

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'Hamed Bougara de Boumerdes
Faculté de technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de Master
Filière: Génie des procédés
Spécialité: Génie chimique

par

CHAOUCHE Nedjma

Thème

**ETUDE DE L'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES
PAR DEUX MÉTHODES A PARTIR DES ECORCES
D'ORANGE**

Jury

Présidente	Mme ASSELAH Amel	UMBB
Examineur	Ms SAHMOUNE Mohamed Nacer	UMBB
Promoteur	Ms NOURI L'hadi	UMBB
Co-promotrice	Mme BADAOUI Fouzia	

Promotion 2021

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier DIEU le tout puissant qui m'a donné le courage, la patience et la force d'accomplir ce travail.

Je remercie ma chère maman pour son soutien et ses prières grâce auxquelles j'ai pu accomplir ce travail.

Je me remercie beaucoup d'avoir enduré toutes les difficultés et les obstacles que j'ai rencontrés pendant la période de réalisation de ce travail.

Je tiens à adresser mes remerciements à mon promoteur monsieur **Nouri**, professeur à l'université M'hamed Bougara de Boumerdes qui m'a témoigné son soutien et m'a prodigué une orientation judicieuse.

Mes sincères remerciements à ma Co-promotrice Mme **Badaoui Fouzia** Ingénieur chez IAP SONATRACH pour sa gentillesse, son aide précieuse et ses conseils avisés qu'elle m'a donné.

Je remercie également la présidente et les membres du jury d'avoir consacré leur temps pour la lecture de ce manuscrit, et d'accepter de juger et d'évaluer ce travail.

Aussi, je remercie ma famille et ma chère amie Fatma qui m'ont encouragé durant mes études.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A MES CHERS PARENTS

Qui m'ont éclairé le chemin de la vie par leur grand soutien ; je les remercie pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et je leur souhaite une très longue vie , pleine de santé et de prospérité

INCHAA ALLAH .

A mes chères sœurs

Kahina, Kenza, Milissa.

A mes frères

Mohamed, Mourad, Soufain, Younes, Hocine, Hicham.

A ma chère amie:

fatma.

Nedjma.

Résumé:

Cette étude a porté sur la comparaison des rendements entre deux méthodes d'extraction : hydrodistillation (HD) et soxhlet, et l'étude des caractéristiques organoleptiques et physiques d'huile essentielle extraite par hydrodistillation. Ensuite ont été effectuées l'identification ses constituants par Infrarouge et l'évaluation son activité antioxydant.

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que l'hydro distillation a un rendement plus important avec le soxhlet (2,6%, 2,2% respectivement).L'huile essentielle extraite par hydrodistillation a été caractérisée par les propriétés physiques telles que: l'indice de réfraction (1,46622) et le pouvoir rotatoire (+100,1) qui sont conformés aux normes (AFNOR). Les analyses qualitatives des huiles essentielles effectuées par Infrarouge ont montré que l'huile essentielle d'écorce d'orange comporte des groupements fonctionnels suivants (alcools, alcènes, acides, aldéhydes, amides, amines, phénols, anhydrides, esters et Ethers). L'huile essentielle présente un pouvoir antioxydant dont le pourcentage d'inhibition égale à 17,22% ce qui est beaucoup plus faible que la vitamine "C".

Mots clefs: Ecorces d'orange, huile essentielle, extraction, rendement, activité antioxydant

Abstract:

This study relates to the comparison of the yields between two extraction methods: hydrodistillation, soxhlet, and to the study of organoleptic and physical characteristics of essential oil extracted by hydro distillation. Then the identification of their constituents by Infrared and the evaluation of its antioxidant activity.

From the results we found that the hydrodistillation has a higher yield at soxhlet (2.6%, 2.2% respectively) the essential oil extracted by hydrodistillation has been characterized by physical properties among them the refractive index (1.46622) and rotatory power (+100.1) which comply with standards (AFNOR). The qualitative analyzes of essential oils carried out by Infrared showed that the oil extracted by hydrodistillation has the following functional groups (alcohols, alkenes, acids, aldehydes, amides, amines, amides, phenols, anhydrides, esters, Ethers). Essential oil has an antioxidant power with a percentage of inhibition equal to 17.22% which is much lower than vitamin "C".

Keywords: Orange peels, essential oil, extraction, yield, antioxidant activity.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale.....1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I: LES AGRUMES

I.1. Origine et histoire des agrumes2

I.2. Généralité sur les agrumes2

I.3. Production mondiale d'agrumes4

I.4. Différentes variétés d'agrumes.....4

I.5. Transformation des agrumes.....5

I.6. Coproduits de la transformation des agrumes.....6

I.7. Les huiles essentielles6

CHAPITRE II: LES HUILES ESSENTIELLES

II.1. Définition.....7

II.2. Répartition et localisation des huiles essentielles8

II.3. Caractérisations physico-chimiques des huiles essentielles8

II.3.1. Propriétés physiques8

II.3.2. Composition chimique9

II.4. Domaines d'utilisation des huiles essentielles.....9

II.5. Analyses de l'huile essentielle10

II.5.1. Analyse spectroscopie Infra rouge (IR).....10

II.5.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)10

II.5.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG\SM).....	10
II.6. Procèdes d'extraction des huiles essentielles	11
II.6.1. Hydrodistillation (HD).....	11
II.6.2. Extraction par solvant sur appareillage soxhlet	12
II.6.3. Entraînement à vapeur d'eau	13
II.6.4. Hydrodiffusion	13
II.6.5. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)	14
II.6.6. Extraction au CO2 supercritique	14
II.6.7. Extraction par expression à froid.....	15

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I: MATERIELS ET METHODES

I.1. Matériel	18
I.1.1. Matériel végétal.....	18
I.1.2. Matériel utilisé dans laboratoire et opérations préliminaires	18
I.2. Extraction des huiles essentielles	19
I.2.1. Extraction par hydrodistillation.....	19
I.2.2. Extraction dans un soxhlet	20
I.3. Rendements d'extractions.....	21
I.4. Caractères organoleptiques et indices physiques.....	21
I.4.1. Caractères organoleptiques	21
I.4.2. Indice de réfraction (AFNOR, 2000).....	21
I.4.3. Pouvoir rotatoire (AFNOR, 2000).....	22
I.5. Analyses de l'huile essentielle	23
I.5.1. Spectroscopie Infra-rouge (IR).....	23
I.6. Evaluation l'activité antioxydant.....	23

CHAPITRE II: RESULTATS ET DISCUSSION

II.1. Rendements d'extractions.....	25
II.1.1. Hydrodistillation (HD).....	25

II.1.2. Extraction dans un soxhlet	26
II.2. Etude comparative entre les deux méthodes d'extraction utilisées	26
II.3. Caractéristiques organoleptiques et physiques.....	28
II.3.1. Caractéristiques organoleptiques	28
II.3.2. Caractéristiques physiques	28
II.4. Analyses de l'huile essentielle	29
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)	29
II.5. Activité antioxydante	30
Conclusion Générale.....	32

Références bibliographiques

Annexe

Liste d'abréviations

AA : *Activité antioxydante.*

AFNOR : *Association Française de Normalisation.*

CPG : *Chromatographie en phase gazeuse.*

CPG\SM: *Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.*

DO: *Densité optique.*

DPPH: *1-diphényl-2-picrylhydrazyle.*

HE: *Huile essentielle.*

HEs: *Huiles essentielles.*

HPLC: *Chromatographie en phase liquide haute performance.*

I20: *Indice de réfraction à 20°C.*

IAP: *l'Institut Algérien du Pétrole.*

IR: *Infra rouge.*

Iso: *International Organization for Standardization.*

It: *Indice de réfraction à la température ambiante ou de mesure.*

NaCl: *Chlorure de sodium.*

nm: *Nanomètre.*

RHE: *Rendement en huile essentielle.*

SC-CO₂: *CO₂ supercritique.*

SM: *Spectrométrie de masse.*

UV-Visible: *Ultraviolet-visible.*

µl: *Microlitre.*

Liste des figures

Figure 1: Coupe transversale d'une orange.	3
Figure 2: Schéma d'un montage d'Hydrodistillation..	11
Figure 3: Appareil de soxhlet.....	12
Figure 4: Entraînement à vapeur d'eau à l'échelle industrielle.....	13
Figure 5: Montage d'hydrodiffusion.....	14
Figure 6: Montage d'extraction assistée par micro-onde.....	14
Figure 7: Extraction au CO2 supercritique.	15
Figure 8: La méthodologie expérimentale.	17
Figure 9: Ecorces d'orange baroyées.	18
Figure 10: Dispositif d'hydrodistillation utilisé à l'échelle du laboratoire.....	19
Figure 11: Dispositif de soxhlet utilisé à l'échelle du laboratoire.	20
Figure 12: Un polarimètre.....	22
Figure 13: Appareil IR.....	23
Figure 14: Cellule.....	23
Figure 15: La forme libre et réduite du DPPH.....	24
Figure 16: Rendement en huile essentielle d'écorce d'orange.....	25
Figure 17: Rendement en huile essentielle en fonction du procédé utilisé.....	27
Figure 18: Spectre infrarouge d'huile essentielle d'écorce d'orange.....	29
Figure 19: Spectre infrarouge de polypropylène.....	Error! Bookmark not defined.
Figure 20: Les activités antioxydantes de huile essentielle d'écorce d'orange et de vitamine "C".	30

Liste des tableaux

Tableau 01: Les aspect des HEs obtenues par deux méthodes d'extraction.	27
Tableau 02: Les principales caractéristiques organoleptiques.....	28
Tableau 03: Les caractéristiques physiques d'HE d'écorce d'orange.	29
Tableau 04: Les activités antioxydants de huile essentielle et de vitamine "C".	31

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'agrumiculture constitue le plus grand secteur de production des fruits dans le monde, avec plus de 89 millions de tonnes produites durant l'année 2014 (USDA, 2014), plus que le tiers de cette production est transformé industriellement en jus. La quantité correspondante de déchets industriels d'agrumes est estimée à 15×10^6 tonnes (Marin, 2007). Le coproduit de la transformation industrielle des agrumes est constitué essentiellement des écorces d'agrumes qui peuvent constituer une source intéressante de matière première pour la production des huiles essentielles. La valorisation de ces déchets et la récupération des huiles essentielles permettront non seulement d'ajouter une valeur à l'industrie des agrumes mais aussi de participer à la dépollution de l'environnement.

L'objectif de ce travail consiste à :

- L' étude de l'extraction des huiles essentielles à partir des écorces d'orange par les méthodes suivantes : hydrodistillation et soxhlet.
- La détermination des caractéristiques organoleptiques et physiques d'huile essentielle extraite par hydrodistillation et l'évaluation de son activité antioxydante.
- Nous avons effectué les analyses IR afin d'identifier ses principaux groupements fonctionnels.

