

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

جامعة - 20 اوت 1955 - سكيكدة

UNIVERSITE 20 AOUT 1955- SKIKDA



Faculté des Sciences

Département des Sciences de la Nature et de la Vie

Mémoire Présenté en Vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : ECOLOGIE ET ENVIRONNEMENT.

Spécialité: PROTECTION DES ÉCOSYSTÈMES.

Intitulé :

**Etude de l'effet de l'encapsulation par la pectine-alginate
sur la teneur et l'activité anti-oxydante des composés
bioactifs extrait : essai d'incorporation dans un pain
destiné aux personnes atteintes de la maladie cœliaque .**

Présenté Par :

Mlle. Gomri nour elhouda
Mlle. Griene meriem
Mlle. Guetitcha wafa marwa
Mlle. Kharef abir

Membre de Jury:

Dr. Fekrache fadila (MCA)	Président	Univ. du 20 Août 1955 – Skikda
Dr. Boudeffa khaled (MCA)	Examineur	Univ. du 20 Août 1955 – Skikda
Dr. LAIB IMEN (MCA)	Promoteur	Univ. du 20 Août 1955 – Skikda

Année universitaire 2022/2023

Remerciement

Nous souhaitons exprimer notre sincère gratitude à Dieu pour nous avoir accordé le courage, la santé et la patience tout au long de notre parcours pour mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons également à remercier les membres du jury,

En particulier le président du jury . Dr FEKRACHE , pour l'honneur qu'elle nous a fait en présidant le jury, ainsi que Dr BOUDEFFA pour avoir examiné notre travail.

Nous sommes reconnaissants envers notre promotrice, Dr LAIB.I, pour son encadrement, son aide précieuse pour réaliser ce travail avec sa disponibilité son savoir-faire, ses

conseils, son

guide constant, sa patience et tolérance et sa gentillesse, elle nous a permis de réaliser ce

mémoire dans les meilleures

conditions et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail ont permis

son aboutissement à temps.

Enfin, nous adressons nos remerciements à toutes les personnes ayant contribué de près ou

de loin à la réalisation de ce mémoire. Nous sommes reconnaissants envers M. Karim et

Mme Nassima, responsables au laboratoire du département des Sciences Technologiques ,

ainsi que les ingénieurs du laboratoire de biochimie .un grand merci à Dr Gomri mohamed

lamine et Pr khroub karima ainsi que l'ingénieur du laboratoire de l'INATAA d'avoir

contribuer avec les moyens techniques pour l'aboutissement de ce travaille . Leur

contribution précieuse, ont grandement enrichi notre travail.

Liste des abréviations

% : pourcentage

% p/v : pourcentage poids/volume

°C : degré Celsius (unité de température)

ABTS : 2,2'-Azinobis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate) (radical libre)

AH : Antioxydant donneur d'hydrogène

AL : alginate de sodium

ANOVA : Analyse de variance

ATR : Réflexion totale atténuée

C=O : Groupe carbonyle

CaCl₂ : chlorure de calcium

C-H : Liaison carbone-hydrogène

CH₃ : Groupe méthyle
cm : centimètre (unité de longueur)

cm⁻¹ : Centimètres inverse (unité de mesure pour la fréquence des vibrations dans le spectre infrarouge)

C-O : Liaison carbonyle-éther

CO₂ : dioxyde de carbone

C-O-C : Liaison glycosidique

DM : degré de méthylation

Da : déchet d'agrumes

DPPH : 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyle (radical libre)

EE : Efficacité d'encapsulation

éq : équivalent

ES : extrait sec

EtOH : éthanol

Fig. : figure (représentation graphique)

Folin-Ciocalteu : Réactif utilisé pour mesurer les polyphénols totaux

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

G : gauge (unité de mesure du diamètre de la seringue)

g : gramme (unité de masse)

GAE : équivalent d'acide gallique

h : heure (unité de temps)

ha : hectare

HCl : acide chlorhydrique

HE : Huile Essentielle

IC₅₀ : demi-inhibition de la concentration (concentration inhibitrice 50 %)

IRE : Élément de réflexion interne

K₂S₂O₈ : Persulfate de potassium

M : molaire (concentration)

m/v : Masse par volume

m³ : mètre cube

mg : Milligramme

mg EAG/g : milligrammes d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait sec

mg EAT/g : milligrammes d'équivalent d'acide tannique par gramme d'extrait sec

mg EQ/g : milligrammes d'équivalent de quercétine par gramme d'extrait sec

mg équivalent acide gallique / g d'extrait sec : Milligramme équivalent acide gallique par gramme d'extrait sec

mg équivalent d'acide tannique par gramme d'extrait sec : Milligramme équivalent d'acide tannique par gramme d'extrait sec

mg équivalent de quercétine par gramme d'extrait sec : Milligramme équivalent de quercétine par gramme d'extrait sec

mg/mL : Milligramme par millilitre

min : minute (unité de temps)

MIRacle™ ATR : Accessoire ATR utilisé avec le spectromètre FTIR Cary-600

ml : millilitre (unité de volume)

Na₂CO₃ : Carbonate de sodium

nm : Nanomètre

O-H : Groupe hydroxyle

P : pectine

P1 : Quantité d'huile essentielle dans la microcapsule

P2 : Quantité totale d'huile essentielle ajoutée lors du processus de préparation

Pe = poids de l'échantillon (g) ;

Pec : poids initial de la poudre d'écorce d'orange utilisée pour l'extraction (g).

Pf = poids du flacon vide (g) ;

pH : potentiel hydrogène (mesure d'acidité ou d'alcalinité)

Ph= poids du flacon et de l'huile extraite (g).

Pp : poids de la pectine obtenue (g) ;

QE : équivalent de quercétine

RG-I : rhamnogalacturonane I

RG-II : rhamnogalacturonane II

RH : Rendement en huile essentielle

RH(%)= rendement en huile essentielle (%) ;

RP(%) : rendement en pectine séchée (%) ,

TE : équivalent d'acide tannique

TPE : Concentration totale de polyphénols, flavonoïdes et tanins encapsulés

TPT : Concentration de composés phénoliques (polyphénols, flavonoïdes et tanins) de l'extrait non encapsulé

UV-VIS : Ultraviolet-Visible

v/v/v : Volume par volume par volume

vol. : volume

Sommaire

Remerciement

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Synthèse bibliographique

Chapitre I : valorisation des déchets d'agrumes.

