plupart du volume tissulaire comprimé dans l'espace intercellulaire. L'épaisseur de l'albédo varie selon le type d'agrumes et le type de cultures. Il est très riche en flavonoïdes, responsable de l'amertume du jus.

La pulpe est formée de :

- ✓ **L'endocarpe** : des fruits avec les carpelles dans lesquelles se trouvent les vésicules contenant le jus, qui, d'un point de vue biosynthétique devrait être considéré comme le liquide relâché par le cytoplasme et par les vacuoles des cellules internes des vésicules (10 à 14 sections).



**Figure 3:**Caractérisation morphologique d'un citrus.

### 1.9. Type d'agrumes :

Les agrumes appartiennent à la famille des Rutacées, à la sous famille Aurantoideae, au Tribu Citreae et au sous-tribu Citrinae, ils sont répartis en trois genres :

Fortunella, Poncirus et Citrus, le genre Citrus renferme la plupart des agrumes qui sont caractérisées par la présence, dans les feuilles, fleurs, tiges et péricarpes des fruits, de poches contenant de l'essence aromatique,

la majorité de ces groupes renferment un grand nombre de variétés avec des caractéristiques diversifiées qui ont été modifiées ou améliorées au cours du temps.

- ✓ **L'orange:**

les variétés d'oranges sont nombreuses, elles sont traditionnellement classées en quatre groupes : les oranges « blondes » de couleur orange (Hamlin, Cadenera, Valencia late..), les oranges Navels (Washington, Thomson, Navelina), les demi-sanguines dont la pulpe et la peau sont partiellement colorés en rouge (Grosse sanguine, Maltaise) et les oranges sanguines ou complètement colorées de rouge violacé (Sanguinelli, Moro)

- ✓ **Le pomelo :**

Citrus paradisi, est l'ancêtre du pamplemousse, il provient d'un croisement ancien entre le citron et le vrai citrus grandis d'Asie. La distinction des variétés de pomélo se fait généralement en fonction de la couleur de leur chair ; Le "Marsh seedless" qui doit son nom au pépiniériste Marsh, possède une chair jaune pâle, juteuse et dépourvue de pépins, Le "Ruby" (ou "Ruby red", "Red blush"), obtenu en 1929, au Texas, doit son nom à la teinte rose

qui colore sa chair. Le "Ray ruby" caractérisé par une peau, plus pigmentée et une pulpe rose vif.

### ✓ **La mandarine :**

Citrus reticulata, est l'espèce la plus répandue après les oranges. La mandarine traditionnelle a beaucoup de pépins. Il donne des fruits globuleux souvent aplatis aux deux pôles, avec une peau fine non adhérente, de couleur orange ou rouge et de chair sucrée.

### ✓ **Les Citrons :**

Le citron est reconnu pour ses propriétés diététiques (35 kcal/100g). Il renferme du calcium à un taux relativement élevé (25mg/ 100g). Les principales variétés sont : Bears sicilienne ; Berna verna ; Eureka ; Eureka panachée (citron de chair rose) ; Genova ; Interdonato ; Lisbonne ; Monachello ; PrimofioriFino, Mesero ; Santa Teresa ; Citron sans pépins ; Villa Franca.

### ✓ **Les Pamplemousses :**

Le pamplemousse peut être divisé en trois grandes catégories selon la couleur de sa chair, son jus et la peau :

-Les variétés jaunes ou de couleur pâle comprennent : Duncan, Marsh, Oroblanco, Goldens, Whenney, Sweetie et Meogold.

- Les variétés les plus courantes sont de couleur rose : Henderson Ruby, Marsh ruby, Ray Ruby, Red Ruby, Thompson et Foster.

L'extrait de pépins de pamplemousse (EPP) est un puissant antimicrobien. Et contrairement aux médicaments antibiotiques, l'EPP n'entraîne pas de résistance à long terme ni de déséquilibre de la flore intestinale. En gouttes ou en comprimés, il est recommandé en traitement des infections de la sphère ORL (pharyngite, laryngite, toux...), pour lutter contre les mycoses ou cicatriser les lésions du tube intestinal (aphtes ou ulcères).

### **1.10. Les indices de qualité des agrumes :**

Selon La norme ISO, la qualité (norme ISO 8402) d'un produit ou d'un service, est définie par « l'ensemble des caractéristiques qui lui confèrent l'aptitude à satisfaire des besoins exprimés »

### **La fermeté :**

La fermeté d'un fruit est un critère lié à son stade de maturité, elle permet d'estimer le meilleur moment pour récolter et donne une indication quantifiée de la dureté ou de la tendreté d'un fruit.

C'est le cas de l'appareil Durofel qui s'utilise sur des produits plutôt souples, il mesure le retrait superficiel du produit sous l'action d'une force [19].

### **La couleur :**

La couleur de l'épiderme d'un fruit est un bon indicateur de l'uniformité d'un fruit et de sa présentation qui permet au consommateur de juger de l'état de maturité du fruit qui conditionne en grande partie sa qualité gustative. La couleur verte d'un fruit est souvent associée à l'immaturité, tandis que le rouge, l'orange ou le jaune intense sont associés à la maturité et au goût sucré. Ils ont aussi des propriétés antioxydants [20].

### **La teneur en sucres :**

Selon Souty et al, (1990), la saveur est la résultante de la balance sucre/acide. Les agrumes comme tous les fruits sont caractérisés par leur saveur provenant de l'équilibre entre la teneur en glucides et la teneur en acides organiques naturels. Elle permet une évaluation relativement fiable de la composition en sucres, comme l'ont montré les études de corrélation entre l'IR et les teneurs en sucres [21].

### **L'acidité :**

Les agrumes sont caractérisés par leur acidité typique qui peut être très marquée due à une richesse en acide citrique (5%) comme dans le cas du citron, ou plus douce avec un taux d'acide citrique faible (0,8%) exemple de la clémentine. En général l'acidité totale d'un fruit est la résultante de l'acidité libre (acidité titrable) et de l'acidité salifiée, il existe deux méthodes indiquées pour la détermination de l'acidité titrable des fruits :

- La méthode utilisant un indicateur coloré

La méthode potentiométrique, à l'aide d'un pH-mètre, qui est utilisée pour les jus très colorés

### **Le rapport sucres/acidité ou coefficient de maturité (E/A) :**

Si le fruit d'agrumes est récolté avant la maturité, il ne pourra jamais acquérir les qualités organoleptiques convenables [22]. Des études de Moreau-Rio et al. (1995), combinent les deux critères, teneur en sucre et acidité, en prenant comme indice de qualité le rapport indice réfractométrique/acidité titrable.

Ce coefficient de maturité est un critère très utilisé dans la détermination de la date de récolte des fruits d'agrumes ainsi que pour l'exportation. Au début du processus de maturation, le rapport sucres/acidité est bas, en raison d'un contenu en sucres bas et d'un contenu en acides élevé, ce qui rend le fruit aigre.

### **1.11. Coproduits de la transformation des agrumes :**

Les constituants inorganiques du résidu diffèrent de ceux présents dans le jus principalement par leur teneur élevée en calcium. Les écorces de limes, de bergamote et de citron sont principalement utilisées dans l'extraction de la pectine. Alors que les écorces d'autres agrumes sont presque totalement utilisées comme aliments pour les animaux, les huiles essentielles mènent à des sous-produits intéressants tels que les huiles concentrées, les huiles de terpènes et des formulations d'alcool et de D-limonène. Parmi l'utilisation multiple, notons ses applications dans la production de résines synthétiques, son utilisation comme solvant dans la substance des solvants minéraux [23].

### **1.12. Utilisations des agrumes :**

Les agrumes peuvent être consommés en tant que fruits des nectars ou être transformés en jus et autres produits dérivés. Divers produits sont issus de ces transformations tels que les jus de fruits de toutes sortes ou les boissons aux agrumes, les huiles essentielles (utilisées dans les produits pharmaceutiques, cosmétiques ou ménagers), les écorces confites, les alcools et la fleur d'oranger.

D'autres produits dérivés moins connus sont les huiles aromatisées aux agrumes utilisées dans la cuisine, la pectine des fruits utilisée dans la fabrication de confitures, la pulpe d'agrumes utilisée en tant que coproduit dans l'alimentation animale.

### **1.13. Aspect économique :**

Parmi les raisons qui ont donné aux agrumes un poids économique sur la scène internationale figurent leurs bienfaits sur la santé, attribués relativement à la présence de composés bioactifs, tels que les composés phénoliques (par exemple, les glycosides flavanones, acides hydroxycinnamiques)[24], la vitamine C, et les caroténoïdes. Bien que les fruits soient utilisés principalement pour le dessert, ces derniers sont aussi des sources d'huiles essentielles en raison de leurs composés aromatiques. Par exemple, les saveurs de la lime sont utilisées dans les boissons, les confiseries, les biscuits et les desserts. La production d'agrumes est très répandue autour du globe. Cependant, la majeure partie de la production se concentre dans certaines zones géographiques et est cultivée dans l'hémisphère Nord (environ 70 % de la production totale).

## Chapitre 2: les déchets générant lors de transformation industriels des agrumes

### 2.1. Les déchets de la fabrication :

Dans cette perspective, les industriels recherchent des sources de revenus supplémentaires à partir de la matière qu'ils n'utilisent qu'en partie. Ce double problème, déjà ancien et résolu dans les pays fortement industrialisés, se pose avec acuité dans tous ceux qui voient s'élever rapidement le prix de la matière première et le coût de la main-d'œuvre.

### 2.2. Transformation des fruits d'agrumes.:

Dans la Figure sont présentés schématiquement les principaux types de produit obtenus à partir de fruits. Par contre lors de la transformation industrielle de ces fruits dans différents produits les étapes impliquées sont beaucoup plus nombreuses et entraînent l'apparition de certains résidus.

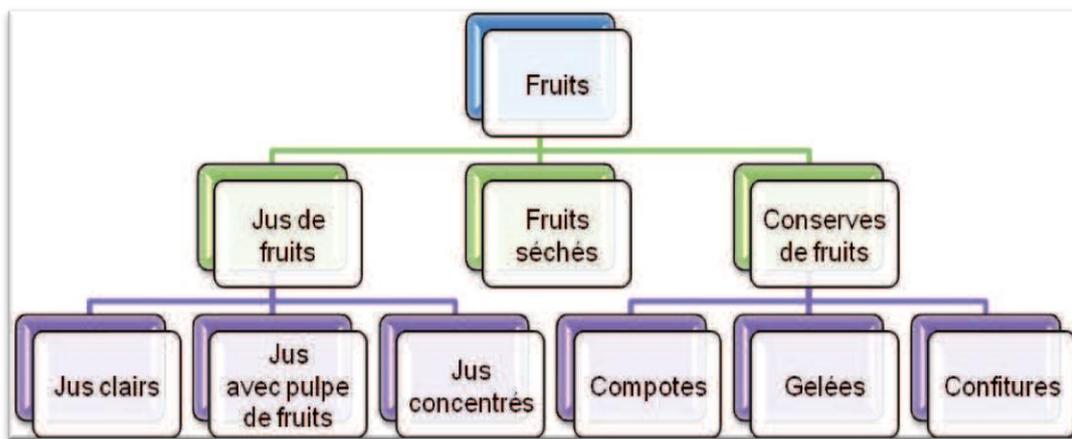


Figure 4: Produits obtenus à partir de fruits [25].

