

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
LABORATOIRE SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT



Mémoire du Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en  
Génie de l'Environnement

**SUJET**

**Traitement des Déchets de l'Industrie  
Agro-Alimentaire**

Présenté par

**FRITAH Khadidja**

**Jury**

Présidente : Mme HELLAL Amina

Promotrice : Mme BOUTEKEDJIRET Chahrazed

Examineur : Mr NAMANE Abdelkader

Professeur, ENP

Professeur, ENP

MCA, ENP

**Promotion JUIN 2015**

ENP 10, Avenue Hassen Badi, 16200 El Harrach, ALGER

## ***DEDICACES***

***A la mémoire de ma Mère***

## REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ma promotrice **Mme BOUTEKEDJIRET Chahrazed**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir si bien suivie et encadrée tout au long de mon travail.

Mes sincères remerciements à **Mme A. HELLAL** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury ainsi qu'à **Mr A. NAMANE** Maître de Conférences A à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à **Melle Meryem Boukroufa**, doctorante au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE), pour son aide, sa présence, son orientation et ses conseils.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de ma famille et en particuliers mes sœurs **Wassila** et **Imene** pour leurs encouragements et leur soutien de tous les instants.

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

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction conventionnelle .....	25
<b>Tableau 2</b> : Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction assistée par micro-ondes .....	26
<b>Tableau 3</b> : Comparaison entre l'EC et l'EAM .....	28

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Les grandes familles des polyphénols [24] .....	9
<b>Figure 2 :</b> Structure chimique de quelques composés phénoliques [26] .....	10
<b>Figure 3 :</b> Spectre électromagnétique.....	16
<b>Figure 4 :</b> Protocole expérimental (1) des extractions des pépins d'orange .....	19
<b>Figure 5 :</b> Protocole expérimental (2) des extractions des pépins d'orange .....	20
<b>Figure 6 :</b> Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	23
<b>Figure 7 :</b> Rendement en huile en fonction de l'état des pépins.....	24
<b>Figure 8 :</b> Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction conventionnelle (3h).....	25
<b>Figure 9 :</b> Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction assistée par micro-ondes.....	27
<b>Figure 10 :</b> Comparaison entre l'EC et l'EAM pour les pépins non dégraissés .....	28
<b>Figure 11 :</b> Comparaison entre l'EC et l'EAM pour les pépins dégraissés .....	29
<b>Figure 12 :</b> Cinétique d'extraction des polyphénols des pépins non dégraissés en fonction de la puissance micro-ondes .....	30
<b>Figure 13 :</b> Cinétique d'extraction des polyphénols des pépins dégraissés en fonction de la puissance micro-ondes.....	31

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>3</b>
I.INDUSTRIE AGROALIMENTAIRE	3
I.1. Définition	3
I.2. Rejets de l'industrie agroalimentaire	3
I.3. Valorisation des déchets agroalimentaires	4
II.LES AGRUMES	5
II.1. Historique	5
II.2. Classification et variétés	5
II.3. Production mondiale	5
II.4. Utilisation	6
II.5. Composition chimique	6
II.6. Composition des pépins d'agrumes	7
III. LES POLYPHENOLS	7
III.1. Définition	7
III.2. Structure et classification	8
III.3. Importance des polyphénols	11
III.4. Activité antioxydante des polyphénols	11
IV. LES LIPIDES	11
IV.1. Définition	11
IV.2. Classification des lipides	12
IV.3. Rôle des lipides	12
IV.4. Les acides gras	12
IV.4.1. Définition	12
IV.4.2. Rôle des acides gras	13
V. LES PROCEDES D'EXTRACTION	14
V.1. Extraction solide-liquide	14
V.2. Extraction par Soxhlet	15
V.3. Extraction conventionnelle, en batch ou macération	15
V.4. Extraction assistée par micro-ondes	15
V.4.1. Définition des micro-ondes	16
V.4.2. Principe du chauffage par rayonnement micro-onde	17
V.4.3. Application des micro-ondes	18

<b>PARTIE II : MATERIELS ET METHODES</b>	<b>19</b>
I. MATIERE VEGETALE	19
II. INSTALLATIONS EXPERIMENTALES	19
II.1. Extraction des lipides	20
II.2. Extraction des polyphénols	20
II.2.1. Extraction conventionnelle (EC)	21
II.2.1. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)	21
III. METHODES DE CALCUL ET DE MESURE	21
III.1. Mesure du taux d'humidité	21
III.1.1. Principe de fonctionnement	21
III.2. Rendement en huile	22
III.3. Dosage des polyphénols totaux	22
III.3.1. Mode opératoire	23
III.3.2. Courbe d'étalonnage	23
<b>PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>24</b>
I. EXTRACTION DES LIPIDES	24
II. EXTRACTION DES POLYPHENOLS	25
II.1.Extraction conventionnelle (EC)	25
II.2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)	26
II.3.Comparaison entre l'EC et l'EAM	27
II.4.Optimisation de l'extraction assistée par micro-ondes	29
<b>CONCLUSION</b>	<b>33</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>34</b>

## INTRODUCTION

Aujourd'hui, les déchets générés par les industries agroalimentaires sont en croissance continue accentuée par les variétés de produits alimentaires présentés aux consommateurs. Etant une menace sur l'environnement, leur gestion est un enjeu important et croissant, de nature environnementale, mais aussi économique.

Sachant que ces déchets sont potentiellement intéressants, du fait de leurs compositions variées. Leur valorisation fait appel à des filières de récupération et de traitement qui permettent de mieux tirer profits de ces déchets. Parmi ces déchets il y'a les pépins d'agrumes qui représentent une source de molécules chimiques complexes pouvant être exploitées par l'Homme. L'isolement et la caractérisation de ces composés connus généralement sous l'appellation de « composés bioactifs » constituent un sujet de recherche très actuel. Les multiples effets bénéfiques de ces composés issus de sources naturelles sont attribués à leurs diverses activités biologiques (antioxydante, antimicrobienne, antivirale, anti inflammatoire).

De nombreuses études explorent aujourd'hui la possibilité de leur transformation en ingrédients incorporables dans différents produits alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques. Cet intérêt particulier est dû au fait qu'au cours des dernières années, les consommateurs ont commencé à se réorienter vers l'utilisation de produits naturels au détriment de ceux issus de la synthèse chimique dont les effets négatifs ont été mis en évidence par plusieurs recherches.

La majorité des pépins renferment des huiles et des polyphénols. Ces huiles végétales constituent une denrée importante dont la consommation augmente pour cause de croissance démographique mondiale. Cette demande accrue d'huiles végétales, et de polyphénols pour les différentes applications, met en lumière un besoin d'optimisation des procédés actuels de production. Comme pour tout procédés industriels ayant à faire face à cette problématique, leur amélioration est orientée vers une augmentation du rendement d'extraction, de la qualité des produits obtenus ainsi que vers la diminution des coûts de production.

C'est dans cette optique que nous avons entrepris notre étude sur la valorisation des pépins d'orange pour la récupération de composés bioactifs. Notre travail s'intéresse à l'extraction de l'huile ainsi que des polyphénols des pépins d'orange par l'application de différents procédés d'extraction. Pour ce faire, l'huile de pépins d'orange va être récupérée par de l'hexane suite à



une extraction par Soxhlet. Alors que pour la récupération des polyphénols, deux procédés vont être étudiés : l'extraction assistée par micro-ondes et l'extraction conventionnelle par macération.

L'objectif de notre travail est :

- L'étude des différents procédés d'extractions afin d'approcher les conditions opératoires nécessaires à une extraction optimale des composés recherchés,
- L'évaluation de l'activité antioxydante de ces composés.

Le mémoire se compose de trois parties :

- La première partie est consacrée à une étude bibliographique qui portera sur la l'industrie agro-alimentaire, les rejets de cette industrie ainsi que leur valorisation. Des généralités sur les agrumes, les polyphénols, les acides gras ainsi que sur les procédés d'extractions seront également présentées.
- La seconde partie portera sur les installations expérimentales et les méthodes de calculs et de mesures utilisées pour réaliser cette étude.
- Les résultats obtenus et leurs interprétations seront présentés dans la troisième partie, suivis d'une conclusion.

## **PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.INDUSTRIE AGROALIMENTAIRE**

#### **I.1. Définition**

L'industrie agroalimentaire est l'ensemble des activités industrielles qui transforment des matières premières issues de l'agriculture, de l'élevage ou de la pêche en produits alimentaires destinés essentiellement à la consommation humaine. Le secteur de l'agroalimentaire peut ainsi être défini en deux sous-ensembles :

➤ L'industrie agroalimentaire qui transforme des produits vivants élevés, des plantes et fruits cultivés en produits alimentaires finis, prêts à la consommation. Très hétérogène, ce secteur recouvre plusieurs familles d'activités, elles-mêmes subdivisées en de nombreux domaines. Trois activités sont qualifiées d'artisanales : la charcuterie, la boulangerie-pâtisserie et la pâtisserie. Il existe aussi des filières beaucoup plus concentrées et automatisées telles que la sucrerie, la brasserie, l'huilerie, l'industrie laitière, la meunerie et les boissons.

➤ L'agriculture élève les produits vivants, cultive les plantes et fruits, et les fournit à l'industrie agroalimentaire.

#### **I.2. Rejets de l'industrie agroalimentaire**

Les déchets et sous-produits organiques des industries agroalimentaires sont générés par les activités de transformation des produits végétaux et animaux. Ils présentent une grande diversité et une variabilité saisonnière. Ils se caractérisent par une grande hétérogénéité et Ils sont composés en grande majorité de déchets organiques.

Quelques exemples de déchets générés :

- Industrie de la viande : graisses, sang, os, abats, cuir, poils, plumes...
- Industrie du poisson : arêtes, peaux...
- Laiterie, fromagerie : lactosérum, eau de lavage...
- Sucrerie, distillerie : mélasse, pulpes, marcs, déchets de filtration, effluents...

- Transformation des oléo protéagineux : tourteaux, coques...
- Fruit et légumes : retraits des invendus, effluents de conserverie...

L'industrie agroalimentaire est également génératrice des déchets d'emballages et des déchets minéraux comme les cendres et sous-produits de traitements à la chaux. Exemples : cendres issues de l'incinération du marc de café, écumes de défécation (la défécation est le traitement des jus de betteraves sucrières à la chaux).

Ces déchets sont destinés à l'abandon mais une grande partie peut être recyclée ou valorisée. Il existe de nombreuses opportunités de recyclage en plus de la création de nouveaux produits à partir de ces déchets, tel que ces produits ont des caractéristiques physiques et des propriétés fonctionnelles intéressantes.

### **I.3. Valorisation des déchets agroalimentaires**

La valorisation de sous-produits et de résidus agroalimentaires représente une option économique attrayante pour les entreprises, puisqu'elle permet de réduire ou éliminer leurs coûts de disposition des résidus, tout en générant un deuxième revenu.

Ils existent plusieurs méthodes de valorisation des rejets afin d'aboutir à un gain environnemental et économique. Pour valoriser ces déchets, il est important de bien connaître leurs caractéristiques, de s'assurer de leur caractère valorisable et de veiller aux conditions de transport, stockage, et de collecte.

Certains déchets sont triés, stérilisés et transformés pour être servi sous forme d'aliments pour le bétail ou les animaux domestiques. D'autres sont épandus sur les sols agricoles soit directement, soit après compostage avec des déchets verts ; ainsi que la combustion qui apporte une solution de remplacement à l'utilisation du fioul (les déchets secs, les marcs de raisin et leurs coproduits peuvent être incinérés).

Les agrumes sont un bon exemple de transformation des produits agricoles à grande échelle. Leur transformation conduit à l'apparition d'une gamme variée de sous-produits et déchets composés notamment de pulpe de fruits, de peaux, et de pépins. L'utilisation de ces résidus est une exigence fondamentale de l'industrie de transformation des fruits, non seulement pour des raisons économiques, mais aussi pour réduire l'impact environnemental grave que cela pourrait induire en cas d'abandon.

