

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA de Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire en vue d'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie Alimentaire

Thème

Intérêt des sous-produits d'agrumes

Présenté par : M^{elle} : LOUBAR Katia et M^{elle} : MEBARKI Yasmina

Composition du jury :

| | | |
|-----------------------------------|-----|-------------|
| M ^{me} BELKHIRI-BEDER W. | MAB | Promotrice |
| M ^f FATMI S. | MCA | Examinateur |
| M ^{me} CHIBANI N. | MCB | Présidente |

Année Universitaire : 2019_2020

Remerciement

Avant tout nous tenons à remercier le bon dieu, le tout puissant pour la volonté, la santé, le courage et la patience qu'il nous a donné pour la réalisation de ce modeste travail.

Ensuite, nous adressons nos sincères remerciements à notre promotrice madame **BELKHIRI**, pour avoir encadré ce travail, on tient à vous remercier pour votre disponibilité, votre aide précieuse et vos conseils qui ont fait progresser ce travail. Il est aussi d'un agréable devoir de vous adresser un grand merci pour la sympathie, la confiance et la liberté d'action dont on a bénéficié tout au long de ce mémoire, soyez assuré de notre sincère estime.

On tient à remercier également madame **CHIBANI** pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

Nos vifs remerciements au président de jury pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider notre jury et d'évaluer ce travail.

Un grand merci à l'examineur pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous souhaitons également remercier nos professeurs de la faculté de science et technologie pendant les cinq années de notre parcours.

Et bien sûr, vous, pour le temps que vous allez consacrer en lisant notre mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail À :

Mes parents **KAMEL** et **NAIMA** particulièrement ma grand-mère **FATIMA** la femme de ma vie, mon ange gardien et ma fidèle compagne dans les moments les plus difficiles de ma vie. Pour son éducation, son amour et ses efforts pour faire de moi la personne dont je suis aujourd'hui.

Mon grand-père **MOULOUD** l'homme de ma vie pour son amour ses sacrifices et la meilleure éducation qu'il m'a offert, prière que dieu me les garde.

À mon frère **BOULOU** et à mes sœurs **MELISSA** et **ANAIS**.

À ma chère binôme **YASMINA**.

À toutes mes amies pour leurs aides et leur présence dans les moments difficiles particulièrement **SARA** et **WISSAM**.

KATIA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail À :

Mes chers parents qui m'ont soutenu depuis toujours **DJILLALI** et **ZINA**.

C'est grâce à eux que je suis aujourd'hui au stade final de mes études.

À mon frère **HAMZA** que j'adore et à mes sœurs **AMEL**, **FERIEL** et **RANIA** qui m'ont soutenue et qui ont su me reconforter dans mes moments de faiblesse.

À cette personne qui compte énormément pour moi, et pour que je compte beaucoup de respect. À **MASSI**.

À ma chère binôme, copine **KATIA** avec qui j'ai partagé le travail.

À mes amies et particulièrement **SORAYA** et **WISSAM**.

YASMINA

Sommaire

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Remerciements | |
| Dédicaces | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des abréviations | |
| Titre | Page |
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Généralité sur les agrumes | |
| 1. Historique et origine | 4 |
| 2. Classification botaniques | 4 |
| 3. Description morphologique des agrumes | 5 |
| 4. Quelques variétés d'agrumes | 7 |
| 5. Composition chimique des écorces d'agrumes | 10 |
| 6. Composition des écorces d'agrumes en antioxydant | 12 |
| 6.1. La vitamine C | 12 |
| 6.2. Les caroténoïdes... | 12 |
| 6.3. Les composés phénoliques totaux | 13 |
| 6.4. Les flavonoïdes | 13 |
| 6.5. Les acides phénoliques | 14 |
| Chapitre II : Méthodes d'extraction et de caractérisation des antioxydants des sous-produits d'agrumes | |
| 1. Extraction conventionnelles | 17 |
| 1.1. Extraction par macération | 17 |
| 1.2. Extraction par décoction | 17 |
| 1.3. Extraction par infusion | 17 |
| 2. Extraction par méthodes innovantes | 18 |
| 2.1. Extraction assistée par ultrasons (EAU) | 18 |
| 2.2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM) | 19 |
| 2.3. Extraction par fluide super critique (EFS) | 19 |
| 3. Les facteurs influençant l'extraction des antioxydants | 21 |
| 3.1. Température et temps d'extraction | 21 |
| 3.2. Nature du solvant | 21 |
| 3.3. Polarité | 21 |
| 4. Etude réalisée sur la détermination des conditions d'extraction des Flavonoïdes à partir d'écorce de l'orange | 21 |
| 5. Méthodes de Caractérisation chimiques des composés antioxydants | 24 |
| 5.1. Définition de la chromatographie | 25 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.2. Chromatographie sur couche mince (CCM) | 25 |
| 5.2.1. Définition de la technique (CCM) | 25 |
| 5.2.2. Principe de la technique CCM | 25 |
| 5.3. Chromatographie en phase gazeuse (CG) | 26 |
| 5.3.1. Définition de la technique (CG) | 26 |
| 5.3.2. Principe de la technique (CG) | 26 |
| 5.4. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) | 26 |
| 5.4.1. Définition de la technique HPLC | 26 |
| 5.4.2. Principe de la technique HPLC | 27 |
| 5.5. Etudes réalisées pour l'identification de composés phénoliques dans les écorces d'agrumes par HPLC | 28 |
| Chapitre III : Intérêt d'utilisation des sous-produits d'agrumes | |
| 1. Les huiles essentielles extraites des écorces d'agrumes | 31 |
| 2. La pectine | 34 |
| 3. La production des biocarburants | 35 |
| 4. Les aliments de bétail | 35 |
| 5. Les pâtes d'orange | 39 |
| 6. Autres utilisations | 41 |
| Conclusion | 43 |
| Références bibliographiques | |
| Résumé | |
| Abstract | |

Liste des figures

| <i>Numéro</i> | <i>Titre</i> | <i>Page</i> |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 | Classification et phylogénie des agrumes | 4 |
| 2 | Feuilles de citrus | 5 |
| 3 | Fleurs de citrus | 5 |
| 4 | Graines de citrus | 6 |
| 5 | Coupe transversale d'une orange | 7 |
| 6 | Fruit et feuilles d'oranger | 7 |
| 7 | Fruit et feuilles de mandarinier | 8 |
| 8 | Fruit et feuilles de citronnier | 9 |
| 9 | Fruit et feuilles de pamplemoussier | 9 |
| 10 | Structure du phénol | 13 |
| 11 | Acides hydroxycinnamiques des écorces d'agrumes | 14 |
| 12 | Dispositif d'extraction assistée par ultrasons | 18 |
| 13 | Génération des bulles de cavitation par l'action des ultrasons | 19 |
| 14 | Dispositif d'extraction assistée par micro-ondes | 20 |
| 15 | Représentation schématique d'un extracteur par fluide super critique | 20 |
| 16 | Schéma d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse | 26 |
| 17 | Schéma d'une chromatographie HPLC avec détecteur ultra-violet | 27 |
| 18 | Protocole utilisé par Boukroufa et al. (2015) pour l'extraction de pectine, d'huile essentielle et d'extrait phénolique à partir d'écorces d'agrumes (orange) par différents procédés. MAE (extraction assistée par micro-onde), UAE (extraction assistée par ultrasons), MHG (l'hydro-diffusion gravitationnelle assistée par micro-ondes) | 32 |
| 19 | Schéma de transformation des fruits d'agrumes | 36 |

Liste des tableaux

| <i>Numéro</i> | <i>Titre</i> | <i>Page</i> |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 | Composition chimique globale d'écorce de quelques agrumes exprimée en g pour 100g base sèche (bs) | 11 |
| 2 | Composition et teneur en caroténoïdes des écorces d'agrumes ($\mu\text{g/g}$ bs) | 13 |
| 3 | Teneurs en flavonoïdes des écorces d'agrumes (mg/g bs) | 14 |
| 4 | Les teneurs en acide hydroxycinnamiques des différentes variétés des écorces d'agrumes exprimés en ($\text{mg}/100\text{g}$ bs) | 15 |
| 5 | Effet des ultrasons (100W, 125W, 150W et 200 W) sur l'extraction des flavonoïdes à partir d'écorces orange en g/kg | 22 |
| 6 | Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction des flavonoïdes à partir d'écorce d'orange en g/kg | 23 |
| 7 | Effet de la température et de la pression d'extraction des flavonoïdes à partir des d'écorces d'orange g/kg | 23 |
| 8 | Teneurs et nombre en composés phénoliques trouvés avec la technique HPLC par différents auteurs | 29 |
| 9 | Taux des composés les plus importants des huiles essentielles issues d'écorces d'agrumes | 33 |
| 10 | composition chimique de la pulpe d'agrumes séchée résumée à partir de plusieurs sources | 38 |
| 11 | Résultats d'analyses des pâtes d'oranges (les écorces entières, l'albédo, et le flavédo) | 39 |

Liste des abréviations

°C : Degré Celsius

% : Pourcentage

A : Acide

AA : Activité antioxydante

bs : Base sèche

BHA : butylhydroxyanisole

BHT : butylhydroxytoluène

CP : Composés phénoliques

CCM : Chromatographie sur couche mince

CLHP : Chromatographie liquide à haut pression

CG : Chromatographie en phase gazeuse

CP : Protéine brute

CPT : Composés phénoliques totaux

RP-C18 : Colonne en phase inversée

RP-HPLC : Chromatographie liquide à haute performance en phase inverse

DV : Distillation à la vapeur

PDA : Détecteur à barrette de photodiodes

DM : Matière sèche

EAG : Equivalent d'acide gallique

EC : Extraction conventionnelles

EM : Extraction par macération

EAU : Extraction assistée par ultrasons

EAM : Extraction assistée par micro-ondes

EFS : Extraction par fluide super critique

GE : énergie brute

HC : Hydroxycinnamique

ME : énergie métabolisable

MHG : l'hydrodiffusion et gravité par micro-ondes

MS : Matière séchée

mg : Milligramme

ml : Millilitre

min : Minutes

m/v : Masse / Volume

NI : Non identifié.

OM : matière organique

Introduction

Un nombre croissant de rapports confirment qu'une alimentation riche en fruits et légumes fournit des substances nutritives nécessaires pour couvrir les besoins nutritionnels de l'organismes et surtout contribuer à la prévention de diverses maladies tels que des maladies cardiovasculaires, cancers...etc (Lobo *et al.*, 2010 ; Bouyahya A, 2016).

Un grand nombre d'études scientifiques ont été menées afin de pouvoir mettre en évidence les différentes propriétés fonctionnelles des composés bioactifs d'origine végétale tels que les antioxydants et autres, qui pourraient être d'un grand intérêt pour la santé humaine (Tumbas *et al.*, 2010). Cependant, d'autres recherches récentes ont montré que les sous-produits des fruits et légumes (écorces, graines...etc) représentent aussi une source très riche en antioxydants comme les composés phénoliques et d'autres substances bioactives (Dahmoune *et al.*, 2013).

Les composés phénoliques issus de métabolisme secondaire des plantes sont particulièrement intéressants pour leurs propriétés antioxydantes, capables de prévenir et d'inhiber les processus d'oxydation dans le corps humain car ils constituent l'un des principaux groupes de composés agissant comme antioxydant primaire ou terminateur de radicaux libres. En plus de leur présence dans les matrices végétales, ils sont ajoutés volontairement aux produits alimentaires tels que l'huile, le pain, les biscuits et les produits laitiers pour améliorer leur qualité et prolonger leur durée de conservation (Assefa A, 2016).

L'extraction et l'identification des antioxydants (composés phénoliques) à partir des matrices végétales nécessitent plusieurs étapes. La méthode d'extraction idéale doit être qualitative et quantitative et doit avoir un temps d'extraction relativement court. Outre les procédés classiques d'extraction par solvant couramment utilisés pour la récupération de ces composés bioactifs (macération, infusion...) des méthodes innovantes, plus rapide et automatisée ont été récemment utilisées par exemple l'extraction assistée par micro-ondes (Dahmoune *et al.*, 2013). Toutefois pour l'identification de ces molécules les méthodes chromatographiques sont les plus appliquées (Delpino-Ruis *et al.*, 2015 ; Kone Kouwelton, 2018).

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés particulièrement aux antioxydants des sous-produits d'agrumes ainsi qu'à leur intérêt. Il faut noter que l'industrie de transformation des agrumes génère d'importantes quantités de déchets qui sont constituée

principalement par les écorces, les pépins et la pulpe. La quantité de sous-produits obtenus représente 50% de la quantité initiale du fruit entiers. Produits en tonne par jour, les sous-produits d'agrumes représentent un problème de gestion, de pollution d'environnement, en raison de la détérioration microbienne. Ainsi, de nouveaux aspects concernant la valorisation de ces sous-produits, en procédant à l'extraction des produits nobles (composés phénoliques, huiles essentielles, pectines...etc) ont suscité un intérêt croissant. Ils sont utilisés non seulement dans l'agro-alimentaires, pour la fabrication des produits alimentaires à haute valeur nutritionnelles, mais aussi dans le secteur médicale et cosmétique (Sahraoui *et al.*, 2011 ; Kim *et al.*, 2004 ; Bicu *et al.*, 2011).

L'objectif de notre travail est l'étude de l'intérêt des sous-produits d'agrumes dont lequel nous avons consacré trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les agrumes et les sous-produits d'agrumes.

Le second a été consacré aux différentes méthodes d'extraction et caractérisation des antioxydants (composés phénoliques) à partir des écorces d'agrumes.

Le troisième chapitre renferme l'intérêt d'utilisation des sous-produits d'agrumes.

Chapitre I

Généralité sur les agrumes

I. Généralités sur les agrumes :

1. Historique et origine :

Le mot agrume vient du latin « agrimen », qui signifie aigre. Différentes hypothèses ont été formulées sur l'origine des agrumes. En général, ils semblent provenir des régions tropicales et sub-tropicales, et sont presque tous originaires de Chine et d'Inde où ils étaient connus il y a 4200 ans et cultivés depuis 3000 ans.

La diffusion des agrumes à travers le monde s'est faite très lentement. Le bigaradier, le citronnier et l'oranger n'ont été introduits dans le bassin méditerranéen que vers la moitié du XII^e siècle alors que le mandarinier vers le XIX^e siècle (Bouzouina M, 2013).

2. Classification botaniques :

Le groupe des agrumes appartient à la famille des *Rutaceae*, sous famille des *Aurantioideae*, tribu des *Citreae* et sous tribu des *Citrinae*.

Les agrumes se répartissent en plusieurs genres, *Poncirus*, *Fortunella* et *Citrus* sont les trois genres les plus cultivés à travers le monde. Le genre *Citrus* est le plus important (**Figure 1**). C'est au sein de ce genre que se rencontrent les principales espèces cultivées : les oranges (*Citrus sinensis*) ; les mandarines (*Citrus reticulata*) ; les clémentines (*Citrus clementina*) ; les citronniers (*Citrus limon*) ; et les pamplemousses (*Citrus maxima*) (M'hiri N, 2015).

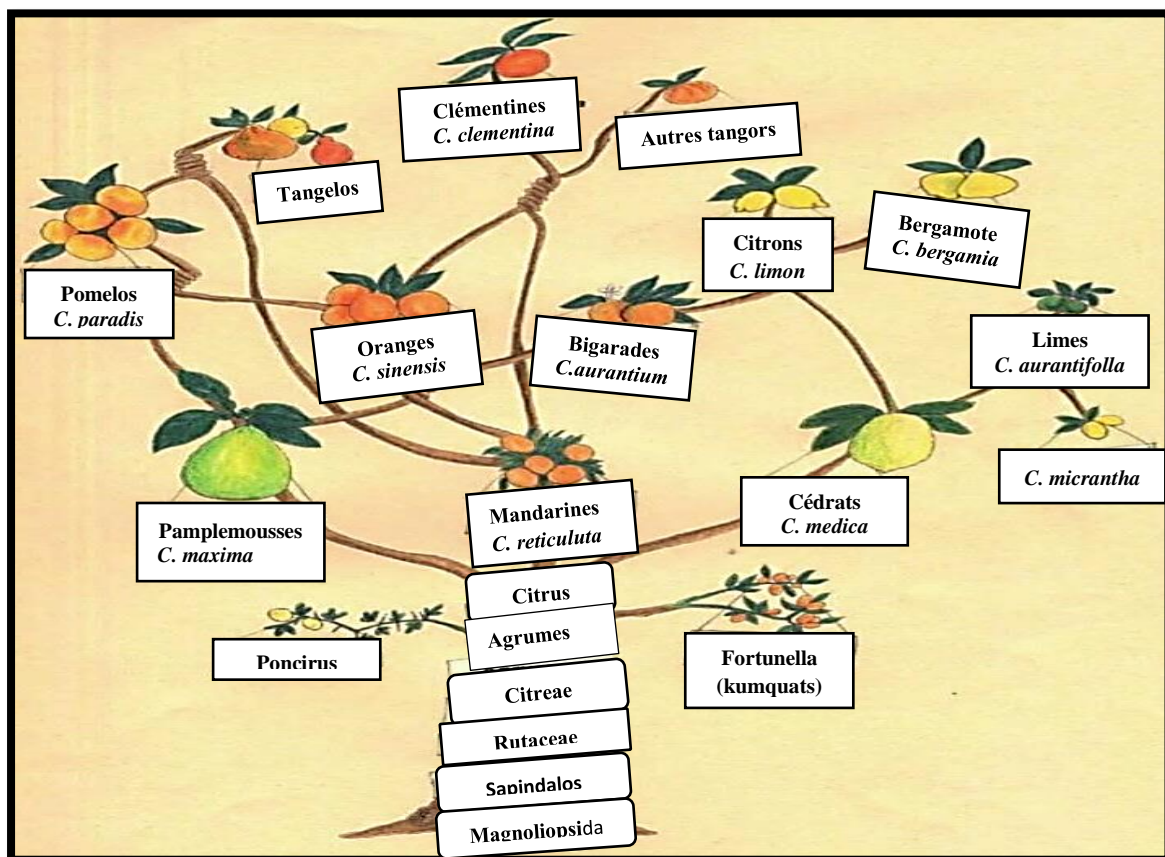


Figure 1 : Classification et phylogénie des agrumes (Audray D-J, 2015).