### 2.3. Valorisation de sous-produits issue de transformation d'industrie de transformation de fruit

la valorisation des fruits sous forme de produits séchés, concentrés, congelés etc. conduit à l'apparition d'une gamme variée de sous-produits et déchets composés notamment de pulpe de fruits, de peaux, de pépins et de queues. Ces sous-produits sont facilement dégradables. leur stockage et leur utilisation sont conditionnés par des restrictions légales [25].

### 2.4. Valorisation dans l'alimentation animale (les bétails) :

La composition des sous-produits de l'industrie de valorisation de fruits est extrêmement variable. Les résidus de fruits constituent un produit éminemment instable qui doit être traité rapidement. Le traitement le plus simple est le sur pressage qui a essentiellement le rôle de diminuer le volume et d'augmenter la densité de la matière par diminution de la quantité

De liquide résiduel. Ceci facilite l'ensilage en amenant le taux de matière sèche à 30 – 40% ce qui entraîne aussi la réduction du coût du transport. En général, la valeur énergétique des résidus de fruits est assez élevée, grâce aux pectines digestibles et aux sucres. [25].

## **Chapitre 3 : les huiles essentielles des agrumes**

### **3.1. Définition d'huile d'agrumes :**

Les huiles essentielles sont des composés volatils, naturels et complexes. Elles sont caractérisées par une forte odeur et sont synthétisées par les plantes aromatiques en tant que métabolites secondaires. Les huiles essentielles sont généralement obtenues par la vapeur ou l'hydrodistillation. Elles sont liquides, volatiles, limpides et rarement colorées, solubles dans les lipides et dans les solvants organiques, avec une densité généralement plus faible que celle de l'eau [26].

Elles sont obtenues à partir de feuilles, de graines, de bourgeons, de fleurs de brindilles, d'écorces, Pépins, de racines, de tiges.

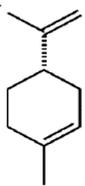
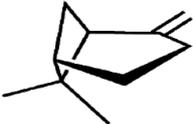
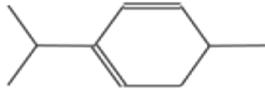
### **3.2. Localisation des huiles essentielles d'agrumes :**

Chez les agrumes on les trouve dans, les différentes pièces florales et dans l'écorce des fruits, enformées dans des petites poches appelées « glande à essence » incluse dans le tissu sub épidermique ces glandes de forme sphérique ont localisé de façons irrégulières et de différentes profondeurs.

Les huiles essentielles des agrumes peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : fleurs, feuilles et, bien que cela soit moins habituel, dans des écorces, des bois, des racines, des rhizomes, des fruits, et des graines [27]. Elles peuvent être présentes à la fois dans différents organes (fleurs, feuilles, pépins, et tige).

### **3.3. Composition chimique des huiles essentielles d'agrumes :**

Les huiles essentielles d'agrumes sont des mélanges comportant plus de 200 composés qui peuvent être regroupés en fractions non volatiles (1-15 %) et volatiles (85-99 %). Cette dernière fraction contient principalement des monoterpènes et des sesquiterpènes ainsi qu'une petite quantité de monoterpènes oxygénés [28]. Le d-limonène est le constituant principal des fruits et des huiles essentielles obtenues par expression ou par distillation de zeste de fruit appartenant au genre *Citrus* [29]. A titre d'exemple : l'huile extraite de l'écorce du pamplemousse peut contenir 90% de limonène.[30].

Limonène $C_{10}H_{16}$	 Cyclohexane,1-methyl-4-(1-methylethenyl)	68,63
$\beta$ -PINENE $C_{10}H_{16}$	 Bicyclo[3.1.1]heptane,6,6-dimethyl-2-methylene-	11,01
$\delta$ -Terpinene $C_{10}H_{16}$	 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	9,73

**Figure 5:**Structure chimique de quelque huile essentielle. [31].

### 3.4. Utilisations des huiles des pépins des agrumes :

Elle se trouve un intérêt grandissant auprès d'industries et de l'agronomie. En aromathérapie ce sont des propriétés antalgiques, anesthésique, tonique et stimulent des systèmes nerveux centraux ainsi que sa propriété digestive qui sont recherchées.

- **Dans l'industrie alimentaire**

Les premières utilisations des plantes aromatiques par l'homme se sont faites pour enrichir la cuisine. Les Egyptiens diffusaient des odeurs par le chauffage de mélanges contenant des huiles essentielles dans le but d'augmenter l'appétit des personnes malades. Les huiles essentielles sont finalement devenues des arômes naturels et des rehausseurs de goût dans de nombreux domaines de l'agroalimentaire : liqueurs, boissons, confiseries, plats cuisinés. S'il n'existe pas réellement de règle, on peut dire que les huiles essentielles plébiscitées pour des préparations salées sont issues d'épices et d'aromates alors que les huiles essentielles d'agrumes seront préférées pour des parfums plus sucrés [32].

- **En agriculture**

L'utilisation des huiles essentielles dans le domaine de l'agriculture est encore débutante mais est appelée à se développer. En effet, le contexte réglementaire actuel incite fortement à développer des produits phytosanitaires d'origine naturelle comme alternative aux moyens de

lutte chimique. Les huiles essentielles sont actuellement testées sur différentes cibles : les insectes, les champignons, les bactéries, les adventices et également pour la conservation des semences.

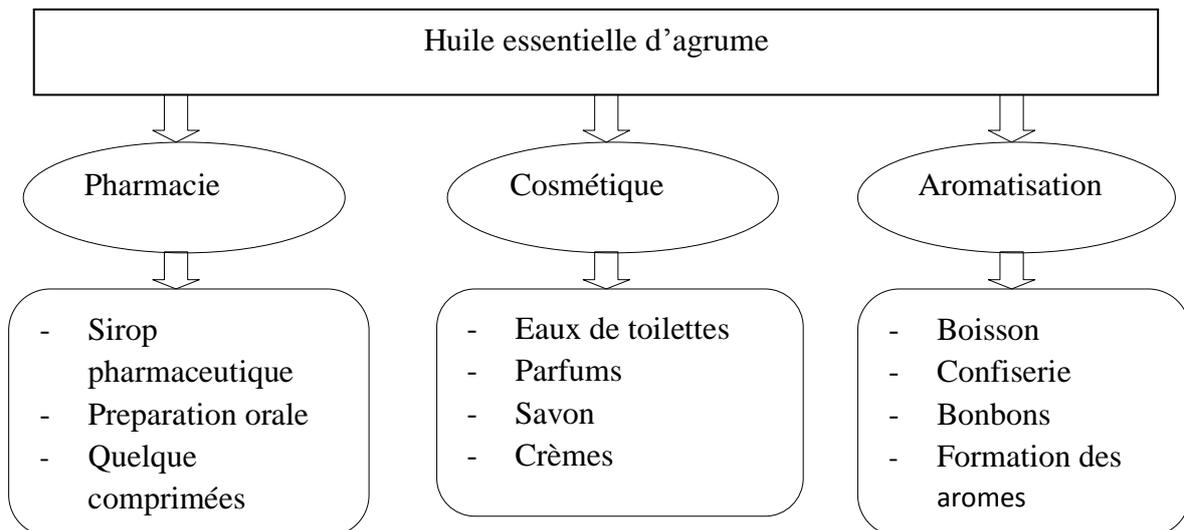
L'orange douce (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) est proposée contre de nombreuses maladies et insectes (mildiou, oïdium, rouille blanche, cicadelles, aleurodes...).

- **En cosmétologie et parfumerie :**

Partout dans le monde les huiles essentielles sont utilisées pour leur parfum. L'exemple le plus notable est celui de l'eau de Cologne dont la formule, mise au point par Jean-Marie Farina au début du 18ème siècle, comportait principalement des huiles essentielles d'agrumes (fleur d'oranger, cédrat, bergamote).

Les huiles essentielles, matières premières par excellence des parfumeurs, sont classées en fonction de leurs odeurs. Ainsi les huiles essentielles de citron, de bergamote ou encore de lavande constitueront la note la plus éphémère, dite note de tête.

Cosmétologie en général pour laquelle les huiles essentielles présentent l'avantage d'être à la fois des produits actifs, odorants et naturels [33].



**Figure 6:** Utilisation de l'huile essentielle [34].

### 3.5. Propriété physique et chimique des huiles essentielles des agrumes :

On trouve généralement l'huile essentielle incolore ou jaune pâle à l'état liquide à température ordinaire. Toutes les huiles essentielles sont volatiles, odorantes et inflammables. Leur densité est le plus souvent inférieure à 1. Seules trois huiles essentielles officinales ont une densité supérieure à celle de l'eau, ce sont l'huile essentielle de cannelle, de girofle. Elles sont peu

solubles dans l'eau, solubles dans les alcools et dans la plupart des solvants organiques. Elles sont altérables et très sensibles à l'oxydation [35].

### **Parmi les Propriétés physiques et chimiques sont :**

- **La densité :**

Leurs densités sont inférieures à « 1 » sauf exceptions (huiles essentielles de cannelle, girofle en particulier), On peut mesurer la densité relative à 20°C avec un pycnomètre (flacon dont on se sert pour déterminer la densité des liquides ou des solubles).

- **Solubilité :**

Elle est composée de molécule peu polaire et peu soluble dans l'eau mais soluble dans les alcools à titre élevés et dans la plupart de solvants organique.

- **Oxydation :**

Les huiles essentielles sont sensibles l'oxydation elles ont également tendance à se polymériser pour former des produits résineux.

### **3.6. Stockage et conditionnements des huiles essentielles :**

Le stockage est une étape critique du parcours d'une huile essentielle qu'il convient de ne pas négliger. une fois extraites les huiles essentielles d'agrumes se conservent dans des flacons en verre fumée avec un bouchon hermétique, en acier inoxydable 'air présent doit être class avec de flaches d'azote (rayon) pour minimiser l'oxydation .L'huile essentielle ne doit pas contenir aucune trace d'eau car ce dernier va entraîner L'hydrolyse lente qui provoque L'apparition de quelque composée **tel que  $\alpha$  terpinéol** [35].

## Chapitre 4 : Les savons liquides

### 4.1. Définition du savon :

Un savon est un produit obtenu par l'action d'une base sur un corps gras. Les savons sont des sels d'acides gras, ces acides gras sont faibles, non stables, sur lesquels on fait agir une base, aboutissant ainsi à la formation de sels alcalins solubles dans l'eau de formule générale: (R-COO<sup>-</sup> + Na<sup>+</sup>) ou (R-COO<sup>-</sup> + K<sup>+</sup>). Les savons peuvent être liquides, pâteux, ou solides.[36].