## **II.LES AGRUMES**

### **II.1. Historique**

Les agrumes constituent l'ensemble des fruits comestibles du genre *Citrus*. Leur origine se situe en Chine, Insulinde et Inde où des traces de leur culture ont été trouvées dès le septième siècle avant J.C. Les échanges commerciaux et conquêtes militaires ont facilité la dispersion des agrumes dans le monde. Elle s'est faite dans un premier temps par la voie terrestre, via l'Asie Mineure et le Moyen-Orient, puis s'est accélérée grâce aux échanges maritimes dès le XVIème siècle. Les agrumes sont aujourd'hui distribués un peu partout dans le monde [1, 2].

### **II.2. Classification et variétés**

Sous le terme «agrumes» sont regroupées de nombreuses espèces des genres botaniques *Citrus*, *Fortunella* et *Poncirus*, tous membres de la famille des *Rutacées*. La famille des *Rutacées* comprend 140 genres et 1300 espèces [3, 4].

Ci-dessous sont citées quelques variétés d'agrumes [5, 6]:

- ◆ *Citrus sinensis* qui correspond aux oranges douces ;
- ◆ *Citrus aurantium* qui correspond aux oranges amères (bigarades) ;
- ◆ *Citrus paradisi* qui correspond aux pamplemousses ;
- ◆ *Citrus reticulata* qui correspond aux mandarines ;
- ◆ *Citrus limon* qui correspond aux citrons.

### **II.3. Production mondiale**

Les agrumes sont les fruits les plus produits dans le monde, avec une production annuelle d'environ 115,5 millions de tonnes, dont les plus importants sont les oranges (70,6 millions de tonnes), les mandarines (25,5 millions de tonnes), citrons et limes (12,9 millions de tonnes) et les pamplemousses (6,4 millions de tonnes). Ce sont les fruits les plus consommés dans le monde et ils sont une composante importante dans notre alimentation quotidienne [3].

Les principaux pays producteurs sont : le Brésil, la Chine, le Japon, le Mexique, le Pakistan, les Etats-Unis et les pays de la région méditerranéenne [7, 8].

## **II.4. Utilisation**

Les agrumes sont d'une grande importance économique en raison de leurs usages variés. Ils sont cultivés pour leurs fruits qui sont consommés frais ou transformés, et pour leurs huiles essentielles [9].

La consommation de fruits et des jus d'agrumes a été largement étudiée pour leurs rôles dans la prévention des différentes maladies (cardiovasculaires, cancérigènes). Les composés présents dans les fruits d'agrumes exercent plusieurs actions sur le corps humain : anti-allergique, antibactériennes, antivirales [10]. Leurs effets bénéfiques reviennent entre autre aux composés phénoliques qu'ils contiennent [11, 12].

Environ 80% de la récolte d'agrumes est utilisée par l'industrie des jus [9]. Cependant, au cours du processus d'extraction des jus d'agrumes, de grandes quantités de déchets sont produites. Ces quantités constituées d'écorces, et de pépins représentent environ 50% des fruits transformés, et pose un grand problème pour leur élimination [13].

Des études ont montré que les sous-produits d'agrumes sont une source de composés bioactifs ; tels que les épiluchures riches en composés phénoliques [11, 14], huile essentiel [15] et pectine [16] ; et les pépins qui contiennent des composés phénoliques, et des huiles [17].

La récupération de ces composés offre de nouvelles possibilités pour la formulation de produits d'intérêt dans divers domaines tels que l'industrie agro-alimentaire (compléments alimentaires et aliments fonctionnels), pharmaceutique (produits antibactériens, antiviraux, anti-inflammatoires, et antiallergiques), et dans l'industrie cosmétique [17, 18].

## **II.5. Composition chimique**

La composition des constituants d'agrumes dépendent de la maturité des fruits, de l'origine géographique, de la saison de croissance, des conditions de stockage après récolte, et du mode de récupération [19, 20].

Les fruits d'agrumes contiennent des sucres, des polysaccharides, des acides organiques, des polyphénols, des vitamines, des sels minéraux et des lipides [19, 21]. Parmi les composés bioactifs trouvés dans les fruits d'agrumes, il y a les flavanones (hespéridine et naringine), les

acides phénoliques (acide férulique, acide caféique), les limonoïdes (limonine et nomilina), l'acide L-ascorbique, les caroténoïdes ( $\beta$ - carotène) et les terpènes volatiles (d-limonène). Ces composés bioactifs jouent un rôle important dans la santé humaine en raison entre autre de leur activité antioxydante [3, 22].

Parmi les éléments nutritifs présents dans les fruits d'agrumes, nous retrouvons les vitamines A, B, C, E, K, les sels minéraux, et les fibres [23].

## **II.6. Composition des pépins d'agrumes**

L'extrait des pépins d'agrumes renferme naturellement des stérols, des tocophérols et des acides gras. Les acides gras trouvés sont : palmitique, oléique, stéarique, arachidique, linoléique et linoléinique. Tel que les acides gras saturés sont palmitique, stéarique, arachidique et les acides gras insaturés Linoléinique, Linoléique et oléique. La composition des pépins d'agrumes et la teneur des composés varie selon le fruit d'agrumes [7, 24-26].

## **III. LES POLYPHENOLS**

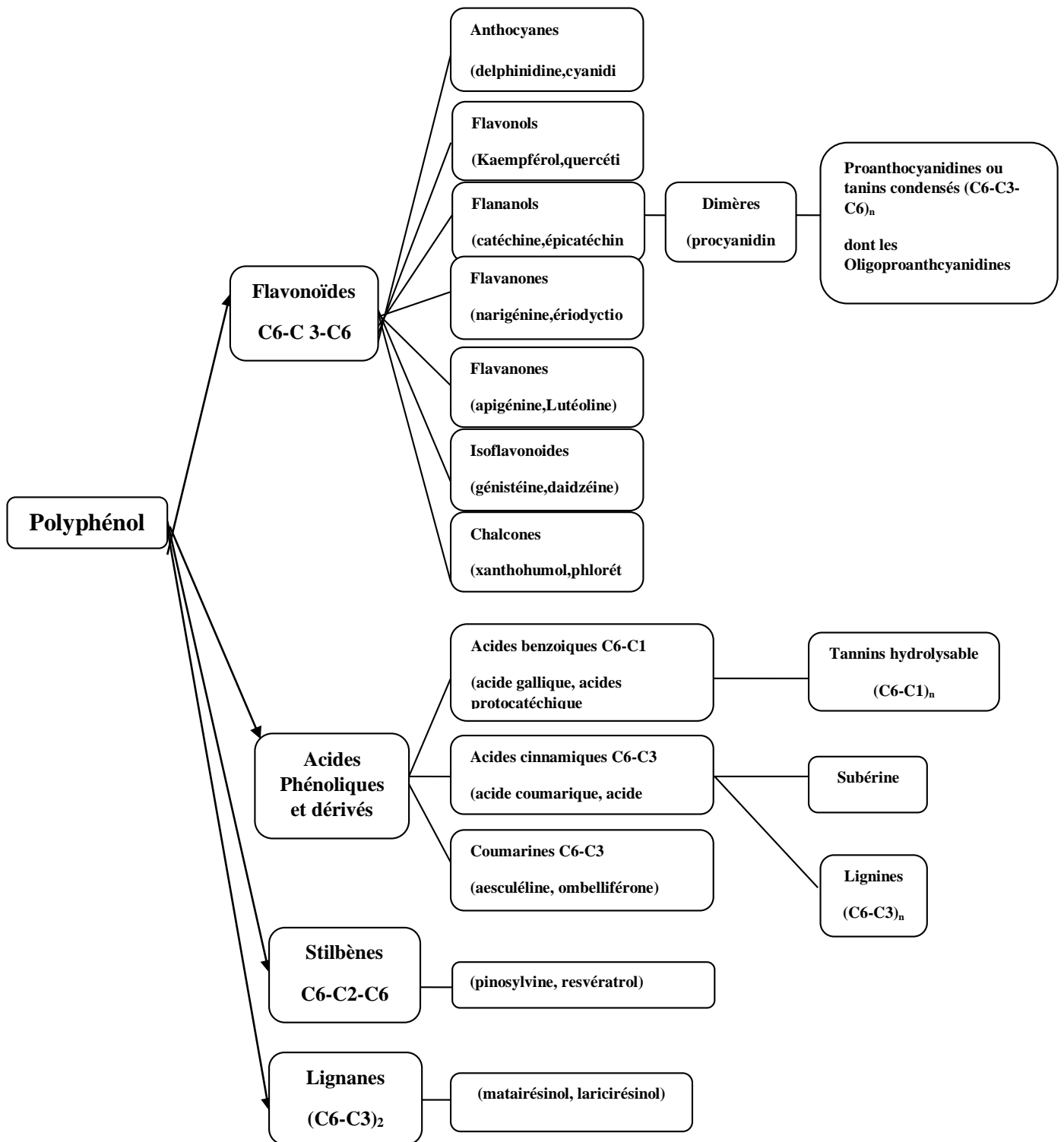
### **III.1. Définition**

Les polyphénols sont des molécules synthétisées par les végétaux. Ils appartiennent à leur métabolisme secondaire et possèdent des propriétés antioxydantes. On les trouve, d'une manière générale, dans toutes les plantes vasculaires, où ils peuvent être localisés dans divers organes : racines, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruits [14]. Les composés phénoliques végétaux principalement synthétisés dans le règne végétal regroupent environ 8000 composés connus à ce jour [27].

### **III.2. Structure et classification**

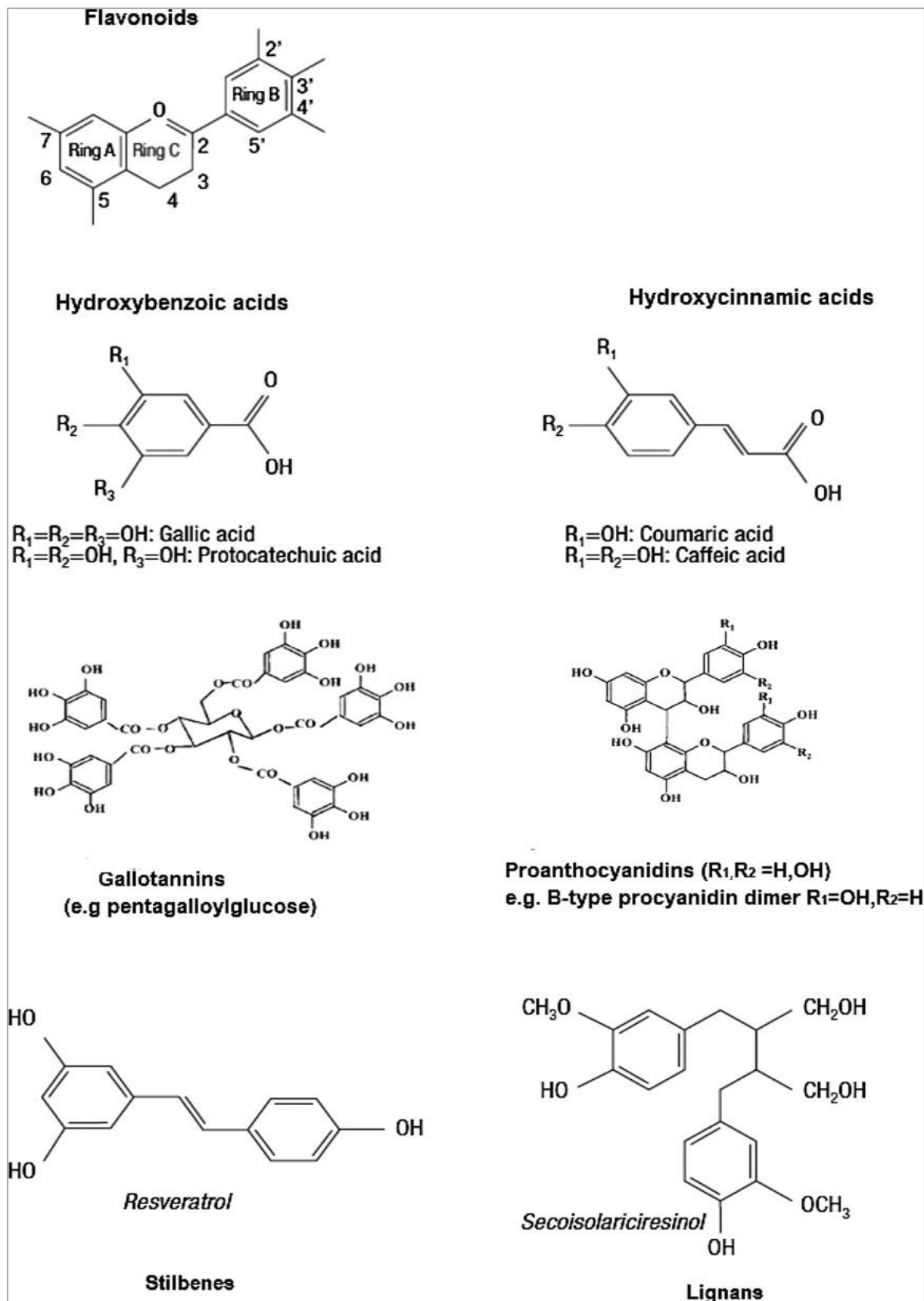
Les polyphénols correspondent à une large série de structures chimiques. Leur élément structural de base est un noyau benzénique auquel sont directement liés un ou plusieurs groupes hydroxyles libres ou engagés dans une autre fonction chimique [28, 29].