Ce mémoire est composé de deux parties :

- ✓ **La première partie** (étude bibliographique) comporte deux chapitres : le premier chapitre a porté sur les agrumes et le deuxième chapitre sur les huiles essentielles ainsi que les procédés d'extraction.
- ✓ **La deuxième partie** (étude expérimentale) elle comporte aussi deux chapitres : le premier chapitre a été consacré à la description du matériel et méthodes de caractérisation. Le deuxième chapitre a été consacré aux résultats et discussion.
- ✓ Le mémoire se termine par une conclusion générale.

**ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE I: LES AGRUMES

I.1. Origine et histoire des agrumes

L'histoire des agrumes, d'après (**Webber, 1967**): la plupart des types d'agrumes sont originaires des grandes zones à climat tempéré autour des montagnes de l'Himalaya et du sud-Est Asiatique. La première mention écrite sur les agrumes se trouve dans la littérature Sanskrit la culture des agrumes a commencé en Chine probablement.

Le cédrat est le premier agrume introduit en Europe par Theophrastus. Le cédrat fut d'abord utilisé comme parfum et comme insecticide. Au 10ème siècle, les conquérants arabes réintroduisent le cédrat en Europe et introduisent de nombreuses nouveautés tels que le citron et l'orange amère. A reformuler en Europe occidentale l'utilisation et la culture du citron, du bigaradier et de la lime.

Les grands navigateurs, ont non seulement élargi notre vision du monde mais ont également joué un rôle important dans la diffusion des agrumes. Christophe Colomb introduisit en 1493 le citron et la lime dans l'île d'Hispaniola . C'est par hasard que ces navigateurs, lors des grands voyages, découvrent le rôle de la vitamine C présente dans le citron comme moyen de lutte contre le scorbut. Depuis ce temps, les agrumes partent à la conquête du monde.

Le dernier agrume arrivé en Europe fut le mandarinier au début du 19ème siècle. Depuis lors, il est devenu l'un des agrumes les plus populaires et une source de développement continu.

I.2. Généralités sur les agrumes

Le mot «agrumes» 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 (**Bordeaux, 2011**).

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 (**Bordeaux, 2011**).

La coupe transversale du fruit permet de distinguer les parties suivantes (figure 01)

-Une peau ou un écorce rugueuse, résistante, de couleur vive (du jaune à l'orange), plus connu sous le nom d'épicarpe (ou flavedo), qui recouvre le fruit et le protège des dommages. Ses glandes oléifères contiennent des huiles essentielles qui donnent au fruit son odeur caractéristique.

-Un mésocarpe (ou albedo) blanc, épais et spongieux, qui forme avec l'épicarpe, le péricarpe ou peau du fruit.

-La partie interne, constituée de la pulpe, est divisée en segments (carpelle) où se concentre le jus (avec sans pépins selon les variétés) et en une enveloppe radiale épaisse (ou endocarpe). Cette partie, riche en sucre soluble, renferme des quantités significatives de vitamine C, de pectine, de fibres, de différents acides organiques et de sel de potassium, qui donnent au fruit son acidité caractéristique (**Bousbia, 2011**).

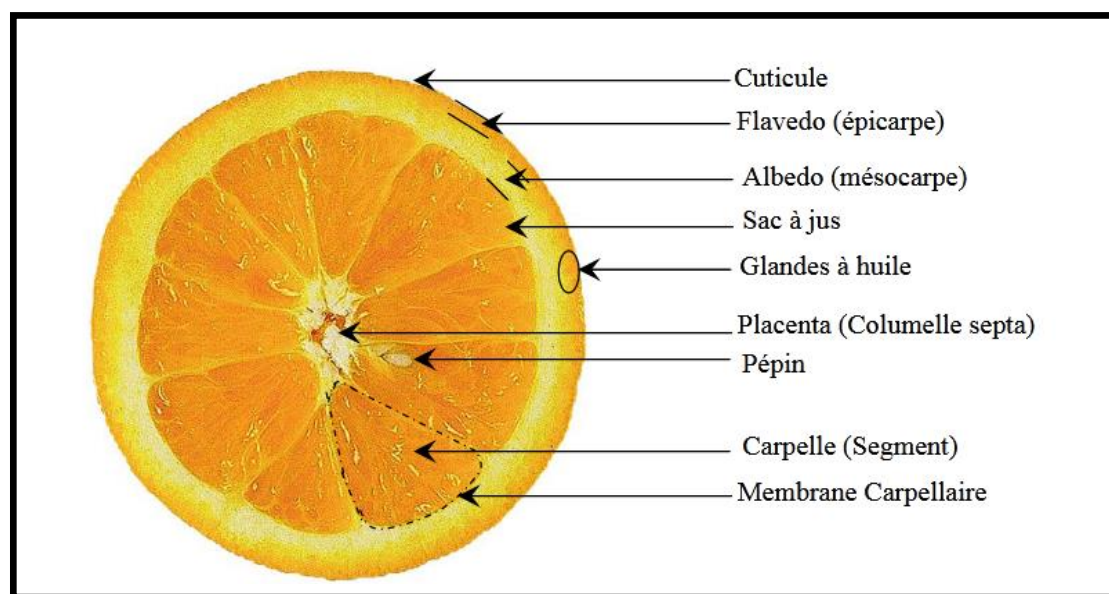


Figure 01: Coupe transversale d'une orange.

D'après Praloran (**Praloran, 1971**) la position taxonomique des agrumes, selon Swingle est celle indiquée comme suite :

-Règne: Végétale.

-Embranchement: Angiospermes.

-Classe: Eudicotes.

- Sous classe:** Archichlomydeae.
- Ordre:** Germinale (Rutales).
- Famille:** Rutaceae.
- Sous-famille:** Aurantioideae.
- Tribus:** Citreae.
- Sous-tribu:** Citrinae.
- Genre:** Poncirus, Fortunella et Citrus.

I.3. Production mondiale d'agrumes

La production mondiale d'agrumes se situe autour de 89 millions de tonnes (MT), dont 73% de la production sont consommés en frais, 26% sont destinés à la transformation et 9% à l'exportation. Cette production est répartie en plusieurs variétés d'agrumes dans laquelle l'orange représente 57%, la mandarine 30%, le pamplemousse 7% et le citron et la lime 6% (USDA, 2014). Avec une production de 17,34 MT, le Brésil est le premier producteur d'oranges dans le monde. Il assure 34% de la production mondiale, suivi par la Chine (7,6 MT), les Etats-Unis (6,29 MT) et l'Union Européenne (6,07 MT) (**M'hiri, 2015**).

I.4. Différentes variétés d'agrumes

Il existe différentes variétés des Citrus, agrumes consommés et utilisés industriellement partout dans le monde:

✓ Les oranges

Selon (**B.I.H.A, 2009**) l'oranger est une variété traditionnelle très appréciée par le consommateur pour ses qualités gustatives et produisant chaque année des rendements très élevés. Plusieurs variétés existent telles que (Navelina, Salustiana, Thomson navel, Washington navel, La main de bouddha, Orange double fine améliorée, Oranges sanguines, les oranges douces).

✓ Les mandarines

Selon Brebion (**Brebion, 1999**) l'orange des Mandarines a été cultivée en Chine pendant plusieurs centaines d'années avant d'être introduite en Occident, d'abord en Grande-Bretagne. Les premiers mandariniers arrivèrent en 1805 et s'implantèrent en Provence. La culture

démarra en Algérie en 1850. Parmi eux (SatsumaMiho et SatsumaWase, Clémentinier, Méditerranéenne).

✓ **Le Citron**

Selon Virbel-Alonso (**Virbel-Alonso, 2011**) le citrus limon à peau plus épaisse. La variété la plus cultivée en Europe est le Verna. On trouve aussi l'Eureka, en provenance des États-Unis mais cultivé également en France, et le Santa Teresa. Le citron vert (*Citrus aurantifolia*) n'est pas un citron jaune cueilli avant maturité, mais une espèce à part entière, que l'on appelle aussi la lime.

✓ **Les pamplemousses**

Selon Virbel-Alonso (**Virbel-Alonso, 2011**) le pamplemousse (*Citrus grandis*) est un fruit qui peut mesurer jusqu'à 30 cm de circonférence et sert surtout à réaliser des marmelades ou parfois des jus. Il est également utilisé dans la fabrication de médicaments. Le pomélo (*Citrus xparadisi*), que l'on appelle à tort « pamplemousse », est beaucoup plus petit et possède une chair blanche ou rosée. Le Ruby Red et le Star Ruby sont des variétés bien connues.

✓ **Les pomelos**

Selon Brebion (**Brebion, 1999**) le pomelo est une hybridation ou une mutation de pamplemoussier, apparue aux Antilles au début de XIX^{ème} siècle. Il est surtout cultivé dans les pays tropicaux (Antilles, Floride et Amérique du sud), mais il fructifie bien aussi sur la côte d'Azur. La variété à chair acide "Duncan" sert surtout à la fabrication de jus ; elle est peu à peu remplacée sur les tables par les variétés "Ruby" ou "Star Ruby", à chair rosée et douce.

I.5. Transformation des agrumes

Les agrumes sont un bon exemple de transformation des produits agricoles à grande échelle qui utilise une approche de raffinerie. Une gamme de culture d'agrumes est transformée pour produire des huiles essentielles à double usage aussi bien comme arômes que comme ingrédients de parfum. Plus de 400 à 500 millions d'arbres sont cultivés, et quelques 75000 tonnes/an de d-limonène et d'huile d'orange produites à partir du fruit et également des huiles essentielles spéciales telles que les huiles de petit grain et de néroli. La peau d'orange restante est ensuite soumise à pression ou à être râpée pour en extraire la soi-disant «huile pressée à froid» ou "essence d'agrumes", source d'arômes et de nombreuses molécules utiles au parfum (**Bousbia, 2011**).

I.6. Coproduits de la transformation des agrumes

Les produits résultant de la transformation d'agrumes sont les jus de fruits, les huiles essentielles et la peau. Cette dernière, avec la pulpe et les graines, constituent les résidus industriels et comptent pour 40-60 du poids de la matière première. Au cours de la transformation des agrumes, les écorces sont les sous-produits primaires, non traitées, elles deviennent une source de pollution environnementale. Les écorces sont utilisées comme mélasse pour l'alimentation des animaux. Des études récentes ont montré que ces écorces sont une source de composés biologiquement actifs. Elles sont riches en vitamine C et en métabolites secondaires tels que les composés phénoliques en particulier les flavonoïdes et les huiles essentielles. Ces dernières sont les composés les plus importants grâce à leurs diverses activités biologiques telles que les activités antimicrobienne, antifongique, anti-inflammatoire et antioxydante (**Lagha-Benamrouche S. a., 2017**).