Les corps gras sont des composés naturels d'origine végétale ou animale, appelés lipides, composé de 98% de triglycérides. Dans la composition du savon la partie hydrophobe est apportée par l'huile alors que la partie hydrophile provient de la réaction avec la soude. Le savon est un agent détergent ou nettoyant, de nos jours il est le produit le plus courant pour nettoyer ou blanchir. Cependant avec l'apparition des agents de Synthèse, l'industrie du savon a dû diversifier ses produits [37].

### 4.2. Etude de L'élaboration d'un savon liquide :

#### ❖ Principe de fabrication des savons liquide par le procédé à froid :

La saponification à froid est un procédé simple qui demande peu de temps et d'énergie. En outre le savon produit contient de la glycérine. Celui-ci a un effet bénéfique sur la peau et peut contribuer à une bonne conservation de tels savons pendant le stockage (prévention de la déshydratation). Les savons produits à froid sont bien solubles et, selon la nature du corps gras de départ, moussent abondamment [38].

La saponification est définie comme la réaction entre un alcali (la lessive) et un corps gras (huile ou graisse). Les composés formés sont le savon et la glycérine. Ces deux composants peuvent être séparés mais dans la savonnerie artisanale en général, on ne procède pas à cette étape étant donné que la glycérine ne gêne pas, au contraire, elle donne une valeur ajoutée au produit fini.

#### ❖ Exemple de Recette à base d'un kilogramme de corps gras (CG) :

Si l'on veut préparer un poids donné de savon, il faut savoir que la quantité de savon est théoriquement égale à la somme des poids des ingrédients le constituant. En fonction des huiles, plus ou moins saponifiables et donc nécessitant plus ou moins de soude.

Pour préparer le savon à base d'huile d'olive :

Calcul de la quantité d'eau nécessaire : la quantité d'eau nécessaire sera :

Avec :

QMG : quantité de matières grasses .

Qeaux : quantité d'eaux nécessaire.

### 4.3. Agents tensioactifs :

Les savons et les détergents appartiennent à la même famille de produit chimique appelés agents tensioactifs, cette famille de produits présente, entre autre, l'activité détergente bien connue, grâce à l'abaissement de la tension superficielle de l'eau que ces produits provoquent, permettant ainsi le déplacement de la saleté par mouillage, émulsifiassions formation de la mousse. On distingue :

- **Les savons** : qui sont les sels d'acides gras ou un mélange de ces sels.
- **Les détergents** : qui sont les produits de la synthèse chimique.

Les détergents sont des produits technologiquement plus élaborés et destinés à un usage plus Spesicifique étant insensible à la dureté de l'eau, qui par contre fait précipiter les savons. Les détergents trouvent leur principale utilisation dans le lavage mécanique (machine à laver et lave-vaisselle) et industrielle [38].

### 4.4. La saponification :

La saponification est définie comme la réaction entre un alcali (la lessive) et un corps gras (huile ou graisse). Les composés formés sont le savon et la glycérine ou le glycérol. La réaction de saponification des triglycérides peut se décomposer en deux parties. La première est une réaction d'hydrolyse qui donne les acides gras et de la glycérine, Le second est une réaction de neutralisation parla soude des acides gras formés dans la première réaction [39].

### 4.5. Types de savons :

Nous distinguons plusieurs types de savons notamment :

- **Le savon dur** : savon de ménage, savon de lessive, savon de toilette.
- **Le savon mou/liquide** : savon de lessive, shampooing.

#### ✓ **Savon dur :**

Un savon dur est produit à partir de la soude caustique et des corps gras. Nous avons vu qu'en principe chaque huile peut être utilisée dans la fabrication du savon dur mais la nature et les caractéristiques des huiles vont déterminer dans quel pourcentage les huiles devront être utilisées (coefficient d'instauration). Dans la gamme du savon dur nous distinguons le savon de lessive et le savon de toilette.

Un savon de toilette est un savon qui est très doux pour la peau, qui la nettoie et qui mousse facilement. Il ne devrait pas contenir plus que 14 % d'eau. Le savon de lessive par contre peut contenir jusqu'à environ 28 % d'eau.

Le savon de lessive doit avoir un bon pouvoir détergent et ne pas contenir d'alcali libre Pour ne pas abîmer les vêtements.[40].

### ✓ **Savon mou (liquide) :**

Un savon mou ou liquide est produit à partir de l'hydroxyde de potassium et de corps Gras. Les huiles avec un coefficient d'insaturation (s'obtient en ôtant l'indice d'iode de l'indice de saponification) trop élevé, donneront un savon trop dur et s'il est trop faible, on obtiendra un savon trop mou. Donc les huiles à coefficient d'insaturation (coefficient ISN) réduit sont indiquées dans cette fabrication. En Europe le savon mou (savon brun) est fabriqué traditionnellement avec l'huile de lin (coefficient INS de 15). Le procédé mi-chaud est généralement utilisé pour ce type de fabrication [40].

### **Autres classification du savon :**

#### ❖ **Suivant la provenance géographique :**

##### **- Savon d'Alep :**

Le savon d'Alep est le plus ancien savon, il a été élaboré, à l'origine, dans la ville d'Alep (Syrie). Les techniques et les ingrédients de base utilisés pour la fabrication de ce savon sont restés identiques au cours des siècles. Savon d'Alep 40% d'huile de baie de laurier est le premier savon du monde, l'ancêtre des savons durs dont le savon de Marseille. 100% naturel, fabriqué au chaudron à base d'huile d'olive et d'huile de baie de laurier grâce à l'adjonction de soude naturel provenant du sel marin. Sans conservateur, sans colorant, sans additif, sans parfum ajouté, 100% végétal.

##### **- Savon de Marseille :**

Préparé avec de l'huile d'olive et de la soude, Une teneur de 72 % en masse d'acide gras était garantie dans le savon de Marseille traditionnel, uniquement préparé à partir d'huile d'olive. . En 1688, Colbert a passé un édit limitant l'utilisation du nom « savon de Marseille » uniquement aux savons fabriqués à l'huile d'olive dans la région de Marseille.

Actuellement Le terme « savon de Marseille » n'est nullement une appellation d'origine contrôlée, il correspond seulement à un procédé de fabrication qui est approuvée unilatéralement par l'Association française des industries de la détergence, de l'entretien et des produits d'hygiène industrielle ou AFISE.

##### **- Savon noir :**

Il existe deux sortes de savon noir, le savon noir pour le corps appelé également savon Beldi et le savon noir, liquide ménager, qui lui, est réservé à l'entretien. Ils ont tous les deux la même consistance « mielleuse », ce qui les distingue des autres savons (savon de Marseille, savon d'Alep...). Le savon noir est obtenu en mélangeant de la pâte d'olives et de la potasse

(KOH). Le savon noir corporel n'est pas un vrai savon au sens classique du terme. C'est un produit de gommage, un puissant exfoliant qui permet d'éliminer les toxines. Il réhydrate et régénère l'épiderme. Il se présente sous la forme d'une pâte sombre ou noire, épaisse, qui, mélangée à l'eau, mousse peu, mais est très onctueuse.

### - **Savon blanc :**

Traditionnellement fabriqué en Suisse à partir de l'huile de tournesol. Il est dit blanc car il est beaucoup moins sombre que le savon noir.

### - **Savon marbré**

Comporte des lignes de savons ferreux non déposées, c'est-à-dire des carboxylates de fer précipités dans la masse du savon formé. Les fines marbrures sont vertes.

#### ❖ **Suivant l'usage :**

- **Savonnette** : ou savon de toilette : destiné à l'hygiène du corps.
- **Savon de ménage** : pour le nettoyage domestique.
- **Savon médical** : avec des apports désinfectants.
- **Savon dentifrice** : pour les soins de la bouche.

#### ❖ **Suivant l'aspect ou la composition :**

- **Le savon liquide** : préparé à base d'huile de ricin ou de noix de palmier.
- **Le savon noir ou mou** : obtenu à partir d'huile végétale.
- **Le savon animal** : à base de graisses animales tel que le suif[41].

### **4.6. Caractéristiques d'un savon :**

Les caractéristiques essentielles d'un savon sont : son pouvoir moussant, son pouvoir détergent, sa consistance, son taux de dissolution dans l'eau et la stabilité de sa mousse. Ces caractéristiques dépendent principalement de la nature et de la qualité des corps gras utilisés et dans la moindre mesure du procédé de fabrication et de refroidissement ainsi que des étapes d'affinage et de finition. L'art de maître savonnier consiste à mélanger différents corps gras afin d'obtenir un savon aux propriétés désirés [39].

Les savons produits à partir de la soude et de la potasse sont solubles dans l'eau, Cependant, ils dissoudront plus facilement dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Le savon Qui est dissout dans l'eau subit une séparation de ses composantes (hydrolyse); le Résultat est, Entre autre, une extrémité bien hydrophile (**figure 7**)

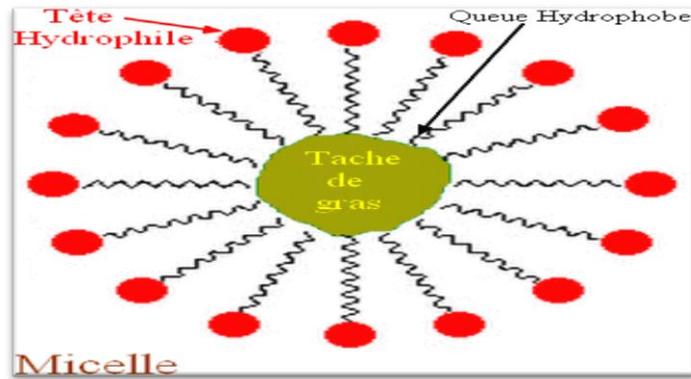


Figure 7: la solubilité de savon dans l'eau [40].

Le savon a des propriétés détergentes, c'est à dire qu'il a le pouvoir, lorsqu'il est Appliqué sur une surface quelconque, de détacher les impuretés grasses adhérentes à cette surface et de les mélanger à l'eau. Comme les impuretés grasses manquent d'affinité à l'eau (hydrophobe), nous avons besoin d'un pont entre l'eau et les impuretés. Le savon, dissout dans l'eau, est bien placé pour jouer le rôle du pont car il a une partie lipophile et une partie fortement hydrophile. Il va ainsi faciliter le détachement des impuretés grasses.

## II. Matériels et Méthodes

### Objectifs du travail :

Notre étude a pour objectif principal de valoriser le sous-produit des agrumes et covaloriser des pépins des agrumes disponibles du moment de la saison. Le choix est porté sur extractions et caractérisations des fruits obtenus à partir des pépins des citrus.