1. Définition des déchets alimentaire 3

2. Impact des déchets alimentaires sur l'environnement..... 3

3. Valorisation des sous-produits de l'orange 4

3.1 Définition de la valorisation 4

3.2 Intérêt de la valorisation 4

3.3 Étude de cas : Gestion des déchets de la filière agrumicole..... 4

4. Domaines de la valorisation 4

4.1 Production de bio-sorobants..... 4

4.2 Production d'énergie 5

4.3 Alimentation animale 5

4.4 Production du compost..... 5

4.5 Production des composés bioactifs 6

Chapitre II : préparation de la pectine comme matériau d'encapsulation

1 Caractéristiques structurales des différentes pectines 7

2. Avantages pour la santé des différentes pectines 7

3. Production et ingénierie de la pectine pour la micro-encapsulation 8

4. Technologies de traitement pour les systèmes d'encapsulation à base de pectine 9

4.1. Technique de goutte à goutte 9

4.2 Coacervation..... 9

4.3 Encapsulation par pulvérisation 9

5. Impact de la structure de la pectine sur les propriétés de libération dans l'intestin 10

Chapitre III : les huiles essentielles

1. Définitions	12
2. Répartition, Localisation, Fonction	12
2.1 Répartition	12
2.2 Localisation	12
2.3 Fonction	12
3. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles	13
4. Utilisations des huiles essentielles	13
4.1 Domaine de l'alimentation	13
4.2 Domaine des cosmétiques	13
4.3 Domaine de la biomédecine	13
4.4 Domaine d'agriculture	14
5. Facteurs de variabilité des huiles essentielles	14
6. Composition des huiles essentielles d'agrumes (HEA)	14

Chapitre IV: les polyphénols

1. Généralité	16
2. Sources et localisation des polyphénols	16
3. Structure des polyphénols	16
4. Les classes des polyphénols	17
5. Biosynthèse des polyphénols	18
6. Activité anti oxydante des polyphénols	18
7. Facteurs de variabilité des polyphénols	19
8. Rôle des polyphénols	19

Matériels et méthodes

1. Préparation de l'échantillon	20
2. Extraction de l'huile essentielle	20
3. Extraction de la pectine	20
4. Extraction des polyphénols	21

5. Encapsulation des polyphénols et des huiles essentielles	21
6. Efficacité d'encapsulation des composés phénoliques.....	22
7. Calcul de l'efficacité de micro-encapsulation de l'huile essentielle.....	23
8. Dosage des composés phénoliques	23
8.1 Dosage des polyphénols totaux	23
8.2 Dosage des flavonoïdes.....	23
8.3 Dosage des tanins	24
9. Evaluation de l'activité anti-oxydante des extraits et de l'huile essentielle des extraits des déchets d'orange	24
9.1 Méthode DPPH	24
9.2 Méthode ABTS	25
10. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en Réflexion Totale Atténuée (ATR) des Extraits d'orange Avant et Après encapsulation	25
11. Préparation du pain sans gluten à partir des polyphénols et l'huile essentielle encapsulés.....	26
12. Analyse statistique.....	27

Résultats et discussion

1. Rendement de la pectine.....	28
2. Rendement en huile essentielle	28
3. Efficacité d'encapsulation	29
4. Effet de l'encapsulation de l'huile essentielle d'écorces d'orange sur le pourcentage d'inhibition des radicaux libres DPPH et ABTS.....	30
5. Dosage des polyphénols	32
6. Taux et efficacité de L'encapsulation de polyphénol.....	35
7. Effet de l'encapsulation sur l'activité antioxydante	37
7. Analyse FTIR des extraits phénoliques et de l'huile essentielle encapsulés dans le polymère : Pectine-alginate	40
9. Pain sans gluten à base de lentille rouge enrichi en extraits et huile essentielle.	43
Structure alvéolaire des pains.....	43
CONCLUSION GENERAL	Error! Bookmark not defined.
Références bibliographique.....	49

Liste des figures

Figure 1 : Pectine et ses variations structurales(Morales-Medina et al., 2022)	7
Figure 2 :(A) Liaisons hydrogène (lignes pointillées rouges) avec un acide carboxylique à pH acide, mises en évidence en bleu. (B) Emballage de la pectine avec un composé bioactif (CB) dans l'estomac. (C) Fragmentation de la pectine due à la déprotonation de l'acide carboxylique, à la répulsion électrostatique (rouge) et à l'hydratation de l'hexose (orange). (D) Désagrégation de l'emballage de pectine et libération du composé bioactif médiée par les enzymes hydrolytiques intestinales. (Morales-Medina et al., 2022)...	11
Figure 3 : Structures chimiques de quelques composés importants des huiles essentielles d'agrumes (HEA) (Bora <i>et al.</i> 2020)	15
Figure 4 : Structures chimiques de principaux polyphénols (Scalbert et Williamson, 2000)	17
Figure 5 :Schéma des sous-classes connues des polyphénols alimentaires (Truzzi <i>et al.</i> , 2021).....	18
Figure 6 :Procédure de l'encapsulation.....	22
Figure 7 : Diagramme illustrant les étapes de panification de deux formules de pain avec huile et polyphénol encapsulé	27
Figure 8 : Effet de l'encapsulation de l'huile essentielle sur le pourcentage d'inhibition des radicaux libres :.....	30
Figure 9 : Courbes d'étalonnage : 1 : Acide gallique, 2 : quercétine, 3 : Acide tannique	34
Figure 10 : Taux d'encapsulation des composés phénolique par le polymère pectine-alginate	36
Figure 11 : Effet d'encapsulation sur le pourcentage d'inhibition des radicaux libres : 1 : DPPH, 2, ABTS	38
Figure 12 : Analyse FTIR des extraits phénoliques et de l'huile essentielle encapsulés dans le polymère : Pectine-alginate	40
Figure 13 : Pain sans gluten : A : Témoin, B : Avec polyphénols encapsulés , C : Avec huile essentielle encapsulée.....	44
Figure 14 : Nombre d'alvéole des différentes formulations de pain sans gluten.....	44

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Rendement d'extraction de l'huile essentielle	28
Tableau 2 : IC50 d'huile essentielle encapsulée et non encapsulée.....	31
Tableau 3 : Dosage des composés phénoliques	34
Tableau 4 : IC50 de polyphénol extrait et encapsulé.....	39

Résumé

L'étude avait pour objectif de valoriser les déchets d'orange en Algérie en extrayant les composés bioactifs de l'écorce. La méthodologie suivie comprenait l'extraction des composés bioactifs, la quantification des polyphénols, flavonoïdes et tanins, l'évaluation de l'activité anti-oxydante, l'encapsulation avec la matrice de pectine-alginate, et l'application dans un aliment. Les polyphénols et l'huile essentielle ont démontré une activité anti-oxydante importante. L'encapsulation de ces composés a été réalisée en utilisant une matrice de pectine-alginate, ce qui s'est avéré efficace pour protéger et stabiliser les composés et leur activité anti-oxydante. Ces extraits encapsulés ont ensuite été incorporés dans un pain sans gluten à base de lentilles corail, améliorant ainsi sa qualité. Les résultats prometteurs de cette étude suggèrent que les déchets d'orange pourraient être utilisés dans l'industrie alimentaire comme ingrédients fonctionnels ou additifs bénéfiques pour la santé.

Mots clé : Huile essentielle, polyphénols, déchets d'orange, encapsulation, pectine-alginate, activité anti-oxydante, pain sans gluten.

Abstract

The study aimed to valorize orange waste in Algeria by extracting bioactive compounds from the peel. The methodology involved the extraction of bioactive compounds, quantification of polyphenols, flavonoids, and tannins, evaluation of antioxidant activity, encapsulation using a pectin-alginate matrix, and application in a food product. Polyphenols and essential oil exhibited significant antioxidant activity. The encapsulation of these compounds was achieved using a pectin-alginate matrix, which proved effective in protecting and stabilizing the compounds and their antioxidant activity. These encapsulated extracts were then incorporated into a gluten-free bread made from red lentils, thereby improving its quality. The promising results of this study suggest that orange waste could be utilized in the food industry as functional ingredients or beneficial additives for health.

Keywords: Essential oil, polyphenols, orange waste, encapsulation, pectin-alginate, antioxidant activity, gluten-free bread.