Ils sont classés en différents groupes en fonction du nombre de noyaux aromatiques qui les composent et des éléments qui les relient. Les principaux groupes de polyphénols sont: les flavonoïdes, les acides phénoliques, les tanins (condensés et hydrolysables), les stilbènes et les lignanes [28, 29]. Une classification ainsi que la structure des polyphénols sont données en figures 1 et 2.



**Figure 1:** Les grandes familles des polyphénols [24].





**Figure 2** : Structure chimique de quelques composés phénoliques [28].

### **III.3. Importance des polyphénols**

Les polyphénols ont une importance croissante en raison de leurs effets bénéfiques sur la santé. En effet, leur rôle d'antioxydants naturels suscite de plus en plus d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives [14]. Ils sont également utilisés comme additifs, ou comme agent de conservation dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

### **III.4. Activité antioxydante des polyphénols**

La propriété la plus importante de la plupart des composés phénoliques est représentée par leur activité antioxydante. Celle-ci correspond à leur capacité à résister à l'oxydation. En effet, la plupart des antioxydants de synthèse ou d'origine naturelle possèdent des groupes hydroxy phénoliques dans leurs structures et les propriétés antioxydantes sont attribuées en partie, à la capacité de ces composés à piéger les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\bullet$ ) et superoxydes ( $\text{O}_2\bullet$ ) [27, 30].

## **IV. LES LIPIDES**

### **IV.1. Définition**

Alors que la plupart des familles de molécules de base du monde vivant sont définies par leurs structures chimiques, les lipides (du grec *lipos*, graisse) sont caractérisés par une propriété physique : la solubilité. Ce sont des composés à solubilité nulle ou faible dans l'eau mais par contre élevée dans les solvants organiques non polaires (méthanol, chloroforme, cyclohexane, éther éthylique, acétone...).

Les termes d'huiles, beurres, graisses, cires ne désignent que leur état physique liquide ou solide à la température ambiante. A l'instar des glucides, tous les lipides contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (moins présent que dans les glucides). Dans certains lipides complexes, on trouve du phosphore [31]

Les constituants lipidiques les plus simples et les plus fréquents sont les acides gras, souvent estérifiés à des alcools comme le glycérol formant des triglycérides et des phospholipides.

## **IV.2. Classification des lipides**

On distingue :

- Les lipides simples : ne contiennent qu'un ou au maximum deux constituants différents (appartenant à la classe des lipides). Ils peuvent en plus porter un groupe chimique tel qu'un phosphate ou un sulfate. Ce sont des lipides généralement non polaires et neutres, sauf pour les acides gras libres.
  
- Les lipides complexes : Contiennent au moins trois entités chimiques différentes (acides gras, base sphingoïde, glycérole, glucide...). Ils peuvent en plus porter un groupe chimique tel qu'un phosphate ou un sulfate. Ils sont généralement polaires [32].

## **IV.3. Rôle des lipides**

Les lipides naturels jouent de nombreux rôles dans le monde vivant :

- 1) réserves intracellulaires d'énergie
- 2) matériaux de structure :
  - couches de protection de cellules
  - composants des membranes biologiques
- 3) molécules en concentration faible qui peuvent être :
  - des précurseurs d'activité biologique : hormones stéroïdes, médiateurs extracellulaires et messagers intracellulaires, vitamines liposolubles... [33-37].

## **IV.4. Les acides gras**

### **IV.4.1. Définition**

Un acide gras est une molécule formée d'une chaîne hydrocarbonée liée à un groupement carboxylique : COOH [38].

Dans les aliments d'origine végétale (graisses végétales), la chaîne carbonée comporte rarement plus de 18 atomes de carbone. Dans les aliments d'origine animale (graisses animales) et dans notre organisme, la chaîne carbonée peut atteindre plus de 30 atomes de carbone [31, 38, 39].

Les différents acides gras se différencient d'une part, par le nombre de carbones, d'autre part, par le niveau d'insaturation. [40]. Ils sont généralement insolubles dans les solvants polaires telle que l'eau, mais très solubles dans les solvants non polaires ou faiblement polaires tels que l'éther, le chloroforme, l'acétone, et l'hexane [41]. Ils sont rarement à l'état libre, le plus souvent ils sont estérifiés à des alcools (glycérol, sphingosine, cholestérol) pour former d'autres lipides [31].

#### **IV.4.2. Rôle des acides gras**

Les acides gras sont régulièrement parés de nouvelles vertus. Leur transformation en composés complexes (lipides) permet d'obtenir des produits indispensables pour l'amélioration de la vie (santé, biocarburant,...) [42]. Ce sont les acides gras qui confèrent aux lipides l'essentiel de leurs caractéristiques. Leur pôle carboxylique leur permet de se fixer aux autres constituants du lipide, le plus souvent par une liaison ester, parfois par une liaison amide. Leur autre extrémité, c'est-à-dire la chaîne carbonée, confère ses propriétés hydrophobes aux molécules qui la contiennent. La chaîne carbonée des acides gras liés aux phospholipides joue un rôle de premier plan dans l'édification des membranes cellulaires. Disposés en couches régulières, cette chaîne carbonée sert d'isolant thermique. Les acides gras des lipides servent de réserve d'énergie [43].

Parmi les rôles qu'ils peuvent avoir, nous pouvons citer [40] :

- ♦ Rôle structural : les acides gras servent à la synthèse d'autres lipides, notamment les phospholipides qui forment les membranes autour des cellules,
- ♦ Rôle fonctionnel : des dérivés d'acides gras sont des messagers (diacylglycérol) et des modulateurs (prostaglandines et leucotriènes) cellulaires,
- ♦ Rôle énergétique : grâce à la  $\beta$ -oxydation, ils sont en aérobiose, source d'énergie dans la plus part des tissus (caricaturons : tous les tissus sauf les tissus strictement gluco-dépendants : cerveau, globules rouges) : muscles et myocarde, mais aussi foie, tissus adipeux et, à un moindre degré, cortex rénal.

## V. LES PROCEDES D'EXTRACTION

Ils existent plusieurs techniques d'extractions des composés bioactifs à partir de sources végétales. Ces techniques peuvent être dites conventionnelles (utilisées depuis longtemps) et nouvelles (développées plus récemment). Parmi les techniques conventionnelles on trouve la macération avec ou sans chauffage, et l'extraction par Soxhlet. Dans la catégorie des techniques nouvelles, nous pouvons citer l'extraction assistée par micro-ondes (Microwave Assisted Extraction) et l'extraction assistée par ultrasons. Ce sont des techniques qui répondent à bon nombre d'exigences actuelles en termes de durabilité, de répétabilité et de respect de l'environnement, de vitesse et d'automatisation.

### V.1. Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide appelée aussi l'extraction par solvant est l'une des opérations unitaires les plus anciennes. Dans les processus d'extraction et de séparation de molécules spécifiques (molécules actives) présentes dans un milieu solide, l'opération fait souvent appel, d'un point de vue technologique, à la diffusion au sein du solide d'un fluide (liquide) porteur, dit solvant d'extraction ; l'extraction se présente ainsi comme une interaction solide – liquide. Cependant, le solvant, capable de « mettre en solution » un ou plusieurs composants solides, cristallisés ou liquides, dénommé soluté, génère une solution ou un extrait (solvant + soluté) [44].

Le transfert de ces molécules actives recherchées, vers le milieu extérieur a lieu grâce à une diffusion ayant pour élément moteur le gradient de concentration en soluté entre la solution au voisinage intime de la phase solide (plus concentrée) et la phase liquide. A la fin de l'opération, le système tend vers l'équilibre et la diffusion est quasi nulle. Par contre si la phase liquide est continuellement renouvelée, la diffusion se poursuit jusqu'à épuisement de la phase solide [45]. A la fin de l'opération, le solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contient très peu ou pas de soluté. En règle générale, c'est la solution qui constitue la phase noble, mais il se peut que ça soit le résidu solide insoluble qui présente la vraie valeur économique [46].

Les solvants utilisés dans ces procédés de séparation des produits végétaux sont généralement l'eau, les alcools, les solvants organiques et/ou chlorés, etc..... Les opérations d'extraction solide-liquide regroupent plusieurs méthodes différentes consistant toutes à faire interagir le solvant sur le matériau solide afin de dissoudre ses composants solubles.

## **V.2. Extraction par Soxhlet**

C'est une technique classique qui permet d'extraire les acides gras à partir d'une matrice solide à l'aide d'un solvant. Elle a été inventée en 1879 par Franz Von, à l'origine utilisé pour la détermination de la graisse du lait puis elle a été généralisée pour l'extraction en chimie agricole avant de devenir l'outil le plus utilisé pour l'extraction de solide-liquide dans beaucoup de domaines comme l'environnement, les produits alimentaires, et également pharmaceutique.

Dans un système conventionnel de Soxhlet, 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. L'échantillon est traversé de manière cyclique par le solvant qui s'enrichit en substances extraites jusqu'à épuisement de l'échantillon en substances d'intérêt. L'extrait est ensuite récupéré après évaporation du solvant. L'extraction par Soxhlet dépend fortement des caractéristiques de la matrice solide et de la dimension des particules vu que la diffusion interne est souvent l'étape limitante pendant l'extraction [47].

Cette méthode présente des inconvénients : temps d'extraction assez long, grande quantité de solvant consommée et dégradation des composés thermosensibles.

## **V.3. Extraction conventionnelle, en batch ou macération**

C'est la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour l'extraction des métabolites secondaires contenus dans une matrice solide. Elle est basée sur l'utilisation de solvants seuls ou en combinaison choisis en fonction de la famille de composés à extraire. Le principe consiste à immerger la matrice solide dans le solvant pendant une durée déterminée. L'extrait est ensuite récupéré après évaporation du solvant. Parmi les inconvénients de cette méthode, nous pouvons citer les temps d'extraction assez longs, et de grandes quantités de solvant consommées.

## **V.4. Extraction assistée par micro-ondes**

L'extraction assistée par micro-ondes est basée sur le même principe que l'extraction conventionnelle ou par Soxhlet, la seule différence est que dans ce cas la matière végétale en présence d'un solvant est irradiée par des micro-ondes.

### V.4.1. Définition des micro-ondes

Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 30 GHz, c'est-à-dire par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm. Sur le spectre électromagnétique (Figure 3), elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges [48]. .