I.7. Les huiles essentielles

Les huiles essentielles ou essences végétales sont des produits huileux, volatils, odorants et incolores ou légèrement teintés, obtenus par distillation à la vapeur d'eau, par expression, par incision ou par enfleurage du matériel végétale (**Ouis, 2015**). Elles se localisent dans toutes les parties vivantes de la plante (**Chenni, 2016**).

CHAPITRE II : LES HUILES ESSENTIELLES

Depuis l'antiquité un grand nombre de plantes aromatiques et médicinales, des plantes épicées et autres possèdent des propriétés biologiques très intéressantes, qui trouvent l'application dans divers domaines à savoir en médecine, pharmacie, cosmétique et agriculture, grâce aux principes actifs qu'elles contiennent : flavonoïdes, hétéroside, alcaloïdes, saponosides, quinone, vitamine, ... et huiles essentielles. Une huile essentielle est en général un mélange de substances naturelles volatiles obtenues par Co-distillation avec la vapeur d'eau à partir de la biomasse végétale. Les huiles essentielles se caractérisent par leur odeur, leur goût, leurs propriétés physicochimiques et biologiques. Elles constituent donc une source intéressante de nouveaux composés dans la recherche de molécules bioactives. Ces essences ont une fonction primordiale non seulement pour la plante, mais aussi pour l'environnement (**Cheriti, 2013**).

II.1. Définition

Les huiles essentielles (HEs) appelées aussi essences, sont des mélanges de substances aromatique produites par nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois. Elles sont présentes en petites quantités par rapport à la masse végétale, elle sont odorantes et très volatiles, c'est-à-dire qu'elles s'évaporent rapidement dans l'air (**Bekhechi, 2010**).

Les HEs sont classées selon la nature chimique des principes actifs majeurs, ainsi que sur le mode d'extraction, ou les effets biologiques. Leurs composants peuvent être regroupés en six classes:

- ✓ Les hydrocarbures,
- ✓ Les alcools,
- ✓ Les esters,
- ✓ Les aldéhydes,
- ✓ Les cétones,
- ✓ Les lactones et oxydes (**Funk & wagnalls, 2004**).

II.2. Répartition et localisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs: Il y a environ 500 000 plantes sur terre; 10 000 d'entre elles, environ, possèdent des propriétés médicinales (**Encyclopédie, 2001**).

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 (**Mondello, 2005**).

Elles sont élaborées par des glandes sécrétrices qui se trouvent sur presque toutes les parties de la plante. Elles sont sécrétées au sein du cytoplasme de certaines cellules ou se rassemblent sous formes de petites gouttelettes comme la plupart des substances lipophiles (**González-Trujano, 2007**).

II.3. Caractérisations physico-chimiques des huiles essentielles

II.3.1. Propriétés physiques

Selon Bardeau (**Bardeau, 1976**) et Bruneton (**Bruneton, 1999**) et Legrand (**Legrand, 1978**), les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques:

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160° à 240°C.
- Leur densité varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles de saffran, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).
- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles dissolvent les graisses, l'iode, le soufre, le phosphore et réduisent certains sels.
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides, voire rétinolides, très odorantes et volatiles.
- A température ambiante, elles sont généralement liquides, incolores ou jaunes pâles, il existe, cependant, quelques exceptions, exemple : huile essentielle à azulène de coloration bleue.

II.3.2. Composition chimique

Les constituants des huiles essentielles appartiennent, de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part, et le groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane, beaucoup moins fréquents, d'autre part. Elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus dégradatifs mettent en jeu des constituants non volatils (**Bruneton, 1999**).

- **Terpénoïdes**

Les terpènes sont des hydrocarbures naturels, de structure cyclique ou de chaîne ouverte, leur particularité structurale la plus importante est la présence dans leur squelette d'unité isoprénique à 5 atomes de carbone C₅H₈. Ils sont subdivisés selon le nombre d'entité isoprènes en monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes, tétraterpènes (**Hernandez Ochoa, 2005**).

- **Les composés aromatiques**
- **Les composés phénoliques**

II.4. Domaines d'utilisation des huiles essentielles

II.4.1. En médecine

L'aromathérapie est une forme de médecine alternative dans laquelle les HEs ont une grande importance car elles introduisent de nombreux effets curatifs. Ainsi elles s'utilisent de plus en plus dans diverses spécialités médicales telles que : la podologie, l'acupuncture, la masso-kinésithérapie, l'ostéopathie, la rhumatologie ainsi que dans l'esthétique (**Ouis, 2015**).

II.4.2. En cosmétologie

L'industrie des cosmétiques et le secteur des produits d'hygiène sont également des consommateurs, même si le coût souvent élevé des produits naturels conduit parfois à privilégier, pour les formulations de grande diffusion, les produits synthétiques. Puisque la majorité des cosmétiques contiennent une certaine quantité d'huile essentielle comme élément parfumant, il serait probable que ces essences servent aussi à préserver ces cosmétiques tout en leur assurant une odeur agréable. A la limite de la pharmacie et des produits d'hygiène (**Bekhechi, 2010**).

II.4.3. Dans les industries agroalimentaires

En vertu de leurs propriétés antiseptiques et aromatiques, les HEs sont employées quotidiennement dans les préparations culinaires (ail, laurier, thym,..). Elle sont également très prisées en liquoristerie (boissons anisées, kummel) et en confiserie. Leur pouvoir antioxydante permet de conserver les aliments en évitant les moisissures (**Ouis, 2015**).

II.5. Analyse de l'huile essentielle

II.5.1. Analyse par spectroscopie Infra rouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques de façon non ambiguë, tous les composés chimiques, sauf les atomes et les molécules diatomiques symétriques, l'infrarouge est et a été souvent employé comme une norme pour les études d'intercomparaison des différentes mesures (**Gratien, 2008**).

II.5.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Le principe de la séparation par CPG consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases; l'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire (**Chem & Eng news, 1991**), (**Edith, 1998**).

II.5.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG\SM)

Le principe de cette méthode consiste à transférer par la phase mobile les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse dans le spectromètre de masse ou ils sont soumis à une fragmentation en ions, de masses variables dont la séparation sera fonction de leur masse. Le spectre d'un pic inconnu trouvé est identifié par comparaison avec une ou plusieurs bibliothèques de référence à condition que la similitude des spectres, inconnus et référence, soit suffisante et que les indices de rétention soient identiques, dans des conditions opératoires comparables (**Desjobert, 1997**).

II.6. Procèdes d'extraction des huiles essentielles

II.6.1. Hydrodistillation (HD)

Il s'agit de la méthode la plus simple et de ce fait la plus anciennement utilisée. Le matériel végétal est immergé directement dans un alambic rempli d'eau placé sur une source de chaleur (figure 02) (Franchomme, 1990). L'ensemble est ensuite porté à ébullition sous une pression atmosphérique. La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau un mélange azéotropique.

Ce mélange constitué d'eau et d'huile essentielle (HE) est ensuite refroidi et condensé dans un essencier ou vase florentin. Une fois condensé, eau et molécules aromatiques, du fait de leurs différences de densité, se séparent en une phase aqueuse et une phase organique contenant l'HE. La distillation peut s'effectuer avec ou sans cohobage (recyclage de l'eau de distillation à l'aide d'un siphon) des eaux aromatiques obtenues lors de la décantation (Chenni, 2016).

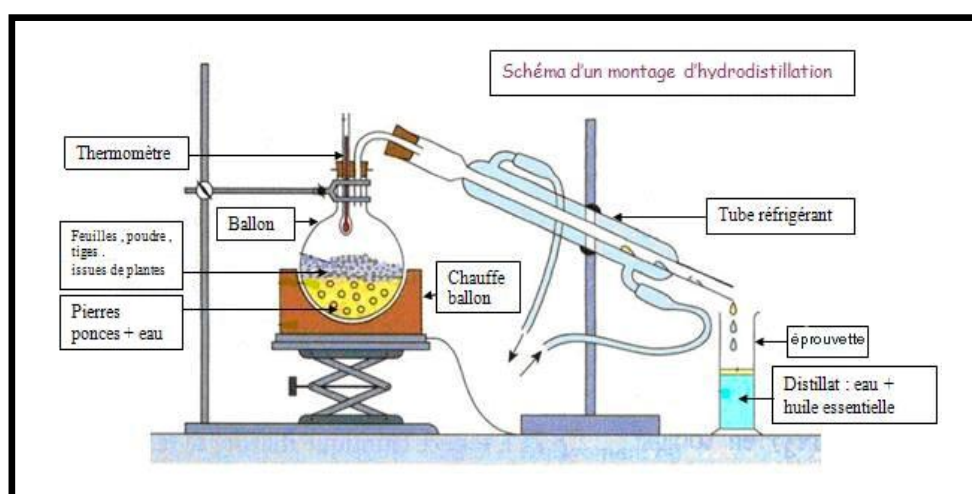


Figure 02: Schéma d'un montage d'Hydrodistillation (Hydrodistillation).

-L'avantage de cette méthode réside dans le contact direct entre la plante et l'eau bouillante; cette technique est réservée habituellement aux dosages des huiles essentielles au laboratoire.

-Les inconvénients de ce mode d'extraction sont:

- Certaines substances sont altérées à température élevée en présence d'eau.

- Certains constituants des essences, solubles dans l'eau, ne se trouveront pas dans l'essence ou tous au moins n'y seront que partiellement représentés.
- Des phénomènes physiques et chimiques se produisent et modifient sensiblement le contenu de la matière végétale et par conséquent l'huile essentielle (**Garnero, 1977**).

II.6.2. Extraction par solvant sur appareillage soxhlet

L'extraction par soxhlet, qui a été employée pendant longtemps, est une technique standard et la référence principale pour évaluer la performance d'autres méthodes d'extraction solide-liquide. L'extraction par soxhlet est une technique générale et bien établie, et qui dépasse en performance les autres techniques conventionnelles d'extraction. excepté dans le cas de l'extraction des composés thermolabiles (**De Castro, 1998**).

Dans un système conventionnel de soxhlet comme montrée dans la figure (03), la matière végétale est placée dans une cartouche, et remplie de solvant frais condensé à partir d'un ballon à distiller. Quand le liquide atteint le niveau de débordement, un siphon aspire la solution de la cartouche et la décharge de nouveau dans le ballon à distiller, portant les corps dissous extraits dans le liquide en bloc. Dans le ballon, le corps dissous (soluté) est séparé du solvant par distillation. Le soluté reste dans le flacon et le solvant frais passe de nouveau dans le lit de solide. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'extraction complète soit réalisée (**Luque-Garcia, 2004**).



Figure 03: Appareil de soxhlet (**Verrerie Dumas**).

II.6.3. Entrainement à vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'un des procédés d'extraction les plus anciens pour l'obtention des HEs. Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur ascendant ou descendant sans macération préalable. Cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale, elle est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils contenus dans les végétaux sont entraînés par la vapeur d'eau. Le plus souvent, la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille perforée (Chenni, 2016).