Le travail a été faite, au laboratoire de la faculté des Sciences d'ingénieur de l'Université de Mehmed Bougera (Boumerdes). Le choix est porté sur extractions par solvant (soxhlet), Une série d'analyse a été effectuée sur l'huile afin d'obtenir vis l'enrichissement d'une formulation d'un savon liquide.

### 1.1. Matériels :

#### 1.1.1. Matériels végétales :

Les choix des agrumes ont été portée sur 3 variété de fruits durant le mois de janvier (citron, Mandarine et pamplemousse) elles ont été achetés d'un marché local à Boumerdes. Ils ont été lavés puis épluchés. Les pépins ont été lavés à l'eau et séchées à température ambiante.

#### 1.1.2. Matériels utilisés dans laboratoire :

Le matériel utilisé pour les différents tests effectués au laboratoire est le suivant : Appareil de Soxhlet, Rotavapeur, Réfractomètre, Eprouvette graduée, balance, agitateur magnétique, plaque chauffante, béchers, erlenmeyers, flacons, tubes, écouvillons, pipetes pasteurs.

#### 1.1.3. Les réactifs :

- ✓ L'hexane :(isomère)  $\geq 95\%$  Pour la synthèse (France) ;
- ✓ Hydroxyde de sodium (1N) (NaOH) ,(France) ;
- ✓ L'éthanol :(alcool éthylique) :95%, (France) ;
- ✓ Acide acétique glaciale : 99%,(Canada) ;
- ✓ Thiosulfate de sodium (0,01N): (Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), 100%, solide (Canada).

### 1.2. Les Méthodes :

L'obtention des huiles à travers de d'extraction des huiles des pépins d'agrumes par méthode soxhlet.

### 1.2.1. Extraction :

L'extraction par les solvants est un procédé inspiré de l'enfleurage qui utilise des solvants non aqueux. Il peut s'agir de l'hexane, d'éthers de pétrole, d'huiles, de gaz... Le solvant idéal devant répondre aux critères suivants [41]

- Être sélectif : extraire les molécules aromatiques mais pas les molécules indésirables comme les pigments.

Avoir une température d'ébullition basse, pour permettre une élimination simple.

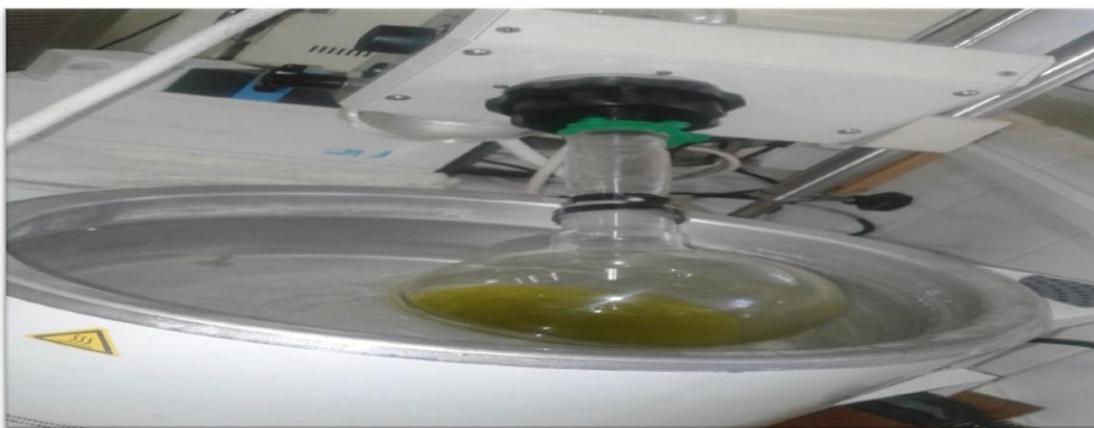
L'intérêt de ces solvants est leur pouvoir d'extraction des parfums très supérieur à celui de l'eau. Cependant, ils n'entraînent pas seulement les composés volatils.



**Figure 8:**Montage d'extraction par soxhlet

### 1.2.2. Hydrodistillation :

Après deux heures d'extraction on récupère l'huile extraite mélangée au solvant. La séparation se fait à l'aide « Rotavapor ». Comme cela est montrée dans la figure ci-dessous (fig.8).



**Figure 9:**Rotavopor

### 1.2.3.Le rendement d'extractions :

9g de grains a été portée dans un mortier, huile essentielle est estimer de 2,5ml et la couleur surmonter est de vert ; le pourcentage d'huile dans les pépins des huiles est de 10%.



**Figure 10:**Photos d'huile des pépins d'agrumes

## 1.3. Caractérisations physiques et chimiques des agrumes :[42].

### 1.3.1. Caractéristique physique :

#### 1.3.1.1. Détermination du rendement :

Le rendement en huile essentielle est le rapport entre le poids de la biomasse végétale traitée. Il est exprimé en pourcentage (%) et calculé par la formule suivante :

$$Rdt(\%) = \left( \frac{P1 - P2}{P3} \right) \times 100$$

### 1.3.1.2. Détermination de la densité relative (JO n° 66- 2012) :

#### ❖ Mode opératoire :

Une fiole à densité relative ou un pycnomètre (de 25ml de capacité) : nettoyer et sécher la fiole, puis la peser ; la remplir d'eau distillée récemment bouillie et refroidie et la plonger dans un bain d'eau à la température de 20°C jusqu'à ce qu'elle atteigne cette température.

Si l'on utilise une fiole, mettre en place le bouchon de telle manière que le tube capillaire soit complètement rempli d'eau, puis maintenir le tout à 20°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation de volume. Essuyer le bouchon. Si l'on utilise un pycnomètre, ajusté au trait le niveau du liquide. Retirer la fiole ou le pycnomètre du bain, l'essuyer extérieurement, laisser reposer quelque temps et peser. Vider et sécher la fiole ou le pycnomètre. Le remplir avec la prise d'essai d'huile ou de graisse précédemment amenée au voisinage de la température de 20°C. Maintenir la fiole ou le pycnomètre dans un bain réglé à 20°C jusqu'à ce qu'elle atteigne cette température. Si l'on utilise une fiole, mettre en place le bouchon de telle manière que le tube capillaire soit complètement rempli d'huile ou de matière grasse, puis maintenir le tout à la température de 20°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus variation de volume. Essuyer le bouchon. Si l'on utilise un pycnomètre, ajusté au trait le niveau de l'huile ou de la graisse. Retirer l'appareil du bain, le sécher extérieurement, le laisser reposer pendant un peu de temps et le peser. Faire toutes les pesées dans l'air avec des poids ajustés de manière à équilibrer les poids de laiton dans l'air.

#### ✓ Expression de résultats :

La densité relative est donnée par la formule ci-dessous :

$$D = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Où :

$m_0$  est la masse en (g) du pycnomètre vide ;

$m_1$  est la masse en (g) du pycnomètre rempli d'eau distillée ;

$m_2$  est la masse en (g) du pycnomètre rempli d'huile essentielle.

### 1.3.1.3. Détermination de L'indice de réfractons :(JO n° 65 - 2012) :

✓ **Principe :**

Mesurer à l'aide d'un réfractomètre de type (N 780260) convenable de l'indice de réfraction de l'échantillon liquide à une température constante.

❖ **Mode opératoire :**

Mesurer l'indice de réfraction (N 780260) de l'échantillon aux températures a 20°C pour les corps gras complètement liquides à cette température, Maintenir la température du prisme du réfractomètre à la valeur constante nécessaire au moyen d'une circulation d'eau assurée par le bain d'eau réglé à 0,1°C près. Effectuer les mesurages conformément aux instructions opératoires de l'appareil utilisé. Lire l'indice de réfraction à 0,0001 près en valeur absolue et noter la température du prisme de l'appareil.

✓ **Expression de résultats :**

- L'indice de réfraction est calculé comme suit :

$$n^t = n^t + 0,0004(T - 20)$$

Où :

**nt:** est la valeur lue a temperature (T).

### 1.3.2. Indices chimiques de l'huile extraite :

#### 1.3.2.1. Détermination de L'indice d'acide :(JO n° 68 - 2012)

✓ **Définition :**

Indice d'acide c'est le Nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1 g de corps gras.

✓ **Acidité :** Expression conventionnelle du pourcentage d'acides gras libres. Selon la nature du corps gras, Si le résultat indique simplement " acidité " sans autre précision, elle est, par convention, exprimée en pourcentage d'acide oléique

❖ **Mode opératoire :**

Dissoudre la prise d'essai dans 50 à 150 ml du mélange oxyde d'éthylique / éthanol préalablement neutralisé. Titrer, en agitant avec la solution d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol/l jusqu'à virage de l'indicateur (coloration rose de la phénolphtaléine persistant durant au moins 10 secondes).

❖ Expression des résultats :

$$IA = \frac{V \times 5,61}{P}$$

Où :

**5.61** est la masse molaire, exprimée en grammes par mole, de l'hydroxyde de Potassium (KOH) ;

**V** est le volume, en millilitres (ml), de KOH (0.1N) nécessaire au titrage ;

**P** est la masse, en grammes (g), de la prise d'essai.

### 1.3.2.2. Détermination de L'indice de Saponification : (JO n° 64 - 2011) :

❖ Définition :

Indice de saponification : nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier 1 g de matière grasse dans les conditions spécifiées dans la présente méthode.

❖ Principe :

Si l'on traite un ester par de la potasse suffisamment concentrée et chaude, on régénère suivant une réaction totale d'alcool et le sel de potassium de l'acide puis on donne naissance à l'ester.

❖ Mode opératoire :

Peser, environ 2 g d'échantillon pour essai dans une fiole conique, La prise d'essai de 2g a été déterminée, 25 ml de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium et quelques sécularisateurs d'ébullition .Relier le réfrigérant à reflux à la fiole, placer la fiole sur le dispositif de chauffage et faire bouillir doucement, en agitant de temps en temps, pendant 60 minutes, sauf pour les corps gras à point de fusion élevé, difficiles à saponifier, pour lesquels le temps d'ébullition doit être de deux heures (2 h).Ajouter, à la solution chaude, de 0,5 à 1 ml de la solution de phénolphthaléine et titrer avec l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition de la couleur rose de l'indicateur. Si la solution est fortement colorée, utiliser 0,5 ml à 1 ml de solution de bleu alcalin.

✓ Expression de résultats :

$$IS = \frac{V_0 - V}{P} \times N \times 56,11$$

Où :

**56.11** : est la masse molaire, exprimée en (g/mol) du KOH ;

**V<sub>0</sub>** : est le volume en (ml), de HCL utilisé pour l'essai à blanc ;

**V** : est le volume en (ml), de HCL utilisé pour l'échantillon à analyser ;

**P** : est la masse en (g), de la prise d'essai ;

N : est la normalité de la solution du KOH à 0,5N.