ملخص

تهدف الدراسة إلى تـمـيـن نـفـاـيـات الـبـرـتـقـال فـي الـجـزـائـر مـن خـلـال اسـتـخـلاص المـركـبـات الـحـيـويـة مـن قـشـره. تـشـمـل مـنـهـجـية الـدـراـسـة اسـتـخـراج المـركـبـات الـحـيـويـة، وقياس نسبة البوليفينولات والفلافونويدات والتانين، وتقييم النشاط المضاد للأكسدة، وتغليفها باستخدام مصفوفة البكتين-الالجيـنات ، وتطبيقها في منتج غذائي. أظهرت البوليفينولات والزيت العطري نشاطاً مضاداً للأكسدة مهمًا. تم تحقيق تغليف هذه المركبات باستخدام مصفوفة البكتين-الالجيـنات ، والتي أثبتت فعالية في حماية واستقرار المركبات ونشاطها المضاد للأكسدة. تم ثم إدخال هذه المستخلصات المغلفة في خبز خالٍ من الجلوتين مصنوع من عدسة حمراء، مما ساهم في تحسين جودته. تشير النتائج الواعدة لهذه الدراسة إلى إمكانية استخدام نفايات البرتقال في صناعة الأغذية كمكونات وظيفية أو مواد إضافية مفيدة للصحة.

الكلمات الرئيسية: زيت عطري، بوليفينولات، نفايات البرتقال، تغليف، بكتين-الجيـنات ، نشاط مضاد للأكسدة، خبز خالٍ من الجلوتين

La valorisation des déchets organiques est devenue une préoccupation essentielle dans le domaine de la gestion des déchets et de la préservation de l'environnement. Ces déchets, comprenant principalement les résidus alimentaires et les déchets agricoles, représentent une part importante des déchets générés dans notre société (Thygesen *et al.*, 2021). Au lieu de les considérer comme de simples déchets à éliminer, leur valorisation offre de nombreux avantages économiques, environnementaux et sociaux (Weidner *et Yang*, 2020).

La valorisation des déchets organiques revêt un intérêt particulier en raison de sa contribution à la réduction des émissions de gaz à effet de serre et à la diminution de la dépendance aux ressources fossiles. En transformant ces déchets en produits utiles tels que les bio-fertilisants, le biogaz ou les composts de qualité, on peut réduire la pollution environnementale et favoriser une économie circulaire plus durable (Ramírez-Pulido *et al.*, 2021).

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons spécifiquement aux composés bioactifs présents dans les écorces d'orange, tels que les polyphénols et les huiles essentielles. Les polyphénols sont des composés naturels présents dans les plantes qui présentent des propriétés antioxydantes et bénéfiques pour la santé (M'hiri *et al.*, 2015). Les huiles essentielles, quant à elles, sont des composés volatils aromatiques qui possèdent diverses applications dans les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques (Lagha-Benamrouche *et al.*, 2018).

Cependant, ces composés bioactifs peuvent présenter des limitations, notamment leur volatilité et leur sensibilité à diverses conditions environnementales (Kumar *et al.*, 2017). Afin de préserver leurs propriétés et de faciliter leur utilisation, l'encapsulation des polyphénols et des huiles essentielles extraites des écorces d'orange offre une solution prometteuse. L'encapsulation permet de protéger ces composés fragiles, d'améliorer leur stabilité et de contrôler leur libération (Tavares *et al.*, 2021).

L'encapsulation de ces composés bioactifs présente de vastes applications dans divers domaines, tels que l'alimentation, la cosmétique, la santé et l'agriculture. Les capsules de polyphénols et d'huiles essentielles peuvent être utilisées pour améliorer la qualité des aliments, développer de nouveaux produits cosmétiques, favoriser la santé et protéger les cultures agricoles contre les parasites (Yang *et al.*, 2020; Cimino *et al.*, 2021; Mukurumbira *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022).

L'objectif de ce mémoire est d'explorer l'encapsulation de ces composés à des fins alimentaires, en mettant l'accent sur les méthodes d'encapsulation, les caractéristiques des capsules obtenues et leurs applications dans le domaine de l'alimentation. En comprenant et en maîtrisant les aspects liés à l'encapsulation des polyphénols et des huiles essentielles extraites d'écorces d'orange, il sera possible de développer des produits alimentaires fonctionnels innovants, durables et bénéfiques pour la santé.

Ce mémoire est réparti en trois parties distinctes :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique approfondie sur l'impact des déchets alimentaires sur l'environnement et l'intérêt de leur valorisation, notamment par l'encapsulation des composés bioactifs extraits des déchets d'orange, ainsi que leur caractérisation. La revue de littérature mettra en évidence les connaissances actuelles sur le sujet.

La deuxième partie décrit les dispositifs expérimentaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation employées pour évaluer les propriétés des composés bioactifs extraits et encapsulés.

La troisième, les résultats obtenus lors de cette étude seront discutés en détail, mettant en avant les observations les plus significatives.

Enfin, une synthèse des résultats sera effectuée dans la conclusion, permettant de mettre en perspective les avancées réalisées dans cette recherche et les perspectives futures de ce domaine d'étude prometteur.

Synthèse bibliographique

Chapitre I : valorisation des déchets d'agrumes

1. Définition des déchets alimentaire

Les déchets alimentaires sont définis comme la fraction de nourriture et de parties non comestibles de la nourriture, retirées de la chaîne d'approvisionnement alimentaire pour être récupérées ou éliminées (y compris le compostage, les cultures labourées/non récoltées, la digestion anaérobie, la production d'énergie bio, la cogénération, l'incinération, l'élimination dans les égouts, l'enfouissement ou le rejet en mer). Cela exclut (de la catégorie des déchets alimentaires) la fraction de nourriture et de parties non comestibles utilisée pour l'alimentation animale ou pour la production de biomatériaux. Il convient de noter que les déchets alimentaires sont différents des pertes alimentaires définies comme les cultures non récoltées (laissées sur le terrain), les pertes de bétail avant l'abattage (morts pendant l'élevage ou le transport vers l'abattoir) ou les pertes de lait dues à la mammite et à la maladie des vaches (Sharma *et al.* 2022).

2. Impact des déchets alimentaires sur l'environnement

Les déchets alimentaires ont des impacts environnementaux graves. En Allemagne, le secteur de la restauration génère 4,9 millions de tonnes d'équivalent CO₂, utilise 103 057 m³ d'eau et nécessite 322 838 ha de terres chaque année. La gestion des déchets alimentaires représente une charge pour les ressources terrestres, en particulier les déchets urbains. La réduction des déchets alimentaires peut contribuer efficacement à la résolution de la pénurie d'eau. En Chine, les pertes d'eau dues au gaspillage alimentaire représentent plus de 10% de la consommation totale du pays. Les émissions de carbone des déchets alimentaires posent également une menace pour la durabilité. En Suède, six supermarchés ont émis 2500 tonnes de carbone liées aux déchets alimentaires sur trois ans. Les émissions de carbone des déchets alimentaires en Turquie et par habitant aux États-Unis sont préoccupantes (Cakar *et al.*, 2020). Par exemple, aux États-Unis, les déchets alimentaires représentent 673 kg de CO₂ (production) + 114 kg (décharge) par habitant et par an. La modification des comportements des consommateurs peut avoir un effet significatif sur la réduction des émissions de carbone (Jia, *et al.*, 2022).