3. Description morphologique des agrumes :

Les agrumes sont des arbres ou arbustes allant de trois à quinze mètres de haut. Dont on distingue les feuilles, les fleurs et les graines

3.1. Feuille :

Les feuilles de citrus sont luisantes, simple ou trifoliées, persistante et présentent généralement un pétiole ailé (**Figure 2**) (Audray D-J, 2015).



Figure 2 : Feuilles de citrus (Parle milind *et al.*, 2012).

3.2. Fleurs :

Les fleurs sont généralement de couleur blanche, possèdent de 4 à 5 pétales imbriqués et sont souvent recourbées vers l'arrière (**Figure 3**) (Polese, 2008 ; Bachès et Bachès, 2011).



Figure 3 : Fleures de citrus (Parle milind *et al.*, 2012).

3.3. Graines :

Les graines des citrus sont de couleur blanchâtre à verdâtre pâle, aplatie, et angulaire (**Figure 4**). Elles sont généralement poly-embryonnaires comme dans les cas de *Citrus aurantium*, ce qui signifie qu'elles ont plusieurs embryons qui peuvent germer. Les embryons sont soit Zygotiques, dérivent de la pollinisation de l'ovaire par reproduction sexuée, soit

nucellaire, provenant entièrement à partir de la plante mère et présentent des caractéristiques très similaires à la plante mère (Harley *et al.*, 2006 ; Polese, 2008).



Figure 4 : Graines de citrus (Parle milind *et al.*, 2012).

3.4. Fruit :

Les fruits sont de taille et de forme variables en fonction des variétés d'agrumes. Ils sont composés de trois couches concentriques (**Figure 5**) :

- ✓ **Epicarpe** : Peau constituée d'une écorce extérieure, appelée flavédo ou zeste. Le flavédo peut être vert ou jaune à rouge en fonction de sa composition en flavonoïdes (pigments) et présente des glandes schizolysigènes contenant des essences conférant l'odeur caractéristique aux agrumes (Audray D-J, 2015).
- ✓ **L'albédo** : Ou mésocarpe, est plus ou moins épais selon les espèces ; il peut aller de quelques millimètres chez certaines mandarines à plus de cinq centimètres chez certaines pamplemousses (Audray D-J, 2015).
- ✓ **Endocarpe** : Constitué de différents segments ou carpelles contenant des poils à jus et des pépins et entourés d'une membrane appelée septa (Audray D-J, 2015).

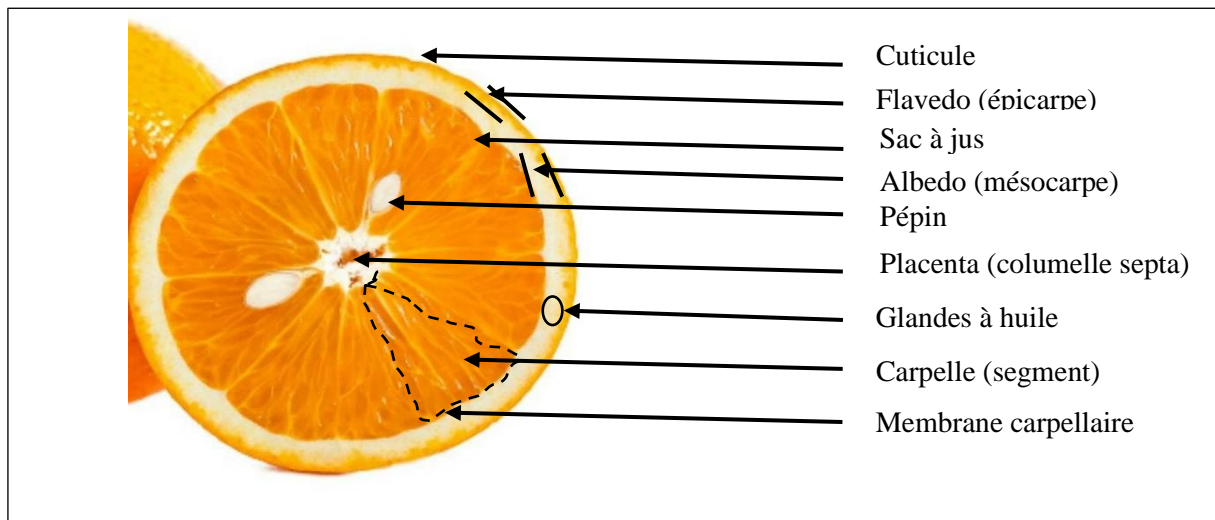


Figure 5 : coupe transversale d'une orange (Bousbia N, 2011).

4. Quelques variétés d'agrumes :

4.1. L'orange (*Citrus sinensis*) :

Les oranges sont des agrumes de forme ronde avec une texture fine et d'une couleur identique à celle de leur chair pulpeuse. Leurs diamètres varient généralement entre 5 et 10 cm (Parle milind *et al.*, 2012). Elles proviennent de l'oranger, arbuste originaire du sud de la chine, pouvant atteindre 7,5 à 15 m de hauteur, ses feuilles sont vertes, persistantes et coriaces, sa floraison est blanche et très parfumée (**Figure 6**) (Etebu *et al.*, 2014).



Figure 6 : fruit et feuilles d'oranger (Loussert, 1989).

4.2. Les mandarines (*Citrus reticulata*) :

La mandarine "*Citrus reticulata*" Blanco est un fruit originaire du nord-est, d'inde, de chine et japon. C'est est un fruit de 6,5 à 7,5 cm, elle est de forme aplatie et composée de 9 à 12 quartier juteux (**Figure 7**) (Ladaniya, 2011 ; Dugo *et al.*, 2002 ; Sawamura *et al.*, 2004).

Les mandarines et leurs hybrides, dénommés petits agrumes, concurrencent aujourd'hui les orange sur le marché des fruits frais. Ce sont des fruits juteux à chair fondante et parfumée, présentent un rapport sucre/acide équilibré. Les différentes variétés de mandarine se caractérisent par la grande diversité de leurs caractères morphologiques (Barboni T, 2006).



Figure 7 : fruit et feuilles de mandarinier (Tonelli et Gallouin, 2014).

4.3. Le citron (*Citrus limon*) :

Le citron est le fruit du citronnier, qui est un arbuste originaire du sud-est asiatique, cultivé sur le littoral de la méditerranée et dans toutes les régions du globe à climat semi-tropical (Himed, 2018). C'est un arbuste vert et aromatique dont la taille peut varier de 2 à 10 m de haut, porte 5-6 branches charpentières très fournies en rameaux. Les feuilles des citronniers sont vertes, persistantes et très odorantes en raison des multiples poches à essence qu'elles contiennent (Gollouin *et al.*, 2013).

Le fruit du citron est de forme ovale, avec un mamelon plus au moins apparent à son extrémité. La peau fine est colorée en jaune à maturité du fruit (**Figure 8**) ; elle est pourvue de nombreuses glandes oléifères renfermant des essences. La pulpe est généralement riche en acide citrique, ce qui donne la saveur acide du citron (Himed, 2018).



Figure 8 : fruit et feuilles de citronnier (Tonelli et Gallouin, 2014).

4.4. Le pamplemousse (*Citrus maxima*) :

Le pamplemousse est le fruit de pamplemoussier connu sous le nom "*Citrus maxima*" est un arbre pouvant atteindre 10 m de hauteur et 8 m d'envergure. Ses feuilles sont alternes, brillantes, d'une couleur vert et de grande taille allant jusqu'à 16 cm de longueur.

Le fruit du pamplemousse est le plus gros des agrumes, allant de 15 à 30 cm de diamètres et pouvant peser jusqu'à plusieurs kilos. Sa peau est soit lisse, soit granuleuse, de couleur jaune claire à verte (**Figure 9**), sur cette peau sont présentes de très nombreuses poches à essence, colorées par des caroténoïdes, et qui sont visibles à l'œil nu. Selon les différentes espèces la pulpe peut être blanche, rose ou encore plus colorée (Blaisot, 2016).



Figure 9 : Fruit de pamplemoussier (Tonelli et Gallouin, 2014).

5. Composition chimique des écorces d'agrumes

Les écorces d'agrumes sont une source importante de composés nutritionnels et fonctionnels (eau, protéines, sucres et minéraux, caroténoïdes, vitamine C composés phénoliques, huiles essentielles et fibres) (**Tableau 1**) (M'hiri N, 2015).

La composition d'écorces d'agrumes dans une même variété varie selon la période de cueillette de fruit ainsi que les facteurs climatiques et environnementaux (Goulas *et al.*, 2012)

Selon M'hiri N. (2015) les écorces d'agrumes présentent des teneurs élevées en eau (variant de 2,97 – 3,79 g/100g bs). De ce fait, c'est un sous-produit hautement périssable qui fermente et présente un développement des moisissures.

Les écorces d'agrumes sont riches en fibre, surtout en fibres hydro solubles (pectines), elles contiennent aussi des fibres insolubles ; l'hémicellulose, la cellulose et la lignine (M'hiri N, 2015). Elles sont notamment riches en sucres solubles (6,52 – 47,81 g/100g bs) tels que le glucose, fructose et saccharose et sont riches en protéines et minéraux, alors que les lipides sont très peu abondants. (El – Kantar *et al.*, 2018).

Les écorces d'agrumes sont aussi une source d'huiles essentielles, connus sous le nom d'essence ou parfum, ce sont des substances odorantes, volatiles et peu soluble dans l'eau (Bousbia N, 2011).

Le limonène est le composé majoritaire des huiles essentielles extraites à partir de différentes variétés d'écorces d'agrumes (Hosni *et al.*, 2010).

Tableau 1 : Composition chimique globale d'écorce de quelques agrumes exprimée en g pour 100g base sèche (bs). (M'hiri N, 2015).

| Composés | Orange | Mandarine | Citron | pamplemousse |
|----------------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Eau | 2,97 ^(a) - 3,14 ^(b) | 3,79 ^(b) | 3,01 ^(b) | - |
| Lipides | 0,95 ^(a) | 1,57 ^(c) | 0,48 ^(b) | - |
| | 1,66 ^(b) | 2,97 ^(b) | 1,51 ^(c) | - |
| | 4,00 ^(c) | - | 1,89 ^(d) | - |
| Protéines | 1,79 ^(b) | 2,16 ^(e) | 5,87 ^(b) | - |
| | 2,67 ^(e) | 7,33 ^(c) | 6,79 ^(d) | - |
| | 7,90 ^(f) | 8,55 ^(b) | 7,88 ^(g) | - |
| | 8,01 ^(a) | - | - | - |
| | 9,06 ^(c) | - | - | - |
| Glucides | 15,01 ^(b) | 8,50 ^(c) | 6,52 ^(c) | - |
| | 46,60 ^(a) | 18,27 ^(b) | 13,77 ^(g) | - |
| | 47,81 ^(c) | - | 14,89 ^(b) | - |
| Minéraux | 2,56 ^(c) | 3,96 ^(b) | 2,52 ^(c) | - |
| | 3,31 ^(a) | 4,06 ^(e) | 4,68 ^(b) | - |
| | 3,45 ^(b) | 10,03 ^(c) | - | - |
| | 4,24 ^(e) | - | - | - |
| Fibres | 6,30 ^(c) | 7,14 ^(e) | 14,00 ^(h) | 82,69 ^(j) |
| | 13,38 ^(e) | 27,89 ^(b) | - | - |
| | 13,90 ^(h) | - | - | - |
| | 41,64 ^(b) | - | - | - |
| | 42,13 ^(a) | - | - | - |
| Caroténoïdes totaux | 0,04 ^(k) | 0,20 ^(k) | 0,01 ^(k) | - |
| Phénols totaux | 0,67 ^(e) | 0,78 ^(e) | 2,45 ^(b) | 22,32 ^(o) |
| | 0,96 ^(l) | 2,91 ^(b) | 4,40 ⁽ⁿ⁾ | - |
| | 1,13 ^(a) | 17,21 ^(o) | 13,01 ^(o) | - |
| | 1,89 ^(b) | - | - | - |
| | 2,51 ^(l) | - | - | - |
| | 3,94 ^(m) | - | - | - |
| | 7,30 ⁽ⁿ⁾ | - | - | - |
| | 16,03 ^(o) | - | - | - |
| | 19,62 ^(p) | - | - | - |
| Huiles essentielles | 0,6 – 1 ^(t) | - | - | - |
| Vitamine C | 0,145 ^(s) - 1,15 ^(p) | 0,280 ^(s) | 0,109 ^(s) | - |

^(a) Kammoun *et al.*, 2011; ^(b) Ghanem *et al.*, 2012; ^(c) Marin *et al.*, 2007; ^(d) Fiaguerola *et al.*, 2005; ^(e) Magda *et al.*, 2008; ^(f) Grigelmo-Minguel *et al.*, 1999; ^(g) Masmoudi *et al.*, 2008; ^(h) Gorinstein *et al.*, 2001; ^(j) Chinapongtitawat *et al.*, 2013; ^(k) Wang *et al.*, 2008; ^(l) Lagha-Bernamrouche *et al.*, 2013; ^(m) Chen *et al.*, 2011; ⁽ⁿ⁾ Cheyner *et al.*, 2006; ^(o) Ghasemi *et al.*, 2009; ^(p) Goulas *et al.*, 2012; ^(r) Espiard, 2002; ^(s) Barros *et al.*, 2012.

6. Composition des écorces d'agrumes en antioxydant :

Les écorces d'agrumes ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur composition chimique, principalement à leur teneur importante en composés bioactifs, en particulier, la vitamine C, les caroténoïdes, les composés phénoliques totaux, les flavonoïdes et les acides phénoliques (M'hiri N, 2015).

6.1. La vitamine C :

La vitamine C ou acide ascorbique est un micro-nutriment (Vitamine) qui n'est pas synthétisé par l'organisme humain, et doit être apporté par les aliments (Hollman *et al.*, 2010).

Cette vitamine a de multiple rôle, protège contre l'oxydation et inhibe le brunissement enzymatique (Hollman *et al.*, 2010).

Les teneurs en vitamine C dans les écorces d'agrumes, varient d'une variété à une autre (**Tableau 1**). Les écorces d'orange sont les plus riches en vitamine C (1,15 mg/ 100g bs), suivies par la mandarine et le citron (0,280 et 0,109 mg /100g bs respectivement).

6.2. Les caroténoïdes :

Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles de couleur jaune, orange ou rouge, responsables de la couleur externe et interne des agrumes (Goulas et Manganaris, 2012).

Ce sont de longues molécules possédant la plupart dans leur structure chimique de très nombreuses doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de leur activité antioxydante (Pincemail *et al.*, 1998). Une alimentation riche en caroténoïdes peut diminuer le risque de cancer, la dégénérescence musculaire, les dommages de la peau induits par les brûlures de soleil et les maladies cardiovasculaires (M'hiri N, 2015).