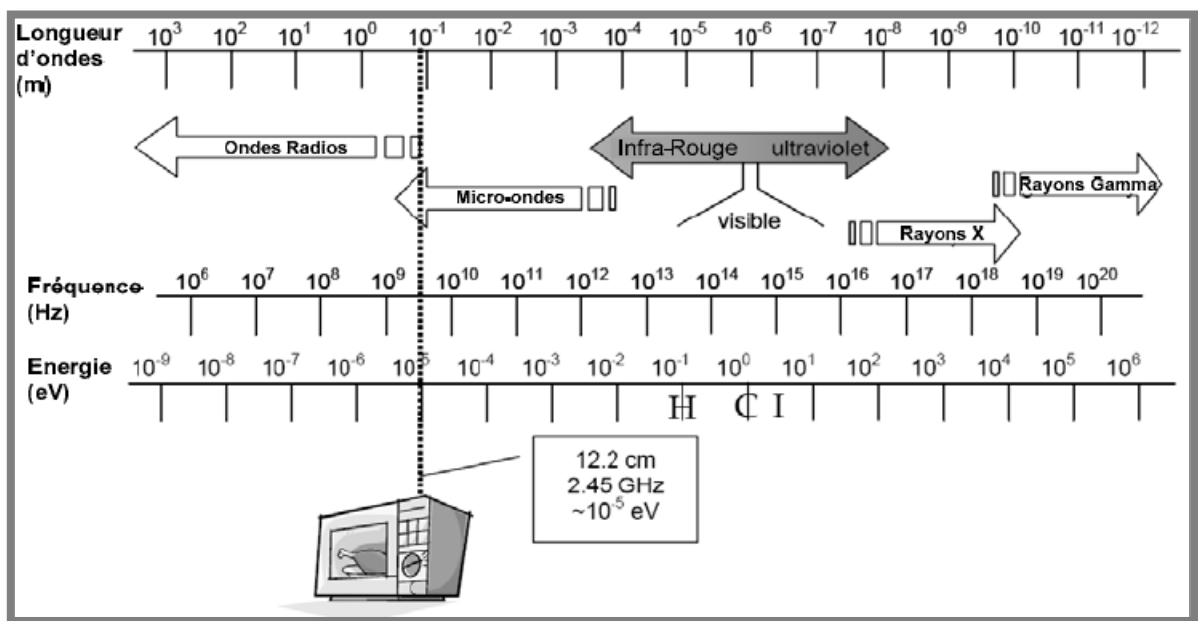


Figure 3 : Spectre électromagnétique.

Les fréquences utilisables par les applications industrielles des micro-ondes sont réglementées pour éviter le risque d'interférence avec les autres applications de cette méthode. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz avec une puissance variant de 600W à 1000 W et une longueur d'onde de l'ordre de 12,2 cm [49].

Les applications des micro-ondes sont nombreuses dans la météorologie, les radars, la poursuite des satellites, la mesure des dimensions d'un objet en cavités résonnantes, la télévision, les télécommunications. Leur utilisation est fréquente dans les foyers domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) et dans l'industrie (séchage, extraction).

#### **V.4.2. Principe du chauffage par rayonnement micro-onde**

Contrairement aux techniques classiques de chauffage par conduction ou convection, l'utilisation des micro-ondes implique une interaction directe entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Le chauffage par micro-ondes d'un produit résulte ainsi de la conversion en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein de ce matériau. Ce transfert d'énergie induit un transfert de matière et dont les mécanismes diffèrent notablement de ceux de l'extraction solide-liquide traditionnelle.

En effet, seuls certains matériaux isolants ou mauvais conducteurs de l'électricité sont capables de s'échauffer sous l'action des micro-ondes. Au niveau moléculaire, ces matériaux se présentent comme des entités globalement neutres d'un point de vue électrique mais avec une répartition dissymétrique de leurs charges ioniques partielles. Autrement dit, une partie de la molécule est chargée positivement, l'autre partie négativement. Ces molécules forment donc des dipôles électriques. En l'absence de tout champ électrique, l'orientation de ces dipôles est plus ou moins aléatoire. Sous l'action d'un champ électrique, les dipôles s'orientent dans le sens du champ électrique.

Dans un champ électrique alternatif, l'orientation de chaque dipôle change à chaque alternance du sens du champ électrique.

Dans un champ micro-ondes, à fréquence élevée, les « frictions » entre les dipôles vont se traduire par un échauffement du matériau.

D'une manière générale, par rapport aux modes d'extraction classiques, l'avantage de cette méthode est la rapidité. En effet, dans le cas de l'extraction conventionnelle, au moment du chauffage, l'énergie thermique est transférée de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon par conduction et convection alors que lors de l'extraction assistée par micro-ondes le chauffage se fait en volume de l'intérieur vers l'extérieur, d'où le matériel végétal est chauffé de manière directe. Cette chaleur conduit à une augmentation importante de la température à l'intérieur du solvant d'extraction et à l'intérieur du matériel végétal ce qui favorise la rupture des cellules, facilitant ainsi la libération des produits d'intérêt de la matrice et améliorant leur extraction [49].



### V.4.3. Application des micro-ondes

Cette technologie permet d'accroître la vitesse d'extraction solide-liquide pour des procédés mettant en œuvre un solvant transparent ou partiellement transparent aux micro-ondes: les hydrocarbures, les organochlorés, les alcools, l'acétone, les huiles naturelles et synthétiques, etc. L'extraction peut être réalisée directement dans les excipients utilisés dans les industries agroalimentaires et cosmétiques. Les secteurs concernés sont les industries des arômes et des parfums, des liqueurs, des ingrédients alimentaires, l'huilerie, les industries pharmaceutique et cosmétique, la chimie fine, etc.

Les premières applications industrielles du procédé EAM reviennent à Phybiotex. Cette société française produit des extraits végétaux destinés à des applications cosmétiques, directement dans des excipients cosmétiques (aqueux, glycoliques et glycériques) absorbant fortement les micro-ondes. Les flux de matière première sont de l'ordre de 100 kg/h (plante sèche).

Un développement potentiel du procédé EAM est l'aromatisation d'huiles végétales alimentaires. Les premiers travaux dans ce domaine ont confirmé que les huiles alimentaires se comportent comme des milieux transparents aux micro-ondes, où la matière première végétale absorbe préférentiellement l'énergie micro-ondes. Les huiles aromatisées actuellement sur le marché sont en général obtenues par addition d'un extrait aromatique. En comparaison, l'aromatisation assistée par micro-ondes permet d'obtenir un produit proche de celui obtenu par macération, mais avec une durée réduite de mise en contact du végétal et de l'huile [49].

L'extraction assistée par micro-ondes de produits naturels d'origine végétale a fait l'objet de nombreux travaux publiés dans des revues scientifiques. Parmi ces travaux :

- ♦ Optimisation de l'extraction assistée par micro-ondes des composés phénoliques des pépins de raisin [50],
- ♦ Extraction assistée par micro-ondes de l'héspéridine des épluchures d'agrumes [16],
- ♦ Evaluation et optimisation de l'extraction assistée par micro-ondes et ultrasons des résidus d'agrumes [51],
- ♦ Extraction assistée par micro-ondes des polyphénols des pépins de raisin [52].

Dans toutes ces études une amélioration de la qualité des extraits et une diminution des durées de traitement ont été mises en évidence, ce qui montre l'efficacité de cette nouvelle technologie.

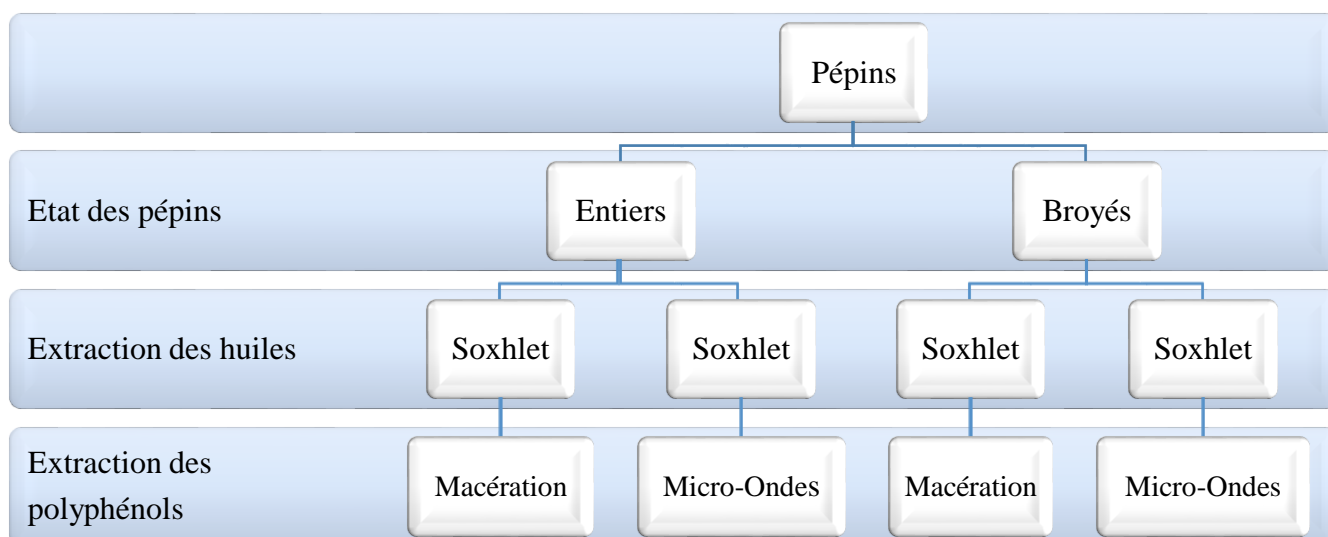
## PARTIE II : MATERIELS ET METHODES

### I. MATIERE VEGETALE

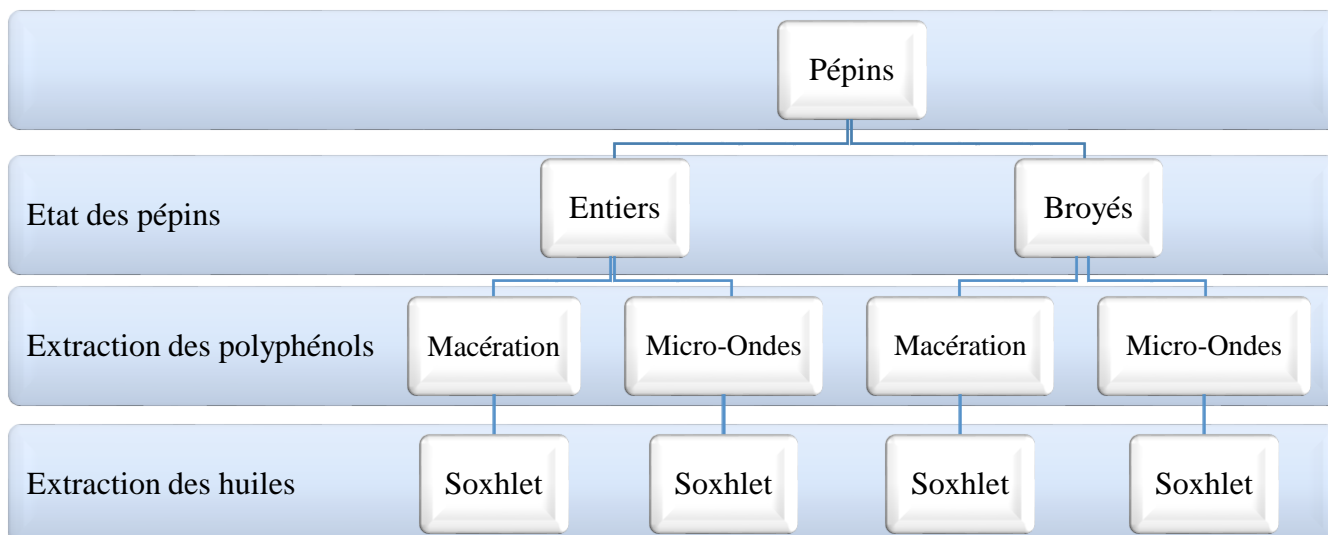
Les pépins d'orange utilisés pour les différents essais proviennent de la région de Blida. Ils ont été séchés à l'air libre et à l'abri de la lumière. Le taux d'humidité déterminé à l'aide d'un humidimètre KERN est égal à 1,98 % pour les pépins entiers et 4,68 % pour les pépins broyés.

### II. INSTALLATIONS EXPERIMENTALES

Les essais d'extraction de l'huile et des polyphénols des pépins d'orange ont été réalisés sur des pépins entiers et broyés selon les procédures représentées aux figures 4 et 5.



**Figure 4 :** Protocole expérimental (1) des extractions des pépins d'orange.



**Figure 5** : Protocole expérimental (2) des extractions des pépins d’orange.

## II.1. Extraction des lipides

L’extraction des lipides a été réalisée à l’aide d’un Soxhlet selon la procédure normalisée ISO 659-1998 [53] en utilisant le n-hexane comme solvant. Des échantillons de 10g ont été dépourvus de tout corps étrangers et placés dans une étuve à 60°C. Ils sont ensuite refroidis à température ambiante avant d’être pesés. Après 8 h d’extraction, le distillat récupéré a été concentré à sec dans un évaporateur rotatif sous vide. Le ballon est ensuite refroidi à température ambiante puis pesé.