L'impact environnemental des déchets alimentaires varie en fonction des aliments et des étapes de la chaîne d'approvisionnement. Les produits animaux ont une empreinte environnementale plus élevée que les produits végétaux, entraînant davantage de déchets énergétiques implicites et de fortes émissions de carbone. Les pertes alimentaires se produisent principalement lors de la consommation et de la distribution, mais aussi lors de la production agricole, de la manipulation post-récolte, de la transformation et de l'emballage. Les consommateurs à revenu élevé génèrent plus de déchets alimentaires à tous les stades de la chaîne d'approvisionnement (Jia *et al.*, 2022).

3. Valorisation des sous-produits de l'orange

3.1 Définition de la valorisation

La valorisation consiste en toute opération visant à transformer des résidus ou sous-produits industriels ou alimentaires pour les réintégrer sur le marché en tant que nouveaux ingrédients ou produits (Plazzotta *et Manzocco*, 2019).

3.2 Intérêt de la valorisation

La gestion des déchets a évolué vers une approche globale visant à maximiser la valorisation des ressources et à assurer une croissance durable. Les déchets sont considérés comme des ressources précieuses pouvant être transformées en matières premières. Réduire l'utilisation des ressources naturelles permet d'atteindre un équilibre tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre, qui contribuent au changement climatique. Les déchets agro-industriels, en raison de l'augmentation de la population mondiale, ont un impact significatif sur les émissions de gaz à effet de serre et l'épuisement des ressources naturelles. Les concepts d'économie circulaire et de cradle-to-cradle visent à transformer ces déchets industriels en matières premières durables. Ces principes abordent des défis environnementaux et économiques majeurs liés à l'utilisation des ressources renouvelables (Li *et al.* 2023).

3.3 Étude de cas : Gestion des déchets de la filière agrumicole

Les agrumes (orange, citron, mandarine et pamplemousse) sont des cultures largement cultivées qui génèrent une quantité importante de résidus, tels que la peau et la pulpe (graines et résidus de membrane). Les fibres alimentaires solubles et insolubles, présentes dans les résidus d'agrumes, sont des sources exceptionnelles de fibres alimentaires. Plusieurs études ont rapporté des propriétés technologiques-fonctionnelles très intéressantes de ces résidus d'agrumes en raison de leur teneur élevée en fibres alimentaires. Le potentiel antioxydant des parties des agrumes est attribué à ces composants actifs, principalement des flavonoïdes (Van Peer *et al.* ,2021) .

4. Domaines de la valorisation

4.1 Production de bio-sorbants

Les déchets d'agrumes (DA) sont considérés comme une source importante de biomasse lignocellulosique, riche en glucides et à faible teneur en lignine, ce qui en fait une matière première peu coûteuse pour la production de bio-sorbants. Les bio-sorbants dérivés de la biomasse lignocellulosique sont respectueux de l'environnement, simples à concevoir, efficaces dans l'élimination

des contaminations de faible concentration, à haut taux d'adsorption, rentables et génèrent moins de sous-produits à la fin de l'adsorption (Mahato *et al.*, 2020) .

La carbonisation est l'une des méthodes les plus utilisées pour obtenir des matériaux adsorbants à partir de la pelure de fruit d'agrumes, qui peuvent être modifiés pour augmenter leur capacité de sorption. Cette valorisation des déchets d'agrumes permet de réduire les coûts de traitement des effluents d'eaux usées et de contribuer à la protection de l'environnement (Dutta *et al.*, 2011) .

4.2 Production d'énergie

Les déchets d'agrumes sont une source de biomasse lignocellulosique intéressante pour la production de carburants gazeux de deuxième génération (par exemple, le biogaz/le biométhane par digestion anaérobie) grâce à leur teneur élevée en glucides et leur faible teneur en lignine (Satari *et Karimi*, 2018) .

En raison de leur valeur calorifique élevée, les déchets d'agrumes peuvent également être utilisés directement pour produire de l'énergie sous forme de chaleur ou d'électricité par combustion (Siles *et al.*, 2016).

De plus, divers déchets issus de la transformation alimentaire, dont les déchets d'agrumes, peuvent servir de substrats pour la production d'hydrogène par le biais de processus tels que la fermentation noire, la photofermentation et les processus de fermentation combinée (Van Dyk *et al.*, 2013).

4.3 Alimentation animale

L'utilisation la plus répandue des déchets d'agrumes dans de nombreuses régions du bassin méditerranéen est l'alimentation animale, représentant jusqu'à 70 à 80 % de la production. Les déchets d'agrumes (frais, ensilés ou séchés) sont utilisés pour remplacer partiellement l'alimentation animale conventionnelle, telle que les céréales. La quantité de déchets alimentaires introduite progressivement dans l'alimentation dépend de la race et de l'état physiologique du bétail (Tamburino *et Zema*, 2009).

4.4 Production du compost

Les déchets d'agrumes peuvent être compostés pour produire un compost de haute qualité. Ce compost, élaboré à partir des déchets d'agrumes, a la capacité de remplacer partiellement ou totalement les ressources non renouvelables telles que la tourbe. Le processus de compostage transforme la matière organique en composés stables, offrant ainsi la possibilité de les manipuler et de les appliquer sans aucun effet néfaste. Un compostage adéquat permet également d'éliminer les pathogènes et les graines indésirables. Cependant, en raison de leur teneur élevée en humidité, les déchets d'agrumes présentent des défis pour le compostage traditionnel. Une solution prometteuse consiste à effectuer un co-compostage en mélangeant les déchets d'agrumes avec les déchets solides municipaux. Par ailleurs, le compost issu des déchets d'agrumes a démontré un potentiel

allélopathique en inhibant la germination et la croissance de plusieurs plantes. Cette activité inhibitrice est attribuée à la présence de l'ester d'acide abscissique- β -D-glucopyranosyle dans les déchets d'agrumes (Zema *et al.*, 2018).

4.5 Production des composés bioactifs

Les industries agroalimentaires génèrent des déchets et des sous-produits d'agrumes qui sont souvent des biomasses résiduelles sous-utilisées, riches en composants fonctionnels bioactifs variés. Les déchets d'agrumes ont fait l'objet d'études visant à extraire des composés phénoliques, des fibres alimentaires et d'autres substances bioactives, car ils constituent une source riche en phytochimiques. Les sous-produits d'agrumes, tels que les pelures, les pulpes et les résidus de graines, représentent une part importante de ces déchets et peuvent constituer une source intéressante de composés bioactifs à forte valeur ajoutée, tels que des protéines, des fibres alimentaires, des polysaccharides, des composés aromatiques et des phytochimiques (Sharma *et al.*, 2022).

Chapitre II : application de la pectine comme matériau d'encapsulation

1. Caractéristiques structurales des différentes pectines

Les pectines sont des hétéro-polysaccharides qui présentent des caractéristiques structurales diverses et dépendent de plusieurs paramètres, tels que l'origine, la méthode d'extraction, et la modification enzymatique. En général, les pectines sont principalement composées de résidus d'acide α -1,4-galacturonique (GalA) liés, qui peuvent être méthyl-estérifiés aux groupes carboxyle C6 et acétylés à l'O-2 ou à l'O-3 dans certaines pectines (Voragen *et al.*, 2009).

Les pectines sont classées en fonction de leur degré d'estérification par méthyle (DM), qui détermine la distribution des résidus de GalA méthyl-estérifiés dans la molécule de pectine, également appelé degré de blocage (DB) (Daas *et al.*, 1999).