### 1.3.2.3. Détermination de L'indice de peroxyde : (JO n° 64 - 2011) :

#### ✓ Définition :

Quantité de substances de l'échantillon, exprimée en termes d'oxygène actif, qui oxydent l'iodure de potassium dans les conditions spécifiées dans la présente méthode. L'indice de peroxyde est généralement exprimé en milliéquivalents (méq) d'oxygène actif par kilogramme d'huile, mais il peut également être exprimé (en unités SI) en millimoles (mmol) d'oxygène actif par kilogramme d'huile.

#### ❖ Mode opératoire :

Préparation et détermination du titre de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01N,

Préparation de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N.

A l'aide d'une pipette transvaser 100 ml de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,1 N dans une fiole jaugée de 1000 ml. Compléter au trait de jauge avec de l'eau récemment portée à ébullition. Après homogénéisation, transvaser la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01N obtenue dans un flacon en verre ambré. Chaque jour, préparer fraîchement la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,01 N à partir de la solution étalon de thiosulfate de sodium 0,1 N préparée précédemment, ou bien déterminer le titre.

#### ✓ Expression de résultats :

$$IP = \frac{(V - V_0) \times C}{P} \times 100$$

Avec :

$V_0$  : est le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour l'essai à blanc

$V$  : est le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour la détermination

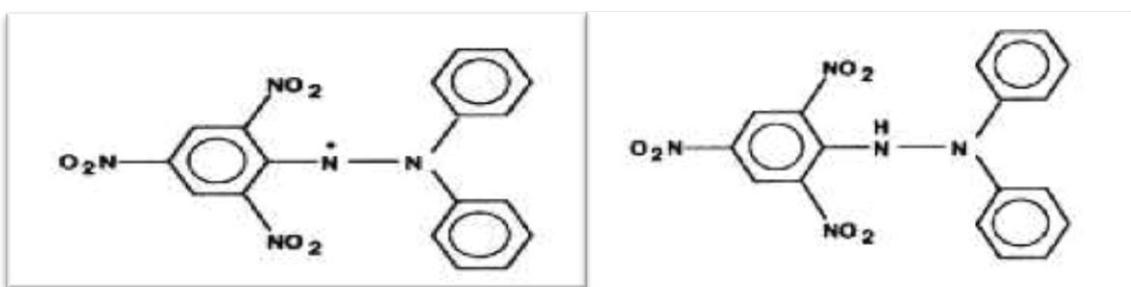
$C$  : est la concentration exacte, en mole par litre, de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisée.

## 1.4. Détermination de l'activité d'Antioxydants de l'huile essentielle :

### 1.4.1. Activité anti-radicalaire à l'égard de DPPH :

#### ❖ Principe :

L'activité antiradicalaire est mesurée par la réduction du DPPH, qui est un radical synthétique présentant une intense coloration violette. La couche électronique de ce radical est saturée en contact d'antioxydant, ce qui explique la disparition de sa coloration.



1 : Diphényloiccrylhydrazyl (radical libre) 2 : Diphénylpicrylhydrazine (forme réduite)

**Figure 11: Structure chimique du radical libre DPPH et sa forme réduite [43].**

#### ❖ Mode opératoire :

Un volume de 1 ml de chaque dilution (différentes concentrations) est ajouté à 2ml de la solution méthanoïque de DPPH fraîchement préparée. Après agitation par un vortex, les tubes ont été placés dans l'obscurité à la température ambiante pendant 30 minutes. Une mesure de l'absorbance a été effectuée à 515 nm. En parallèle, deux autres témoins sont préparés. Un témoin négatif ce dernier est préparé en mélangeant 1ml du méthanol avec 2ml de la solution méthanoïque de DPPH. L'activité antioxydante, qui exprime la capacité de piéger le radical libre est estimée par le pourcentage de décoloration du DPPH.

Lecture des absorbances des échantillons :

Le pourcentage d'inhibition du radical DPPH est calculé selon l'équation suivante :

$$PI(\%) = \frac{A0 - Ai}{A0}$$

Où :

PI : pourcentage d'inhibition du radical du DPPH

A0 : absorbance du DPPH

Ai : absorbance d'échantillons

## 1.5. Profils en acide gras des huiles par Chromatographie en phase Gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans qu'ils ne se décomposent. Cette technique permet de séparer des mélanges très complexes.

L'appareillage est composé d'un injecteur diviseur où sera placé l'échantillon à analyser, d'une colonne capillaire de plusieurs mètres où les molécules de l'échantillon seront entraînées grâce à un gaz vecteur (hélium, azote, argon ou hydrogène), et d'un détecteur.

Cette méthode repose sur le principe de la chromatographie de partage ; la phase stationnaire est un liquide non volatile sur un support inerte, la phase mobile est constituée d'un gaz inerte (par exemple H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, Ar...). La séparation se fait en fonction de l'affinité des composés volatiles pour chacune des deux phases [44].

**Tableau 2: Condition de chromatographie pour ester méthylique d'huile essentielle**

Chromatographe	Chrompack CP 9002
Détecteur	FID (250C°)
Injecteur	SPLIT 1/100 (250C°)
Gaz vecteur	Azote
Colonne Capillaire	Cp Sil 88 CB (5%Phenyl+95% dimethylpolysiloxane)
Longueur capillaire	30m
Diamètre intérieur	0,32 mm *0.25 UM
Épaisseur	0,25 µm
Injecteur	250°C
Détecteur	280°C
Quantité injectée	0.8ul
Vitesse du papier	0.5 cm/ mn

NB : rappelons que La chromatographie a été réalisée aux niveaux d'institut national d'agronomie (L'INA) d'El-Harrach.

### 1.6.Étude de Préparation et analyse de savon :

Les Etapes de préparation du savon liquide :

✓ **Préparation de la solution de potasse :**

Peser séparément l'eau puis la potasse et verser la potasse dans l'eau (pas l'inverse). La température de la solution augmente, agiter doucement jusqu'à ce que toute la potasse soit dissoute. Laisser la température redescende entre 40°C et 45°C.

✓ **Préparation du mélange d'huile :**

Dans une casserole en inox ou un récipient en verre, peser le mélange d'huiles et chauffer délicatement à feu doux jusqu'à température entre 40°C et 45°C.

✓ **Mélanger à l'aide d'un mixeur :**

Mélanger à l'aide d'un mixeur pendant 05 à 10 min jusqu'à l'obtention de « **la trace** »



**Figure 12: Mixer le mélange d'huile essentielle**

✓ **S'assurer de l'apparition de la trace :**

Le mélange prend alors la consistance d'une pâte mole. Pour observer la trace, plonger le mixeur dans la pâte puis le ressortir et maintenez-le au-dessus de la pâte.

#### 1.6.1. L'analyse effectuée sur le savon obtenu :

• **Détermination du pH du savon**

PH l'abréviation de potentiel d'hydrogène mesure l'activité chimique des ions hydrogènes (H<sup>+</sup>) (appelés aussi couramment protons) en solution. Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

- **Détermination de pouvoir moussant des savons dans différents milieux** :[45].

Le pouvoir moussant du savon dans différents milieux est estimé par la mesure de taux de Mousse formée dans chaque milieu (acide, salin) par rapport à un témoin (eau distillée).

Elle est donnée selon la formule suivante :

$$(TM\%) = \frac{\text{hauteur de la mousse d'échantillons(cm)}}{\text{hauteur de la mousse de témoins(cm)}} \times 100$$

Avec :

TM : taux de la mousse

❖ **En milieu acide :**

On prépare une solution savonneuse (S) par la dissolution de 3 g de savon dans 100 ml d'eau distillée dans un tube à vis, on ajoute goutte à goutte 1 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (1mmol/l) à 2 ml de la solution S. On bouche le tube, on agite vigoureusement en position horizontale pendant 15 secondes environ. Après 5 min au repos, on mesure la hauteur de mousse.

❖ **En milieu salin :**

Dans un tube à vis, on ajoute goutte à goutte 1 ml d'une solution saline de NaCl (30%) à 2 ml de la solution S. On bouche le tube, on agite vigoureusement en position horizontale pendant 15 secondes environ. Après 5 min de repos, on mesure la hauteur de mousse.

- **La détermination de La viscosité** : [46].

La détermination expérimentale de cette propriété se fait à l'aide d'un viscosimètre de type FUNGILAB S.A (Visco Basic Plus), basé sur la norme AFNOR NF T 60-100 équivalent à la norme ASTM D 445 / ISO 3104.

❖ **Mode opératoire :**

On met le bain thermostat en marche et on laisse stabiliser jusqu'à la température de mesure. Une fois la température du bain atteint la valeur de consigne on remplit le viscosimètre avec le savon jusqu'au trait de remplissage et on ferme l'autre extrémité du viscosimètre à l'aide d'un bouchon. On introduit le viscosimètre dans le bain, et laisser l'échantillon se fixe et prendre la température du bain. Une fois l'équilibre atteint, on enlève le bouchon et on laisse le savon monter jusqu'au premier trait de repaire. Après on fait la lecture

### III. Résultats et discussions

Dans le cadres de cette étude nous sommes intéressés d'un un première temps L'analyse physico-chimique d'huile des pépins des agrumes (citrus), car c'est une source nutritive élevée et leurs compositions riches en molécule bioactive, dans une deuxièmes parties on s'intéresse à savoir le CPG et leurs activités des antioxydants sur l'huile extraite des pépins des agrumes obtenus, une vue de savoir incorporations dans une formulation de savon liquide.

#### 1.1. Interprétation caractérisations physique et chimique de l'huile des agrumes :

Les propriétés physicochimiques offrent des indications importantes de la pureté et de la qualité des huiles. Ces caractéristiques physico-chimiques sont déterminées selon un protocole précis et obéissent à des normes algériennes sont résumer dans les tableaux suivants.

**Tableaux 3 : Résultats de caractérisation physico-chimique d'huile de pépins d'agrume**

Caractère	Résultats d'agrume	ISO 3140
<b>Rendements</b>	44,21%	0,5-3
<b>Densité relative</b>	0,880	0,850-0,990
<b>Indice de réfraction</b>	1,461	1,4600-1,4770
<b>Indice d'acide</b>	0,83	0,5-3
<b>Indice de saponification</b>	125,560	130-160
<b>Indice de peroxyde</b>	79,33	Max=100

#### Interprétation de caractéristique physique de pépins d'huile essentielle d'agrumes :

- Le rendement :

Nos huiles sont extraites à partir des pépins des agrumes par la méthode d'extraction (méthode de soxhlet) au solvant en utilisant l'hexane car selon la littérature, il reste le mieux Appropriée pour huile concrete.

A la lecture des résultats, on ne constate que la durée de 4-5 heures est suffisante pour un bon rendement. Cette différence de teneur en huile essentielle peut être liée à plusieurs facteurs tels que la zone géographique de collecte, le climat, le stade développement et la Saison. Le rendement obtenu montre que les Pépins d'agrume est riches en matière grasse (huile essentielle) avec une moyenne de 44,21%.