Les écorces d'agrumes sont riches en caroténoïdes (**Tableau 2**), les teneurs en caroténoïdes des écorces d'agrumes sont variables d'une variété à une autre. La mandarine et l'orange contiennent (69,20 et 50,30 $\mu\text{g}\beta\text{-carotène /g bs}$ respectivement), alors que le pamplemousse contient (0,96 $\mu\text{g}\beta\text{-carotène /g bs}$). Pour la $\beta\text{-cryptoxanthine}$ c'est la mandarine qui présente la concentration la plus importante (30,5 $\mu\text{g/g bs}$), suivie par les autres variétés (<1 $\mu\text{g/g bs}$). Pour la lutéine les teneurs peuvent aller de 0,80 $\mu\text{g/g bs}$ pour le pamplemousse jusqu'à 29,3 $\mu\text{g/g bs}$ pour les oranges. Les oranges contiennent la plus grande quantité de zeaxanthine (27,7 $\mu\text{g/g bs}$) suivie par la mandarine (6,46 $\mu\text{g/g bs}$).

Tableau 2 : Composition et teneur en caroténoïdes des écorces d'agrumes ($\mu\text{g/g}$ bs) (M'hiri N, 2015).

| Variété | Lutéine | Zeaxanthine | β -cryptoxanthine | β -carotène |
|--------------|---------|-------------|-------------------------|-------------------|
| Mandarine | 7,75 | 6,46 | 30,50 | 69,20 |
| Orange | 29,30 | 27,70 | 0,76 | 50,30 |
| Citron | 2,95 | 0,81 | 0,81 | 10,30 |
| Pamplemousse | 0,80 | 0,51 | 0,40 | 0,96 |

6.3. Les composés phénoliques totaux:

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires synthétisés par les végétaux. Au niveau végétal, les composés phénoliques sont un moyen de défense contre le rayonnement U.V, les agressions par les pathogènes et contribuent à la pigmentation des plantes (Manach *et al.*, 2004 ; Ignat *et al.*, 2011). Ils sont caractérisés par la présence d'un cycle aromatique (**Figure 10**) et d'un ou plusieurs groupements phénoliques dans leur structure (Macheix *et al.*, 2006).

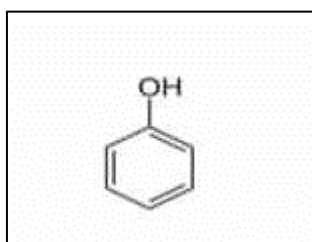


Figure 10 : Structure d'un phénol (M'hiri N, 2015)

Les écorces d'agrumes sont riches en composés phénoliques. Selon Li et al. (2006) le pamplemousse présente les teneurs en composés phénoliques totaux les plus élevées ($161,60 \pm 17,36$ mg EAG / 100 g d'écorce fraîche), suivi de la mandarine $121,14 \pm 11,89$ mg EAG / 100 g d'écorce fraîche), de l'orange ($73,59 \pm 5,43$ mg EAG / 100g d'écorce fraîche) et du citron ($59,77 \pm 4,31$ mg EAG / 100g d'écorce fraîche).

6.4. Les flavonoïdes :

Le terme flavonoïdes désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Les principaux flavonoïdes présents dans les écorces d'agrumes sont l'hésperidine, la naringine, la narirutine, la néohésperidine, la nobilétine et la tangerétine (**Tableau 3**).

L'hésperidine est le composé le plus abondant dans les écorces d'agrumes, tandis que la tangerétine est le moins abondant. L'écorce de mandarine est plus riche en hésperidine (80,09 mg/g bs) que l'écorce des autres agrumes (Sawalha *et al.*, 2009 ; Li *et al.*, 2014 ; Bocco *et al.*, 1998 ; Tumbas *et al.*, 2010).

Tableau 3 : Teneurs en flavonoïdes des écorces d'agrumes (mg/g bs).

| Composés | Orange | mandarine | Citron | Pamplemousse |
|----------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Hésperidine | 66,09 ^(a) | 80,09 ^(b) | 9,42 ^(c) | 2,84 ^(f) |
| Narirutine | 26,90 ^(a) | 15,3 ^(b) | - | 0,71 ^(f) |
| Naringine | 5,10 ^(a) | 0,54 ^(c) | 6,06 ^(e) | 10,26 ^(f) |
| Nobilétine | - | 0,31 ^(d) | - | - |
| Tangerétine | - | 0,16 ^(d) | - | - |
| Neohésperidine | 7,90 ^(a) | 0,11 ^(c) | 4,37 ^(e) | - |

^(a)Sawalha *et al.*, 2009 ; ^(b)Tumbas *et al.*, 2010 ; ^(c)Wang *et al.*, 2008 ; ^(d)Xu *et al.*, 2008 ; ^(e)Bocco *et al.*, 1998 ; ^(f)Goulas *et al.*, 2012.

6.5. Les acides phénoliques :

Dans les écorces d'agrumes, les acides phénoliques sont principalement représentés par les acides hydroxycinnamiques ; qui sont des dérivés de l'acide cinnamique, constitués d'un noyau phénolique de type C₆-C₃ (**Figure 11**) (M'hiri N, 2015).

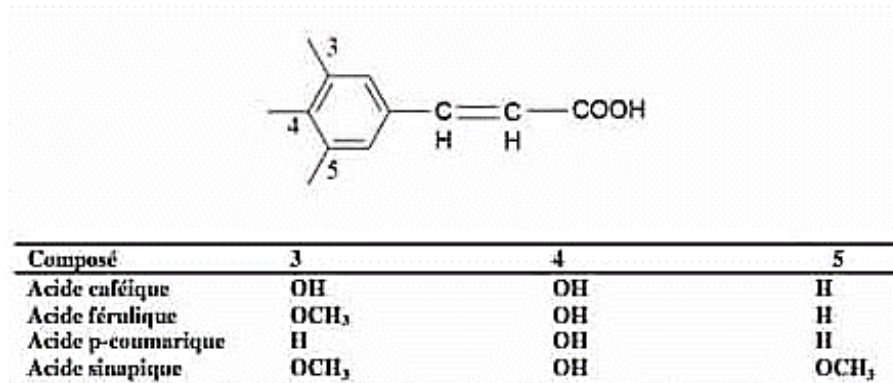


Figure 11 : Acides hydroxycinnamiques des écorces d'agrumes (M'hiri N, 2015).

Les acides hydroxycinnamiques présents dans les écorces d'agrumes sont l'acide caféique, l'acide sinapique, l'acide p-coumarique et l'acide férulique. L'acide férulique est l'acide phénolique le plus abondant des écorces d'agrumes alors que l'acide caféique se trouve en faible quantité (**Tableau 4**). Les écorces d'orange et pamplemousse sont plus riches en acide férulique (39,20 mg/100g bs et 32,30 mg/100g bs respectivement) et en acide sinapique (34,90 mg/100g bs et 31,90 mg/100g bs respectivement) que l'écorce d'autres agrumes (Gorinstein *et al.*, 2001).

Tableau 4 : Teneurs en acide hydroxycinnamiques des différentes variétés des écorces d'agrumes exprimés en (mg/100g bs).

| Composés | Acide caféique | Acide p-coumarique | Acide férulique | Acide sinapique |
|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Orange | 9,50 ^(a) | 27,90 ^(a) | 39,20 ^(a) | 34,90 ^(a) |
| Mandarine | 5,09 ^(b) | 29,97 ^(c) | 15,00 ^(d) | 9,42 ^(d) |
| Citron | 8,00 ^(d) | 26,41 ^(d) | 5,91 ^(d) | 5,96 ^(d) |
| pamplemousse | 5,60 ^(a) | 13,10 ^(a) | 32,30 ^(a) | 31,90 ^(a) |

^(a)Gorinstein *et al.*, 2001 ; ^(b)Ma *et al.*, 2009 ; ^(c)Xu *et al.*, 2008 ; ^(d)Wang *et al.*, 2008.

Chapitre II

*Méthodes d'extraction et de
caractérisation des
antioxydants des sous-
produits d'agrumes*

II. Méthodes d'extraction des antioxydants à partir des sous-produits d'agrumes :

L'extraction des composés bioactifs peut être décrite comme étant un phénomène de transfert de masse où les solides solubles contenus dans les structures végétales, migrent dans le solvant d'extraction jusqu'à l'équilibre.

Il existe plusieurs méthodes d'extraction des antioxydants (composés phénoliques) parmi elles on retrouve l'extraction conventionnelle et l'extraction innovante. Toutefois les méthodes conventionnelles peuvent causer la dégradation des composés bioactifs par l'utilisation de températures élevées et de longues durées d'extraction. Les méthodes innovantes quant à elles combinent l'extraction conventionnelle avec d'autres facteurs accélérant l'extraction tout en limitant la dégradation des composés tels que l'extraction par micro-onde, l'extraction par ultrasons...etc (M'hiri N, 2015).

1. Extractions conventionnelles :

On compte parmi ces extractions : l'extraction par macération, par décoction et infusion.

1.1. Extraction par macération :

C'est une procédure simple et largement utilisée, consiste à laisser tremper la plante dans un récipient fermé.

La macération simple est effectuée à température ambiante en mélangeant la matière végétale broyée avec le solvant d'extraction et en laissant le mélange sans ou sous agitation pendant plusieurs heures voir jours (Assefa Alene, 2016).

L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre. Pour être efficace, une macération sans agitation, peut durer de 4 à 10 jours environ ; ceci peut présenter quelques inconvénients, en termes de fermentation, ou de contamination bactérienne notamment si le solvant utilisé est l'eau. En vue d'éviter ou de réduire ces inconvénients, la macération peut être opérée dans un récipient couvert, le tout à l'abri de la lumière et dans certains cas, maintenue dans un réfrigérateur (Galvan D'Alessandro, 2013).

1.2. Extraction par décoction :

Elle convient pour l'extraction de matières végétales tel que : écorces, racines, feuille...etc. Elle consiste à faire bouillir les plantes fraîches ou séchées dans de l'eau pendant 10 à 30 min, pour bien extraire les constituants actifs (Benzeggouta N, 2015).

1.3. Extraction par infusion :

C'est la forme de préparation la plus simple, elle se prépare en trempant les parties de plantes fraîches ou séchées dans de l'eau bouillante afin d'extraire leurs constituants actifs. Elle

convient pour l'extraction de différentes parties des plantes : feuilles, fleurs, graines, écorces et racines, ayant des constituants volatiles ou thermolabiles (Benzeggouta N, 2015).

2. Extraction par méthodes innovantes :

2.1. Extraction assistée par ultrasons (EAU) :

L'utilisation des ultrasons permet d'effectuer des extractions en quelques minutes avec une reproductibilité élevée (Chemat *et al.*, 2011) en facilitant la libération des composés, extractibles et en améliorent le transfert de matière par perturbation des parois cellulaires des plantes (**Figure 12**) (Chemat *et al.*, 2011).

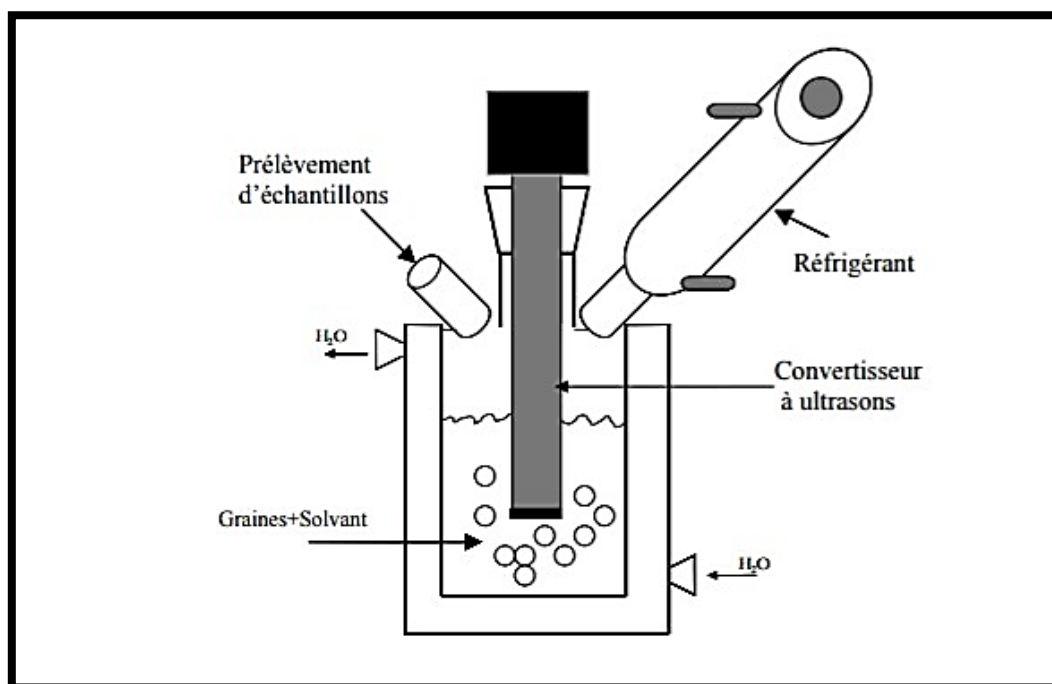


Figure 12 : Dispositif d'extraction assistée par ultrasons (Chemat S, 2005).

Cette technique utilise des ondes sonores à fréquence supérieur à 20 KHz. Les vibrations se propagent dans le milieu en transportant de l'énergie mécanique sous forme de variations de pression rapides. Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de compressions et de décompressions provoquant la formation de bulles. Les ultrasons entraînent de très fortes modifications de la température et de la pression à l'intérieur des bulles. Au moment où la dimension critique est atteinte, les bulles implosent (**Figure 13**). Ce processus est appelé « cavitation » (Galvan d'Alessandro, 2013).

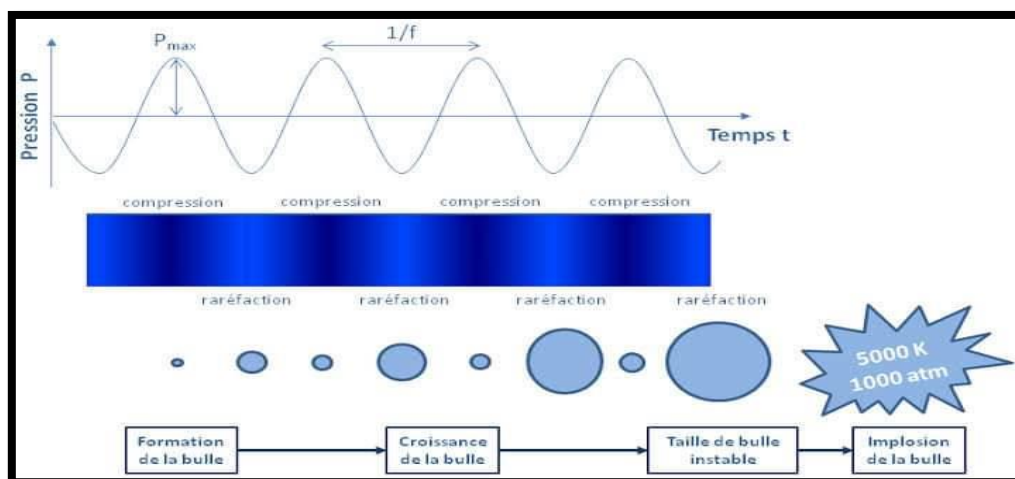


Figure 13 : Génération des bulles de cavitation par l'action des ultrasons (Galvan D'Alessandro, 2013).

2.2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM) :

L'extraction assistée par micro-ondes est un processus qui emploie l'effet des micro-ondes pour extraire et accélérer l'extraction des matériaux biologiques (**Figure 14**).

Cette technique accélère la rupture des parois cellulaires en provoquant une augmentation rapide de la température et de la pression interne dans les cellules végétales.

L'extraction par micro-ondes offre un transfert rapide d'énergie et un chauffage simultané de l'ensemble « solvant et matrice végétale », ce qui provoque les ruptures des liaisons hydrogène faible, par la rotation dipolaire des molécules. L'accumulation de pression à l'intérieur du biomatériau, modifie les propriétés physiques des tissus biologiques et améliore la porosité de la matrice biologique. Ceci permet une meilleure pénétration du solvant d'extraction à travers la matrice et facilite l'extraction des composés bioactifs (Farhat, Ginies, Romdhane & Chemat., 2009 ; M'hiri N, 2015).

2.3. Extraction par fluide super critique (EFS) :

L'extraction par fluide super critique est une technique d'extraction précieuse et écologique (**Figure 15**). Utilisée pour extraire une grande variété de composés bioactifs et présentant les avantages d'être rapide, sélective et économique (peu de solvant est utilisé). L'état supercritique se produit lorsque la température et la pression du fluide sont élevées au-dessus de son point critique.

Le dioxyde de carbone est le solvant le plus utilisé dans l'extraction par fluide supercritique (Ligor *et al.*, 2018).