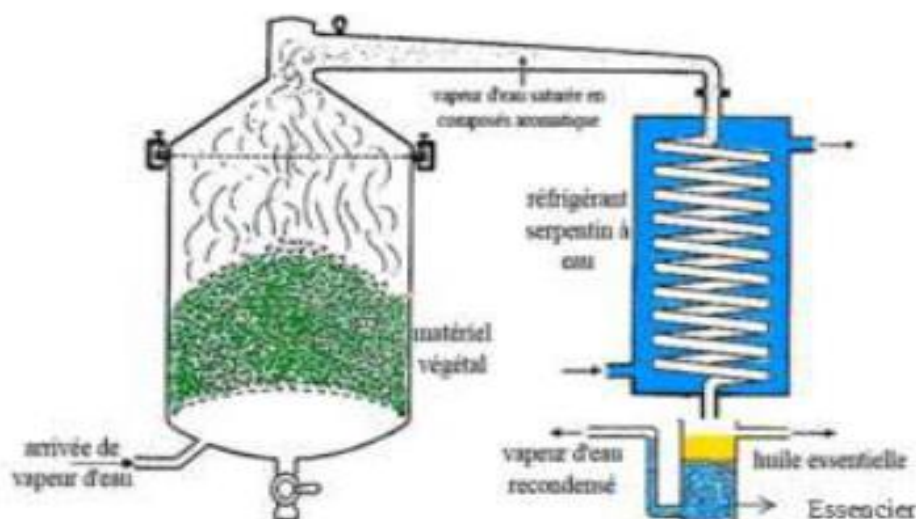


Figure 04: Entrainement à vapeur d'eau à l'échelle industrielle.

II.6.4. Hydrodiffusion

Le principe de ce nouveau procédé consiste à pulser de la vapeur d'eau à très faible pression à travers la masse végétale, du haut vers le bas à travers le végétal disposé sur une grille à l'intérieur d'un parallélépipède métallique, ce qui permet une meilleure répartition de la charge. L'huile essentielle s'écoule vers un collecteur permettant un équilibrage de pressions.

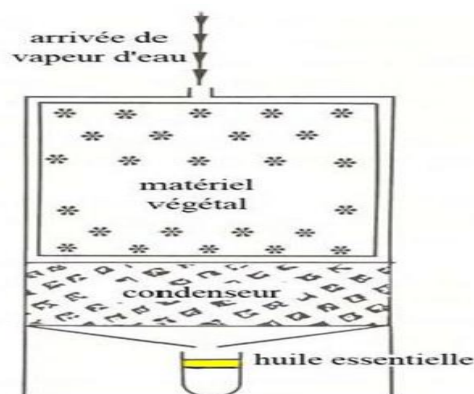


Figure 05: Montage d'hydrodiffusion

II.6.5. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)

L'extraction assistée par micro-ondes est un processus par lequel l'énergie micro-onde accélère l'extraction. Ce traitement accélère la rupture des cellules en provoquant une augmentation rapide de la température et de la pression interne dans les parois des cellules végétales (M'hiri, 2015).

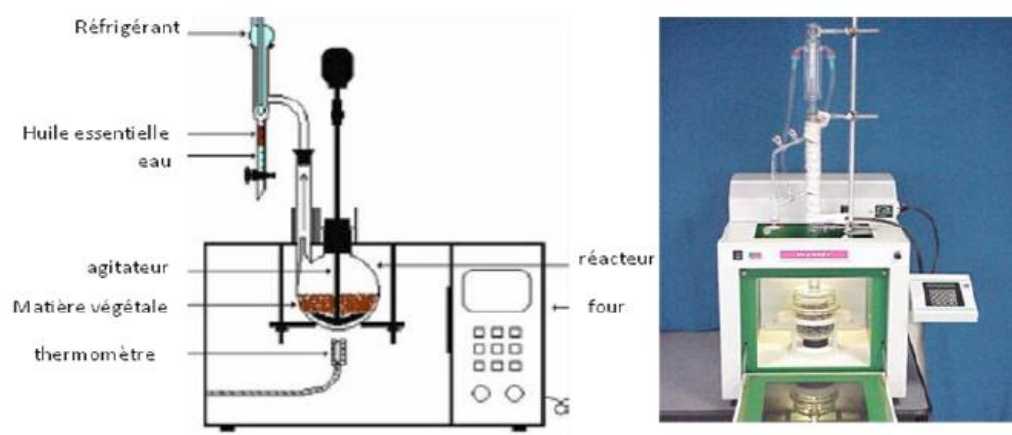


Figure 06: Montage d'extraction assistée par micro-onde.

II.6.6. Extraction au CO_2 supercritique

L'originalité de cette technique d'extraction (Figure 07) réside dans le type de solvant employé : le CO_2 supercritique. Au-delà du point critique ($P = 73,8$ bars et $T = 31,1$ °C), le CO_2 possède des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Ce qui lui confère un bon pouvoir d'extraction qui est plus facilement modulable en jouant sur les

conditions de température et de pression. Le CO_2 supercritique est un solvant idéal puisqu'il est naturel, inerte chimiquement, ininflammable, non toxique, sélectif, aisément disponible, peu coûteux et s'élimine facilement de l'extrait. Cette technique présente, ainsi, énormément d'avantages (Piochon, 2008).



Figure 07: Extraction au CO_2 supercritique.

II.6.7. Extraction par expression à froid

Ce procédé d'extraction est simple et ne modifie pas le produit obtenu, c'est pourquoi on appelle ce dernier «essence» et non huile essentielle, cependant cette technique a aussi des points négatifs. La durée de vie d'un produit obtenu par expression à froid est courte. En effet, elle ne dépasse guère 6 mois dans la plupart des cas. De plus, seule la famille des agrumes peut être soumise à ce genre d'extraction et le matériel doit être remplacé régulièrement. Par ailleurs, une bonne maîtrise est nécessaire, la main d'œuvre est donc coûteuse (**Extraction par expression à froid**).

**ETUDE
EXPERIMENTALE**

PRESENTATION DE IAP SONATRACH-BOUMERDES

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire de l'institut Algérien du pétrole (IAP) de SONATRACH. Le laboratoire s'occupe de l'extraction, la caractérisation et l'analyse des huiles essentielles ainsi que l'évaluation d'activité antioxydante.

Fondée en 1963, SONATRACH est la première entreprise du continent Africain, elle œuvre principalement dans l'exploration, le transport, le traitement et la commercialisation des produits pétroliers liquide et gazeux. SONATRACH est classée 12^{ème} parmi les compagnies pétrolières mondiales. Sa production globale (tous produits confondus) est d'environ 160 millions de Tap (tonnes équivalent pétrole) en 2015.

L'institut algérien du pétrole (IAP) est un institut de la SONATRACH, spécialisé dans les métiers de l'industrie du pétrole et des hydrocarbures. L'institut a été créé le 29 novembre 1965, avec comme principal objectif de répondre aux besoins spécifiques en matière de formation du secteur de l'énergie et le doter en personnel qualifié requis par le développement rapide de l'industrie pétrolière.

La mise en œuvre de la stratégie de développement du pays au début des années 70 a abouti à l'élargissement des missions de l'IAP, ce qui lui a fait prendre la dénomination « institut algérien du pétrole, du gaz de la chimie et de la pétrochimie.

L'IAP, principal outil de formation du secteur des hydrocarbures est présent au niveau des sites industriels de l'entreprise à travers ses écoles réparties sur le territoire national.

L'IAP a pour objectifs :

- La formation d'ingénieurs de techniciens supérieurs et de techniciens dans le domaine des hydrocarbures ;
- La formation des formateurs par l'ouverture d'un cycle de post-graduation dans différentes disciplines ;
- La promotion du personnel en activité dans le secteur par le recyclage et le perfectionnement ;
- La recherche scientifique et technique.

CHAPITRE I:
MATERIELS ET METHODES

L'objectif de ce travail est l'extraction de l'huile d'écorce d'orange par la méthode d'hydrodistillation et d'extraction par appareil de soxhlet, et la détermination de ses caractéristiques physiques et organoleptiques, et ses groupements fonctionnels en utilisant la méthode IR, dans le but de contrôler la qualité et l'évaluation de l'activité antioxydante.

Le travail à été fait, au laboratoire de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP). Le laboratoire s'occupe de l'extraction, la caractérisation ainsi que la détermination de leur activité antioxydante. La figure (08) suivante récapitule la méthodologie expérimentale.

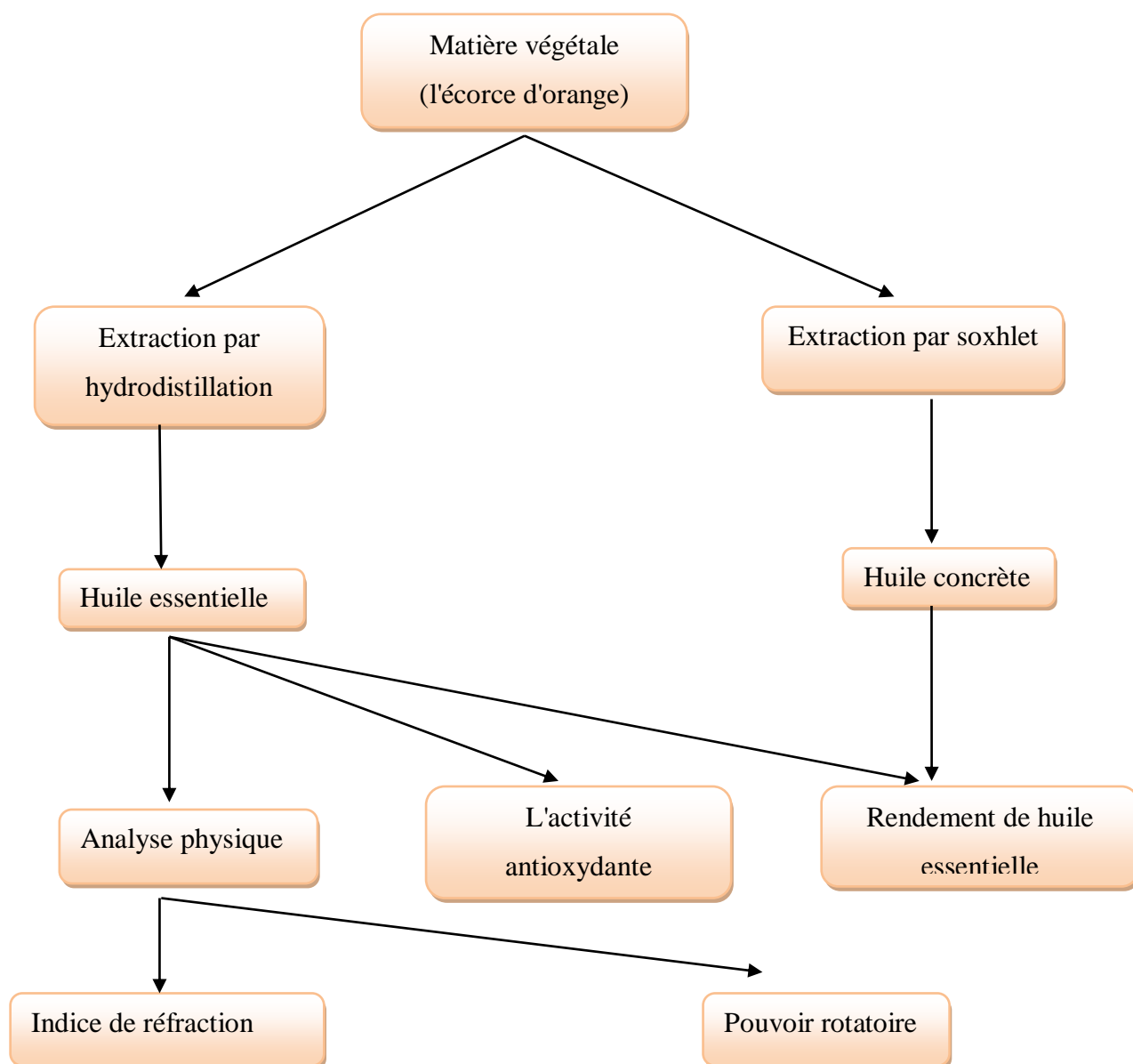


Figure 08: La méthodologie expérimentale.