Les pectines peuvent également contenir d'autres régions structurales telles que le xylogalacturonane, l'apiogalacturonane, le rhamnogalacturonane I (RG-I) et le rhamnogalacturonane II (RG-II) **Figure.1**, qui présentent des structures de squelette différentes et des chaînes latérales complexes. Les pectines riches en RG-II sont les plus complexes, composées de nombreuses liaisons glycosidiques, et peuvent être obtenues à partir de divers fruits et légumes. La compréhension des caractéristiques structurales des pectines est cruciale pour leur utilisation en tant qu'agents gélifiants et épaississants dans diverses applications industrielles (O'Neill *et al.*, 2004).

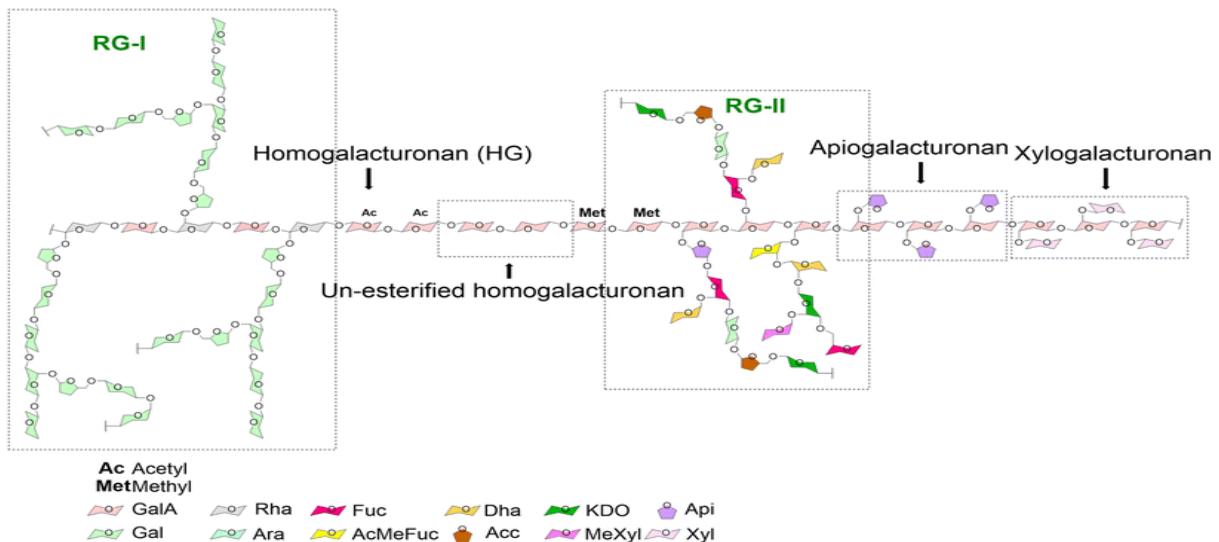


Figure 1 : Pectine et ses variations structurales (Morales-Medina *et al.*, 2022).

2. Avantages pour la santé des différentes pectines

Outre leurs propriétés de libération adaptées, les pectines présentent également des avantages pour la santé qui sont pertinents dans l'application des pectines dans l'industrie alimentaire. Les pectines peuvent avoir un impact bénéfique sur la santé gastro-intestinale à

plusieurs niveaux, bien que les effets dépendent du type de pectine appliqué. Il a été démontré que les pectines peuvent influencer positivement la production de la couche de mucus visqueuse qui

protège la muqueuse intestinale contre les agents nocifs de la lumière intestinale en stimulant la production de mucus par les cellules caliciformes productrices de mucus dans l'intestin ou par leurs effets mucoadhésifs qui renforcent la force de la couche de mucus. Les pectines à faible DM stimulent spécifiquement les cellules caliciformes (Sriamornsak *et al.*, 2010), tandis que les pectines à DM élevé interagissent directement avec le mucus (Maria-Ferreira *et al.*, 2018).

Les pectines renforcent la couche de mucus intestinale et maintiennent la fonction barrière épithéliale en favorisant les jonctions serrées entre les cellules (Hino *et al.*, 2013). Elles régulent également les réponses immunitaires en interagissant avec les récepteurs immunitaires et peuvent soutenir les réponses immunitaires innées contre les tumeurs et les pathogènes (Jiang *et al.*, 2016; Wilms *et al.*, 2019). Les pectines fermentées par le microbiote intestinal favorisent la production d'acides gras à chaîne courte, bénéfiques pour la santé métabolique et immunitaire. Ainsi, les pectines utilisées dans les capsules peuvent contribuer à une meilleure santé en fonction des groupes cibles spécifiques, en sélectionnant des pectines adaptées (Martens *et al.*, 2011).

3. Production et ingénierie de la pectine pour la micro-encapsulation

Les principales sources de matières premières pour la production de pectine sont les agrumes, tels que les citrons, les limettes, les oranges et les pamplemousses, ainsi que les pommes et les betteraves à sucre. Le choix de la source détermine la teneur en xylogalacturonane, apiogalacturonane, RG-I ou RG-II de la pectine finale. Les matières premières agrumicoles sont les plus utilisées pour l'isolation de la pectine (Voragen *et al.*, 2009). La plupart des pectines sont isolées de sous-produits, ce qui les rend relativement peu coûteuses (Jarrín-Chacón *et al.*, 2023).

Les pectines à haut DM sont souvent utilisées dans les systèmes de délivrance de micro-encapsulation dépendants du pH où une libération à long terme est souhaitée, en raison de leur comportement sensible au pH et de leur hydrophobie relativement élevée. Les pectines à faible teneur en DM sont intéressantes dans de nombreuses applications car elles forment des gels avec des cations multivalents et ont divers avantages pour la santé (Rehman *et al.*, 2019). Les pectines amidées ont montré des caractéristiques favorables pour encapsuler des bactéries vivantes telles que les espèces probiotiques (Cruz Barrera *et al.*, 2020),

En mélangeant des pectines avec des protéines, des lipides ou d'autres polysaccharides tels que le chitosane (Rebitski *et al.*, 2020) ou l'alginate (Singh *et al.*, 2018), une gamme encore plus large d'applications peut être réalisée, telles que pour une libération contrôlée optimisée de produits

pharmaceutiques dans le traitement du diabète et du cancer ou une stabilité améliorée des antioxydants dans l'industrie alimentaire. De plus, les propriétés de la pectine peuvent être davantage modifiées et améliorées par exemple par microfluidisation, sonication, oxydation ou traitement enzymatique (Wang *et al.*, 2021).

4. Technologies de traitement pour les systèmes d'encapsulation à base de pectine

Les pectines sont des polymères glucidiques dotés de propriétés de gélification polyvalentes et bénéfiques, offrant ainsi la possibilité d'utiliser diverses technologies d'encapsulation économiques pour les composants alimentaires. Parmi ces technologies, on retrouve les méthodes de goutte-à-goutte, de coacervation et d'émulsification.

4.1 Technique de goutte à goutte

L'une des techniques les plus courantes consiste à produire des perles de pectine par gélation ionique de pectines à faible degré de méthylation, en utilisant la technologie de goutte-à-goutte. Cette approche est fréquemment employée pour encapsuler des probiotiques (Tarifa *et al.*, 2021), des compléments alimentaires (Nguyen *et al.*, 2014) ou des médicaments à libération intestinale (Jacob *et al.*, 2020). Cependant, la production de perles de taille importante et les faibles taux de rendement peuvent constituer des problèmes pour certaines applications industrielles (Auriemma *et al.*, 2013). D'autres technologies peuvent partiellement résoudre ces limitations et réduire la taille des perles, telles que l'utilisation de techniques de résonance de buse pour augmenter les débits de production. De plus, les pectines peuvent être associées à d'autres polymères, comme l'alginate, afin d'améliorer certaines fonctionnalités d'application et la protection des charges encapsulées (Bidoret *et al.*, 2017).