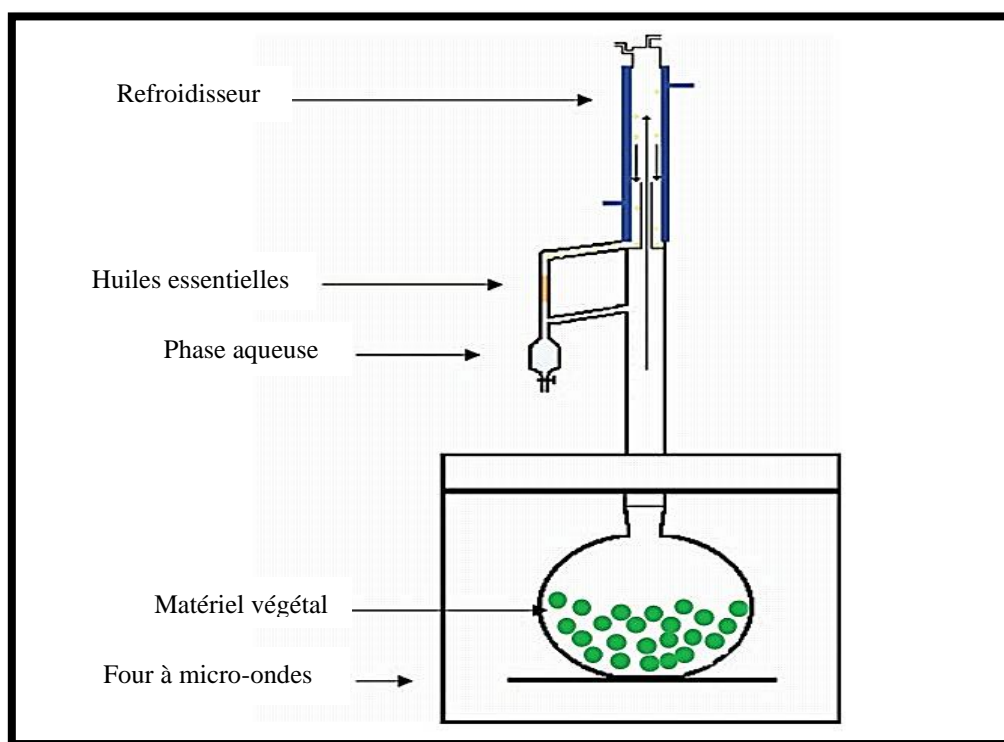


Figure 14 : Dispositif d'extraction assistée par micro-ondes (Thomas, 2013).

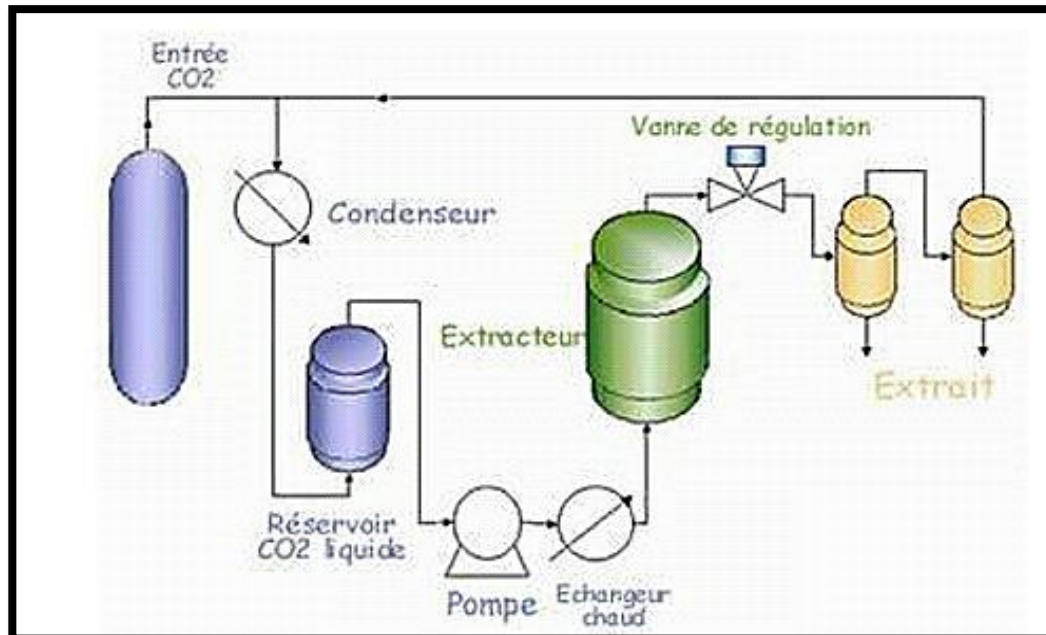


Figure 15 : Représentation schématique d'un extracteur par fluide super critique (Wang et Weller, 2006).

3. Facteurs influençant l'extraction des antioxydants :

L'extraction des composés antioxydants dépend principalement des techniques analytiques, du temps d'extraction, de la température, du nombre d'extractions répétées, la présence de substances interférentes ainsi que du choix de solvant d'extraction, qui sont les paramètres cruciaux affectant le rendement d'extraction (Ajila *et al.*, 2010 ; Dai et Mumper, 2010 ; Andrade *et al.*, 2015; Mojzer *et al.*, 2016).

3.1. Température et temps d'extraction :

Le temps et la température d'extraction influencent la solubilité des antioxydants. Une température élevée augmente simultanément les vitesses de solubilité et de transfert de masse et diminue la viscosité et la tension superficielle des solvants, contribuant à un taux d'extraction plus élevé (Mojzer *et al.*, 2016).

Un temps d'extraction long et une haute température augmentent le risque d'oxydation des antioxydants, ce qui diminue par conséquent le rendement d'extraction (Ajila *et al.*, 2010 ; Zam W *et al.*, 2012).

3.2. Nature du solvant :

Le rendement et le taux d'extraction des antioxydants sont liés aux caractéristiques du solvant d'extraction utilisé. Diverses études montrent que le méthanol est plus efficace dans l'extraction des composés phénoliques de poids moléculaire faible, tandis que l'acétone est un solvant approprié pour l'extraction des flavonols à poids moléculaire élevé (Ajila *et al.*, 2010 ; Mojzer *et al.*, 2016).

3.3. Polarité :

L'efficacité d'extraction est tributaire de la polarité des solvants ainsi que de celle des antioxydants (composés phénoliques). Par conséquent, la combinaison de solvant de différente polarité est recommandée pour une extraction plus efficace des molécules bioactives (Ajila *et al.*, 2010 ; Andrade *et al.*, 2015).

4. Etude réalisée sur la détermination des conditions d'extraction des antioxydants (cas des Flavonoïdes) à partir d'écorce de l'orange :

M'hiri *et al.* (2015) ont étudié diverses conditions d'extraction (temps, température, puissance, solvant) par différentes méthodes (assistée par micro-onde (EAM), ultrasons (EAU) et fluide supercritique (EFS)) pour extraire les flavonoïdes d'écorces d'orange en comparant à l'extraction conventionnel par solvant comme témoin (contrôle) (m/v : 5g /50ml ; 80% d'éthanol avec agitation mécanique) (M'hiri N *et al.*, 2015).

Les résultats d'extraction par ultrasons des flavonoïdes à partir des écorces d'orange (**Tableau 5**) montrent que 100 et 125 W sont les puissances qui donnent une meilleure extraction par rapport aux autres puissances testées (150W et 200W).

Tableau 5 : Effet des ultrasons (100W, 125W, 150W et 200 W) sur l'extraction des flavonoïdes à partir d'écorces d'orange en g/kg (M'hiri N *et al.*, 2015).

| Flavonoïdes | Contrôle | 100 W | 125 W | 150 W | 200 W |
|--------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Hespéridine | 5,510 | 7,921 | 8,362 | 7,940 | 7,944 |
| Néohespéridine | 8,600 | 9,259 | 9,861 | 9,880 | 9,817 |
| Eriocitrine | 0,190 | 0,297 | 0,194 | 0,240 | 0,241 |
| Narirutine | 0,380 | 0,363 | 0,170 | 0,160 | 0,157 |
| Naringine | 0,420 | 0,983 | 0,819 | 0,800 | 0,805 |
| Didymine | 0,260 | 0,415 | 0,410 | 0,420 | 0,418 |
| Sinensétine | 0,200 | 0,395 | 0,403 | 0,410 | 0,413 |
| Hexaméthoxyflavone | 0,060 | 0,076 | 0,100 | 0,100 | 0,100 |
| Tangerétine | 0,050 | 0,065 | 0,086 | 0,010 | 0,010 |
| Nobiletine | 0,420 | 0,733 | 0,741 | 0,750 | 0,750 |

Dans les cas de l'extraction assistée par micro-onde des flavonoïdes (**Tableau6**), les teneurs en hespéridine, néohespéridine et naringine augmentent avec l'augmentation de la puissance des micro-ondes jusqu'à 200 W, puis diminuent. Toutefois, aucun effet significatif de la puissance des micro-ondes n'a été enregistré sur la teneur en flavones polyméthoxylés (nobiletine, tangerétine, hexaméthoxyflavone et sinensétine) et en ériocitrine.

L'extraction des flavonoïdes par la méthode de fluide super critique (EFS) a conduit aux résultats illustrés sur le (**Tableau 7**). Les résultats obtenus montrent que les conditions d'extraction optimales pour les flavones polyméthoxylées (sinensétine, tangerétine, nobiletine, hexaméthoxy-flavone) semblent être 35°C, à 22 MPa alors que pour les flavanones glycosylés (ériocitrine, narirutine, naringine, hespéridine, néohespéridine, didymine) les conditions optimales enregistrées sont de 80°C, à 10 MPa (M'hiri N *et al.*, 2015).

Tableau 6 : Effet de la puissance des micro-ondes sur l'extraction des flavonoïdes à partir d'écorce d'orange en g/kg (M'hiri N *et al.*, 2015).

| Flavonoïdes | Contrôle | 100 W | 200 W | 300 W | 400 W |
|--------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Hespéridine | 6,200 | 6,904 | 9,289 | 7,655 | 7,240 |
| Néohespéridine | 9,940 | 11,376 | 12,215 | 10,954 | 11,535 |
| Eriocitrine | 0,190 | 0,354 | 0,269 | 0,264 | 0,341 |
| Narirutine | 0,090 | 0,085 | 0,090 | 0,160 | 0,197 |
| Naringine | 0,700 | 0,837 | 1,258 | 0,821 | 0,478 |
| Didymine | 0,560 | 0,681 | 0,637 | 0,650 | 0,507 |
| Sinensetine | 0,410 | 0,408 | 0,412 | 0,434 | 0,440 |
| Hexaméthoxyflavone | 0,090 | 0,091 | 0,095 | 0,105 | 0,107 |
| Tangerétine | 0,100 | 0,101 | 0,099 | 0,101 | 0,104 |
| Nobiletine | 0,690 | 0,743 | 0,750 | 0,754 | 0,785 |

Tableau 7 : Effet de la température et de la pression d'extraction des flavonoïdes à partir des d'écorces d'orange g/kg (M'hiri N *et al.*, 2015).

| Flavonoïdes | Contrôle | 35°C/10 MPa | 35°C/22 MPa | 80°C/10 MPa |
|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Hespéridine | 5,510 | 0,764 | 4,069 | 5,101 |
| Néohespéridine | 8,600 | 1,303 | 6,238 | 7,010 |
| Eriocitrine | 0,190 | 0,039 | 0,073 | 0,131 |
| Narirutine | 0,380 | 0,004 | 0,077 | 0,167 |
| Naringine | 0,420 | 0,180 | 0,430 | 0,650 |
| Didymine | 0,260 | 0,174 | 0,180 | 0,240 |
| Sinensetine | 0,200 | 0,171 | 0,450 | 0,230 |
| Hexaméthoxyflavone | 0,060 | 0,090 | 0,100 | 0,070 |
| Tangerétine | 0,050 | 0,100 | 0,080 | 0,060 |
| Nobiletine | 0,420 | 0,709 | 0,678 | 0,490 |

D'après l'ensemble des résultats enregistrés (**Tableau 5, 6 et 7**) dans l'étude réalisée par M'hiri N *et al.* (2015) les teneurs les plus élevées en flavonoïdes ont été atteintes dans les conditions expérimentales suivantes :

- Les conditions d'extraction optimale avec la méthode assistée par ultrasons (EAU) ont été à 125 W pendant 30 min à 35°C.
- Les conditions d'extraction optimale obtenue avec la méthode assistée par micro-ondes (EAM) sont à 200 W pendant 180 s.
- L'extraction optimale par fluide super critique s'est effectuée à 80°C à 10 MPa.

A partir de ces résultats, on peut déduire que :

- L'utilisation d'un fluide supercritique permet d'obtenir un extrait final pur, (dépourvu de composés indésirables tels que les polluants organiques, les toxines et les pesticides). C'est un procédé d'extraction plus respectueux pour l'environnement que l'extraction classique, en outre, le CO₂ est peu coûteux et peut facilement être obtenu à un degré de pureté élevé et est de qualité alimentaire. Toutefois cette technique donne la plus faible teneur en composés phénoliques par rapport aux autres méthodes d'extraction.
- L'extraction assistée par ultrasons permet de maintenir la qualité d'un extrait puisque la température de fonctionnement peut rester basse pendant le processus. Néanmoins, il faut noter que les ultrasons génèrent de la chaleur, il est important de contrôler avec précision la température d'extraction. Le temps de sonication doit également être considéré avec soin car un excès de sonication peut nuire à la qualité des extraits.
- L'extraction par micro-onde a montré des avantages évidents en termes d'efficacité d'extraction élevée dans un temps d'extraction plus court.

5. Méthodes de Caractérisation chimiques des composés antioxydants :

Après extraction des composés bioactifs, différentes méthodes sont utilisées pour identifier les composés présents dans la matrice analysée. Les méthodes chromatographiques sont les méthodes les plus couramment utilisées pour la caractérisation de ces composés (Delpino-Ruis *et al.*, 2015 ; Kone Kouwelton, 2018).

5.1. Définition de la chromatographie :

La chromatographie est une méthode physique de séparation des constituants d'un mélange. Cette séparation est basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, une phase stationnaire ou fixe et une phase mobile.

Cette méthode consiste à entraîner les différentes molécules contenues dans un mélange pour les séparer en fonction de leurs vitesses d'élutions. Les molécules sont adsorbées sur un support fixe qui est la phase stationnaire et résorbées par l'éluant. Il y a donc une distribution ou partition des composants du mélange plus ou moins rapide entre ces deux phases. Les différents constituants du mélange sont récupérés séparément dans plusieurs fractions (Ghnimi, 2015).

Différent type de chromatographie sont utilisées, on cite : La Chromatographie sur couche mince (CCM), chromatographie en phase gazeuse (CG), Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)...etc

5.2. Chromatographie sur couche mince (CCM) :

5.2.1. Définition de la technique (CCM) :

La chromatographie sur couche mince est une méthode utilisée depuis le début des années 1960 dans l'analyse des composés phénolique et joue toujours un rôle distinct dans la détermination des acides phénoliques dans les produits naturels (Stalikas CD, 2007).

La CCM implique l'utilisation de silice comme phase stationnaire et les plaques sont développées avec une combinaison de 2-(diphénylboryloxy) éthylamine et de polyéthylène glycol ou avec $AlCl_3$. La détection est principalement effectuée à l'aide de lumière UV à 350-365 ou 250-260 nm ou avec la densitométrie aux mêmes longueurs d'onde (Stalikas CD, 2007).

5.2.2. Principe de la technique CCM :

La couche mince (phase stationnaire), constituée d'une substance finement pulvérisée, est fixée sur une plaque en verre ou en métal.

La solution du mélange inconnue (échantillon à analyser) est déposée à la ligne de départ sous forme d'un point. La plaque ou la feuille est introduite dans une cuve étanche contenant l'éluant approprié (phase mobile) qui est un moyen de transport, constituée d'un ou plusieurs solvants. Elle monte par capillarité dans la phase stationnaire, c'est-à-dire la couche poreuse.

La séparation des constituants du mélange s'effectue grâce à l'ascension par la phase stationnaire (développement). Ensuite, les substances incolores seront rendues visibles (détection) (Ousmane I, 2011).

5.3. Chromatographie en phase gazeuse (CG) :

5.3.1. Définition de la technique (CG) :

La chromatographie en phase gazeuse (CG) est une technique appliquée pour la séparation, identification et la quantification des composés bioactifs (Figure 16). Les principales préoccupations de l'analyse CG sont la dérivation et la volatilité des composés analysés (Khoddami *et al.*, 2013).