I.1. Matériel

I.1.1. Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé pour notre étude est les écorces d'orange de la variété de «Thomson», elle a été achetée d'un marché local de la région de Boumerdès. Les fruits fraîchement récoltés ont été nettoyés, lavés et ensuite séchés avec une serviette en coton.

I.1.2. Matériel utilisé dans laboratoire et opérations préliminaires

Le matériel utilisé pour les différents tests effectués au laboratoire est le suivant: Appareil de soxhlet, rot à vapeur, réfractomètre, éprouvette graduée, balance, agitateur magnétique, chauffe ballon, réfrigérant, thermomètres, béchers, erlenmeyers, flacons, tubes, pipetes pasteurs.

Les opérations préliminaires ont été réalisées seulement pour le procédé d'extraction par soxhlet.

✓ Séchage

Les zestes réduits en dés sont séchés dans une étuve portée à une température de 45C° pendant une durée de 24heures.

✓ Broyage

Les zestes d'oranges séchées subissent un broyage à l'aide d'un broyeur à couteau de marque IKA. Les écorces d'orange sont réduites à l'état de poudre (figure 09).



Figure 09: Ecorces d'orange baroyées.

I.2. Extraction des huiles essentielles

I.2.1. Extraction par hydrodistillation

Le dispositif expérimental d'hydrodistillation utilisé dans notre travail est représenté par la figure (10):



Figure 10: Dispositif d'hydrodistillation utilisé au niveau du laboratoire.

- **Mode opératoire :**

-Une masse 50g de matière végétale (zeste d'orange) est introduite avec 250ml d'eau distillée dans un ballon de 250ml. On chauffe le mélange dans un chauffe ballon pendant 2h et demi à la température d'extraction a 96°C où l'huile essentielle est entraînée par la vapeur d'eau. Le distillat (huile essentielle-vapeur d'eau) se condense au niveau du condenseur et est collecté dans une éprouvette graduée.

-Nous ajoutons au distillat du chlorure de sodium (NaCl) puisque l'huile essentielle est moins soluble dans l'eau salée.

-Cette opération est suivie de l'ajout de 3ml de cyclohexane au distillat.

-Séparer les deux phases (hydrolat\ huile essentielle) par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter et récupérer l'huile essentielle dans un bécher.

-On ajoute une cuillère du grain de sulfate de magnésium anhydre (poudre) pour sécher l'huile essentielle puis on la filtre.

L'expérience a été réalisée 8 fois pour avoir une quantité en huiles essentielles suffisante.

I.2.2. Extraction dans un soxhlet

L'extraction de la matière grasse faite avec des solvants organiques (hexane, éther de pétrole, chloroforme) est réalisée par un appareil Soxhlet pendant trois temps d'extraction (4 heures, 6 heures et 8 heures). Après évaporation du solvant, la teneur en matières grasses brutes est déterminée par la méthode directe, qui consiste à peser l'huile directement obtenue après évaporation du solvant organique.

- **Mode opératoire (ISO659 ,octobre1998)**

- Placer, dans l'appareil à extraction la cartouche contenant la prise d'essai broyée (25g de matière végétale).
- Verser dans le ballon la quantité nécessaire (150ml) de solvant (Hexane)
- Adapter le ballon à l'appareil à extraction.
- Régler la température à 65°C (éviter les surchauffes).
- Après une extraction d'une durée de 4h, éteindre l'appareil et laisser refroidir.
- Eliminer le solvant par évaporation dans un rot à vapeur et peser le ballon contenant le résidu huileux.

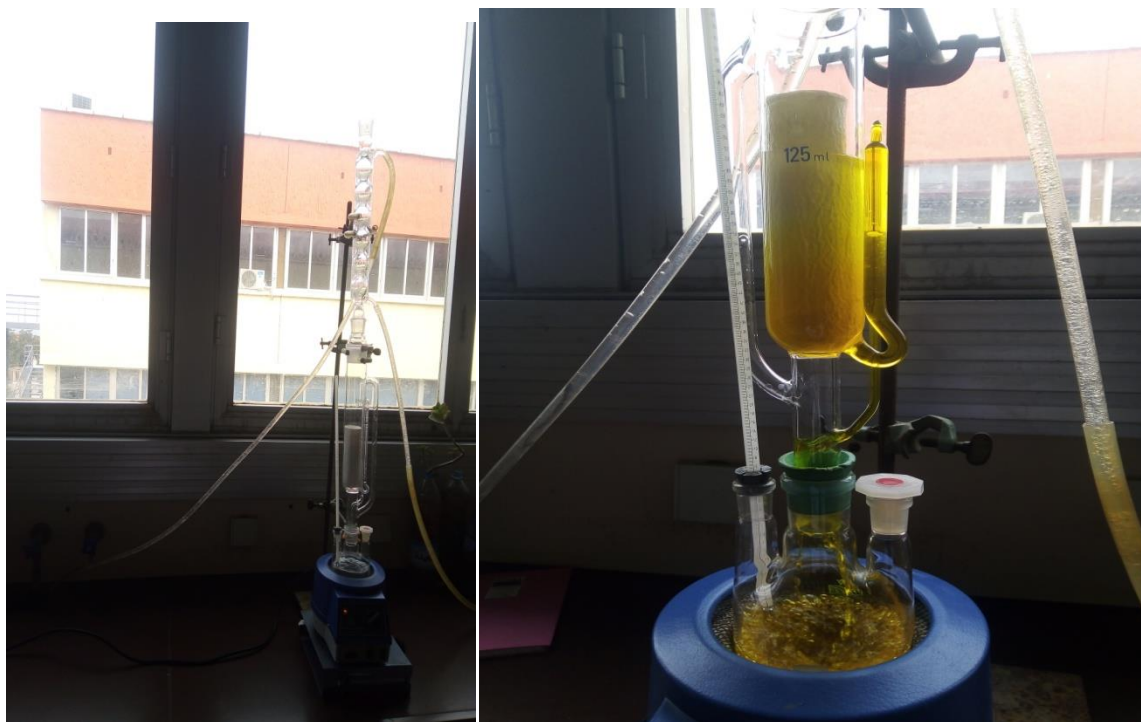


Figure 11: Dispositif de soxhlet utilisé au niveau du laboratoire.

I.3. Rendements d'extractions

Selon la norme (AFNOR, 1999), le rendement en huile essentielle (RHE) est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle obtenue après l'extraction (M') et la masse de la matière végétale utilisée (M). Le rendement est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule suivante:

$$\text{RHE (\%)} = \frac{M'}{M} \times 100.$$

RHE: Rendement en huile essentielle.

M': Masse d'huile essentielle en gramme.

M: Masse de la matière végétale utilisée en gramme.

I.4. Caractères organoleptiques et indices physiques

I.4.1. Caractères organoleptiques

Les seuls critères d'application des huiles essentielles sont leurs propriétés organoleptiques, telles que le goût, la couleur et l'odeur, qui ne fournissent que des informations très limitées sur cette huile essentielle.

I.4.2. Indice de réfraction (AFNOR, huiles essentielles, 2000)

L'indice de réfraction c'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante.

L'indice de réfraction est calculé par la formule suivante:

$$I_{20} = I_t + 0,00045 (T - 20^\circ\text{C})$$

I₂₀: Indice de réfraction à 20°C.

I_t: Indice de réfraction à la température ambiante ou de mesure.

T: Température ambiante.

- **Mode opératoire**

- Régler le réfractomètre en mesurant les indices de réfraction des produits étalons (eau distillée, d'indice de réfraction 1,3330 à 20 °C).
- Vérifier que le réfractomètre est maintenu à la température à laquelle les lectures doivent être effectuées à température de référence étant de 20 °C.
- Placer l'échantillon pour essai dans le réfractomètre, attendre que la température soit stable, puis effectuer la mesure.

I.4.3. Pouvoir rotatoire (AFNOR, huiles essentielles, 2000)

Le pouvoir rotatoire c'est la capacité que possèdent les molécules chirales de dévier le plan de polarisation de la lumière d'un angle. Elle est obtenue à l'aide d'un polarimètre (figure12) (réglé de façon à donner 0° et 180° avec l'eau). Le pouvoir rotatoire, exprimé-en milli-radians et\ ou degrés d'angle est donné par l'équation suivante :

$$\alpha'_D = \alpha \ L * C$$

Avec

α'_D : Le pouvoir rotatoire de l'échantillon.

α : Angle de rotation du plan de polarisation (en degré d'angle).

L: Longueur de la cuve on décimètre (dm).

C: La concentration en gramme par millilitre (g/ml).

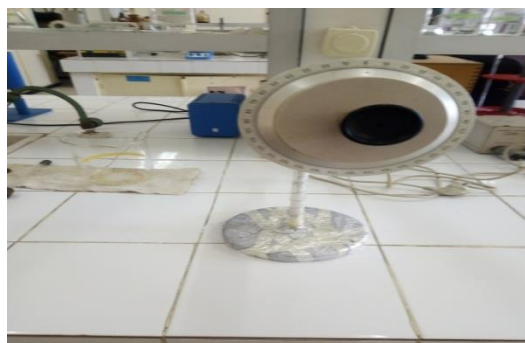


Figure 12: Un polarimètre.

- **Mode opératoire**

- Remplir le tube avec l'échantillon pour essai, en s'assurant qu'il ne reste aucune bulle d'air interposée.