Ceci selon Ben Mira et al., (2018) et Djenane. (2015) ont trouver de 0,62% et 0,70% avec huile de citrons frais algérienne.

Bourgon et al. (2012) il a signalé un rendement de 1,30% pour les citrons tunisiens.

- **Densité relative :**

En ce qui concerne la détermination de la densité d'une huile nous renseigne sur sa pureté des produits. Elle est fonction de la composition chimique des huiles et de la température. La densité de l'huile est mesurée à une température de 20°C. La densité évolue en fonction de nombre d'insaturation et de l'acide libre plus qu'huile est frottements acides, moins elle est dense.

Les résultats montrent que la densité de l'huile de pépin des agrumes est de 0,880.

Ceci pour (Siham MEFLAH, 2015), elles ont rapporté une densité d'agrumes de citron (0,91) d'huile essentielle.

- **L'indice de réfraction :**

Les résultats de L'indice de réfraction est considéré comme un critère de pureté de l'huile. Il varie en fonction de son instauration.

Au vu des résultats, les indices de réfraction obtenus avec les huiles de pépins d'agrumes (IR=1,461), selon (Mehennaoui Nadia et Seddiki sabiha, 2002), elles ont trouvé un indice de réfractions d'huile essentielle de mandarine et L'orange est de (IR=1,4728 et IR=1,4748).

- **L'indice acide :**

L'indice d'acide est un critère de qualité de l'huile. Il permet de déterminer la teneur en acide gras libres, la stabilité et la pureté de l'huile.

Les valeurs de l'indice d'acide des huiles de pépins des agrumes sont respectivement de 0,83 (mg de KOH/g d'huile). Selon l'étude de (Ines, ELMannoub, et al, j. Soc, Tunisie, 2010) elles ont signalé un indice d'acide (2,74) pour la graine d'Orange maltaise.

Et ceci pour (Siham meflah, 2015) elles ont rapporté pour une huile d'agrumes de citron d'Ouargla à un indice d'acide de (2,8).

- **L'indice de saponification :**

L'indice de saponification permet de caractériser le poids moléculaire et la longueur de la chaîne carbonée des acides constituant l'huile. L'indice de saponification d'une huile est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée des acides gras est courte.

Au vu des résultats du tableau, les valeurs de l'indice de saponification que nous avons déterminées sont IS=125,560 (mg KOH/g d'huile).

- **L'indice de peroxyde :**

L'indice de peroxyde est un critère de qualité qui permet de voir l'état d'oxydation des huiles et de contrôler les premières étapes de l'altération oxydative.

Indice de peroxyde renseigne sur son altérations par oxydations.

la valeur de l'indice de peroxyde de nos huiles est (IP=79,33). Très proche de Nos valeur citée dans ISO.

### **1.2. Interprétation d'activité des antioxydants huile de pépins des agrumes :**

les mesures de l'inhibition d'absorbance du DPPH provoquée par la présence de l'huile essentielle d'*agrumes* après 30 minutes ont permis de déterminer le pourcentage d'inhibition (PI) de l'huile essentielle. Il est calculé en appliquant la formule citée.

Après avoir calculé le PI des différentes dilutions de l'huile d'*agrumes* nous avons obtenu un (PI= 20,98%).

D'après les résultats obtenus au sein de même fruits l'activité antiradicalaire des variétés étudiées sont indiqués pour le citron jaune (85,14%), et Doule fine (84,85%),

**Siddhurajetal. (2002)**, ont indiqué que l'activité antiradicalaire de la pulpe de caroubier (*Cassia fistula* L) est de 15,7%. Des études réalisées par **Tounsi et al. (2010)**, sur l'orange amer et sanguine, ont montré que la capacité antiradicalaire est de 96,1%, 90,21% respectivement.

L'huile essentielle de pépins d'agrumes présente une activité des antioxydants moins importants, elle contient les polyphénols.

L'activité antiradicalaire peut être affectée par de nombreux facteurs tels que, la polarité des solvants et la procédure d'extraction, la variation des espèces utilisées.

### **1.3. Résultats et interprétation de l'analyse d'huile de pépins des agrumes en chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.).**

Le résultat de la composition en acides gras de notre échantillon d'huile essentielle de pépins d'agrumes reporté dans le chromatogramme ci-dessous (**voir L'Annexe 1**).

**Tableau 4: Compositions en acide gras de l'huile des pépins d'agrumes en (%)**

Acide gras	Dénomination	Concentration d'huile de pépins d'agrumes
C17 :0	Acide margarique	0,1701
C16 :0	Acide palmitique	22,8072
C16 :1 $\omega$ 9	Acide hypogéique	0,7265
C18 :0	Acide stéarique	4,611
C18 :1 $\omega$ 9	Acide oléique	25,7849
C18 :2	Acide Linoléique	40,3968
C18 :3 $\omega$ 3	Acide linoléique	4,7875
C20 :0	Acide arachidique	0,4773
C20 :1 $\omega$ 9	Acide gondoïque	0,2387
Total		100%

Le tableau donne les résultats de l'analyse par CPG des esters méthyliques d'acides gras. L'huile de pépins des agrumes est de type linoléique étant majeur est l'acide linoléique. Par ailleurs, on note la prédominance, au niveau du profil lipidique. Ils sont représentés majoritairement par l'acide linoléique suivi de l'acide oléique. Les AGPI sont suivis par des AGMI et qui sont représentés essentiellement par l'acide palmitique. En outre, l'acide arachidique, et béhénique et margarique ont été détectés en faible proportion.

En comparants Ces résultats avec les études l'huile de la glande montre qu'acide oléique est majeur (65,26%), Suivie de l'acide linoléique avec un pourcentage de (16,98%) suivie d'acide hypogynique avec (13,18%) et parmi de faible concentration acide gondoïque, l'acide arachidique...

D'après les études réalisées par (Fatiha FADEL, Bouchra CHEBLI, MAROC, 2010) montre que L'analyse graine de caroubier par chromatographie en phase gazeuse permet d'identifier douze acides gras.

L'acide linoléique est le principal acide gras (45,05 %), suivi par les acides oléique (33,66), palmitique (14,84 %) et stéarique (3,5 %). Les autres acides gras sont représentés par des pourcentages faibles (< 1 %). L'huile contient 80,53 % d'acide gras insaturés dont 34,42 % de mono-insaturés, 46,11 % de polyinsaturés et 19 % d'acides gras saturés.

D'après L'huile de pépins de l'orange maltaise (Ines, ELMannoub, etal, j. Soc, Tunisie,2010) elle ont montré que L'huile pépins de l'orange maltaise est de type linoléique étant donné que son AG majeur est l'acide linoléique (38,81%), acide oléique (24,63%), acide linoléique (3,47%).

### ❖ Types de savons liquides préparés :

Au cours de ce travail, deux types de savon ont été préparés essentiellement à base de L'huile d'agrumes, le fait de rajouter des huiles telles que l'huile d'olive, a fait ressortir deux classes de savons (voir la figure) :

- **1ere classe** : Savon à 100% huile d'olive (savon A), La couleur de ce savon est jaune suite à la couleur de l'huile majoritaire qui est l'huile d'olive.
- **2eme classes** : Savon à 80% huile d'agrumes et 70% huile d'olive (savon B).



**Figure 13:le différent type de savon liquide**

### 1.4. Résultats des analyses effectuées sur les savons liquides :

**Tableau 5:Tableaux Récapitulative de l'analyse effectuer sur le savon liquide**

Caractères	pH	Pouvoir moussant	viscosité
Savon(A) : essais (Huile d'olive) 100%	10,22	Un pouvoir moyen	89,7 mpa/S
Savon (B) : mélange (Huile d'olive (80%) + huile d'agrumes (70%))	9,78	Un pouvoir faible	62,4 mpa/S
Savon(C) commercialisée (Référence)	5,87	Un pouvoir fort	11213 mpa/s

### **Interprétation d'analyse de savon liquide :**

#### **❖ pH :**

Pour notre savon obtenu (savon de mélange), le pH déterminé est de 9,78, qui sont un pH basique. Et le pH de savon d'essai (savon huile d'olive) est de 10,22 qui est basique, par rapport au savon commercialisée 5,87 qui est acide. La principale préoccupation à propos du savon à l'heure actuelle est celle du pH. La peau humaine est d'un pH d'environ 5,5; soit relativement acide, tandis que l'on évalue le pH moyen des savons à 10. L'incorporation dans notre savon synthétisé, et sa teneur en huile

Naturelle permet un savonnage en douceur respectant le film hydrolipidique de la peau. Par conséquent, Certains savons à base de dérivés du produit chimique (commercialisée), ont un pH allant de 7 à 5,5. Le niveau de pH du savon déterminera son utilisation postérieure, ainsi un savon avec un pH Supérieur à celui de la peau, c'est-à-dire, alcalin lui-même et irritant pour la peau, peut se Considérer comme un savon détergent, et par conséquent ne pas être recommandé pour L'utilisation personnelle.

#### **❖ Pouvoir moussant :**

##### **• En milieu acide**

L'ajout de la solution savonneuse dans notre savon du mélange au milieu acide (HCl), a permis l'obtention d'un précipité Blanc de la mousse et il n'y avait pas formation de mousse par rapport au témoin, Le taux de mousse calculé (TM) est de 5%. Et pour le savon d'essais 10% Par rapport au témoin, et Par conséquent au savon commercialisée est de 15%, notre savon a de pouvoir moussant très important par rapport au savon commercialisée.

Lors de la dissolution du savon dans l'eau, les groupes carboxylates et les ions sodiums s'entourent des molécules d'eau et sont dispersés dans la solution : c'est le phénomène de solvation. L'action détergente d'un savon est liée à sa solubilité dans l'eau, c'est-à-dire son pouvoir Moussant. Donc Le milieu acide n'est pas favorable à l'action du savon obtenu.

Une solution acide contient des ions  $H_3O^+$  qui sont l'acide du couple  $H_3O^+/H_2O$ . Comme les ions carboxylate sont la base du couple  $RCOOH/RCOO^-$ , il se déroulera une réaction acide –basique.

La Composition de savon commercialise montre que contient de l'iodopropynylbutylcarbamate qui est fongicide et bactéricide elle provoque allergie, Diethanolamide de Coprah est agent responsable de épaissement et moussant, coco Glucoside toxique agent oxydant alcali peut

former de peroxyde augmente la viscosité et la stabilité de la mousse, sulfate de sodium utilisable dans industrie cosmétique, DMDM Hydantoin est un conservateur,

La composition montre qu'elle conseille d'utiliser le savon liquide naturel d'origine d'huile d'olive et huile d'agrumes que le savon commercialiser (chimique) qui est allergique et toxique. La valeur marchande de savon naturelle est très chère par rapport au savon commercialisé.