## II.2. Extraction des polyphénols

L’extraction des polyphénols des pépins d’orange a été réalisée par deux procédés : l’extraction conventionnelle en batch (EC) ou macération, et l’extraction assistée par micro-ondes (EAM). Le solvant utilisé est un mélange (Ethanol – Eau : 80/20 %V), et le rapport Solide/ Solvant utilisé est 1/10 (g/ mL). Ces valeurs ont été choisies selon les données de la littérature [13].

### **II.2.1. Extraction conventionnelle (EC)**

C'est la méthode d'extraction solide-liquide la plus simple. Le dispositif expérimental utilisé comprend un ballon dans lequel ont introduit le mélange éthanol-eau (100mL) et 10g de matière végétale, puis l'ensemble est mis sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Ensuite le mélange solvant-extrait est récupéré par une simple filtration.

### **II.2.1. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)**

Le dispositif expérimental utilisé pour l'extraction assistée par micro-ondes est le même que celui utilisé pour la macération conventionnelle, la seule différence est que dans ce cas le ballon contenant la matière végétale est à l'intérieur d'un four micro-ondes. Dans un ballon (250 mL) on met 10g de matière végétale et on ajoute 100mL du mélange (Ethanol – Eau : 80/20 % V), puis on place le ballon dans le micro-onde tel que ce dernier est surmonté d'un réfrigérant.

Afin de déterminer les conditions opératoires optimales de l'extraction assistée par micro-ondes, plusieurs valeurs de puissances de chauffe par micro-ondes ont été testées. Par ailleurs, la cinétique d'extraction a été suivie pour toutes les puissances testées afin de déterminer le temps optimal pour l'EAM.

## **III. METHODES DE CALCUL ET DE MESURE**

### **III.1. Mesure du taux d'humidité**

La détermination de l'humidité se fait à l'aide d'un humidimètre. Ce dernier est simple d'utilisation et fonctionnel, Il sert à déterminer d'une façon rapide et fiable l'humidité contenue dans des matières liquides, poreuses ou solides.

#### **III.1.1. Principe de fonctionnement**

Avec le rayonnement halogène mis en œuvre dans l'humidimètre, la majeure partie du rayonnement pénètre dans l'échantillon où il se transforme en une chaleur rayonnant de l'intérieur vers l'extérieur. Une petite partie du rayonnement halogène est reflétée par l'échantillon ; ce phénomène est moins important avec les échantillons sombres qu'avec les clairs. La profondeur de pénétration du rayonnement halogène dépend de la perméabilité de l'échantillon. Sur les échantillons peu perméables, le rayonnement halogène pénètre

uniquement dans les couches supérieures, ce qui peut produire une dessiccation incomplète, une croûte sèche, ou une combustion. C'est pourquoi la préparation de l'échantillon constitue une opération extrêmement importante.

Notre mesure a été faite sur un échantillon de 2g de matière végétale qui a été soumis à une température de 120°C, tel que le système atteint cette température avec une forte puissance de chauffe et la maintient avec de légères suroscillations.

### III.2. Rendement en huile

Le rendement en huile est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile obtenue après extraction et la masse de matière végétale sèche utilisée. Il est calculé par la relation suivante :

$$R_H(\%) = \frac{M_H}{M_{MS}} \times 100 \quad (1)$$

Où :

$R_H$  est le rendement en huile (%),

$M_H$ , la masse d'huile (g),

$M_{MS}$ , la masse de matière végétale sèche (g).

$$M_{MS} = (1 - H) \times M_H \quad (2)$$

Avec :

H, le taux d'humidité (%),

$M_H$ , la masse de matière végétale humide (g).

### III.3. Dosage des polyphénols totaux

L'évaluation de l'activité anti-oxydante a été réalisée par la méthode de dosage des phénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu. Ce réactif est constitué d'un mélange d'acide phospho tungstique et d'acide phospho molybdique. L'oxydation des phénols réduit ce réactif en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. L'intensité de la couleur est proportionnelle au taux de composés phénoliques oxydés. La mesure de cette dernière se fait au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 760 nm, et rapportée à une courbe d'étalonnage, donnant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en acide gallique.

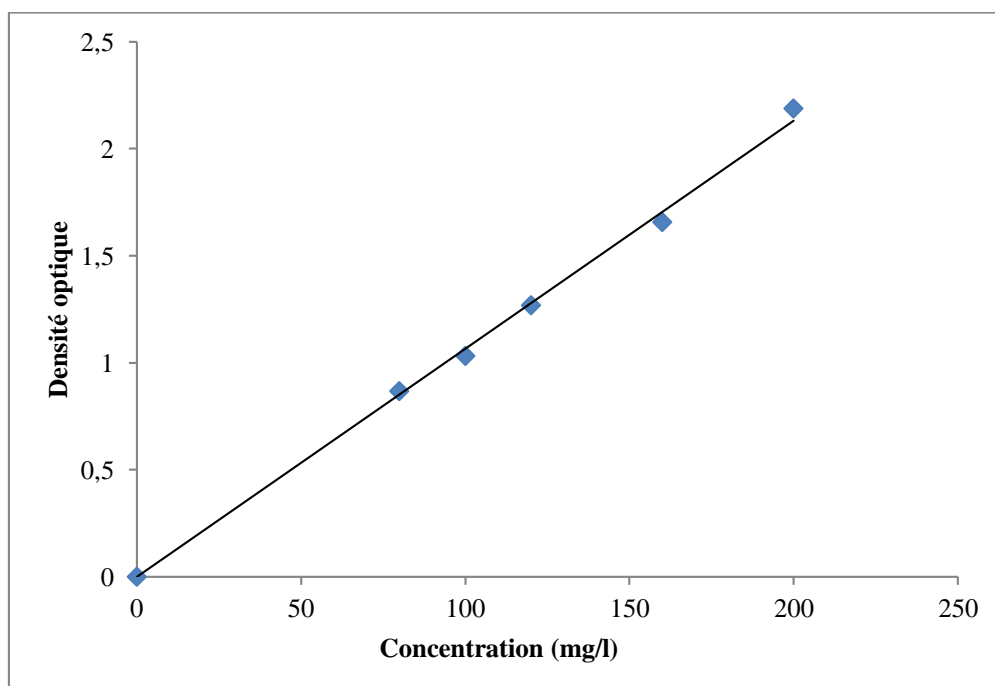
### III.3.1. Mode opératoire

Dans un tube à essai on met 20 $\mu$ L d'extrait à l'aide d'une micropipette puis on ajoute 2mL du réactif Folin-Ciocalteu dilué 10 fois et 1mL de la solution Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 7%, le mélange obtenu est agité à l'aide d'un vortex, puis mit à l'obscurité pendant 30 minutes. On utilise une cuve en quartz pour lire les densités optique sur le spectrophotomètre.

### III.3.2. Courbe d'étalonnage

On utilise une courbe de référence, nommée courbe d'étalonnage, pour effectuer un dosage par une méthode physique. On réalise une série de mesures d'une grandeur physique donnée pour des solutions de concentrations connues afin de tracer la courbe d'évolution de cette grandeur en fonction de la concentration. Cette courbe d'étalonnage permet ensuite de retrouver la concentration inconnue de la solution à doser à partir de la mesure de la grandeur physique choisie.

Pour réaliser un dosage par spectrophotométrie, on trace la courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance de solutions de concentrations connues puis on mesure l'absorbance de la solution à doser. Cette courbe d'étalonnage permet de retrouver la concentration à partir de l'absorbance.



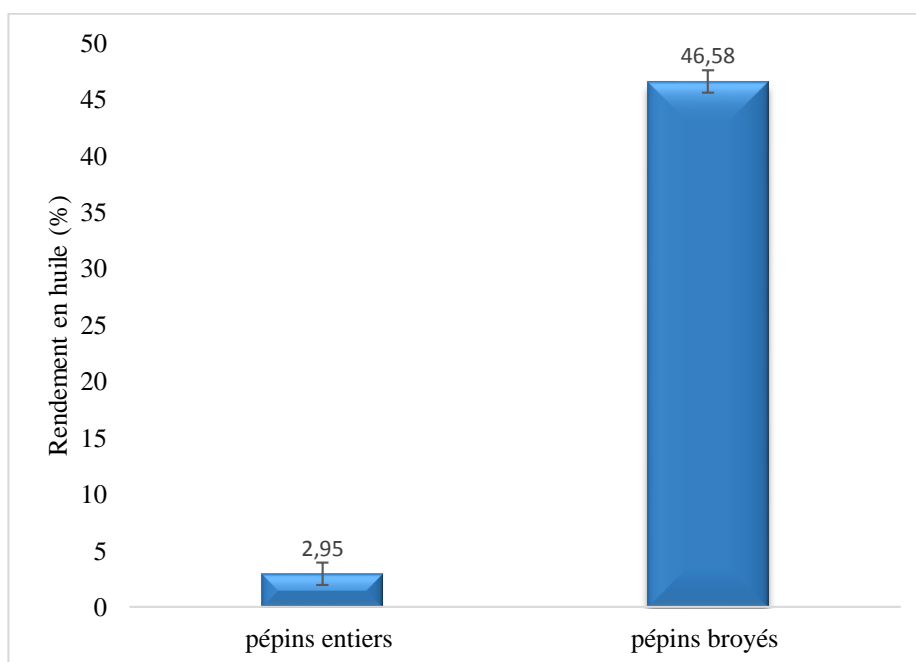
**Figure 6 :** Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

### PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'extraction des acides gras et des polyphénols des pépins d'orange.

#### I. EXTRACTION DES LIPIDES

L'étude effectuée pour l'extraction des acides gras (huile) des pépins d'orange par Soxhlet a porté sur l'évaluation de l'influence de l'état des pépins sur le rendement en huile pour une masse végétale de 10 g. Les rendements en huile obtenus après évaporation de l'hexane sont illustrés sur la figure 7.



**Figure 7 :** Rendement en huile en fonction de l'état des pépins.

D'après la représentation de la variation du rendement en huile en fonction de l'état des pépins, nous remarquons que les pépins broyés donnent un meilleur rendement par rapport aux pépins entiers. Ceci peut être expliqué par le fait que le broyage des pépins entraîne l'éclatement des sites d'huile et l'augmentation de la surface d'échange entre le solvant et la matière végétale.

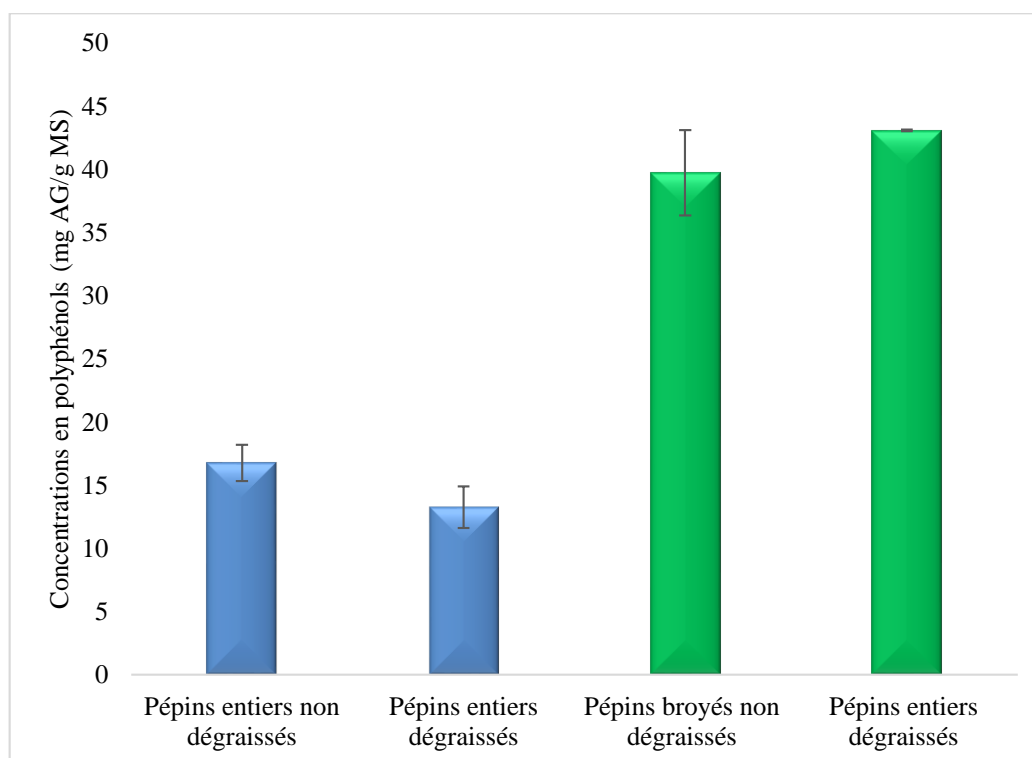
## II. EXTRACTION DES POLYPHENOLS

### II.1.Extraction conventionnelle (EC)

L'étude effectuée pour l'extraction conventionnelle des polyphénols des pépins d'orange a porté sur l'évaluation de l'influence de l'état des pépins sur la concentration en polyphénols pour une masse végétale de 10 g et une durée d'extraction de 3 heures. Les essais d'extraction ont été réalisés sur des pépins avant extraction des lipides (pépins non dégraissés), et après extraction des lipides (pépins dégraissés). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1 et représentés à la figure 8.