- Placer le tube dans le polarimètre et lire l'angle de rotation de l'échantillon pour essai sur l'échelle de l'appareil.

I.5. Analyses de l'huile essentielle

I.5.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les échantillons d'huile ont été introduits dans des cellules de l'appareil IR de marque IRTracer100 SHIMADZU.



Figure 13: Appareil IR.



Figure 14: Cellule.

I.6. Evaluation de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante (AA) des HEs extraites des écorces d'orange a été déterminée par le test de piégeage du DPPH.

Ce test qui se base sur l'utilisation d'un radical libre fait partie des méthodes spectrophotométriques les plus populaires pour la détermination de la capacité antioxydante (elle est simple, rapide, sensible et reproductible) (Gülçin, 2010).

✓ Principe

Le potentiel anti-radicalaire d'une substance peut être évalué à l'aide d'une méthode colorimétrique en utilisant des radicaux de substitution tels que le radical 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle appelé DPPH. En effet, à température ambiante et en solution, le radical DPPH présente une coloration violette intense. Son passage à la forme non radicalaire, s'accompagne de la disparition de la coloration violette et l'apparition d'une couleur jaune pale (figure 15).

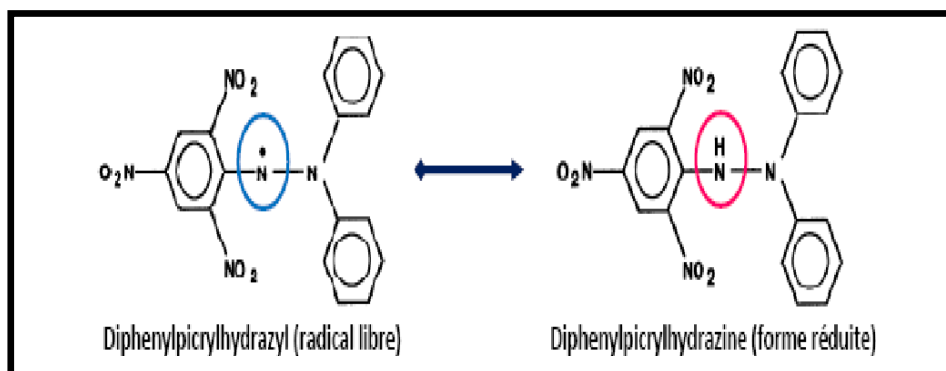


Figure 15: La forme libre et réduite du DPPH.

- **Mode opératoire**

- Les échantillons sont dilués à 4° Brix avec le méthanol.
- Préparer la solution 0,1 M de DPPH dans le méthanol.
- Mesurer la densité optique de DPPH (0,1M) par spectromètre UV-Visible, prendre le méthanol comme blanc de lecteur.
- 100µl de solution est mélangé avec 3,9 ml de solution 0,1M de DPPH dans le méthanol.
- Laisser le mélange extrait\DPPH à 25°C pendant 30 min à l'obscurité.
- La densité optique est lue à 517nm contre le DPPH comme blanc de lecture.

Le pourcentage d'inhibition du radical DPPH(AA%) est calculé comme suite:

$$AA\% = \frac{DO(DPPH) - DOEch}{DO(DPPH)} \times 100.$$

DO(DPPH): Densité optique du DPPH(dans le méthanol).

DO(Ech): Densité optique de l'échantillon.

CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION

II.1. Rendements d'extraction

II.1.1. Hydrodistillation (HD)

Le rendement en HE de l'écorce d'orange a été déterminé sur la base d'une masse de 50 grammes de matière végétale. Il est exprimé en pourcentage massique selon la formule suivante.

$$\text{RHE (\%)} = M'/M * 100$$

Pour cette étude, nous avons réalisé trois essais. Les résultats obtenus sont les suivants.

$m_{HE1} = 1,71\text{g}$	→	RHE1 = 3,42 %	essai 1
$m_{HE2} = 1,21\text{g}$	→	RHE2 = 2,42 %	essai 2
$m_{HE3} = 0,98\text{g}$	→	RHE3 = 1,96 %	essai 3

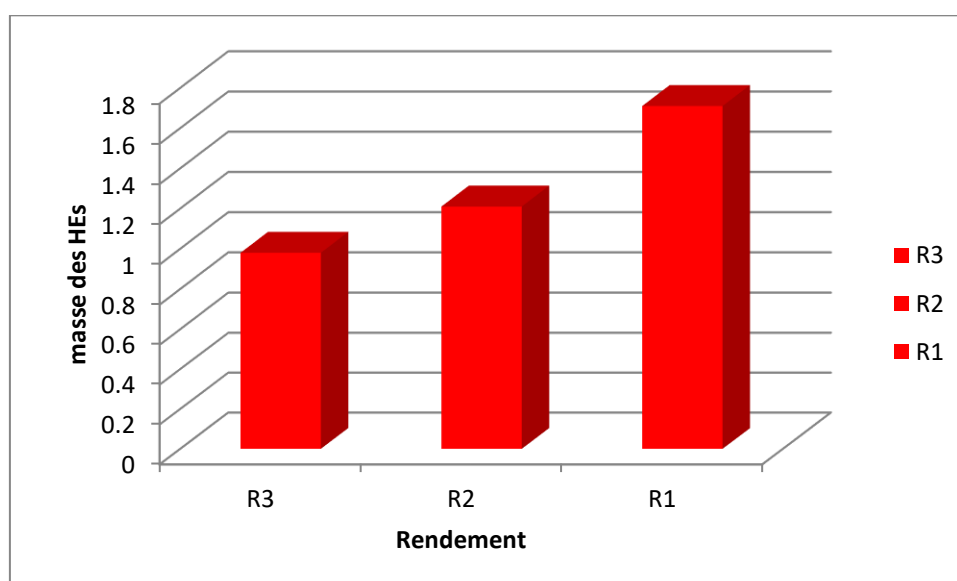


Figure 16: Rendement en huile essentielle d'écorce d'orange.

D'après la figure (16) le rendement moyen de l'extraction d'huile essentielle obtenu par hydrodistillation à partir des écorces d'orange est de 2,6%, Ce rendement représente la moyenne de trois expériences obtenu au bout d'une durée de 2 h 30 min.

Cette valeur du rendement est supérieure à celle obtenue par Lagh-Benamrouche (**Lagha-Benamrouche S. e., 2018**) qui est de 0,51% d'huile essentielle, extraite de la même variété. Des résultats proches des nôtres ont été obtenus par Atti (**Atti Santos, 2005**) qui est 2,5% dans le cas de l'extraction des huiles essentielles des limes.

Ces différences entre ces résultats peuvent être expliquées par le fait que les rendements d'huiles essentielles sont influencés par plusieurs facteurs :

- ✓ des facteurs qui concernent la plante (espèce, variété, race chimique, etc.).
- ✓ des facteurs liés aux conditions expérimentales (procédé d'extraction, durée d'extraction, etc.).

D'après Vekiari (**Vekiari S, 2002**). Le climat, la zone géographique, la génétique de la plante, l'organe de la plante utilisé, le degré de fraîcheur, le séchage et la méthode d'extraction employée, sont des facteurs qui peuvent avoir un impact direct sur le rendement.

II.1.2. Extraction dans un soxhlet

Le rendement obtenu par ce procédé d'extraction pour une durée de 4 h est de 2,2 % à température 65°C°. Cette valeur est largement supérieure à celle obtenue (0,95%) dans le cas de l'extraction du limonène à partir des écorces sèches de citron par Lopresto (**Lopresto, 2014**) avec le même solvant (hexane) et la même durée d'extraction et à température de 68 °C. La différence du rendement observée peut être due à la nature et la variété des agrumes utilisés.

II.2. Etude comparative entre les deux méthodes d'extraction utilisées

Les résultats de l'étude de comparaison entre les deux méthodes utilisées sont présentés dans la figure (17).

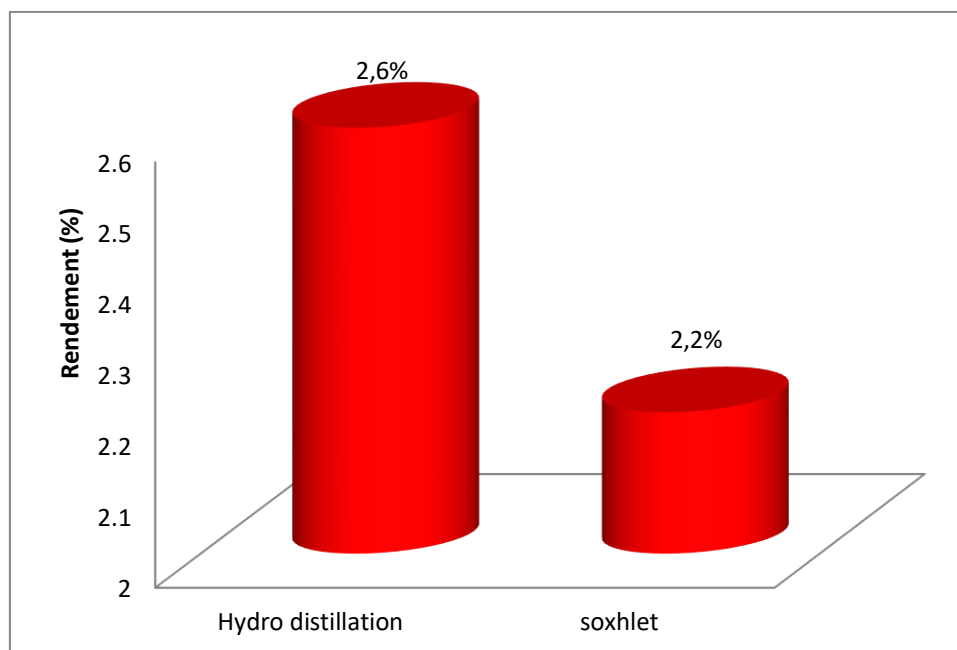


Figure 17: Rendement en huile essentielle en fonction du procédé utilisé.

- ✓ La figure (17) montre que le procédé qui permet d'obtenir le meilleur rendement en huile essentielle à partir des zestes d'orange est l'hydrodistillation (2,6%) par rapport à l'extraction par soxhlet (2,2%). Ceci est différent à celui de Aliouane (**Aliouane F. , 2015**) 0,43% (hydrodistillation), 2,43 % (l'extraction par soxhlet). La différence des résultats constatée peut être due à l'état de matière végétale sèche ou humide ou les conditions expérimentales.
- ✓ Aspect des huiles essentielles obtenues par les différentes méthodes d'extraction sont dans le tableau (01) suivant:

Tableau 01: Les aspect des HEs obtenues par deux méthodes d'extraction.