4.2 Coacervation

La coacervation complexe est une autre technique couramment utilisée pour l'encapsulation de composants alimentaires. Elle implique la précipitation d'un polymère ou d'un complexe de polymères en modifiant les conditions physico-chimiques telles que le pH, la température ou la salinité. La formation de coacervats peut être induite à l'interface huile-eau dans une émulsion pour produire des microcapsules à base de pectine de différentes tailles. Pour améliorer leur stabilité, les microcapsules sont souvent traitées avec des agents de réticulation tels que le glutaraldéhyde ou les tanins (Saravanan *et Rao*, 2010; Muhoza, Xia *et Zhang*, 2019).

4.3 Encapsulation par pulvérisation

La pectine convient également bien à l'encapsulation par pulvérisation, qui implique la pulvérisation d'une solution ou d'une émulsion contenant de la pectine en fines gouttelettes dans une chambre alimentée en air chaud. Les gouttelettes sont rapidement séchées, conduisant à une poudre fine de taille comprise entre 30 et 100 μm (Pamunuwa *et al.*, 2020). La cargaison peut être incluse

dans la solution initiale sous forme de soluté, de suspension ou d'émulsion selon ses propriétés. Des polymères tels que le maltodextrine avec une faible viscosité à haute concentration sont souvent utilisés pour fournir une barrière protectrice contre l'oxydation, mais ils ne garantissent pas la stabilité des capsules dans une solution aqueuse. Par conséquent, le mécanisme de libération est généralement activé par un solvant, et les microcapsules séchées par pulvérisation sont incorporées dans des formulations sèches. La pectine avec un DM intermédiaire et un DB élevé peuvent être préférées pour l'encapsulation de lipophiles en raison de leurs propriétés amphiphiles (Sansone *et al.*, 2011).

5. Impact de la structure de la pectine sur les propriétés de libération dans l'intestin

Les processus de gélification peuvent être utilisés pour former des microcapsules avec des propriétés adaptées à différentes matrices alimentaires (Butt *et al.*, 2018; Khotimchenko, 2020).

Pour que les microcapsules soient efficaces, les pectines utilisées pour les former doivent rester intactes et protéger les composants alimentaires encapsulés lorsqu'ils sont soumis à des conditions difficiles dans l'estomac et le tractus gastro-intestinal supérieur (Liu *et al.*, 2003).

Les propriétés de la pectine la rendent bien adaptée à cette fonction. En effet, sous forme de gel, les capsules de pectine se gonflent partiellement et sont partiellement hydratées dans des conditions gastriques acides, mais restent stables sans dommage significatif pour la matrice de gel (Groult *et al.*, 2021).

Les chaînes de pectine sont stabilisées par des liaisons hydrogène successives et des interactions hydrophobes, ce qui les rend indigestibles par des enzymes telles que les protéases et les amylases dans le tractus digestif supérieur (Munarin *et al.*, 2012).

Les pectines se dégradent en entrant dans le cæcum, libérant ainsi la charge des microcapsules **Figure. 2**. Les polysaccharides de pectine sont fermentés par des enzymes produites par des bactéries coliques, accélérant ainsi la libération de la charge bioactive (Sardou *et al.*, 2019; Cao et Mezzenga, 2020).

De plus, la pectine peut modifier la viscosité du bol alimentaire dans le tractus gastro-intestinal, ce qui prolonge le temps de résidence des composants alimentaires bioactifs au site d'absorption, améliorant ainsi la libération et l'absorption (Punitha et Girish, 2010; Joergensen *et al.*, 2011). Cependant, la capacité de gonflement des hydrogels de pectine et la taille de pore associée sous des conditions physiologiques pourraient être une limitation pour l'application pour un certain nombre de composés bioactifs à poids moléculaire plus petit (Hoare et Kohane, 2008). De plus, les molécules hydrophobes peuvent limiter la quantité et l'homogénéité du composant alimentaire bioactif dans le gel de pectine, et la stabilité et la force de l'hydrogel peuvent être réduites en raison

de la séparation de phase entre la charge hydrophobe et l'hydrogel de pectine. Pour surmonter ces limitations, il est possible de moduler les propriétés physico-chimiques de la pectine (Li *et* Mooney, 2016).

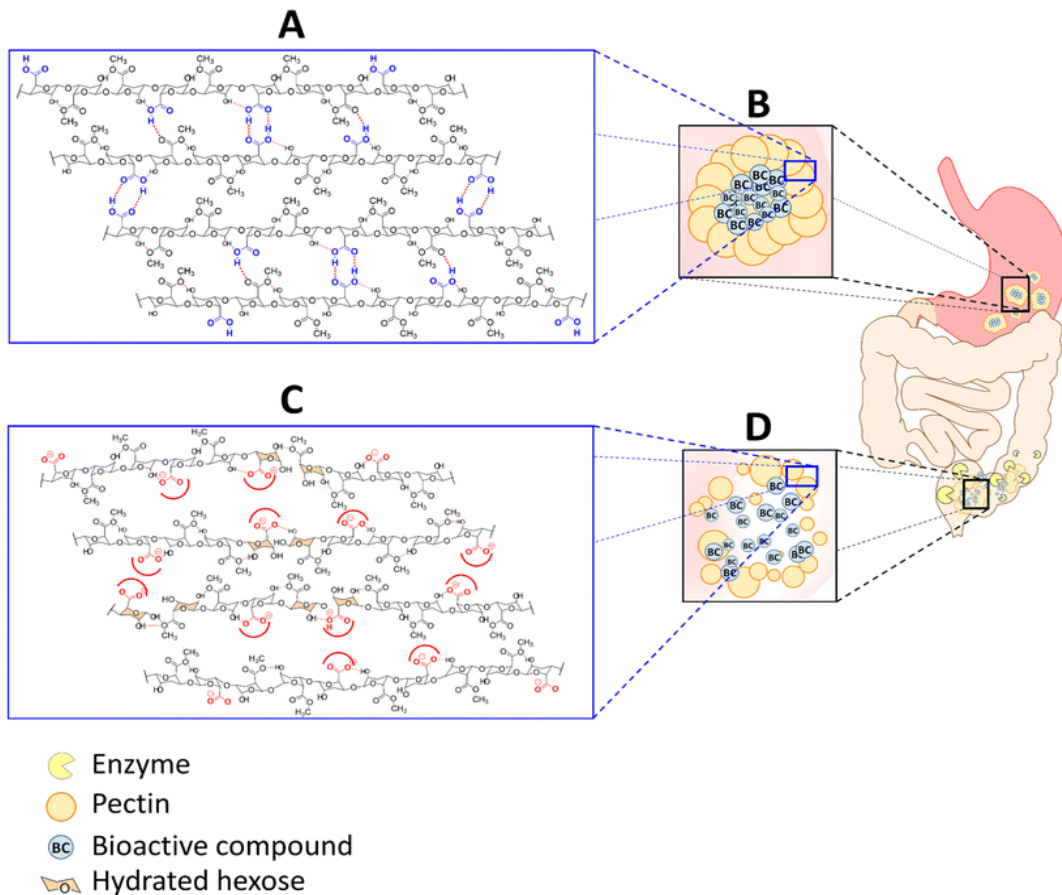


Figure 2(A) Liaisons hydrogène (lignes pointillées rouges) avec un acide carboxylique à pH acide, mises en évidence en bleu. (B) Emballage de la pectine avec un composé bioactif (CB) dans l'estomac. (C) Fragmentation de la pectine due à la déprotonation de l'acide carboxylique, à la répulsion électrostatique (rouge) et à l'hydratation de l'hexose (orange). (D) Désagrégation de l'emballage de pectine et libération du composé bioactif médiée par les enzymes hydrolytiques intestinales. (Morales-Medina *et al.*, 2022)

Chapitre III : les huiles essentielles

1. Définitions

Les huiles essentielles sont des substances liquides et très volatiles qui possèdent une odeur forte et caractéristique. Elles sont considérées comme des métabolites secondaires produits par les plantes pour se défendre contre les ravageurs phytophages. Le terme "huile essentielle" est un terme générique utilisé pour désigner ces composés (Imdorf *et al.*, 1999 ; Boukroufa, 2016).