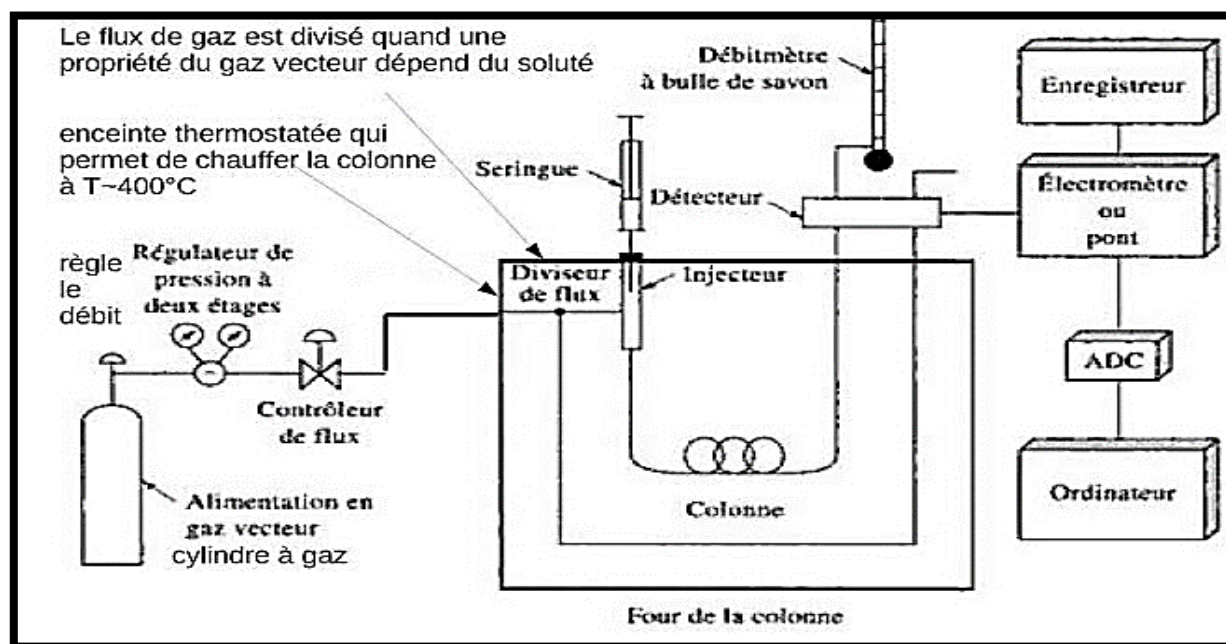


Figure 16 : schéma représentatif d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (Skoog D, 2003).

5.3.2. Principe de la technique (CG) :

La chromatographie en phase gazeuse (CG) est une technique de séparation de molécules, basée sur une phase mobile gazeuse. La substance à analyser doit être volatile pour être entraînée par le gaz vecteur (Kone Kouwelton, 2018). Les échantillons à analyser doivent subir une transformation en dérivés plus volatils (Khoddami *et al.*, 2013).

5.4. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :

5.4.1. Définition de la technique HPLC :

La chromatographie liquide à haut performance (HPLC) est la plus puissante de toutes les techniques chromatographiques (Kone Kouwelton, 2018). Elle est utilisée pour séparer, quantifier et identifier divers composés bioactifs.

Divers facteurs influent sur cette technique, notamment la purification de l'échantillon, la phase mobile, les types de colonnes et les détecteurs (**Figure 17**).

En générale, les composés phénoliques purifiés sont appliqués à l'instrument de l'HPLC utilisant une colonne en phase inversée (RP-C18), un détecteur à barrette de photodiodes (PDA) et des solvants organiques polaire acidifiés (Khoddami *et al.*, 2013).

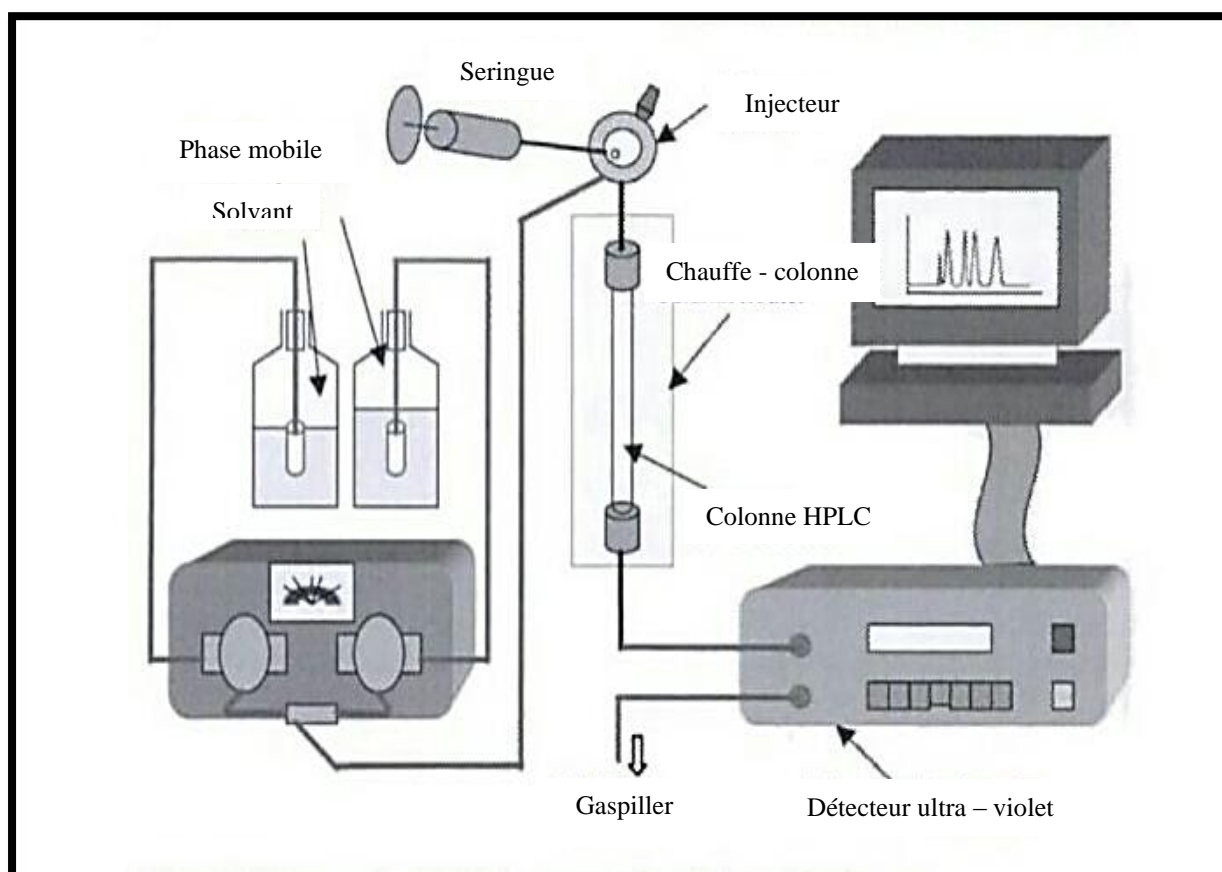


Figure 17 : schéma représentatif d'une HPLC avec détecteur ultra-violet (Prichard E, 2003).

5.4.2. Principe de la technique HPLC :

L'HPLC consiste à exploiter les interactions des solutés avec deux phases l'une mobile et l'autre stationnaire sous haute pression. Les solutés sont séparés en fonction de plusieurs paramètres tels que l'affinité du soluté dans l'éluant, la polarité ou la charge électrique. Après leur séparation, les solutés sont identifiés et dosés à l'aide d'un détecteur couplé à la colonne chromatographique. À un instant donné, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne, et se trouve entraîné par la phase mobile. Les constituants du mélange sont ensuite recueillis et identifiés en fonction de leurs vitesses d'adsorption et de désorption (Ghnimi, 2015).

5.5. Etudes réalisées pour l'identification d'antioxydants (composés phénoliques) dans les écorces d'agrumes par HPLC :

Jabri karoui et Marzouk. (2013) ont pu identifier 15 composés phénoliques dont 10 acides phénoliques (acides gallique, vanillique, p-coumarique, chlorogénique, syringique, rosmarinique, trans2-hydroxycinnamique, férulique, p-coumarique et trans-cinnamique) et 5 flavonoïdes (épicatéchine gallate, catéchine, rutine, naringine et flavone) par chromatographie liquide à haute performance en phase inverse (RP-HPLC) à partir d'extraits méthanoliques d'écorce de *Citrus aurantium* (orange amère) (**Tableau 8**).

Selon les résultats enregistrés (**Tableau 8**), la principale classe identifiée est l'acide phénolique représentant 73,8%, suivis des flavonoïdes 23,02%, avec acides p-coumarique et férulique comme acides phénoliques les plus abondants des extraits d'écorce de *Citrus aurantium*, représentant respectivement 24,68% et 23,79%. Alors que parmi les flavonoïdes, la rutine était le composé le plus abondant dans l'extrait d'écorces avec un taux de 9,91% (Jabri Karoui *et al.*, 2013).

Safdar *et al.* (2016) ont identifié et quantifié 11 composés phénoliques dont 5 acides phénoliques et 6 flavonoïdes dans l'écorce de la mandarine « Kinnow » (**Tableau 8**). L'hésperidine, l'acide férulique étaient les composés phénoliques les plus abondants (0,052 mg/g et 0,088 mg/g respectivement), tandis que l'acide caféique était le composé le moins abondant.

Selon les résultats enregistrés par Wang *et al.* (2008), l'hésperidine et la naringine étaient les flavonoïdes les plus abondants dans les écorces d'agrumes Taiwanais (**Tableau 8**). L'hésperidine était très abondante dans les écorces d'oranges et mandarine (20,7 mg/g bs et 29,4 mg/g bs respectivement), tandis que la naringine était très abondante dans les écorces de citron (1,51 mg/g bs).

L'acide chlorogénique et l'acide p-coumarique étaient les acides phénoliques les plus abondants dans les écorces d'agrumes Taiwanais. L'acide p-coumarique était beaucoup plus élevé dans les écorces de mandarine (0,346 mg/g bs), tandis que le niveau de l'acide chlorogénique était beaucoup plus élevé dans les écorces de mandarine et l'orange (0,321 mg/g bs et 0,30 mg/g bs respectivement).

L'acide caféique est l'acide phénolique le moins abondant dans les écorces d'agrumes Taiwanais (Wang *et al.*, 2008) comme l'ont enregistré notamment Safdar *et al.* (2016).

Tableau 8 : Teneurs en composés phénoliques trouvés avec la technique HPLC par différents auteurs.

| Composés phénoliques | Orange (mg/g) | Mandarine (mg/g) | Citron (mg/g) | Orange amère | | Mandarine "kinnow" (mg/g) |
|----------------------|--------------------|------------------|---------------|----------------------------|-------|---------------------------|
| | | | | (mg/g) | (%) | |
| A. phénolique | - | - | - | 1,03 | 73,80 | - |
| A. gallique | NI | NI | NI | 0,03 | 1,84 | 0,039 |
| A. Chlorgénique | 0,30 | 0,321 | 0,179 | 0,12 | 8,63 | 0,012 |
| A. Férulique | 0,045 | 0,150 | 0,059 | 0,33 | 23,79 | 0,088 |
| A. P-coumarique | 0,229 | 0,346 | 0,264 | 0,34 | 24,68 | 0,011 |
| A. Caféique | 0,012 | 0,003 | 0,080 | NI | - | NI |
| A. Sinapique | 0,045 | 0,094 | 0,059 | NI | - | NI |
| A. Syringique | NI | NI | NI | 0,02 | 1,69 | NI |
| A. Vanillique | NI | NI | NI | 0,02 | 1,75 | NI |
| A. Rosmarinique | NI | NI | NI | 0,08 | 5,58 | NI |
| A. Hydroxybenzoïque | NI | NI | NI | 0,02 | 1,13 | NI |
| A. Trans-cinnamique | NI | NI | NI | 0,02 | 1,56 | NI |
| A. Trans2-HC | NI | NI | NI | 0,04 | 3,15 | NI |
| Flavonoïdes | - | - | - | 0,33 | 23,02 | - |
| Catéchine | NI | NI | NI | 0,04 | 3,17 | 0,032 |
| Epicatechine | NI | NI | NI | 0,04 | 2,77 | 0,017 |
| Hespéridine | 20,7 | 29,4 | 9,42 | NI | - | 0,052 |
| Naringine | 0,36 | 0,54 | 1,51 | 0,07 | 5,23 | NI |
| Quercétine | 0,14 | 0,47 | 0,21 | NI | - | 0,029 |
| Kaempférole | 0,32 | 0,38 | 0,31 | NI | - | 0,013 |
| Rutine | 0,23 | 0,29 | 0,29 | 0,14 | 9,91 | NI |
| Néohespéridine | 0,09 | 0,11 | 0,16 | NI | - | NI |
| Diosmine | 0,17 | 0,36 | 0,13 | NI | - | NI |
| Lutéoline | 0,11 | 0,21 | 0,08 | NI | - | NI |
| Sinensétine | 0,42 | 0,29 | 0,22 | NI | - | NI |
| Flavone | NI | NI | NI | 0,03 | 1,95 | NI |
| Inconnu | NI | NI | NI | 0,04 | 3,18 | NI |
| Total | 23,17 | 32,96 | 12,97 | 1,40 | 100 | 0,293 |
| Référence | Wang et al. (2008) | | | Jabri Karoui et al. (2013) | | Safdar et al. (2016) |

HC : Hydroxycinnamique ; A : acide ; NI : non identifié.

Chapitre III

Intérêt d'utilisation des sous- produits d'agrumes

Les agrumes sont des fruits qui sont soit consommés en l'état, soit transformés en jus, en confitures et autres produits consommables. L'industrie de transformation des agrumes tels que les jus génèrent d'importantes quantités de déchets qui sont rejetés dans la nature sans aucun traitement (Kim *et al.*, 2004). Ces déchets présentent un grave problème pour l'environnement. Alors que ces derniers, peuvent être valorisés en procédant à l'extraction des produits nobles comme : les composés phénoliques, les huiles essentielles, les pectines, etc (Bicu *et al.*, 2011). Les écorces, principale fraction des déchets, représentant environ la moitié de la masse des fruits ont été largement étudiés vu leur richesse en de nombreux composés biologiquement actifs (Boukroufa *et al.*, 2015 ; Jabri Karoui *et al.*, 2013 ; M'hiri *et al.*, 2016 ; Mumtaz khan *et al.*, 2012 ; Ajikumaran *et al.*, 2017).

1. Les huiles essentielles extraites des écorces d'agrumes :

Les huiles essentielles d'agrumes représentent un des produits commercialisés à haute valeur ajoutée. Elles sont extraites de fleurs, de feuilles et d'écorces de fruits.

Les huiles essentielles d'écorces d'agrumes sont contenues dans les cellules ou glande de la partie colorée de l'épiderme des fruits appelée flavedo (**Figure 5 chapitre 1**). Elles sont utilisées dans la préparation des produits cosmétiques, parfums, savon et d'autre produits d'entretien ménager (Sahraoui *et al.*, 2011 ; Schwob *et al.*, 1965), mais également dans l'industrie alimentaire pour rehausser le goût, aromatiser et colorer les aliments (Bouguerra A, 2012 ; Aprotosoiaie *et al.*, 2010), dans les produits boulangerie, comme les gâteaux, les confiseries, les bonbons et glaces (Grysole, 2005 ; Gamarra *et al.*, 2006). Notamment utilisées comme agents de conservation due à la présence de composés ayant des propriétés antimicrobiennes et antioxydants (Hammer *et al.*, 1999). L'huile essentielle la plus utilisée dans le monde est celle de l'orange (Grysole, 2005).

L'extraction des huiles essentielles d'agrumes à partir d'écorces peut être réalisé par une simple pression à froid ou par l'hydro-distillation, à la vapeur d'eau et par des solvants organiques (Ferhat *et al.*, 2010 ; Fillatre, 2011).

Boukroufa *et al.* (2015) ont utilisé un procédé permettant l'extraction d'extrait phénolique, d'huiles essentielles et de pectine à partir d'écorces de l'orange (**Figure 13**).

Pour l'extraction les huiles essentielles à partir d'écorces d'orange Boukroufa *et al.* (2015) ont réalisé une étude comparative entre deux méthodes d'extraction, l'hydro-diffusion gravitationnelle assistée par micro-ondes (MHG) et une méthode de distillation à la vapeur (DV).

Chapitre III : Intérêt d'utilisation des sous-produits d'agrumes

Les résultats obtenus n'ont montré aucune différence significative dans le rendement d'huile essentielle, il était de 4,22% pour une puissance de 500 W avec la méthode (MHG) et de 4,16% avec la méthode (DV). Toutefois une différence significative dans la durée d'extraction a été observée. En effet 15 min ont suffi pour extraire la totalité de l'huile avec le procédé MHG alors qu'il faut 240 min avec la DV.

La MHG est donc nettement la méthode la plus rapide par rapport à la DV conventionnelle avec un gain de temps indéniable de plus de 93% (Boukroufa *et al.*, 2015).