**Tableau 1 :** Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction conventionnelle.

Traitement	C (mg AG/g ms)	
	Pépins entiers	Pépins broyés
Pépins non dégraissés	16,73 ± 1,43	39,71 ± 3,38
Pépins dégraissés	13,23 ± 1,65	43,05 ± 0,07



**Figure 8 :** Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction conventionnelle (3h).



L'examen de la figure 8, nous permet de constater que le broyage améliore considérablement le rendement en polyphénols. Ce résultat rejoint celui obtenu pour l'extraction des acides gras. Par ailleurs, nous remarquons que le rendement en polyphénols n'est pratiquement pas affecté par le traitement de la matière végétale. En effet, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur pour les pépins dégraissés et non dégraissés. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les polyphénols sont généralement extraits par des solvants polaires tels que l'éthanol ou les mélanges hydro-alcooliques. Or les acides gras ont été récupérés par l'hexane, solvant apolaire, qui n'est pas utilisé pour l'extraction des polyphénols.

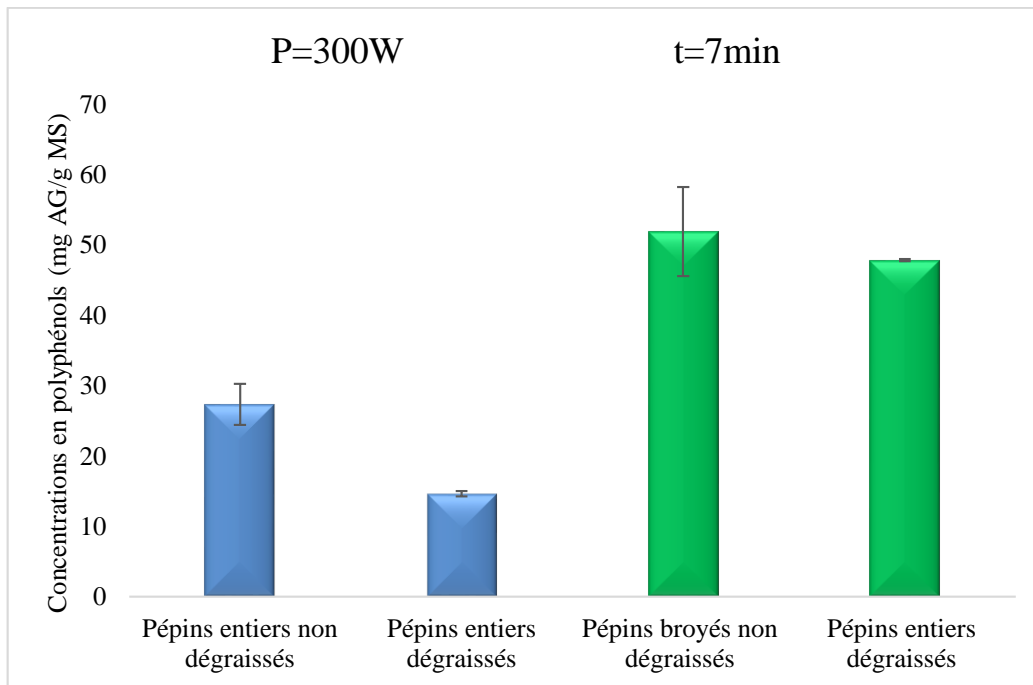
## II. 2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)

L'étude effectuée pour l'extraction des polyphénols des pépins d'orange par micro-ondes a été réalisée selon la même procédure adoptée pour l'extraction conventionnelle. La durée d'extraction et la puissance de chauffe du four micro-ondes ont été fixées selon les données de la littérature à 7 min, et 300 W [54].

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2, et représentés à la figure 9.

**Tableau 2 :** Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction assistée par micro-ondes.

Traitement	C (mg AG/g ms)	
	Pépins entiers	Pépins broyés
Pépins non dégraissés	27,32 ± 2,29	51,92 ± 6,32
Pépins dégraissés	14,64 ± 0,36	47,83 ± 0,14



**Figure 9** : Rendements en polyphénols en fonction de l'état et du traitement des pépins d'orange pour l'extraction assistée par micro-ondes.

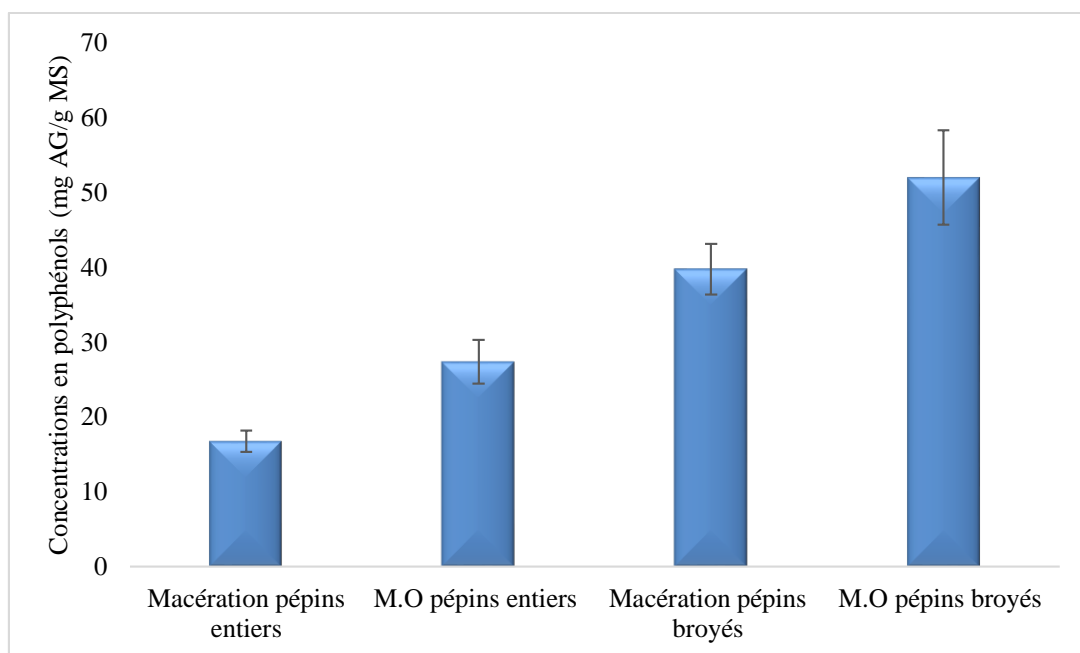
Dans ce cas également le broyage améliore considérablement le rendement en polyphénols. Nous constatons aussi que le dégraissage n'influe pratiquement pas sur le rendement des pépins broyés. La différence observée pour les pépins entiers peut être due à une erreur de manipulation. Par manque de matière végétale et de temps, des essais supplémentaires n'ont pu être entrepris pour vérifier ce résultat.

### II.3. Comparaison entre l'EC et l'EAM

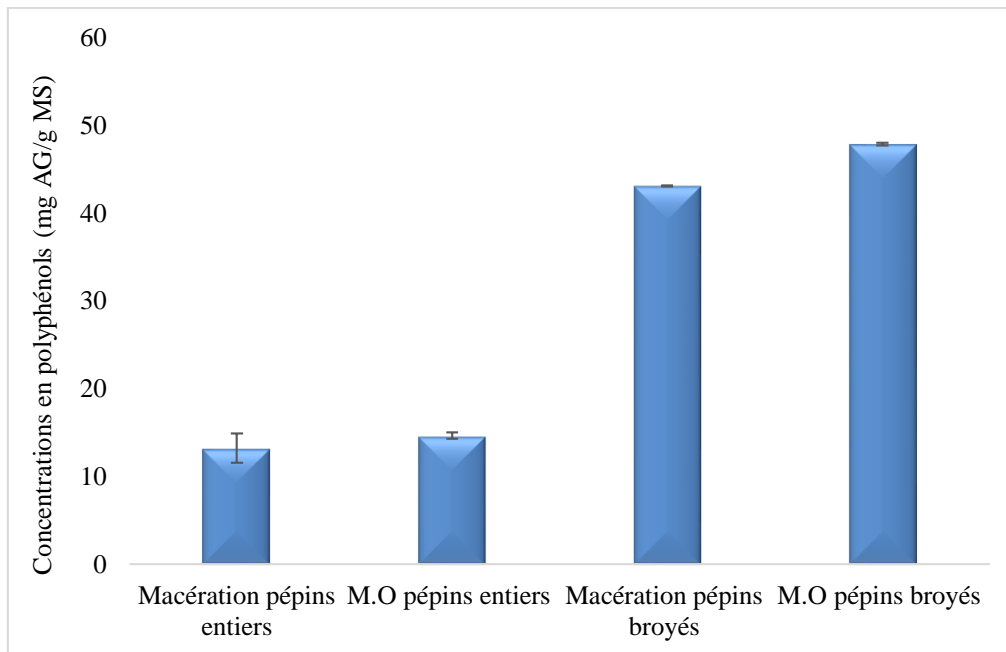
Afin d'identifier le procédé le plus efficace pour l'extraction des polyphénols de pépins d'orange, une étude comparative des résultats obtenus pour l'extraction conventionnelle (EC) et l'extraction assistée par micro-ondes (EAM) a été entreprise. Les résultats sont donnés dans le tableau 3, et représentés par les figures 10 et 11.