Méthode d'extraction	HD	Soxhlet
Aspect	Très fluide	Visqueux
La couleur	transparente	Jaune orangé

On note dans le tableau ci-dessus qu'il y a une différence dans la couleur de l'huile et son aspect selon les différentes méthodes d'extraction. L'huile essentielle d'écorce d'orange extraite par la méthode Soxhlet a un aspect huileux visqueux, de couleur jaune orangé, contrairement à celle obtenue par hydrodistillation, qui est très fluide avec une couleur transparente. Toutes les huiles extraites ont un arôme fruité caractéristique d'orange.

II.3. Caractéristiques organoleptiques et physiques

II.3.1. Caractéristiques organoleptiques

Les principales caractéristiques organoleptiques sont représentées dans le tableau (02).

Tableau 02: Les principales caractéristiques organoleptiques.

Les caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles	Couleur	Aspect	Odeur
HE	Transparent	Liquide, limpide, mobile	Fraiche
AFNOR ISO 3140	Jaune très pale a transparent	Liquide limpide fluide et mobile	Fraiche épicée

II.3.2. Caractéristiques physiques

- **Indice de réfraction**

L'indice de réfraction des huiles essentielles est généralement élevé. Il est supérieur à celui de l'eau à 20°C qui est de 1,335. L'indice de réfraction est inversement lié au degré d'instauration de l'huile ; plus l'indice de réfraction est faible plus l'huile essentielle est de bonne qualité (**Gacem, 1995**).

D'après tableau (03) on remarque que la valeur d'indice de réfraction de l'ordre de 1,46622, est conforme à la norme donné par (**AFNOR, 1999**) (de 1,464 à 1,486).

- **Pouvoir rotatoire**

$$\alpha = +20,2$$

$$L = 2\text{dm}$$

$$C = 0,1\text{g/ml}$$

$$\alpha'_D = +100,1$$

$$\alpha'_D = \alpha \cdot L \cdot C$$

Le résultat obtenu montre que le pouvoir rotatoire de l'huile essentielle d'écorce d'orange à 20°C est conforme aux norme AFNOR (**Gernez, 1864**).

Les résultats des caractéristiques physiques de l'huile essentielle d'écorce d'orange obtenues sont présentés dans le tableau (03).

Tableau 03: Les caractéristiques physiques d'HE d'écorce d'orange.

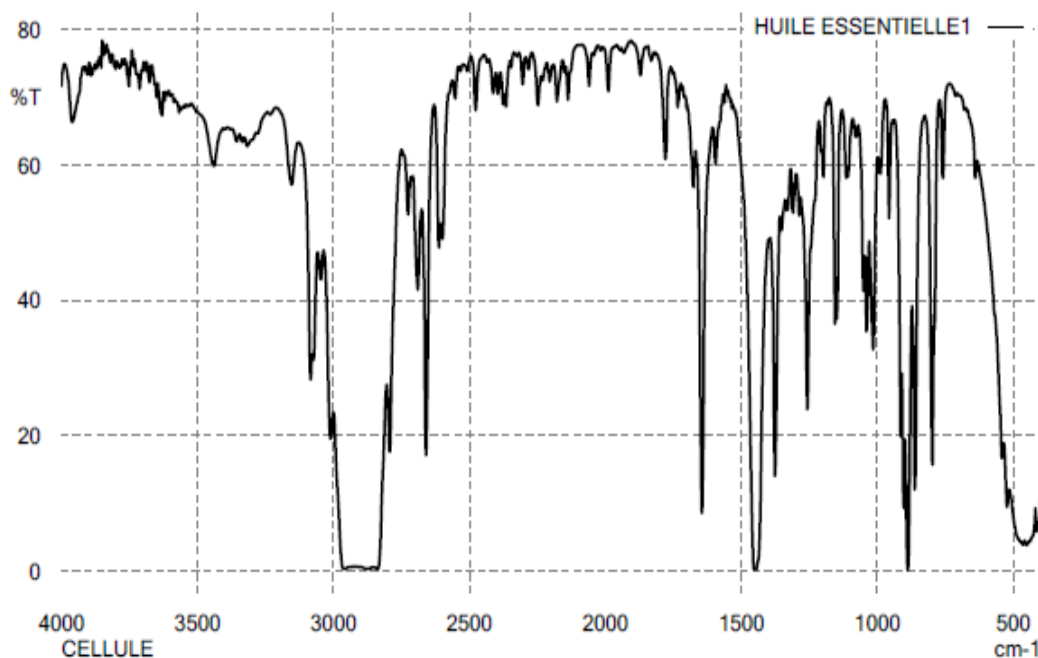
Propriétés	Valeur
Rendement (%)	2,6
Indice de réfraction	1,47
Pouvoir rotatoire	100,1

II.4. Analyses de l'huile essentielle

II.4.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide et pratique pour la recherche des groupes fonctionnels, l'identification des fractions chimiques. La spectroscopie IR permet, aussi, de réaliser une corrélation entre les données d'identification par CG\MS et les résultats d'analyse par spectroscopie IR.

Les résultats de l'analyse IR de HE d'écorce d'orange sont représentés par la figure (18). Le nombre d'onde ainsi que, leurs interprétations et regroupés dans le tableau (04).

**Figure 18:** Spectre infrarouge d'huile essentielle d'écorce d'orange.

Le spectre IR d'huile essentielle d'écorce d'orange constitué de 41 pics de nombre d'onde variant de 3439 nm jusqu'à 522,7 nm.

Le tableau (01) (voir Annexe) révèle l'existence de plusieurs fonctions chimiques, dont celles-ci: des alcools, des alcènes, des acides, des aldéhydes, des amides, des amines, des amides, des phénols, des anhydrides, des esters, Ethers.

II.5. Activité antioxydante

L'activité antioxydante a été évaluée par la méthode du DPPH qui permet de mesurer la capacité d'un antioxydant (composés phénoliques généralement) à réduire le radical chimique DPPH par transfert d'un hydrogène.

Les pourcentages d'inhibition calculés sont présentés sur le tableau (04).

$$AA\% = \frac{DO(DPPH) - DO(EcH)}{DO(DPPH)}$$

Avec:

$DO(DPPH) = 0,778$

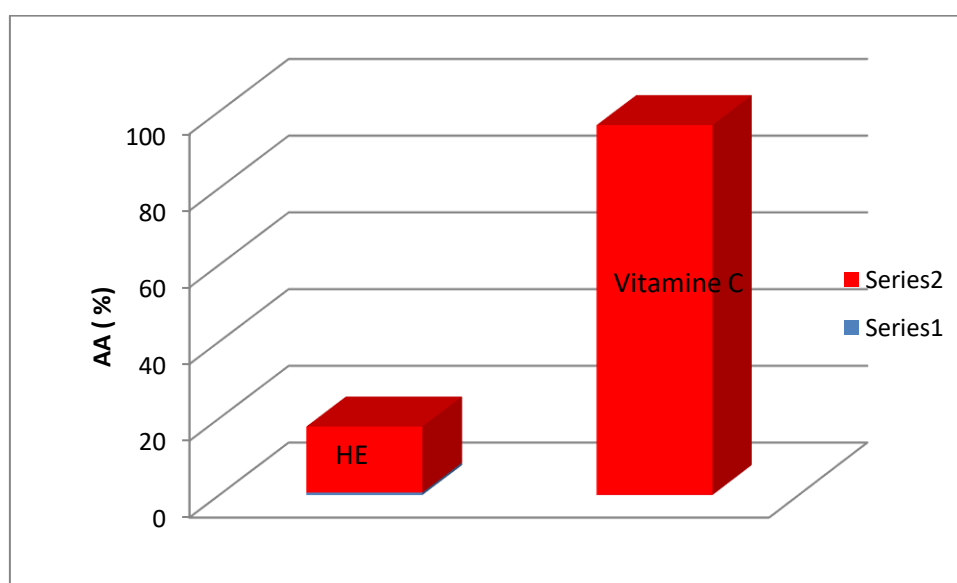


Figure 19: Les activités antioxydantes de huile essentielle d'écorce d'orange et de vitamine "C".

Tableau 04: Les activités antioxydantes de huile essentielle et de la vitamine "C".

Échantillon	DO de l'échantillon	AA(%)
Huile essentielle	0,644	17,22
Vitamine C	0,028	96,40

D'après les résultats obtenus, on observe que l'huile essentielle d'écorce d'orange donne une activité anti radicalaire de l'ordre de 17,22%, extrêmement moins importante à celle de la vitamine "C" qui présente un pourcentage de 96,40%.

L'activité anti radicalaire peut être affectée par de nombreux facteurs tels que, la procédure d'extraction a la variation des espèces utilisées.

Il est difficile d'accorder la capacité antioxydante des HEs à un composé précis des HEs vue la complexité de celles-ci. Les composés présents à fortes et faibles proportions peuvent exercer un effet antioxydant (Wang, 2008).

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Les agrumes occupent désormais la deuxième place mondiale en termes de produits végétaux comme les citrons, les mandarines, les oranges... qui sont riches en divers métabolites secondaires. Parmi elles, les huiles essentielles qui sont des substances dont la composition chimique est complexe et se caractérise par des propriétés importantes qui les rendent utilisées dans un certain nombre d'industries pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires.

L'objectif de notre travail était l'extraction des huiles essentielles d'écorce d'orange par deux méthodes (hydrodistillation et soxhlet) ainsi que la comparaison de deux méthodes d'extraction par rapport au rendement de chacun. D'autre part, étudier les caractéristiques physiques de l'huile essentielle extraite par la méthode de hydrodistillation et son activité antioxydante, puis identifier les constituants de cette huile par l'analyse IR.

Afin d'atteindre cet objectif, ce travail est passé par plusieurs étapes en commençant par l'extraction des huiles (hydrodistillation et l'extraction par soxhlet), détermination du caractère organoleptique et des caractéristiques physiques de l'huile essentielle. Détermination du profil spectroscopique et à la fin on a évalué l'activité antiradicalaire.

A la fin du travail expérimental, nous avons rassemblé les conclusions suivantes:

- ✓ le meilleur rendement en huile essentielle correspond au procédé d'extraction par hydrodistillation (2,6%) par rapport à l'extraction par le soxhlet (2,2%).
- ✓ les résultats des propriétés organoleptiques et physiques obtenus sont conformes aux normes AFNOR tels que l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire.
- ✓ les spectres infrarouges ont montré la présence de divers groupements fonctionnels (des alcools, des alcènes, des acides, des aldéhydes, des amides, des amines, des amides, des phénols, des anhydrides, des esters, Ethers).
- ✓ Notre huile essentielle présente un faible pouvoir antioxydant par rapport aux autres antioxydants, tel que la vitamine C. Les huiles essentielles de l'écorce d'orange exercent un effet antioxydant et pourront être utilisées dans la conservation d'aliments, ou en cosmétique.