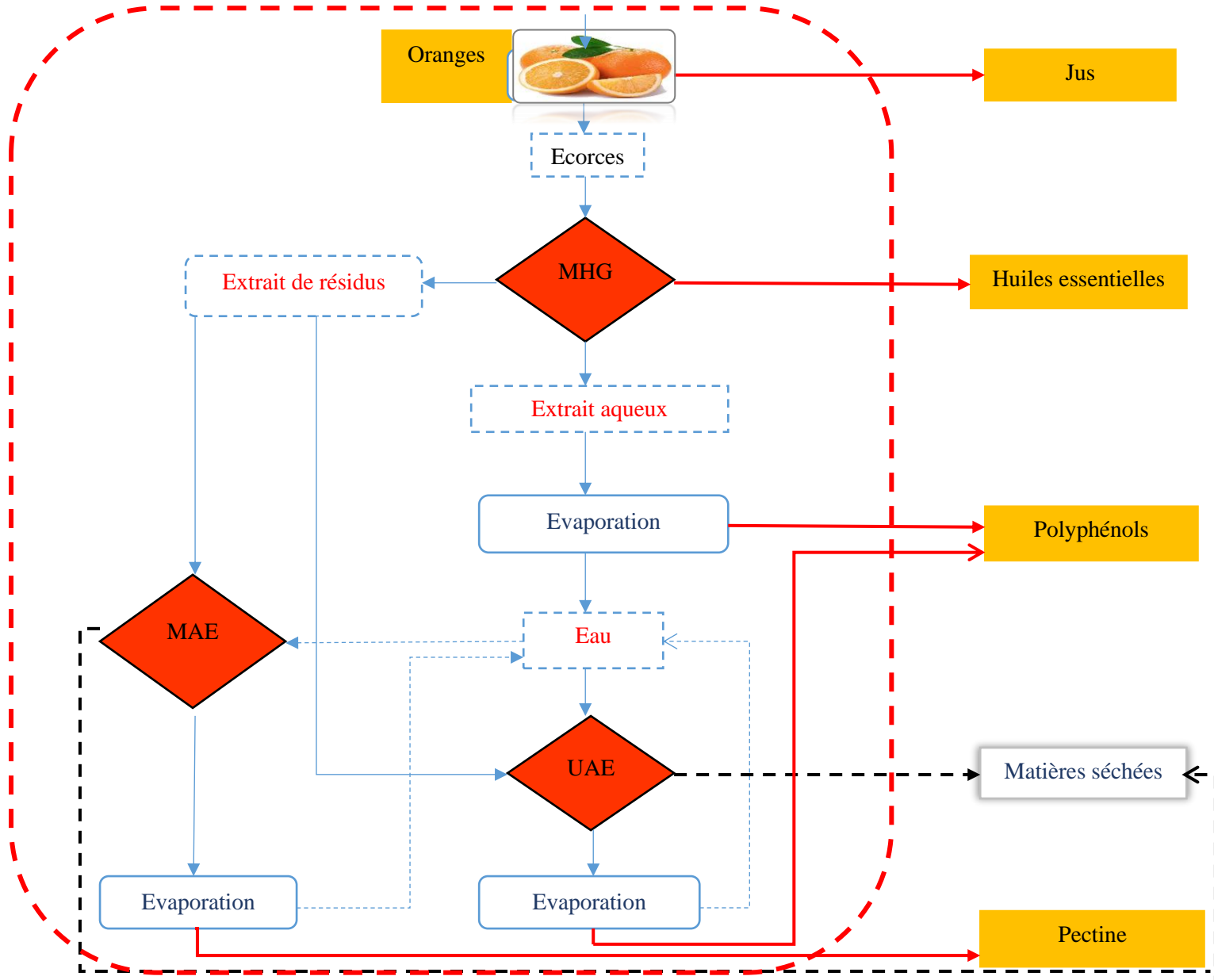


Figure 18 : Protocole utilisé par Boukroufa et al. (2015) pour l'extraction de pectine, d'huile essentielle et d'extrait phénolique à partir d'écorces d'agrumes (orange) par différents procédés. MAE (extraction assisté par micro-onde), UAE (extraction assistée par ultrasons), MHG (l'hydro-diffusion gravitationnelle assistée par micro-ondes).

Chapitre III : Intérêt d'utilisation des sous-produits d'agrumes

Les huiles essentielles d'écorces d'agrumes se composent principalement d'hydrocarbures terpéniques (monoterpènes, sesquiterpènes), alcools, esters et aldéhydes (**Tableau 9**).

Le limonène est le composé majoritaire des écorces d'agrumes (81-98%) (Bousbia., 2011).

Tableau 9 : Composition chimique des huiles essentielles d'écorces d'agrumes (Bousbia, 2011).

| Composés | orange | Mandarine | Citron | Pamplemousse |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Monoterpènes (total) | 89 - 91 (% de l'huile) | 98 (% de l'huile) | 81 – 85 (% de l'huile) | 88 (% de l'huile) |
| d-limonène | 83 - 90 | 65- 68 | 72 – 80 | 88 – 90 |
| Hydrocarbures | | | | |
| α -pinène | 0,5 | 0,8 | 2,0 | 1,6 |
| β -pinène | 1,0 | - | 7 – 13 | - |
| Myrcène | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,9 |
| γ -terpinène | 0,1 | - | 10,0 | 0,5 |
| p-cymène | - | 2,8 | - | 0,4 |
| Aldéhydes | 1,8 (% de l'huile) | - | - | 1,2- 1,8 (% de l'huile) |
| Heptanal | 3,0% des aldéhydes | - | 1,0 % des aldéhydes | 4,0 % des aldéhydes |
| Octanal | 39,0 | - | 4,0 | 16 – 35 |
| Nonanal | 5,0 | - | 6,0 | 7,0 |
| Décanal | 42,0 | 5,0 | 3,0 | 43 – 53 |
| Citral | 0,05 – 0,2 (% de l'huile) | - | 1,9 – 2,6 (% de l'huile) | 0,06 (% de l'huile) |
| Alcools | 0,9 (% de l'huile) | - | - | 0,3 – 1,3 (% de l'huile) |
| Octanol | 2,8 | - | 1 | - |
| Décanol | - | - | - | - |
| Linalol | 5,3 (% de l'huile) | 2 | - | 0 – 3(% fraction déterpénées) |
| Esters | 2,9 (% de l'huile) | - | - | 3 – 4 (% de l'huile) |

2. La pectine :

La pectine est un composé naturel de haut poids moléculaire qui existe largement dans la paroi cellulaire et la structure lamellaire moyenne de toute les plantes supérieures, elle est considérée comme un polysaccharide complexe. Elle est principalement extraite à l'échelle industrielle à partir des marcs de pomme, des écorces de citrus ...etc (Rezzoug *et al.* 2007).

Les propriétés de la pectine comprennent la gélification, l'épaississement et la stabilisation, ce qui lui confère une utilisation répandue dans les domaines alimentaire, médical, chimiques et autres domaines industriels (Wang *et al.*, 2014).

Dans l'agro-alimentaire la pectine est utilisée dans plusieurs préparations, dont la formulation des confitures, les préparations des fruits pour yaourts, boisson et concentrés de jus de fruits et les produits laitiers gélifiés (Kebaili M, 2019). Dans le secteur médical elle est utilisée dans la fabrication des suspensions pharmaceutiques, des médicaments de détoxification. Elle permet également de réduire le niveau de cholestérol et se présente aussi comme agent anticancéreux (Piriyaprasarth *et al.*, 2011 ; Wang *et al.*, 2014). Dans l'industrie du cosmétique, les polysaccharides sont principalement utilisés comme agent de texture et grâce aux nombreuse propriétés de la pectine, cette derrière est utilisée dans la fabrication des vernis, des crèmes, des gels et des lotions (Kebaili M, 2019).

L'utilisation d'une méthode appropriée pour l'extraction de la pectine est importante afin de maximiser son rendement et sa qualité. Les méthodes les plus couramment utilisées pour le processus d'extraction comprennent l'ébullition directe et le chauffage par micro-onde.

L'ébullition directe est une méthode d'extraction classique qui prend une longue durée pour obtenir un bon rendement en pectine, mais cette longue durée provoque une dégradation thermique de la pectine extraite. En revanche l'extraction assistée par micro-ondes est une alternative intéressante aux méthodes d'extraction traditionnelles, et elle présente de nombreux avantages tels qu'un temps de traitement plus court (ne prend pas plus de 15 min), moins de solvant, un rendement plus élevé, des produits de meilleure qualité avec un coût de production plus faible.

Le rendement en pectine dépend des conditions opératoire d'extraction telles que la température, le temps d'extraction, le pH et la puissance des micro-ondes.

Hasseini, Khodaiyan et Yarmand. (2015) ont utilisé l'extraction assistée par micro-ondes pour extraire la pectine de la peau d'orange aigre, la conception de Box-Behnken a été réalisée pour étudier l'effet de différentes conditions d'extraction sur le rendement de la pectine.

Les résultats enregistrés ont montré que le rendement le plus élevé en pectine d'écorce d'orange aigre était de 29,1% dans les conditions optimales suivante : durée d'irradiation de 3 min, puissance micro-ondes de 700 W et pH de 1,50 (Yeoh *et al.*, 2008 ; Hosseini *et al.*, 2015).

Boukroufa *et al.* (2015) ont réalisé une étude comparative entre l'extraction conventionnelle (CE) et assistée par micro-onde (EAM) pour extraire la pectine d'écorces d'orange. La technique d'EAM donnait un rendement maximal de 24,2% pour une puissance de 500 W en seulement 3 min alors que l'extraction conventionnelle donnait 18,32% en 120 min.

3. La production des biocarburants :

Le changement climatique mondial associé à l'émission massive de gaz à effet de serre a suscité des inquiétudes quant à l'utilisation d'hydrocarbures fossilisés comme principale source d'énergie. Ces dernières années l'exploitation de nouvelles ressources renouvelables pour la production de biocarburants en remplacement de l'utilisation de la source non renouvelable a suscité un grand intérêt de la part de la recherche mondiale (Patsalou *et al.*, 2019).

La richesse des écorces d'agrumes en sucre a permis la production de biocarburants (éthanol) et des biogaz (Lohrasbi *et al.*, 2010).

Lohrasbi *et al.* (2010) ont utilisé les déchets d'agrumes pour produire des biocarburants. Les déchets d'agrumes sont hydrolysés à l'aide d'acide sulfurique dilué, puis traités pour produire de l'éthanol et du biogaz. Le rendement global du procédé est de 39,5 litres d'éthanol et 44,8 Nm³ de méthanol par tonne de déchets d'agrumes (Lohrasbi *et al.*, 2010).

4. Les aliments de bétail :

Après l'extraction du jus des fruits d'agrumes les sous-produits obtenus sont généralement constitués de trois fractions : l'écorce, les pépins et les pulpes (**Figure 19**) (Rihani, 1991). Les sous-produits d'agrumes peuvent être utilisés comme un aliment à haute énergie dans les rations des ruminants pour soutenir la croissance et la lactation avec moins d'effets négatifs sur la fermentation du rumen que les aliments riches en amidon.

L'augmentation des coûts d'élimination des déchets d'agrumes dans de nombreuses régions du monde a accru l'intérêt pour l'utilisation des sous-produits d'agrumes comme aliment de substitution pour les ruminants. Les principaux sous-produits d'agrumes donnés aux ruminants sont la pulpe d'agrumes séchée, la mélasse d'agrumes, la liqueur d'écorces d'agrumes (Bampidis *et al.*, 2005).

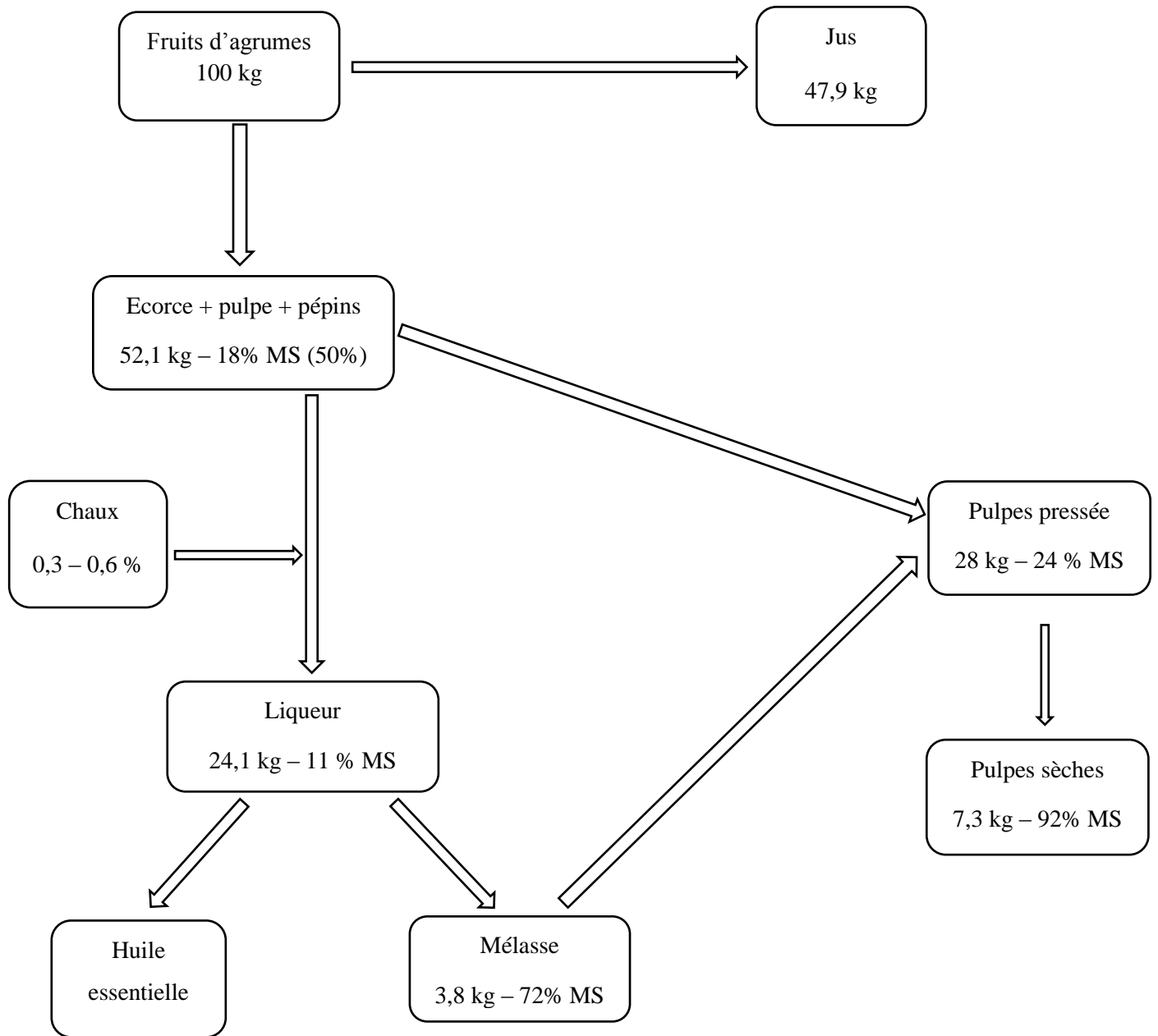


Figure 19 : Schéma représentatif de la transformation des fruits d'agrumes (Rihani, 1991).

➤ Pulpes d'agrumes :

Les pulpes d'agrumes sont considérées comme un aliment très énergétiques riche en glucide, et complémentés en matières azotées (**Tableau 10**), elles permettent de substituer aux céréales, notamment le maïs et l'orge (pour la vache laitière plusieurs auteurs ont trouvés que la production et la qualité du lait ne change pas lorsque la pulpe séchée d'agrumes remplace le maïs grain ou la luzerne déshydratée) (Bouharoud, 2007).

La valeur nutritionnelle de la pulpe d'agrumes est importante en raison de sa teneur élevée en glucides facilement fermentescibles et contient une variété de substrats énergétiques pour les microbes du rumen, y compris des glucides solubles et une fraction de fibres facilement digestible (Alsaied *et al.*, 2017), ce qui fait de ce sous-produit un excellent complément énergétique des fourrages grossiers et de la paille en particulier (Bouharoud, 2007).

La pulpe d'agrumes est généralement donnée aux animaux sous forme déshydratée, on peut obtenir en moyenne pour une quantité de 100 kg de fruits traités l'équivalent de 7 kg de pulpe d'agrumes déshydratée (soit 92% de matière séchée). Cependant, la pulpe d'agrumes peut également être donnée fraîche ou sous forme d'ensilage, les deux sont généralement très rapidement acceptées par les ruminants, toutefois la pulpe de citron est plus acceptable que celles des oranges et des pamplemousses (Bampidis *et al.*, 2006 ; Bouharoud, 2007).