La norme AFNOR NFT 75-006, de Février 1998, a défini l'huile essentielle comme étant un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus, soit par distillation sèche. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques pour les deux premiers modes d'obtention.

2. Répartition, Localisation, Fonction

2.1 Répartition

Les huiles essentielles se trouvent principalement chez les plantes supérieures et sont réparties dans environ cinquante familles, incluant les Lamiacées, les Myrtacées, les Rutacées, les Asteracées, et les Apiacées. Elles peuvent être stockées dans tous les organes des plantes, tels que les sommités fleuries des Lamiacées comme la lavande vraie et la sauge officinale, les graines comme l'ambrette, les racines comme le vétiver, les rhizomes comme le gingembre, les fruits comme l'anis et le fenouil, le bois comme le santal, les feuilles comme l'eucalyptus, les oléorésines comme la myrrhe, l'encens et le baume de tolu (Bouzabata, 2015).

2.2 Localisation

La production des huiles essentielles est liée à des structures histologiques spécialisées. On distingue trois types de tissus sécréteurs : les poils glandulaires épidermiques, les poches glandulaires schizogènes ou schizolysigènes et les canaux glandulaires. Les poches sécrétrices schizogènes et les canaux sécréteurs se retrouvent dans plusieurs familles de plantes, tandis que les cellules sécrétrices isolées sont typiques des Brassicacées (Franchomme *et* Péroël, 1990).

2.3 Fonction

La fonction des terpénoïdes présents dans les huiles essentielles est d'ordre écologique et est considérée comme une réponse aux stress biotiques et abiotiques (Bruneton, 1997). Ces métabolites secondaires sont impliqués dans la protection et la défense antimicrobienne des plantes (Tajkarimi *et al.*, 2010), et jouent un rôle crucial dans les interactions entre la plante et son environnement. Ils interviennent dans les interactions végétales telles que l'inhibition de la germination, ainsi que dans les interactions entre les plantes et les animaux, en protégeant la plante contre les prédateurs, les insectes, les champignons, tout en attirant les pollinisateurs (Pichersky *et* Gershenzon, 2002).

3. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de composés volatils extraits de diverses plantes, qui doivent respecter des normes physiques spécifiques. Elles se présentent sous forme liquide à température ambiante, ont une consistance huileuse mais ne sont pas grasses, leur densité est généralement inférieure à celle de l'eau, bien que quelques exceptions (cannelle, saffras et vétiver) existent. Elles sont volatiles, insolubles dans l'eau, rarement colorées, mais solubles dans les huiles végétales, l'éther et l'alcool jusqu'à un certain pourcentage. Les huiles essentielles ont une faible polarité, et nécessitent d'être stockées à l'abri de l'air et de la lumière (Bruneton ,1993 ; Boukroufa, 2016)

4. Utilisations des huiles essentielles

4.1 Domaine de l'alimentation

Dans le domaine de l'alimentation, il est fréquent d'utiliser des conservateurs synthétiques afin de prévenir les affections post-récolte. Toutefois, les consommateurs sont de plus en plus sensibilisés à l'utilisation de ces additifs artificiels, ce qui suscite un intérêt croissant pour les formulations contenant des composés à faible toxicité et respectueuses de l'environnement. Les extraits naturels, tels que les huiles essentielles (HE) ou leurs constituants principaux, qui sont considérés comme sûrs pour la consommation humaine, représentent donc des alternatives efficaces aux produits synthétiques. Des études ont d'ailleurs démontré que les HE peuvent être employées comme agents antimicrobiens et antioxydants dans les matériaux d'emballage destinés aux denrées alimentaires (Lammari *et al.*, 2020).

4.2 Domaine des cosmétiques

Aujourd'hui, les huiles essentielles sont largement utilisées dans l'industrie cosmétique pour améliorer les propriétés et la conservation des produits, ainsi que pour leur image marketing. Plusieurs études ont été menées pour intégrer les huiles essentielles dans les produits cosmétiques et les soins personnels. Récemment, Jummes *et al.* (2020) ont développé des nanoparticules chargées en huile essentielle de *Cymbopogon Martini* Roxb. comme alternative aux antioxydants synthétiques pour une application en cosmétique (Jummes *et al.*, 2020;Lammari *et al.* , 2020) .

4.3 Domaine de la biomédecine

Les huiles essentielles sont bien connues pour leur utilisation en tant qu'agents antimicrobiens et antioxydants en raison de leurs puissantes propriétés anti-oxydantes et antimicrobiennes. Elles ont également des propriétés médicinales très puissantes telles que l'anti-inflammation, l'antispasmodique et peuvent être utilisées comme anesthésiques locaux. La recherche sur les propriétés médicinales des huiles essentielles est de plus en plus populaire ces

dernières années. Le système de distribution de médicaments nano offre de nombreuses perspectives intéressantes pour l'utilisation des huiles essentielles en tant que médicaments, tels que le contrôle continu de la libération de médicaments, la pénétration en profondeur des tissus grâce aux nanoparticules, la capture cellulaire et la protection de la thérapie médicamenteuse aux niveaux extracellulaire et intracellulaire (Mehdizadeh *et Ghaddam*, 2018; Ni *et al.*, 2021) .

4.4 Domaine d'agriculture

Les huiles essentielles de plantes sont étudiées comme alternatives aux pesticides chimiques en raison de leur caractère biodégradable et respectueux de l'environnement. De nombreuses études ont montré que ces huiles ont des propriétés insecticides, des activités répulsives et anti-alimentaires, ainsi qu'une activité inhibitrice du développement et de la croissance contre les insectes. Des huiles essentielles de sept plantes différentes ont été testées pour contrôler le pourrissement du riz stocké, avec des résultats prometteurs pour l'huile essentielle de clou de girofle et de cannelle. La toxicité par fumigation des huiles essentielles pourrait être liée à la régulation de la phosphorylation oxydative des adultes de *S.oryzae*. Les huiles essentielles de plantes pourraient donc être une alternative viable aux pesticides chimiques dans l'agriculture(Ni *et al.*, 2021) .