**Tableau 3** : Comparaison entre l'EC et l'EAM.

Traitement	C (mg AG/g ms)			
	EC		EAM	
	Pépins entiers	Pépins broyés	Pépins entiers	Pépins broyés
Pépins non dégraissés	16,73 ± 1,43	39,71 ± 3,38	27,32 ± 2,29	51,92 ± 6,32
Pépins dégraissés	13,23 ± 1,65	43,05 ± 0,07	14,64 ± 0,36	47,83 ± 0,14



**Figure 10** : Comparaison entre l'EC et l'EAM pour les pépins non dégraissés.

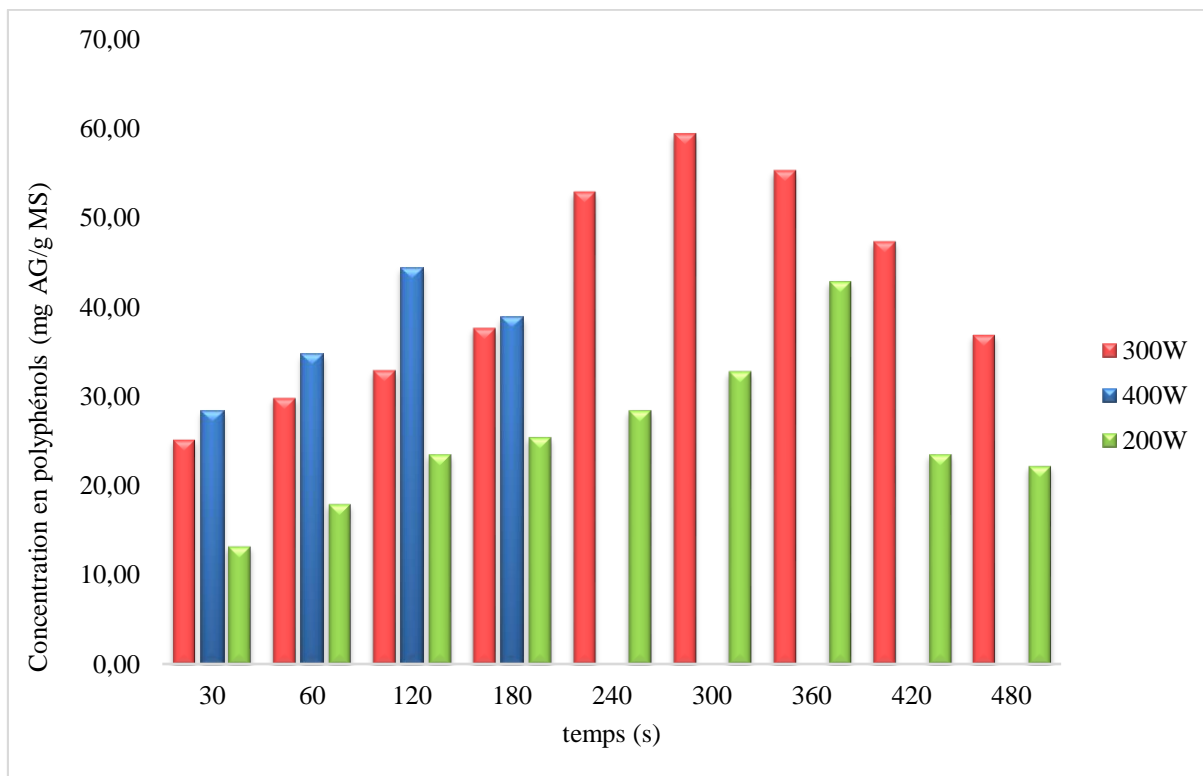


**Figure 11 :** Comparaison entre l'EC et l'EAM pour les pépins dégraissés.

Ces résultats montrent que l'extraction assistée par micro-onde est plus efficace que l'extraction conventionnelle, particulièrement dans le cas des pépins broyés et non dégraissés. Ceci revient à l'action des micro-ondes qui distendent la structure cellulaire de la matière végétale entraînant sa destruction ce qui facilite la diffusion du soluté vers l'extérieur de la matrice végétale et son extraction par le solvant. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature [54].

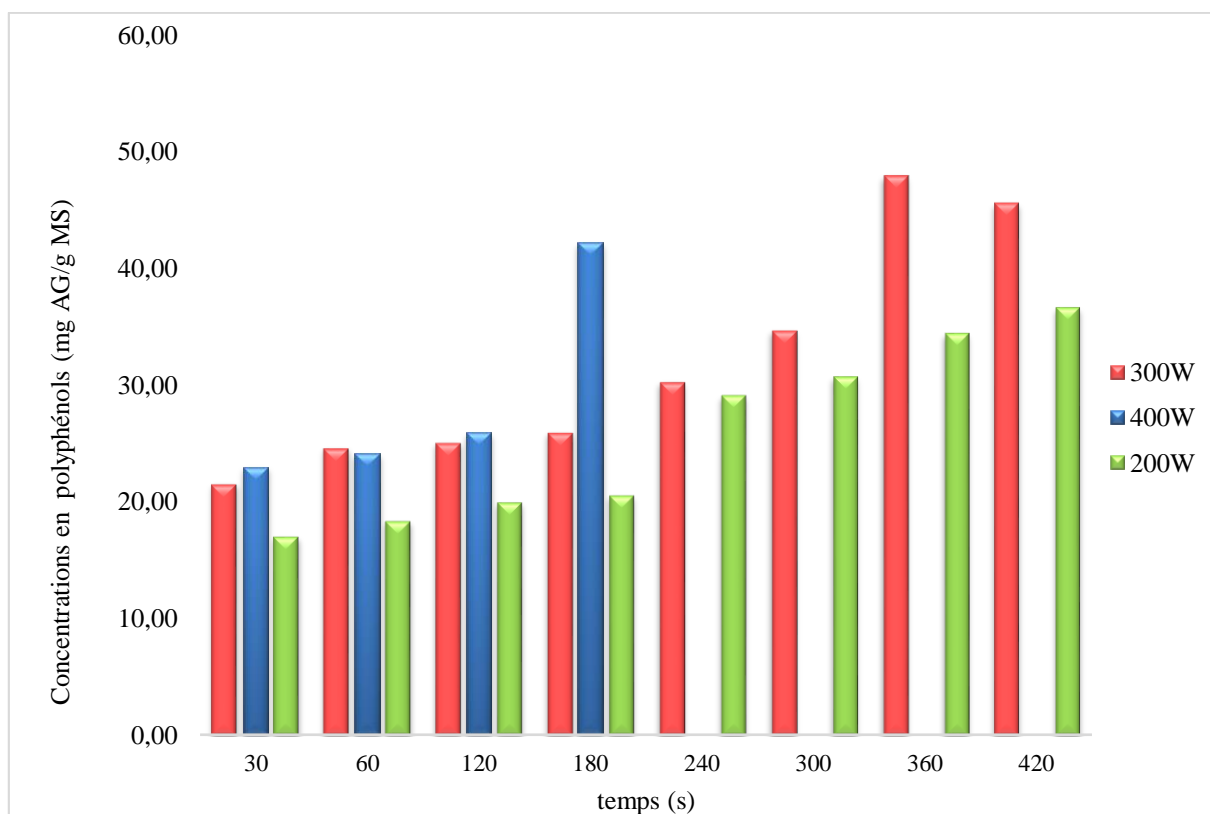
#### **II.4.Optimisation de l'extraction assistée par micro-ondes**

Après avoir montré que l'EAM est le procédé le plus efficace pour l'extraction des polyphénols des pépins d'orange nous avons entrepris une optimisation de ce procédé pour déterminer les conditions optimales d'extraction en termes de puissance de chauffe par micro-ondes et durée d'extraction. Pour cela les cinétiques d'extraction ont été suivies pour différentes valeurs de puissances. Les résultats sont représentés par les figures 12 et 13. Notons que pour la puissance de 400 W, à 3 minutes d'extraction le solvant était en ébullition, donc par mesure de sécurité les essais ont été arrêtés.



**Figure 12 :** Cinétique d'extraction des polyphénols des pépins non dégraissés en fonction de la puissance micro-ondes.

Nous pouvons remarquer que le maximum de polyphénols est obtenu après 5 minutes pour une puissance de chauffe de 300W pour les pépins non dégraissés et 6 minutes pour les pépins dégraissés pour la même puissance (300 W). La diminution de la concentration des polyphénols pour une puissance de 400 W pourrait s'expliquer par la destruction des polyphénols sensibles à la chaleur. Alors que la puissance de 200 W semble ne pas être suffisante pour récupérer la totalité des polyphénols de la matière végétale.



**Figure 13 :** Cinétique d'extraction des polyphénols des pépins dégraissés en fonction de la puissance micro-ondes.

Les rendements en polyphénol obtenus à partir des cinétiques d'extraction assistées par micro-ondes rejoignent les résultats obtenus dans la littérature. En effet, les travaux réalisés par Li.Y et al., sur les pépins de raisins ont montrés que les meilleurs rendements en polyphénols sont obtenus pour les pépins non dégraissés en utilisant le procédé assisté par micro-ondes, tel que ce procédé a permis d'obtenir 96,3 mgAG/gMS de polyphénols, pour les conditions optimales suivantes : concentration en éthanol 47,2%, le rapport solide : liquide (1 : 45.3) g/mL avec un temps d'extraction de 4,6 minutes. Cette méthode donne des résultats comparable par rapport à l'extraction conventionnelle, tel que pour une concentration en éthanol de 50%, et un temps d'extraction de 200 minutes, la concentration en polyphénols obtenu est 110,2 mgAG/gMS, ceci prouve que le procédé d'extraction assisté par micro-onde est plus rapide et permet de réduire le temps d'extraction [52].

D'autre part, Dahmoune.F et al., ont montré que le temps d'extraction influence le rendement en polyphénols ceci ce traduit par la dégradation thermique des composés phénoliques à de plus longs temps d'irradiation [51].

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail était de valoriser un sous-produit de l'industrie des agrumes à savoir les pépins d'orange par l'extraction des huiles et des polyphénols.

Les polyphénols des pépins d'orange entiers et broyés ; dégraissés et non dégraissés, ont été récupérés par deux procédés d'extractions à savoir : l'extraction conventionnelle en batch et l'extraction assistée par micro-ondes. Une étude comparative entre les deux procédés a permis d'identifier le meilleur procédé et de l'optimiser.

L'extraction par Soxhlet nous a permis de quantifier les acides gras présents dans les pépins d'orange et aussi de montrer que le broyage des pépins améliore le rendement en huile.

Les rendements en polyphénols des pépins broyés sont supérieurs à ceux des pépins entiers aussi bien pour l'extraction conventionnelle, que pour l'extraction assistée par micro-ondes.

Le dégraissage des pépins n'a pas une grande influence sur la teneur en polyphénols quel que soit le procédé utilisé pour l'extraction des polyphénols.

En comparants les deux procédés, les résultats ont montré que l'extraction assistée par micro-ondes donnent de meilleurs résultats par rapport à l'extraction conventionnelle quel que soit l'état et le traitement des pépins.

Par ailleurs, l'optimisation de l'extraction assistée par micro-ondes a montré que la durée et la puissance de chauffe du four micro-ondes sont deux paramètres importants, et que leurs variations influencent la teneur des extraits en polyphénols. Les meilleurs rendements ont été obtenus pour une puissance de 300 W, avec une durée d'extraction de 5 minutes pour les pépins non dégraissés et 6 minutes pour les pépins dégraissés.