Chapitre III : Intérêt d'utilisation des sous-produits d'agrumes

Tableau 10 : composition chimique de la pulpe d'agrumes séchée résumée à partir de plusieurs sources (Bampidis *et al.*, 2006).

| Composés | Moyenne |
|-------------------------------------------------|---------|
| DM (g/kg) | 897 |
| OM (g/kg DM) | 937 |
| CP (g/kg DM) | 69 |
| NDFCP (g/kg DM) | 4,4 |
| ADFCP (g/kg DM) | 3,3 |
| Graisse brute (g/kg DM) | 23 |
| Lignine (sa) (g/kg DM) | 21 |
| Sucre (g/kg DM) | 241 |
| Acides organiques (g/kg DM) | 90 |
| Fibres solubles (g/kg DM) | 329 |
| Hydrate de carbone soluble dans l'eau (g/kg DM) | 246 |
| Ethanol insoluble OM (g/kg DM) | 589 |
| Ethanol insoluble CP (g/kg DM) | 51 |
| Pectine (g/kg DM) | 223 |
| Amidon (g/kg DM) | 23 |
| GE (MJ/kg DM) | 17,87 |
| ME (MJ/kg DM) | 12,47 |
| Calcium (g/kg DM) | 16,0 |
| Phosphore (g/kg DM) | 1,1 |
| Magnésium (g/kg DM) | 1,2 |
| Potassium (g/kg DM) | 8,2 |
| Sodium (g/kg DM) | 5,8 |
| Soufre (g/kg DM) | 0,8 |
| Cobalt (mg/kg DM) | 0,1 |
| Cuivre (mg/kg DM) | 3,0 |
| Fer (mg/kg DM) | 85,7 |
| Manganèse (mg/kg DM) | 9,5 |
| Zinc (mg/kg DM) | 34,1 |

DM : matière sèche ; OM : matière organique ; CP : protéine brute ; GE : énergie brute ; ME : énergie métabolisable.

5. Les pâtes d'orange :

La pâte d'orange est une excellente base naturelle pour parfumer et colorer les produits alimentaires. C'est une fine pâte colloïdale obtenue par désintégration mécanique et transformation par broyage des écorces et de la pulpe. Dans quelques cas le broyage est précédée par une cuisson de l'écorce à une température ne dépassant pas 70°C afin de préserver la vitamine C et les pectines. Mais il est indispensable de compléter par une flash-pasteurisation le produit final pour inactiver les enzymes pectiques (Huet *et al.*, 1962).

La pâte d'orange est riche en pectines qui permettent d'assurer une turbidité stable dans les boissons rafraichissantes et les sirops à l'orange. Elle contient en proportion non négligeable des substances bénéfiques pour l'organisme comme l'acide ascorbique et les flavonoïdes (Huet *et al.*, 1962). Toutefois la composition chimique des pâtes d'oranges peut être variée selon la partie du fruit. Huet et Ledergerber. (1962) ont préparé des pâtes d'orange à partir de différentes parties du fruit : les écorces entières, l'albédo, et le flavédo, avec addition d'une quantité d'eau au moment du broyage. Les résultats obtenus montraient une différence dans la composition des 3 pâtes préparées (les écorces entières, albédo et flavédo respectivement) (**Tableau 11**)

L'albédo présente une teneur en extrait sec total, en sucres totaux et en acide ascorbique inférieure à celle du flavédo. L'albédo ne contient pas d'huiles essentielles cela est expliqué par la localisation des huiles dans les fondes de la partie colorée qui est le flavédo. Ce dernier étant également très riche en acide ascorbique et en flavonoïdes

Le test de gélification a révélé un résultat positif pour toutes les différentes pâtes et aucune différence significative n'a été enregistrée sur les indices formol (**Tableau 11**).

Chapitre III : Intérêt d'utilisation des sous-produits d'agrumes

Tableau 11 : Résultats d'analyses des pâtes d'oranges (les écorces entières, l'albédo, et le flavédo) (Huet *et al.*, 1962).

| Echantillons | A | B | C |
|----------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Extrait sec réfractométrique (g/100g) | 9,0 | 8,3 | 10,1 |
| Extrait sec à l'étuve (g/100g) | 11,2 | 10,1 | 11,8 |
| Sucres réducteurs (g/100g) | 3,4 | 2,9 | 3,9 |
| Sucres totaux (g/100g) | 4,4 | 3,9 | 4,7 |
| Saccharose (g/100g) | 0,9 | 0,95 | 0,8 |
| Acidité libre méq en acide citrique (g/100g) | 2,5 0,17 | 2,3 0,16 | 1,7 0,12 |
| Acide ascorbique (mg/100g) | 45 | 19 | 66 |
| Pectines en pectate de calcium (g/100g) | 0,99 | 0,93 | 1,0 |
| Huile essentielle ml pour 1 kg | 5 | - | 9 |
| Indice formol pour 10g | 1,1 | 1,2 | 1,1 |
| Hespéridine (méthode Davis) (mg/100g) | 276 | 264 | 360 |
| Cendres (mg/100g) | 309 | 235 | 316 |
| Test de gélification | ++ | +++ | + |

A : préparée à partir de l'écorces entière.

B : préparée à partir de l'albédo.

C : préparées à partir de flavédo.

6. Autres utilisations :

Grâce à leur pouvoir antioxydant, les composés phénoliques sont utilisés dans plusieurs domaines. Plusieurs études proposent le remplacement des antioxydants synthétiques comme le butylhydroxyanisole (BHA) et le butylhydroxytoluène (BHT) par des antioxydants naturels à cause de leur toxicité impliquée dans la promotion du développement des cellules cancéreuses (Moure *et al.*, 2001).

L'incorporation des composés phénoliques des sous-produits d'agrumes dans les produits alimentaires et médicaux, contribue à la promotion de la santé, en permettant de neutraliser les radicaux libres du corps et ainsi de prévenir l'apparition des maladies cardiovasculaires, de certains cancers et d'autres maladies chroniques (Assefa A, 2016).

Les composés phénoliques des sous-produits d'agrumes peuvent être utilisés pour inhiber les processus d'oxydation dans les produits alimentaires. Ils sont ajoutés aux produits alimentaires tels que l'huile, le pain, les biscuits et les produits laitiers pour améliorer leur durée de conservation en empêchant la peroxydation des lipides et en protégeant des dommages oxydatifs (Assefa A, 2016).

Certains composés phénoliques des sous-produits d'agrumes principalement la naringine est utilisée comme arôme naturelle pour aromatiser les boissons, les bonbons et les produits de boulangerie, en raison de son goût amer typique (Giannuzzo *et al.*, 2003). Certains flavanones comme l'héspéridine et la néohéspéridine peuvent être facilement transformées en édulcorants naturels potentiels (M'hiri *et al.*, 2014).

Conclusion

Les sous-produits d'agrumes sont une source importante de composés nutritionnels et fonctionnels (eau, protéines, sucres et minéraux, caroténoïdes, vitamine C, huiles essentielles et composés phénoliques). Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à une étude bibliographique sur l'intérêt des sous-produits d'agrumes, particulièrement à leurs richesses en antioxydants et aux différentes méthodes utilisées pour l'extraction et l'identification de ces antioxydants ainsi qu'à l'intérêt d'utilisation des sous-produits d'agrumes dans divers domaines (alimentaire, médical, cosmétique...).

Plusieurs méthodes d'extraction des antioxydants sont utilisées, parmi elles, l'extraction conventionnelle (macération, infusion...) et innovante (EAU, EAM et EFS). À partir de notre études bibliographique, nombreux sont les auteurs qui ont montré l'efficacité de l'extraction par les méthodes innovantes, ces dernières combinent l'extraction conventionnelle avec d'autres facteurs accélérant l'extraction tout en limitant la dégradation des composés bioactifs. Cependant, le rendement en antioxydants (composés phénoliques) varie en fonction de plusieurs facteurs d'extraction (choix du solvant, température et temps d'extraction...).

La chromatographie à haute performance (HPLC) est la plus puissante et la plus utilisées pour la caractérisation des composés antioxydants à partir des extraits de sous-produits d'agrumes. Ces derniers sont principalement riches en flavonoïdes et acides phénoliques, cependant cette richesse varie d'une variété d'agrumes à une autre.

Les extraits phénoliques des sous-produits d'agrumes sont utilisés dans divers domaines, ils sont incorporés dans les produits alimentaires et médicaux. Leur rôle est d'inhiber les processus d'oxydation dans les produits alimentaires (l'huile, le pain, les biscuits et les produits laitiers) et prolonger leur durée de conservation en empêchant la peroxydation des lipides et en protégeant des dommages oxydatifs. Certains de ces composés phénoliques principalement la naringine est utilisée comme arôme naturelle pour aromatiser les boissons, les bonbons et les produits de boulangerie, en raison de son goût amer typique. L'héspéridine et la néohéspéridine sont utilisés comme édulcorants naturels potentiels.

En plus des composés antioxydants ; les sous-produits d'agrumes renferment d'autres composés nobles tels que, des huiles essentielles, des pectines, des sucres..., ce qui leur confère une large gamme d'utilisation : production de biocarburants (éthanol) et des biogaz ; utilisé comme aliment dans les rations des ruminants, utilisé notamment pour parfumer et colorer les produits alimentaires...etc.

A partir de cette petite recherche bibliographique, nous encourageons vivement le domaine de valorisation des sous-produits d'agrumes afin de pouvoir profiter de tous les composés bioactifs qu'ils renferment mais également de préserver l'environnement.

En perspective il serait intéressant de :

- L'évaluation en antioxydants ainsi en l'activité antioxydante des extraits de sous-produits d'agrumes rejetés par les industries de transformation d'agrumes.
- L'enrichissement de produits alimentaire par incorporation des extraits de sous-produits d'agrumes.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

A

Ajikumaran N.S., Rajani Kurup S.R., Akhila S.N., Sabulai B. (2017). Citrus peels prevent cancer. *Phytomedicine*, 50, 231-237.

Ajila C.M., Brar S.K., Verma M., Tygi R.D., Godbout S et Valero J.R. (2010). Extraction and analysis of polyphenols : Recent trends. *Critical Reviews in Biotechnology*. 1-22.

Alsaied A., AE G., MM M., MAA A., HAM B. (2017). Using of citrus by-products in farm animals feeding. *Open Access*. 1(3) : 58-57.

Andrede R.A.M.S., Maciel M.I.S., Santos A.M.P et Melo E.A. (2015). Optimization of the extraction process of polyphenols from cashew apple agro-industrial residues. *Food science and Technology*. Campinas, 35(2) : 354-360.

Aprotosoie A.C., Spac A.D., Hancianu M., Miron A., Tanasescu V.F., Dorneanu V., Stanescu U. (2010). The chemical profile of essential oils obtained from fennel fruits (*Foeniculum vulgare* Mill). *FARMACIA*, 58(1), pp. 46-54.

Assefa A.T. (2016). Extraction and characterization of antioxydant from orange peels.

Audray D-J. (2015). Contribution à l'étude phytochimique et moléculaire de la synthèse des coumarines et furocoumarines chez diverses variétés d'agrumes du genre citrus.

B

Bachès B., et Bachès M. (2011). Agrumes, nouvelle edition ULMER : 7- 127.

Bampidis V.A., Robinson P.H. (2006). Citrus by-products as ruminant feeds : a review animal feed science technology. 128(3), 175-217.

Barboni T. (2006). Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie.

Barros H. R.D.M., Ferreira T.A. P.D.C., Genovese M. I. (2012). Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil.

Food Chemistry. 134, 1892-1898.

Benzeggouta N. (2015). Evaluation des effets biologiques des extraits aqueux de plantes médicinales seules et combinées.

Bicu I., Mustata F. (2011). Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents. *Bioresource Technol*, 102 (21), 10013-10019.

Blaisot C. (2016). Le marché des extraits de pépins de pamplemousse. Comparatif des produits existants et conseil à l'officine.

Bocco A., Cuvelier M.E., Richard H., and Berset C. (1998). Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(6) : 2123-2129.

Boizot N., Charpentier J.P. (2006). Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier. Le cahier des techniques de l'INRA, numéro spécial 2006 : méthodes et outils pour l'observation et l'évaluation des milieux forestiers, prairiaux et aquatiques, 79-82.

Bouguerra A. (2012). Etude des activités biologiques de l'huile essentielle extraite des graines de *Foeniculum vulgare* mill en vue de son utilisation comme conservateur alimentaire.

Bouhadi N., Nouani A., Benmalek N., Benchabane A. (2016). Valorisation des sous-produits d'agrumes : production d'enzymes pectinolytiques par bioconversion. *Algerias Journal of Environmental Science and Technology*. Vol 2. N°1.

Bouharoud R. (2007). Inventaire, quantification et utilisation potentielle des sous-produits agro-industriels chez les ruminants en Algérie.

Boukroufa M., Boutekedjiret C., Petigny L., Rakotomanomana N., Chemat F. (2015). Bio-refinery of orange peels waste : Anew concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. *Ultrasonics Sonochemistry*, Elsevier, 24, pp. 72-79.

Bousbia N. (2011). Extraction des antioxydants à partir des produits naturels et de co-produits agricoles.

Bousbia N. (2011). Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires.

Bouyahya A. (2016). Alicaments : des aliments aux médicaments, quel apport pour la santé ?
Annales des sciences de la santé, n 4, vol. 1 : 1-3.

Bouzouina M. (2013). Influence des composés phénoliques des feuilles de citrus, sur le développement des larves de phyllocnistis citrella staint. (Lepidoptera : Gracillariidae) dans un milieu semi contrôlé.

C

Camille B. (2009). Etude de l'impact de la nutrition azotée et des conditions de culture sur le contenu en polyphénols chez la tomate. P27.

Chemat F, Huma Z, Khan M.K. (2011). Applications of ultrasound in food technology : Processing, preservation and extraction. Ultrasonincs Sonochemistry. 18, 813-835.

Chemat S. (2015). Contribution à l'étude de l'extraction de la carvone et du limonène à partir des graines de carvi selon des procédés conventionnels, ultrasons et chauffage micro-ondes : application à l'extraction de polluants organiques de type PCBs et à l'oxydation des acides humiques.

Chen M.L., Yang D.J., Liu S.C. (2011). Effects of drying temperature on the flavonoid, phenolic acid and antioxidative capacities of the methanol extract of citrus fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) peels. International Journal of Food Science and Technology. 46, 1179-1185.

Cheyrier V., Sarni-Manchado P. (2006). Les polyphénols en agroalimentaire. 50-59.
Lavoisier-Tec & Doc, Paris.

Chinapongtitiwat V., Jongaroontaprangsee S., Chiewchan N., Devahastin S. (2013). Important flavonoids and limonin in selected Thai citrus residues. Journal of functional foods. 5, 1151-1158.

D

Dahmoune F., Boulekbache L., Moussi K., Aoun O., Spigno G., Madani K. (2013). 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. 50, 77-87.

Delpiro-Ruis A., Eras J., Vilaro F., Cubero M., Balcells M., Canela Garayoa R. (2015). Characterisation of phenolic compounds in processed fibres from the juice industry. Food Chemistry 172, 575-584.

Dia J., Mumper R.J. (2010). Plant phenolics : extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. Molecules. 15 : 7313-7352.

Dugo G., Giacomo A.D. (2002). Citrus : the genus citrus. University Italy. 1-34.

E

El-Kantar S., Boussetta N., Rajha H.N., Maroun R.G., Louka N., and Eugène Vorobiev. (2018). High voltage electrical discharges combined with enzymatic hydrolysis for extraction of polyphenols and fermentable sugars from orange peels. Food research International.

Espiard E. (2002). Introduction à la transformation industrielle des fruits. (Ed) TEC &DOC. France, 259-265.

Etebu E., Nwauzoma A.B. (2014). A review on sweet orange (citrus sinensis osbeck) : health, diseases, and management. American Journal of Research Communication., 2(2) : 33-70.

F

Farhat A., Ginies C., Romdhane M., & Chemat F. (2009). Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy : experimental and theoretical study. Journal of Chromatography A, 1216(26), 5077-5085.

Farhat A., Fabiano-Tixier A.S., El Maataoui M., Maingonnat J.F., Romdhane M., Chemat F. (2011). Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel : Kinetic data, extract's global yield and mechanism. Food Chemistry. 125, 255-261.

Ferhat M.A., Meklati B.Y., Chemat F. (2010). Citrus d'Algérie : les huiles essentielles et leurs procédés d'extractions. Ed. Office des publications universitaires, Alger. 157p.

Fiagnerola F., Hurtado M.L., Estevez A.M., Chiffelle I., Asenjo F. (2005). Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. Food Chemistry. 91, 395-401.

Fillatre Y. (2011). Produits phytosanitaires : Développement d'une méthode d'analyse multi-résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse en mode tandem. Thèse de doctorat (volume 1). Université d'Angers, France. 266 p.