Nous avons programmé dans notre plan de travail de réaliser les analyses CPG\SM et HPLC pour identifier les composants de notre huile essentielle mais malheureusement nous n'avons pas pu à défaut de matériel nécessaire. Il est important d'accomplir et d'approfondir cette recherche en effectuant cette étude.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

AFNOR. (1999). Recueil des normes françaises; huiles essentielles.

AFNOR. (2000). Huiles essentielles. Association Française de Normalisation, Paris, p.465.

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

Atti Santos, A.N et al.(2005). Extraction of Essential oils from lime (*Citrus latifolia tanaka*) by hydrodistillation and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Brazilian Archives of biology and technology*, 48,(1), P.155-160.

B

B.I.H.A.(2009). Fiche variétale d'agrumes. Maroc, n° 14377, p.25.

Bardeau, F. et Fesneau, M. (1976). La médecine par les fleurs. R. Laffont.

Bekhechi, C. Abdelouahid, D. (2010). Les huiles essentielles. Place Centre, Ben-Aknou, Alger. n° 5145, P.32.

Bordeaux. (2011). Guide des agrumes. Fondation d'entreprise pour la protection et la valorisation du patrimoine végétal. E Escartin I,P.200.

Bousbia, N. (2011). Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires (Doctoral dissertation, Université d'Avignon), P.31-42.

Brebion, G et al.(1999). L'histoire des agrumes. Service des Espaces Verts et de l'Environnement, Ed. S.E.V.E.

Bruneton, J. (1999). Huiles essentielles. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Éditions Tec & Doc, 3e édition, Lavoisier, Paris, France.

C

Chem & Eng news. (1991) .69 (37), p.25.

Chemat, F et al. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonincs Sonochemistry*. 18,P. 813-835.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chenni, M. (2016). Etude comparative de la composition chimique et de l'activité biologique de l'huile essentielle des feuilles du basilic "Ocimum basilicum L." extraite par hydro-distillation et par micro-ondes (thèse de doctorat). Université d'Oran 1 Ahmed BenBella, Oran, Algérie. P.08-34.

Cheriti, A. et al. (2013). Variabilité de la composition chimique des huiles essentielles de *Coriandrum sativum* L et *Pimpinella anisum* L au cours de développement végétatif. *Phyto Chem&BioSub Journal*, 7(1), P.35-39.

D

De Castro, M. L. et Garcia-Ayuso, L. E. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica chimica acta*, 369(1-2), P. 1-10.

Desjobert, J. M et al. (1997). Etude d'huiles essentielles par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. Application à la valorisation des plantes de la flore Corse. *Analisis*, 6(25), M13-M16.

E

Edith, A et Robert, M. (1998). Chromatographie, Lysée Louis Vincent, P 1-48, Metz.

Encyclopédie. (2001). Encyclopédie des plantes médicinales: identification, préparation, soins. P.54.

Extraction par expression à froid. L'essentiel sur les huiles essentielles. <http://lessentieldeshuilesessentielles.e-monsite.com/pages/ii-les-differentes-methodes-d-extraction/extraction-par-expression-a-froid.html>.

F

Franchomme, P et al. (1990). L'aromathérapie exactement: encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles: fondements, démonstration, illustration et applications d'une science médicale naturelle. R. Jollois.éditeur. Limoges, P.445.

Funk & wagnalls. (2004). <http://www.funkandwagnalls.com>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

G

Gacem, D et al. (1995). Evaluation de la qualité de l'huile d'olive à travers la wilaya de tizi-ouzou (Thèse de magistère en biochimie appliquée et biotechnologie de tizi-ouzou).

Garnero, M. J., & MJ, G. (1977). Problemes rencontrés au cours de l'étude de la composition chimiques des huiles essentielles. In :Parfums, cosmétique, aromes, N14.

Gernez, D. (1864). Recherches sur le pouvoir rotatoire des liquides actifs et de leurs vapeurs. In Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure Vol. 1, p.1-38.

González-Trujano, M. E et al. (2007). Evaluation of the antinociceptive effect of *Rosmarinus officinalis* L. using three different experimental models in rodents. *Journal of ethnopharmacology*, 111(3), P.476-482.

Gratien, A. (2008). Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).Sciences de la Terre. Université Paris-Est, Français. P.22-96.

Gülçin, I et al. (2010). Polyphenol contents and antioxidant activity of lyophilized aqueous extract of propolis from Erzurum, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48(8-9), P.2227-2238.

H

Hernandez-Ochoa L.R. (2005). Substitution de solvant et matière active de synthèse par combiné solvant/actif d'origine végétale. Thèse de Doctorat. Institut National polytechniques de Toulouse.

Hydrodistillation/Maroc végétal. (s.d, .) sur Wordpress.com: <http://huile-essentielle-de-lavande69.e-monsite.com/medias/static/themes/light/purple/bottom-content.png>

L

Lagha-Benamrouche, S et al. (2018). Caractérisation chimiques des écorces d'oranges, identification par GC-MS et évaluation du pouvoir antioxydant de leurs huiles essentielles, *Nature & Technology*, (18), P.01-08.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Lagha-Benamrouche, S et al. (2018). Caractérisation chimiques des écorces d'oranges, identification par GC-MS et évaluation du pouvoir antioxydant de leurs huiles essentielles. *Nature & Technology*, (18), P.28-35.

Legrand, G. (1978). Manuel préparatoire en pharmacie. 8^{ème} éd. Masson.

Lopresto, C.G et al. (2014). A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction. *Separation and Purification Technology*, 137, P.13-20.

Luque-Garcia, J. L. et M. D. Luque de Castro (2004). Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: An expeditive approach for solid sample treatment-Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds." *Journal of Chromatography A* 1034, P.237-242.

M

M'hiri, N. (2015). Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange «Malgache demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone (Doctoral dissertation, Université de Lorraine, Français. P.10-45.

Marin, A. B. (2007). Effects of wine bottle closure type on consumer purchase intent and price expectation. *American Journal of Enology and Viticulture*, p.192-201.

Mondello, L et al. (2005). Comprehensive two-dimensional GC for the analysis of citrus essential oils. *Flavour and fragrance journal*, 20(2), p.136-140.

Montage d'hydrodiffusion. <https://www.researchgate.net/profile/Abderrahim-El-Haib/2/publication/325202773/figure/fig4/AS:627276492308482@1526565778635/montage-dhydrodiffusion-Lavantage-de-cette-methode-est-detre-plus-rapide-donc-moins.png>, Vu le 12\04\2021.

O

Ouis, N. (2015). Etude chimique et biologique des huiles essentielles de coriandre, des fenouils et de persil (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat). Université Ahmed Ben Bella-Oran, Alger. P.20.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

P

Piochon, M. (2008). Étude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne: composition chimique, activités pharmacologiques et héli-synthèse.(Thèse de doctorat). Université du Québec à Chicoutimi.

Praloran, C. (1971). Les agrumes. Ed. éditeur 8348, Paris, n° 5, p. 25.

U

USDA (United States Department of Agriculture). (2014). Citrus: World Markets and Trade.

V

Verkiari et al. (2002). Composition and seasonal variation of the essential oil from leaves and peel of the lemon variety. *Journal of Agriculture and food chemistry*,5,(1), P.147-153.

Verrerie Dumas. (s.d.). Consulté le 05 12, 2021, sur Verrerie Dumas: <http://www.verrierie-dumas.fr/extracteur-de-soxhlet-boutique-10-32-69.html>

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

(s.d.). Consulté le 05 12, 2021, sur Verrerie Dumas: <http://www.verrierie-dumas.fr/extracteur-de-soxhlet-boutique-10-32-69.html>

W

Wang, W et al. (2008). Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil compared to its main components. *Food chemistry*, 108(3), P.1019-1022.

Webber, H et al. (1967). The citrus industry. v. 1: History world distribution, botany and varieties. v. 3: Production technology. University of California, Berkeley, CA (EUA). Division of Agricultural Sciences. No. 634.3 C581.

Annexe

ANNEXE

Tableau 01:Fonctions chimiques de l'HE de l'écorce d'orange.

Nombres d'ondes cm^{-1}	Fonctions chimiques	Natures	Remarque
3439,08	N-H	Deux vibrations d'élongations	N-H pour les amides primaires ,N-H amides secondaires
3153,61	O-H	Vibration d'élongation	Bonde large et intense
3084,18	=C-H	Vibration d'élongation	Parfois noyée dans les vibrations d'élongation C-H
3072,60	=C-H	Vibration d'élongation	Parfois noyée dans les vibrations d'élongation C-H
3045,60	=C-H	Vibration d'élongation	Parfois noyée dans les vibrations d'élongation C-H
3010,88	=C-H	Vibration d'élongation	Parfois noyée dans les vibrations d'élongation C-H
2792,93	=C-H	Vibration d'élongation	Toujours visible
2711,92	=C-H	Vibration d'élongation	Toujours visible
2688,77	OH	Vibration d'élongation	Due aux liaisons hydrogènes
2659,84	OH	Vibration d'élongation	Due aux liaisons hydrogènes
2611,62	OH	Vibration d'élongation	Due aux liaisons hydrogènes
2598,12	OH	Vibration d'élongation	Due aux liaisons hydrogènes

ANNEXE

1676,14	C=O	Vibration d'élongation	–
1645,28	C=O	Vibration d'élongation	–
1452,40	C-N	Vibration d'élongation	–
1444,68	C-N	Vibration d'élongation	–
1396,46	O-H, =C-O	Vibration de déformation	–
1377,17	-CH ₃	Vibration de Déformation	Correspondant au groupe -CH ₃ (C(CH ₃) ₂ ; C(CH ₃) ₃)
1352,10	O-H, =C-O	Vibration de déformation	–
1332,81	O-H, =C-O	Vibration de déformation	–
1309,67	O-H, =C-O	Vibration de déformation	–
1286,52	=C-O-	Vibration d'élongation	–
1228,66	C-O-	Vibration d'élongation	–
1197,79	=C-O	Vibration d'élongation	–
1155,36	C-N	Vibration d'élongation	–
1147,65	=C-O-C=	Vibration d'élongation	Bonde intense
1114,86	=C-O-C=	Vibration d'élongation	Bonde intense
1109,07	=C-O-C=	Vibration d'élongation	Bonde intense
1051,20	C-N	Vibration d'élongation	–
1039,63	C-N	Vibration d'élongation	–
1014,56	C-N	Vibration d'élongation	–
987,55	C-O-C	Vibration d'élongation	–
956,69	C-O-C	Vibration d'élongation	–
914,26	OH	Vibration déformation	–
902,69	OH	Vibration déformation	–

ANNEXE

887,26	N-H	Vibration déformation	Caractéristique des amines I et II
796,60	=C-H	Vibration déformation	-
758,02	=C-H	Vibration déformation	-
640,37	>N-H	Vibration déformation	-
542,00	>N-H	Vibration déformation	-
522,71	>N-H	Vibration déformation	-