A : savon d'huile d'olive ; B : solubilité de savon d'huile d'agrumes et huile d'olive ; C : savon commercialisée

**Figure 14: la solubilité de différents types de savon liquide dans un milieu acide**

### ❖ En milieu salin :

Le pouvoir moussant du savon dans un milieu salin (NaCl) a largement augmenté par rapport à l'eau distillée. Le taux de mousse calculé (TM) est de 40% pour le savon essai par rapport aux témoins au niveau de savon du mélange a de (45%) et pour le savon commercialisée est de (60%) par rapports aux témoins.

En présence d'ions sodium  $\text{Na}^+$ , les ions carboxylates vont réagir en formant un précipité de Carboxylate de sodium, c'est-à-dire du savon liquide a une action très important. Cette réaction de précipitation.



A : savon d'huile d'olive ; B : solubilité de savon d'huile d'agrumes et huile d'olive ; C : savon commercialisée

**Figure 15: la solubilité de différents types de savon dans milieu salin**

### ❖ Viscosité :

Le viscosimètre montre que le savon de huile de mélange indique 62,4 mPa/s et le savon essai montre 89,7 mPa/s et par rapport au savon commerciale 11213 mPa/s.

Le savon commerciale a une viscosité très élevée par rapport aux savons naturelle car elle contient de composée Coco Glucoside (3000-11000 cps) qui augmente la viscosité.

La viscosité d'un savon peut subir toutes sortes d'évolution augmentation et diminution. Les causes de l'augmentation Température élevée, produits d'usure, poussière, erreur d'appoint, oxydation, polymérisation des molécules d'huile essentielle.

Les causes de la diminution Fuite, mauvaise injection, contamination par un gaz, l'eau ou glycol ou par gazoil. Toute évolution anormale de la viscosité doit être détectée à temps.

### Conclusion

Les agrumes occupent aujourd'hui une place importante dans les échanges mondiaux

Des produits végétaux, tel que le citron, Mandarine et pamplemousse, qui est riche en différent métabolites secondaires. Parmi eux, les huiles essentielles qui sont des substances aromatiques, d'une composition chimique complexe et caractérisés par des propriétés biologiques importantes, ce qui leur confère d'être utilisé dans plusieurs domaines : industrie pharmaceutique, la cosmétique, l'industrie alimentaire...etc.

L'objectif de notre étude était de valorisée le sous-produit des agrumes et covaloriser des pépins des agrumes disponible du moment de la saison. Le choix est porté sur extractions et caractérisations des fruits obtenus à partir des pépins des agrumes (Citron ; Mandarine et pamplemousse).

Le rendement en huile essentielle d'**agrumes** extraite par soxhlet était de 44,21%.

L'évaluation de l'activité antiradicalaire de l'huile essentielle des agrumes a montré un pourcentage d'inhibition (PI= 20,88%) elle contient des polyphénols elle a une activité moins important.

Concernant les profils des acides gras huiles par chromatographie en phase gazeuse montre que linoléique étant donné que son majeur est l'acide linoléique. Par ailleurs, on note la prédominance, au niveau du profil lipidique. Ils sont représentés majoritairement par l'acide linoléique suivi de l'acide oléique.

Ce travail nous également permis de nous familiariser avec des utilisations des huiles essentielles des pépins d'agrumes pour la fabrication de formulation de savon liquide (industrie de savonnerie). Cette étude nous permis de nous imprégner dans un secteur très complexe, qui est celui des savons.

## Référence bibliographique

---

### Référence bibliographique :

- [1]: **Gorinstein, S.**, Martin-Belloso, O., Park, Y.S., Haruenkit, R., Lojek, A., Cíz, M., Caspi, A., Libman, I., Trakhtenberg, S., 2001. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. *Food chemistry* 74, 309-315
- [2]: **FAO**: Food and Agriculture Organization. Statistical Databasesm (2012). ([www.FAO.org](http://www.FAO.org) Accessed 19.07.13).
- [3]: **Y. C. Wang, Y. C. Chuang, Y. H. Ku.** Quantitation of bioactive compounds in citrus fruits cultivated in Taiwan, *Food Chem.*, 102 (2007) 1163-1171.
- [4]: **A. Jawad** and T. A. G. Langrish, Optimisation of total phenolic acids extraction from mandarin peels using microwave energy: The importance of the Maillard reaction, *J. Food Eng.*, 109 (2012) 162-174.
- [5]: S. Gorinstein, O. Martin-Belloso, Y. S. Parck, R. Haruenkit, A. Logek, M. Ciz, I. Libman, S. Trakhtenberg, Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits, *Food Chem.*, 74 (3) (2001) 309-315.
- [6]: B. B. Li, B. Smith, M. D. M. Hossain, Extraction of phenolics from citrus peels I. Solvent extraction method, *Sep. Purif. Technol.*, 48 (2006) 182-188.
- [7]: K. Ashok kumar, M. Narayani, A. Subanthini, M. Jayakumar, Antimicrobial Activity and Phytochemical Analysis of Citrus Fruit Peels -Utilization of Fruit Waste, *Inter. J. Eng. Sci. Technol.*, 3 (2011) 5417-5421.
- [8]: Y. S. Huang, S. C. Ho, Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel, *Food Chem.*, 119 (2010) 868-873.
- [9]: **Bordeaux** : 200 p. E Escartin I. (2011). Guide des agrumes. Fondation d'entreprise pour la protection Et la valorisation du patrimoine végétal.
- [10]: PRALORAN C., 1971 - Les agrumes. Ed. editeur 8348, Paris, n° 5, p. 25.
- [11]: **Bailey, G., Carden, M., Clarke, P., & al, e.** (2006). *Mythologie : mythes et légendes du monde entier* (de Lodi ed.). Paris
- [12]: **Scora, R. W. (1988).** Biochemistry, taxonomy and evolution of modern cultivated citrus. Paper presented at the VIth International Citrus Congress.
- [13]: **Ollitrault P., Terol J., Garcia-Lor A., Bérard A., Chauveau A., Froelicher Y., Belzile C., Morillon R., Navarro L., Brunel D., et Talon M.,** 2012. SNP mining in *C. clementina* BAC end sequences; transferability in the Citrus genus (Rutaceae), phylogenetic inferences and perspectives for genetic mapping. *BMC Genomics*. 19p. Article de recherche.
- [14]: **-(FAO-2015)**

-(FAO, 2013).

[15] (journal EL MOUDJAHID, 23/01/2019)

[16] : Haineault S (2011). Les Vertus Thérapeutiques des agrumes, 3ème édition Quebecor : 152 pp

[17]: SPIEGEL-ROY P. et GOLDSCHMIDT E.E., 1996: Biology of Citrus. 1ère édition; Edition Cambridge University Press. 239 p.

[18] : Kimball D.A (1999). Description of citrus fruits. In: "citrus processing: A complete guide". Ed. An Aspen publication. (2), p: 7-35.

[19]: Vivien S (1998). Les unités de mesures de la qualité. Infos-Ctifl 141: 34-36.

[20]: Goodwin T (1980). The biochemistry of the carotenoids. London, Chapman & Hall.

[21]: Souty M, Audergon JM, et al. (1990). Abricot : Les critères de qualité. L'arboriculture fruitière 430 : 16-24.

[22]: Pech JC, Balagué C, Latché A, Bouzayen M, 1994. Postharvest physiology of climacteric fruits: recent developments in the biosynthesis and action of ethylene. Sci Alim, 14 : 3-15.

[23]: DI GIACOMO A., RAPISARDA P. et SAFINA G., 1992 : *L'industria dei Derivati Agrumari.*, Stazione Sperimentale Industria Essenze Derivati Agrumari, Reggio Calabria, Italy

[24]: Marchand, 2002: Cancer preventive effects of flavonoids- a review Biomed pharmacother. vol.56, pp: 296-301.

[25]: Valorisation dans alimentation animal: Moletta, R. le traitements de déchets. 2009, Lavoisier, Paris. Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., et Idaomar, M. Biological effects of essential oils. Food and Chemical Toxicology. (2008), vol. 46, p. 446-475.

[26]: Bruneton, J., "Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes Médicinales" Editions Tec & Doc, (Editions Médicales Internationales): p. 1120.

[27]: Mondello, L., Casilli, A., Tranchida, P.Q., Dugo, P., et Dugo, G. Comprehensive two-dimensional GC for the analysis of citrus essential oils. Flavour and Fragrance Journal, (2005), vol. 20, n°2, p. 136-140

[28]: Kaloustian J. et Hadji-Minaglou F. (2013). La connaissance des huiles essentielles : qualilogie et aromathérapie : Entre science et tradition pour une application médicale raisonnée. Edition: Springer, Paris: 226p.

[29]: Morton, J. 1987. Grapefruit. In: Fruits of warm climates. (Eds), Julia F. Morton, Miami, pp, 152-158.