G

Galvan D'Alessandro L. (2013). Eco-procédés pour la récupération sélective d'antioxydants à partir d'Aronia melanocarpa et ses co-produits. Lille 1.

Gamarra F.M.C., Sakanaka L.S., Tambourgi E.B., and Cabral F.A. (2006). Influence on the quality of essential lemon (citrus aurantifolia) oil by distillation process. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 23, 147-151.

Ghanem N., Mihoubi D., Kechaoua N., Boudhrioua Mihoubi N. (2012). Microwave dehydration of three citrus peel cultivars: Effect on water and oil retention capacities, color, shrinkage and total phenols content. Industrial Crops and Products. 40, 167-177.

Ghasemi K., Ghasemi Y., EbrahimZadeh M.A. (2009). Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of 13 citrus species peels and tissues. Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences. 22, 3, 277-281.

Ghnimi W. (2015). Etude phytochimiques des extraits de deux euphorbiacées : Ricinus communis et jatropha curcas. Evaluation de leur propriété anti-oxydante et de leur action inhibitrice sur l'activité de l'acétylcholinestérase.

Giannuzzo A.N., Boggetti H.J., Nazareno M.A., Mishima H.T. (2003). Supercritical fluid extraction of naringin from the peel of Citrus paradisi. Phytochemical Analysis. 14, 221-223.

Gollouin F., Tone Ilin. (2013). Des fruits et des graines comestibles du monde entier. Edition Brigitte Peyrot Poos. Paris Lavoisier SAS.PP.186-195.

Gorinstein S., Martin-Belloso O., Park Y., Haruenkit R., Lojek A., Caspi A., Libman I., Trakhtenberg S. (2001). Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. Food Chemistry. 74, 309-315.

Goulas V., and Manganaris G.A. (2012). Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of citrus fruits grown in cyprus. Food Chemistry, 131 (1) : 39-47.

Grigelmo-Miguel N., Martin-Belloso O. (1999). Comparison of dietary fibre from byproducts of processing fruits and greens and from cereals. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*. 32, 503-508.

Grysole J. (2005). La commercialisation des huiles essentielles in huiles essentielles : de la plante à la commercialisation-Manuel pratique : Chapitre 07. Corporation LASEVE (laboratoire d'analyse, et de séparation, des essences, végétales). Québec, pp. 139-162.

H

Hammer K.A., Carson C.F., Riley T.V. (1999). Antimicrobial activity of essential oils and other plants extracts. *Journal of Applied Microbiology*. 86(6), pp. 985-990.

Harley I.M., Richard S.B., Smith V.E., Deborah W., Craig R.E. (2006). Citrus (citrus) and fortunella (kumquat). *Species profiles for pacific island agroforestry*, p : 2-22.

Himed L. (2018). Evaluation des activités biologiques des huiles essentielles du citrus (citrus limon) : encapsulation et application comme agent conservateur à la margarine allégée.

Hollman P., Cassidy A., Comte B., Hatzold T., Heinonen M., Richling E. (2010).

Antioxidant activity of polyphenols and cardiovascular health: application of the PASSCLAIM criteria. *Journal of Nutrition*, 29, 989-1009.

Hosni K., Zahed N., Chrif R., Abid I., Medfei W., Kallel M., and Sebei H. (2010). Composition of peel essential oils from four selected tunisian citrus species : Evidence for the genotypic influence. *Food Chemistry*, 123(4), 1098-1104.

Hosseini S., Khodaiyan S., and Yarmand F., M.S. (2015). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*.

Huang Y.S., Ho S.C. (2010). Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel. *Food chemistry*, 119(3) : 868-873.

Huet R., Ledergerber A. (1962). Les pâtes d'oranges. *Al Awamia*, 3, pp. 103- 112.

I

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

J

Jabri Karoui I., Marzouk B. (2013). Characterization of bioactive compounds in tunisian bitter orange (*Citrus aurantium* L) peel and juice and determination of their antioxidant activities. *Biomed Res Int.* 345415.

K

Kabaili M. (2019). Valorisation des déchets verts et de biomasses en traitement des eaux.

Kammoun Bejar A., Ghanem N., Mihoubi D., Kechaou N., Boudhrioua Mihoubi,

N. (2011). Effect of Infrared Drying on Drying Kinetics, Color, Total Phenols and Water and Oil Holding Capacities of Orange (*Citrus Sinensis*) Peel and Leaves.

Journal of Food Engineering. 7, 5, 1-25.

Khoddami A., Wilkes MA., Roberts TH. (2013). Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18(2) :2328-2375.

Kim W.C., Lee D.Y., Lee C.H., Kim C.W. (2004). Optimization of narirutin extraction during washing step of the pectin production from citrus peels. *Journal of Food Engineering*, 63, 191-197.

Kone Kouwelton P.F.O. (2018). Application des techniques de chromatographie et de spectroscopie dans l'identification des metabolites secondaires de trois plantes antidiabétiques et antihypertensives de la pharmacopée ivoirienne.

L

Ladaniya M.S. (2011). Physico-chemical, respiratory and fungicide residue changes in wax coated mandarin fruit stored at chilling temperature with intermittent warming. *Journal of food science and technology.* 48(2) : 150-158.

Lagha-Benamrouche S., Madani K. (2013). Phenolic contents and antioxidant activity of orange varieties (*Citrus sinensis* L. and *Citrus aurantium* L.) cultivated in Algeria:

Peels and leaves. *Industrial Crops and Products.* 50, 723-730.

Li B. B., Smith B., Hossain Md. M. (2006). Extraction of phenolics from citrus peels. I. Solvent extraction method. *Separation and Purification Technology.* 48, 182-188.

Li S., Wang H., Guo L., Zhao H., & Ho C.T. (2014). Chemistry and bioactivity of nobiletin and its metabolites. *Journal of Functional Food*, 6, 2-10.

Ligor M., Ratiu I.A., Kielbasa A., Al-Suod H., & Buszewski B. (2018). Extraction approaches used for the determination of biologically active compounds (cyclitols, polyphenols and saponins) isolated from plant material. *Electrophoresis*.

Lillo C., Uunis., And Peter R. (2008). Nutrient depletion as a key factor for manipulating gene expression and product formation in different branches of the flavonoid pathway, plant, cell and environment, 31 : 787-601.

Lobo V., Patil A., Phatak A., Chandra N. (2010). Free radicals, antioxidants and functional foods : Impact on human health. *Pharmacognosy reviews* 4(8), 118.

Lohrasbi M., Pourbafrani M., Niklasson C., and Taherzadeh M.J. (2010). Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. *Bioresource Technology*. 101(19), 7382-7388.

Loussert R. (1989). *Les agrumes 2*, paris : Production Edition Lavoisier. P 157.

M

M'hiri N. (2015). Etude comparative de l'effet des méthodes d'extractions sur les phénols et l'activité antioxydant des extraits des écorces de l'orange « malsaise demi sanguine » et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone.

M'hiri N., Ioannou I., Ghoul M., & Mihoubi Boudhrioua N. (2014). Extraction methods of citrus peel phenolic compounds, *Food Reviews International*, 30 : 4, 265-290.

M'hiri N., Ioannou I., Mihoubi Boudhrioua N., Ghoul M. (2015). Effect of different operating conditions on the extraction of phenolic compounds in orange peel. *Food and Bioproducts Processing*. 96, 161-170.

M'hiri N., Ioannou I., Mihoubi Boudhrioua N., Ghoul M. (2016). Phytochemical characteristic of citrus peel and effect of conventional and nonconventional processing on phenolic compounds : a review. *Food Reviews International*.

Ma Y.Q., Chen J.C., Liu D.H., Ye X.Q. (2009). Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts : effect of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(1) : 57-62.

Macheix J.J., Fleuriet A., Sarni-Manchado P. (2006). Composés phénoliques dans la plante-Structure, biosynthèse, répartition et rôles. In Les polyphénols en agroalimentaire, 398 p. Sarni-Manchado P., Cheynier V., Eds. Paris: Lavoisier. 1-28.

Magda R.A., Awad A.M., Selim K.A. (2008). Evaluation of mandarin and orange peels as natural sources of antioxidant in biscuits. *Journal of Food Science & Technology*. 75-82.

Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C., Jimenez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *Journal of Clinical Nutrition*. 79 (5), 727-747.

Marin F.A., Soler-Rivas C., Benavente-Garcio., Castillo J., Perez-Alvarez J.E. (2007). By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*. 100, 736-741.

Masmoudi M., Besbes S., Chaabouni S., Robert C., Paquot M., Blecker C., Attia H. (2008). Optimization of pectin extraction from lemon by-product with acidified date juice using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*. 74, 185-192.

Michel T., Destandau E., and Elfakir C. (2013). Microwave-assisted Extraction. *RSC Green Chemistry* N° 21, 113-156.

Mojzer E.B., Hrcic M.K., Skerget M., Knez Z., et Bren U. (2016). Polyphenols : Extraction methods, Antioxidative action, Bioavailability and Anticarcinogenic Effects. *Molecules*, 21(901) :1-38.

Moure A., Cruz J.M., Franco D., Dominguez J.M., Sineiro J., Dominguez H., Nunez M.J., Parajo J.C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*. 72(2), 145-171.

Mumtaz khan M., Iqbal M., Asif Hanif M., Shahid Mahmood M., Naqvi S.A., Shahid M., Jafar Jaskani M. (2012). Antioxidant and antipathogenic activities of citrus peel oils. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 15 :6, 972-979.

O

Ould yerou K., Ibri K., Bouhadi D., Hariri A., Meddah B., and Tir Touil A. (2017). The use of orange (*Citrus sinensis*) peel as antimicrobial and antioxidant agents. *Journal of fundamental and applied sciences*, 9(3) ,1351-1357.

Ousmane I.S. (2011). Contrôle de qualité des médicaments antipaludiques dans sept (07) régions administratives du Mali et le district de Bamako : opérationnalisation des kits minilabs.

P

Parle M., Chaturvedi D. (2012). Orange : range of benefits. *International research journal of pharmacy*, 3(7) ,59-63.

Patsalou M., Samandier Ch., Protopa E., Stavrinou S., Vyrides I., Koutinas M. (2019). A citrus peel waste Biorefinery for Ethanol and Methane production. *Molecules* 24(13), 2451.

Pincemail J., Meurisse M., Limet R., et Defraigne J.O. (1998). Mesure et utilisation des antioxydants en médecine humaine. *Médi-Sphere*, 73 : 1-4.

Piriyaprasarth S., and Sriamornsak P. (2011). Flocculating and suspending properties of commercial citrus pectin and pectin extracted from pomelo (*Citrus maxima*) peel. *Carbohydrates Polymers*. 83 (2), 561-568.

Polese J.M. (2008). La culture des agrumes. Edition artémis, p94.

Prichard E. (2003). Practical laboratory skills, *Gaz Chromatography*. LGC, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

R

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

Rezzoug S.A., Maache Z., Allaf K. (2007). Etude de la disponibilité de la pectine extraite à partir d'écorces d'oranges suite à un prétraitement thermomécanique. *Récents Progrès en Génie des procédés* -Numéro 96.

Rihani N. (1991). Valeur alimentaire et utilisation des sous-produits des agrumes en alimentation animale. *Options méditerranéennes : série A, séminaires méditerranéens* ; n, 16 : 113-117.

S

Safdar M.N., Kausar T., Jabbar S., Mumtaz A., Ahad K., Saddozai A.A. (2016). Extraction and quantification of polyphenols from kinnow (*Citrus reticulata* L) peel using ultrasound and maceration techniques. *Journal of food and drug analysis* xxx : 1-3.

Sahraoui N., Abert Vian M., El Maataoui M., Boutekedjiret Chemat F. (2011).

Valorization of citrus by-products using Microwave Steam Distillation (MSD).

Innovative Food Science Emerging Technologies. 12, 163-170.

Sawamura M.N., Thi Minh Tu., et al. (2004). Characteristic odor components of citrus *reticulata* blanco (ponkan) cold-pressed oil. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*. 68(8) : 1690-1697.

Sawalha S.M., Arraez-Roman D., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutiérrez A. (2009). Quantification of main phenolic compounds in sweet and bitter orange peel using CE-MA/MS. *Food Chemistry*, 116 : 567-574.

Schwob R., and Huet R. (1965). Valorisation des sous-produits d'agrumes. *Fruits*, 20(7), 349-353.

Shahidi F., Janitha P.K., & Wanasundara P.D. (1992). Phenolic antioxidants. *Critical reviews in food science & nutrition*, 32(1), 67-103.

Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (2003). *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck Supérieur.

Stalikas CD. (2007). Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *J Sep Sci*, 30 (18), 3268-3295.

T

Tripoli E., La Guardia M., Giammanco S., Di Majo D., & Giammanco M. (2007). Citrus flavonoids : Molecular structure, biological activity and nutritional properties : A review. *Food chemistry*, 104(2), 466-479.

Tonelli N., Gallouin F. (2014). *Des fruits et des graines comestibles du monde entier*, édition lovaisier, p 556-560.

Tumbas V.T., Cetkovic G.S., Djilas S.M., Canadanovic-Brunet J.M., Vulic J.J., Knez Z., Škerget M. (2010). Antioxidant activity of mandarin (*Citrus reticulata*) peel. *Biblid*. 40, 195-203.

W

Wang X., Chen Q., and Lu X. (2014). Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38, 129-137.

Wang Y-C., Chuang Y-C., Hsu H-W. (2008). The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in taiwan. *Food Chemistry*. 106, 1, 277-284.

Wang L., and Weller C.L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6) : 300-312.

X

Xu G.H., Chen J.C., Zhang Y.H., Iang P.J., Ye X.Q. (2008). Minerals, phenolic compounds, and antioxidant capacity of citrus peel extract by hot water. *Food Chemistry*. 73, 1, 11-17.

Y

Ya-Qin Ma., Jian-cha Ch., Dong-Hang L., Xing-Qian Ye. (2009). Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts : Effet of ultrasound, ultrasonics sonochemistry, 16, 57-62.

Yeoh S., Zhang S., Shi J & T.A.G., Langrish. (2008). A Comparison Of Different Techniques For Water-Based Extraction Of Pectin From Orange Peels, *Chemical Engineering Communications*, 195 :5, 511-520.

Z

Zam W., Bashour G., Abdelwahed W., et Khayata W. (2012). Effective extraction of polyphenols and proanthocyanidins from pomegranate's peel. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 4(3) : 675-682.

Zhibiao Yi., Yan Yu., Yizeng L., Bao Z. (2008). In vitro antioxidant and antimicrobial activities of the extract of pericarpium Citri Reticulatae of a new Citrus Cultivar and its main flavonoids. *LWT-Science et technologie alimentaire*, 41 :4, 597-603.

Résumé :

Le présent travail est une synthèse bibliographique portant sur l'intérêt des sous-produits d'agrumes, particulièrement sur les antioxydants qu'ils renferment, aux méthodes d'extraction de ces derniers ainsi que les différentes utilisations des sous-produits dans divers domaines. Plusieurs études ont révélés la richesse des sous-produits d'agrumes en antioxydants particulièrement en flavonoïdes et acides phénoliques. Les méthodes innovantes (EAU, EAM et EFS) sont les plus efficaces pour l'extraction de ces antioxydants (composés phénoliques). En plus des composés antioxydants ; les sous-produits d'agrumes renferment d'autres composés nobles tels que, des huiles essentielles, des pectines, des sucres..., ce qui leur confère une large gamme d'utilisation : production de biocarburants (éthanol) et des biogaz ; utilisé comme aliment dans les rations des ruminants, utilisé notamment pour parfumer et colorer les produits alimentaires...etc. En raison de ces nombreuses utilisations nous encourageons vivement le domaine de valorisation des sous-produits d'agrumes afin de pouvoir profiter de tous les composés bioactifs qu'ils renferment mais également de préserver l'environnement.

Mots-clés : sous-produits / agrumes / antioxydants / EAM / EAU / EFS.

Abstract :

The present work is a bibliographical synthesis on the interest of citrus by-products, particularly on the antioxidants they contain, the methods of extraction of the latter as well as the various uses of by-products in various fields. Several studies have revealed the richness of citrus by-products in antioxidants, particularly flavonoids and phenolic acids. Innovative methods (UAE, MAE and SFE) are the most efficient for the extraction of these antioxidants (phenolic compounds). In addition to antioxidant compounds ; citrus by-products contain other noble compounds such as, essential oils, pectins, sugars ..., which gives them a wide range of uses : production of biofuels (ethanol) and biogas ; used as feed in ruminant rations, used in particular to flavor and color food products ... Because of these numerous uses, we strongly encourage the field of citrus by-products valorization in order to benefit from all the bioactive compounds they contain but also to preserve the environment.

Keyword : by-products / citrus fruits / antioxidants / MAE / UAE / SFE.