Les résultats de cette étude sont intéressants car ils ont permis de montrer qu'une valorisation d'un sous-produit de l'industrie des agrumes pouvait d'une part donner des produits à haute valeur ajoutée, et d'autre part préserver l'environnement de la pollution causée par le non traitement de ces sous-produits. Toutes fois il est nécessaire de poursuivre cette étude afin de déterminer les compositions chimiques en acides gras et en polyphénols des différents extraits obtenus.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Khan, I.A., *Citrus genetics, breeding and biotechnology*. 2007: CABI.
2. Le Bellec, F. and V. Le Bellec, *Le verger tropical: cultiver les arbres fruitiers*. 2007: Orphie.
3. Ledesma-Escobar, C.A. and M.D.L. de Castro, *Towards a comprehensive exploitation of citrus*. Trends in Food Science & Technology, 2014. **39**(1): p. 63-75.
4. Waheed, A., S. Mahmud, M. Saleem, and T. Ahmad, *Fatty acid composition of neutral lipid: Classes of Citrus seed oil*. Journal of Saudi Chemical Society, 2009. **13**(3): p. 269-272.
5. Dugo, G. and A. Di Giacomo, *Citrus: the genus citrus*. 2003: CRC Press.
6. Ladanyia, M. and M. Ladaniya, *Citrus fruit: biology, technology and evaluation*. 2010: Academic press.
7. Anwar, F., R. Naseer, M. Bhangar, S. Ashraf, F.N. Talpur, and F.A. Aladedunye, *Physico-chemical characteristics of citrus seeds and seed oils from Pakistan*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008. **85**(4): p. 321-330.
8. Hernández-Montoya, V., M. Montes-Morán, and M. Elizalde-González, *Study of the thermal degradation of citrus seeds*. biomass and bioenergy, 2009. **33**(9): p. 1295-1299.
9. Tounsi, M.S., I. Moulehi, I. Ouerghemmi, H. Mejri, W.A. Wannas, G. Hamdaoui, H. Zemni, F. Limam, and B. Marzouk, *Changes in lipid composition and antioxidant capacity of bitter orange (Citrus aurantium. L) and mandarin (Citrus reticulata. Blanco) oilseeds on different stages of maturity*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2011. **88**(7): p. 961-966.
10. Hamdan, D., M.Z. El-Readi, A. Tahrani, F. Herrmann, D. Kaufmann, N. Farrag, A. El-Shazly, and M. Wink, *Chemical composition and biological activity of Citrus jambhiri Lush*. Food chemistry, 2011. **127**(2): p. 394-403.
11. Khan, M.K., M. Abert-Vian, A.-S. Fabiano-Tixier, O. Dangles, and F. Chemat, *Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (Citrus sinensis L.) peel*. Food Chemistry, 2010. **119**(2): p. 851-858.
12. Khan, M.K. and O. Dangles, *A comprehensive review on flavanones, the major citrus polyphenols*. Journal of Food Composition and Analysis, 2014. **33**(1): p. 85-104.
13. Boukroufa, M., C. Boutekedjiret, L. Petigny, N. Rakotomanomana, and F. Chemat, *Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin*. Ultrasonics sonochemistry, 2014.
14. Miletić, N., B. Popović, O. Mitrović, and M. Kandić, *Phenolic content and antioxidant capacity of fruits of plum cv. '.* 2012, Stanley.
15. Moulehi, I., S. Bourgou, I. Ouerghemmi, and M.S. Tounsi, *Variety and ripening impact on phenolic composition and antioxidant activity of mandarin (Citrus reticulata Blanco) and bitter orange (Citrus aurantium L.) seeds extracts*. Industrial Crops and Products, 2012. **39**: p. 74-80.
16. Inoue, T., S. Tsubaki, K. Ogawa, K. Onishi, and J.-i. Azuma, *Isolation of hesperidin from peels of thinned Citrus unshiu fruits by microwave-assisted extraction*. Food Chemistry, 2010. **123**(2): p. 542-547.
17. Ruby-Figueroa, R., A. Cassano, and E. Drioli, *Ultrafiltration of orange press liquor: Optimization of operating conditions for the recovery of antioxidant compounds by response surface methodology*. Separation and Purification Technology, 2012. **98**: p. 255-261.
18. Conidi, C., A. Cassano, and E. Drioli, *Recovery of phenolic compounds from orange press liquor by nanofiltration*. Food and Bioproducts Processing, 2012. **90**(4): p. 867-874.
19. *Fruits and Fruit Products*, in *Food Chemistry*. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 807-861.
20. Kefford, J., *The chemical constituents of citrus fruits*. Advances in food research, 1960. **9**: p. 285-372.
21. Nakajima, V.M., G.A. Macedo, and J.A. Macedo, *Citrus bioactive phenolics: Role in the obesity treatment*. LWT-Food Science and Technology, 2014. **59**(2): p. 1205-1212.
22. Zhang, H., W. Xi, Y. Yang, X. Zhou, X. Liu, S. Yin, J. Zhang, and Z. Zhou, *An on-line HPLC-FRSD system for rapid evaluation of the total antioxidant capacity of Citrus fruits*. Food chemistry, 2015. **172**: p. 622-629.

23. Haineault, S., *Les vertus thérapeutiques des agrumes: citron, lime, pamplemousse, orange*. 2011: Editions Quebecor.
24. Kefford, J.F. and B.V. Chandler, *The Chemical Constituents of Citrus Fruits*. The Chemical Constituents of Citrus Fruits., 1970.
25. Matthaus, B. and M. Özcan, *Chemical evaluation of citrus seeds, an agro-industrial waste, as a new potential source of vegetable oils*. *grasas y aceites*, 2012. **63**(3): p. 313-320.
26. Neff, W., R. Holloway, M. Zeitoun, A. El Bastwesy, and M. TABEKHA, *Fatty acid, triacylglycerol and volatile composition of Egyptian limeseed oil*. *Revue française des corps gras*, 1993. **40**(7-8): p. 237-240.
27. Sonia, C. and C. Jean, *Polyphénols et procédés*. Lavoisier.
28. Boros, B., S. Jakabová, Á. Dörnyei, G. Horváth, Z. Pluhár, F. Kilár, and A. Felinger, *Determination of polyphenolic compounds by liquid chromatography–mass spectrometry in Thymus species*. *Journal of Chromatography A*, 2010. **1217**(51): p. 7972-7980.
29. Ignat, I., I. Volf, and V.I. Popa, *A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables*. *Food Chemistry*, 2011. **126**(4): p. 1821-1835.
30. Popovici, C., I. Saykova, and B. Tylkowski, *Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH*. 2010.
31. Voët, D. and J. Voët, *Biochimie, 2 édition*. Édité par De Boeck et Larcier. 2005, ISBN 978-2-8041-4795-2. ième.
32. Leray, C., *Introduction to lipidomics: from bacteria to man*. 2012: CRC Press.
33. Brisson, G., *Lipides et nutrition humaine: analyse des données récentes sur les corps gras alimentaires*. 1982: Presses Université Laval.
34. Hennen, G., *Biochimie humaine: introduction biochimique à la médecine interne*. 1996: De Boeck Supérieur.
35. Poortmans, J.R. and N. Boisseau, *Biochimie des activités physiques*. 2003: De Boeck Supérieur.
36. Thivolet, J. and D. Schmitt, *Biologie de la peau*. Vol. 233. 1993: John Libbey Eurotext.
37. Trémolières, A., *Les lipides végétaux: voies de biosynthèse des glycérolipides*. 1998: De Boeck Supérieur.
38. Garrett, R. and C. Grisham, *Biochimie, 2e éd*. Paris: DeBoeck Université, 2000: p. 561-3.
39. Audigié, C. and F. Zonszain, *Biochimie structurale*. 1991: Wolters Kluwer France.
40. Moussard, C., *Biochimie structurale et métabolique*. 2006: De Boeck Supérieur.
41. Frénot, M. and E. Vierling, *Biochimie des aliments. Diététique du sujet bien portant*. 2002: Wolters Kluwer France.
42. Zeghichi, S., *Effects of Omega-3 fatty acids on cardioprotection: Omega-3 fatty acids profile in rats and in patients with cardioverter implantable defibrillator*. 2009, Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
43. Randoux, A., *Biochimie dynamique*. 1997: De Boeck Supérieur.
44. Lebovka, N., E. Vorobiev, and F. Chemat, *Enhancing extraction processes in the food industry*. 2011: CRC Press.
45. Dibert, K., *Contribution à l'étude de l'extraction solide liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert*. 1989, Lyon 1.
46. Bimbenet, J.-J., A. Duquenoy, and G. Trystram, *Génie des procédés alimentaires: Des bases aux applications*. 2002: Dunod.
47. Luque-Garcia, J. and M.L. De Castro, *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*, 2004. **1034**(1): p. 237-242.
48. Kingston, H.M. and S.J. Haswell, *Microwave-enhanced chemistry*. 1997: American Chemical Society.
49. ANIZON, J.-Y., B. LEMAIRE, and M. SURBLED, *Extraction assistée par micro-ondes*. *Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire*, 2003. **2**(F3060): p. F3060. 1-F3060. 11.
50. Krishnaswamy, K., V. Orsat, Y. Gariépy, and K. Thangavel, *Optimization of microwave-assisted extraction of phenolic antioxidants from grape seeds (Vitis vinifera)*. *Food and Bioprocess Technology*, 2013. **6**(2): p. 441-455.
51. Dahmoune, F., L. Boulekbache, K. Moussi, O. Aoun, G. Spigno, and K. Madani, *Valorization of Citrus limon residues for the recovery of antioxidants: Evaluation and optimization of*

- microwave and ultrasound application to solvent extraction*. Industrial Crops and Products, 2013. **50**: p. 77-87.
52. Li, Y., G.K. Skouroumounis, G.M. Elsey, and D.K. Taylor, *Microwave-assistance provides very rapid and efficient extraction of grape seed polyphenols*. Food Chemistry, 2011. **129**(2): p. 570-576.
53. *AFNOR*. 1988. V03-908. Juin 1988. Graines oléagineuses. Détermination de la teneur en huile. Méthode simplifiée par extraction à l'hexane. .
54. Rodríguez-Rojo, S., A. Visentin, D. Maestri, and M. Cocero, *Assisted extraction of rosemary antioxidants with green solvents*. Journal of Food Engineering, 2012. **109**(1): p. 98-103.

## ملخص

**عنوان:** معالجة النفايات الصناعية الغذائية.

يندرج هذا العمل في اطار معالجة النفايات الصناعية الغذائية وذلك عن طريق استخراج الدهون والبوليفينول من بذور البرتقال. البونيفينول لبذور البرتقال الكاملة والمطحونة المنزوعة من الدهون والغير منزوعة الدهون تم استخراجها بطريقتين والاستخراج التقليدي ولاستخراج بواسطة الميكروويف. وقد حددت دراسة المقارنة بين هاتين الطريقتين أفضل عملية. وقد سمح استخراج السكسيلية بقياس كمية الدهون الموجودة في بذور البرتقال وكذلك بإظهار أن طحن البذور يحسن مردود الدهون. مردود البونيفينول للبذور المسحوقة أعلى من مردود البذور الكاملة لكلا من الطريقتين. نزع الدهون من البذور ليس له تأثير كبير على تركيز البونيفينول مهما كانت طريقة الاستخراج المستخدمة. المقارنة بين الاستخراج التقليدي والاستخراج بواسطة الميكروويف أظهر هذا الأخير أنه يعطي نتائج أفضل مهما كانت حالة وطريقة معالجة البذور. وقد أظهرت أيضا هذه الطريقة انه يتم الحصول على أفضل العوائد وذلك باستعمال قوة 300 واط وذلك مع وقت استخراج 5 دقائق للبذور الغير منزوعة الدهون و 6 دقائق للبذور منزوعة الدهون.

**كلمات البحث:** النفايات الصناعية الغذائية، بذور البرتقال، معالجة، استخراج، بوليفينول، دهون.

## Résumé

**Titre : Traitement des déchets de l'industrie agro-alimentaire.**

La présente étude rentre dans le cadre du traitement des rejets industriels et porte sur la valorisation d'un déchet de l'industrie agroalimentaire «les pépins d'orange» par l'extraction des lipides et des polyphénols. Les polyphénols des pépins d'orange entiers et broyés ; dégraissés et non dégraissés, ont été récupérés par deux procédés d'extractions à savoir : l'extraction conventionnelle en batch (EC) et l'extraction assistée par micro-ondes (EAM). Une étude comparative entre ces deux procédés a permis d'identifier le meilleur procédé et de l'optimiser. L'extraction par Soxhlet nous a permis de quantifier les lipides présents dans les pépins d'orange et aussi de montrer que le broyage des pépins améliore le rendement des lipides. Les rendements en polyphénols des pépins broyés sont supérieurs à ceux des pépins entiers aussi bien pour l'EC, que pour l'EAM. Le dégraissage des pépins n'a pas une grande influence sur la teneur en polyphénols quel que soit le procédé utilisé. La comparaison de l'EC et de l'EAM, a montré que ce dernier donne de meilleurs résultats quel que soit l'état et le traitement des pépins. Par ailleurs, l'optimisation de ce procédé a montré que les meilleurs rendements sont obtenus pour une puissance de 300 W, avec une durée d'extraction de 5 minutes pour les pépins non dégraissés et 6 minutes pour les pépins dégraissés.

**Mots clé :** Rejets de l'industrie agroalimentaire, pépins d'orange, traitement, extraction, polyphénols, lipides.

## Abstract:

**Title: Treatment of waste from the food industry.**

This study falls within the framework of the treatment of industrial waste and concerns the valorisation of waste of the food industry "the orange pips" by extracting lipids and polyphenols. Polyphenols of whole and ground orange pips; de-oiled and no de-oiled, were recovered by two extractions processes including: conventional batch extraction (CE) and microwave assisted extraction (MAE). A comparative study between these two processes has identified the best process and optimize it. The Soxhlet extraction allowed us to quantify the lipids present in the orange pips and also show that grinding the seeds improves the yield of lipids. Polyphenols yields of crushed pips are higher than those of whole pips for both CE and MAE. Degreasing pips has no great influence on polyphenol content regardless of the process used. The comparison of CE and MAE, showed that the latter gives better results regardless of the status and the treatment of pips. Furthermore, optimization of this method revealed that the best yields are obtained with a power of 300 W, with an extraction time of 5 minutes to no de-oiled pips and 6 minutes for the defatted pips.

**Keywords:** Waste of the food industry, orange pips, processing, treatment, extraction, polyphenols, lipids.