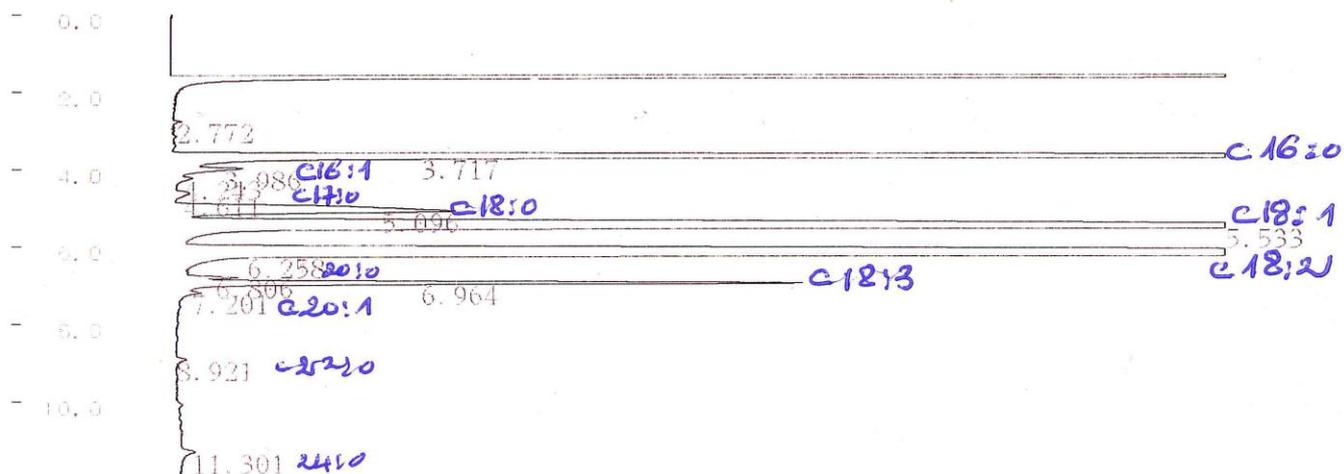
## Référence bibliographique

---

- [30]: **Koul O., Suresh W. &Daliwal G.S.2008.**Essential oils as green pesticides: Potential and constraints.Biopesticide International Vol.4(1):63-84
- [31] : Garneau F.X. Huiles essentielles : de la plante à la commercialisation - Manuel pratique. Corporation Laseve, Université du Québec à Chicoutimi (2005). 185p.
- [32]: Baser K.H.C., Buchbauer G. Handbook of essential oils: science, technology and applications. CRC Press (2009). 1ère éd. 991p.
- [33]: Fernandez X., Chemat F. La chimie des huiles essentielles. Editions Vuibert 2012). 288p.
- [34]: Arome et colorant-Antoine audrain science alimentaire 2, universitee lausanne, 2001
- [35]: Baldacchino, F., Tramut, C., Salem, A., Liénard, E., Delétré, E., Franc, M., Martin, T., Duvallet, G
- [36]: **Libbey J. (2004).**Progrès en dermato-allergologie. 4eme Edition à Lille.P206.
- [37]: François, (1974). Les industries des corps gras : biochimie, extraction, raffinage, nuisance et réglementation. Edition. Tec & Doc. PP : 333-337.
- [38] : **KONE, S, 2000.** Fabrication de savons améliorés.Technical Information, Eschborn, Allemand.P.1-14.
- [39]: Marc D. (1993). Cdt centre pour le développement industriel (convention de Lomé ACP /CEE) : la production de savon.
- [40] : **Donkor G. (1986)** : la fabrication de savon, aspect techniques, économiques, et sociaux édition : atol leuvenstraat5/1 3010 Leuven Belgique
- [41]: Garneau F.X. Huiles essentielles : de la plante à la commercialisation - Manuel pratique. Corporation Laseve, Université du Québec à Chicoutimi (2005). 185p.
- [42]: **Les Norme algérien (journal officielle algérienne).**
- [43]:**Sanchez Moreno C (2002)** Review: Methods, used to evaluate the free radical scavenging activity if foods and biological, systems Foods science and technology international 8,121-137
- [44]:**Figueredo G.** Étude chimique et statistique de la composition d’huiles essentielles d’origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne. Thèse pour le diplôme de docteur d’université (chimie organique). Université Blaise Pascal – Clermont Ferrand II, 2007.
- [45]:**NF EN 12728 Février .2000**
- [46]: **AFNOR NF T 60-100/ ISO 3104**

# Annexe 1

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN= 2 SPEED= 5.0



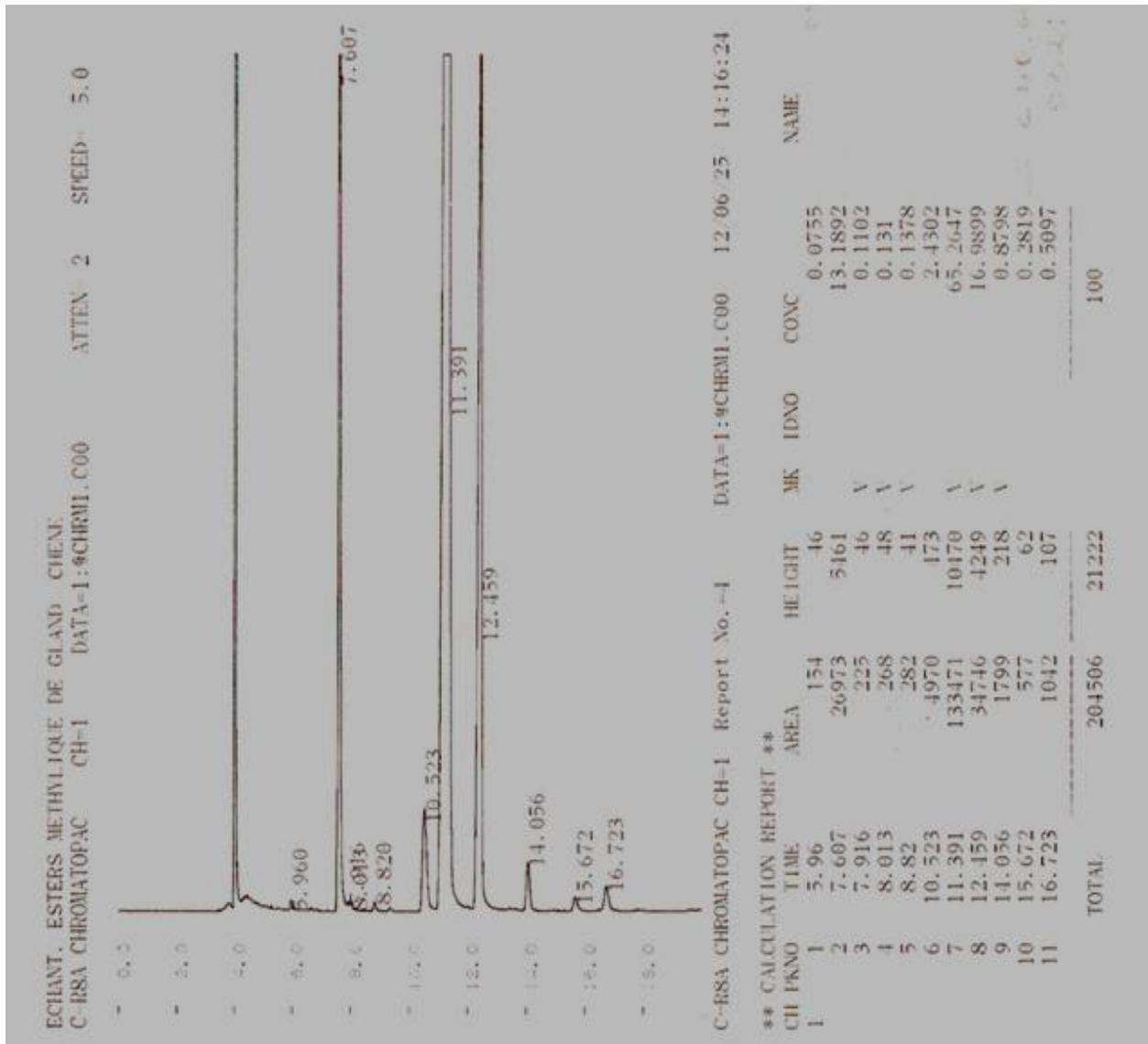
C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=267 DATA=1:@CHRM1.C00 19/04/24 09:42:36

**\*\* CALCULATION REPORT \*\***

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	2.772	106	32				
	2	3.717	57823	10474		1	22.8072	C16:0
	3	3.986	1842	247	V	2	0.7265	C16:1
	4	4.243	368	59	V			
	5	4.611	431	49		3	0.1701	C17:0
	6	5.096	11690	1017		4	4.611	C18:0
	7	5.533	65372	6190	V	5	25.7849	C18:1
	8	6.258	102418	10624	V	6	40.3968	C18:2
	9	6.806	1210	218	V	8	0.4773	<del>C18:0</del>
	10	6.964	12138	2267	V	8	4.7875	C18:3
	11	7.201	605	79	V	9	0.2387	C20:1
	12	8.921	212	34				
	13	11.301	355	47				
TOTAL			254571	31336			100	

**Figure :** Chromatogramme en phase gazeuse d'huile essentielle d'agrumes

## Annexe 2



**Figure :** Chromatogramme CPG des acides gras du gland

## Résumé :

De manière générale, l'extraction des huiles préalable à l'analyse chimique se compose de deux étapes : extraction et analyse. Alors que l'étape analytique requiert en général quelques minutes, l'étape d'extraction nécessite plusieurs heures. C'est le cas de la méthode de soxhlet, Les citrus comme d'autres fruits et légumes sont une source importante de composés bioactifs (composés phénoliques, flavonoïdes, acide ascorbique, etc.).

Ces composés ont des effets bénéfiques sur la santé humaine, car ils possèdent de nombreuses activités biologiques comme l'activité antioxydants, antibactérienne, etc. ; ce qui protège et inhibe les effets néfastes des radicaux libres sur l'organisme humain. Des extraits éthanoliques du pépin d'agrumes ont été testés pour leurs activité-antioxydants.

Les résultats obtenus montrent que La composition de l'huile des pépins d'agrumes a été déterminée en chromatographies en phase gazeuse ; acides gras et stérols. Les graines contiennent 44,21% de matière grasse. L'acide linoléique (40,3968%) est l'acide gras majeur suivi des acides oléique (25,7849%) et acide palmitique (22,8072%).

Mots –Clés: agrumes, acide gras, activité antioxydants, huile essentielle

## ملخص:

بشكل عام، واستخلاص الزيوت قبل التحليل الكيميائي يتألف من مرحلتين: استخراج وتحليل. وفي حين أن الخطوة التحليلية وعادة ما يتطلب بضع دقائق، يتطلب مرحلة الاستخراج عدة ساعات. هذا هو حال الأسلوب سوكسهليت، الحمضيات وغيرها من الفواكه والخضروات مصدر هام للمركبات النشطة بيولوجيا (المركبات الفينولية، الفلافونويدات، وحمض الأسكوربيك، إلخ).

هذه المركبات لها تأثيرات صحية مفيدة، لأنها تملك العديد من الأنشطة البيولوجية مثل النشاط المضادة للأكسدة، والتكنولوجيا، إلخ؛ الذي يحمي ويمنع الآثار الضارة للجذور الحرة في الجسم. تم اختبار اثنوليكيوس مقتطفات من خل أجروميسونت لنشاطها المضادة للأكسدة.

تظهر النتائج المتحصل عليها أن تكوين الزيت من بذور أشجار الحمضيات وقد تم تحديد في تشروماتوجرافيد في مرحلة الغاز؛ والدهون الحمضية والاستيروولات. تحتوي البذور على 44,21 في المائة من الدهون. حمض اللينوليك (40,3968%) حمض الأولييك الأحماض الدهنية الرئيسية المتبعة (25,7849%) وحمض النخليك (22,8072%).

--الكلمات الرئيسية: الحمضيات، والأحماض الدهنية، ونشاط المواد المضادة للأكسدة، من الضروري النفط .

## Summary:

In General, the extraction of oils prior to chemical analysis consists of two stages: extraction and analytical.while the analytical step usually requires a few minute, the extraction stage requires several hours .This is the case of the soxhlet method, the citrus and other fruits and vegetables are an important source of bioactive compounds (phenolic compoundss, flavonoids, ascorbic acid, etc.).

These compounds have beneficial health effects, because they have many biological activities such as antioxidant activity, technology, etc.; which protects and inhibits the harmful effects of free radicals on the body. Ethanolic extracts from the peel of citrus are tested for their antioxidant activity.

The results obtained show that the composition of the oil from seeds of citrus *has* was determined in chromatograph in phase gas; acid fat and sterols. The seeds contain 44, 21% of fat. Linoleic acid (40, 3968%) is followed major fatty acid oleic acid (25, 7849%) and Palmitic acid (22, 8072%).

Mots –Clés: *agrumes, acide gras, activité antioxydants, huile essentielle*