5. Facteurs de variabilité des huiles essentielles

Les huiles essentielles peuvent être sujettes à une composition chimique variable en raison de divers facteurs externes tels que la température, le taux d'humidité, la durée d'ensoleillement et la composition du sol (Assad *et al*, 1997; Lopes *et al.*, 1997 ; Zaib *et*, 2018). Il est donc crucial de tenir compte de ces facteurs de variabilité lors de la production et de l'utilisation des huiles essentielles

Il est important de considérer l'heure de la récolte et la saison de récolte pour la production d'huiles essentielles, car cela peut affecter considérablement la composition de l'huile. . En outre, le rendement et la composition chimique des huiles essentielles peuvent varier en fonction de la méthode d'extraction utilisée (khajeh *et al.*, 2004 ; Zaibet, 2018).Ces facteurs de variabilité doivent être pris en compte pour obtenir des huiles essentielles de qualité constante et prévisible (Zaibet, 2018).

6. Composition des huiles essentielles d'agrumes (HEA)

Les huiles essentielles d'agrumes (HEA) sont des mélanges complexes d'hydrocarbures et de dérivés oxygénés d'origine terpénoïde et non terpénoïde , qui contiennent des groupes fonctionnels tels que des aldéhydes, des alcools, des cétones et d'autres molécules complexes, notamment des esters et des acides organiques(Merle *et al*, 2004; Bora *et al.* 2020) Comparées aux huiles comestibles normales, les huiles essentielles sont chimiquement distinctes car elles ne sont

pas des esters de glycérides(Ahmad *et al.*, 2006; Bora *et al.* 2020). La composition des HEA varie considérablement en fonction de la variété, de la saison, de la localisation géographique et du stade de maturation des fruits (Ficher et Philips, 2008 ; Bora *et al.* 2020). Ces huiles contiennent une grande variété de composés, allant de 20 à 60 composés par HEA (Bakkali *et al.*, 2008;Bora *et al.* 2020). Les composés volatils représentent entre 85% et 99% des HEA, tandis que les composés non volatils composent le reste (1% à 15%). Les composés volatils comprennent un mélange de monoterpènes, de sesquiterpènes et de sesquiterpénoïdes (Smith *et al.*, 2001;Bora *et al.*, 2020). Les monoterpènes, qui sont les principaux composants, se composent de deux unités d'isoprène (C_5H_8) et représentent environ 97% des HEA, tandis que les alcools, les aldéhydes et les esters représentent 1,8% à 2,2% des HEA (Fisher et Phillips, 2008 ;Bora *et al.*, 2020). Le limonène est le composant principal des HEA et sa concentration varie de 32% à 98% selon la variété, par exemple, de 32% à 45% dans la bergamote, de 45% à 76% dans le citron et de 68% à 98% dans l'orange douce (Moufida *et Marzouk*, 2003; Bora *et al.* 2020) . **La figure 3** montre les structures chimiques de certains composés importants des huiles essentielles d'agrumes (HEA) (Bora *et al.* 2020) .

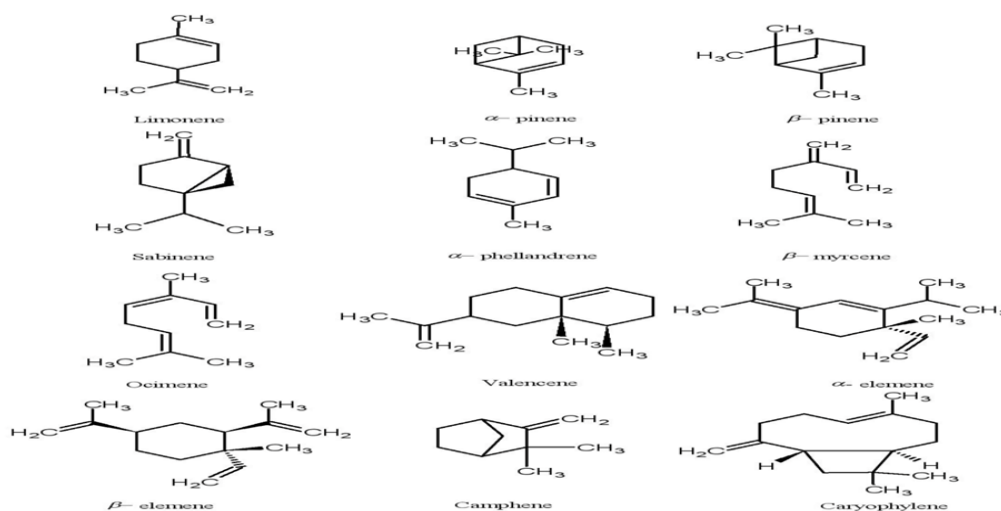


Figure 3 : Structures chimiques de quelques composés importants des huiles essentielles d'agrumes (HEA) (Bora *et al.* 2020) .

Chapitre IV: les polyphénols

1. Généralité

Les polyphénols sont des substances naturelles que l'on trouve dans les plantes, y compris les fruits, les légumes, le thé, le vin rouge et le chocolat noir. Au cours de la dernière décennie, de nombreuses études ont démontré les avantages des polyphénols pour la santé humaine. Les polyphénols présentent une grande variété d'activités biologiques, comme la prévention et le traitement de maladies liées à l'âge, des cancers et des maladies cardiovasculaires. Les polyphénols jouent un rôle important pour la santé humaine, et les dernières recherches ont mis en lumière leurs effets bénéfiques. (Del Rio *et al.*, 2013; Pandey *et Rizvi*, 2009; Scalbert *et al.*, 2005).

Les biophénols naturels sont un groupe étendu de molécules (plus de 8000 ont été décrites jusqu'à présent) que l'on trouve exclusivement dans les plantes. Ces molécules possèdent un ou plusieurs cycles aromatiques avec un ou plusieurs groupes hydroxyle, ce qui leur confère un pouvoir antioxydant exceptionnel. Elles sont produites par la plante en tant que métabolites secondaires pour la protéger contre les attaques de bactéries, de champignons et d'insectes (appelées phytoalexines) (Prego-Faraldo *et al.*, 2018).

2. Sources et localisation des polyphénols

Les principales sources de polyphénols comprennent le thé, le café, les fruits, les légumes, les jus de fruits et les céréales. En ce qui concerne les fruits, la pomme se distingue en tant que source principale, suivie de la fraise et du raisin. En ce qui concerne les légumes, on retrouve en tête de liste la pomme de terre, les salades et les oignons. Les fruits et légumes contribuent ainsi à environ 28% de l'apport quotidien en polyphénols. (Brat *et al.*, 2006).

Les polyphénols jouent un rôle prépondérant en tant que pigments responsables des couleurs des feuilles automnales, des fleurs et des fruits (Wichtl *et Anton*, 2003).

On les trouve en quantités variables dans toutes les parties des plantes, y compris les racines, les tiges, les fleurs et les feuilles. Ils remplissent divers rôles au sein des plantes, notamment en contribuant à la structuration des parois cellulaires (comme les lignines, les esters féruliques, les tanins, etc.), en participant à la coloration des feuilles et des fleurs pour attirer les pollinisateurs, ainsi qu'en assurant une fonction de défense contre les prédateurs grâce à des composés phénoliques toxiques ou amers (Frangne, 2020).

3. Structure des polyphénols

Les composés phénoliques ont une structure chimique commune qui consiste en un ou plusieurs noyaux aromatiques hydroxylés **Figure.4**. Cette structure permet la polymérisation de ces

composés simples en phénols complexes ou polymérisés. Les composés phénoliques peuvent être classés en différentes catégories en fonction de la complexité de leur squelette de base, du degré de modification de ce squelette (d'oxydation, d'hydroxylation, etc.) et des liaisons possibles avec d'autres molécules, généralement des glucides (Bragazza *et Freeman*, 2007).

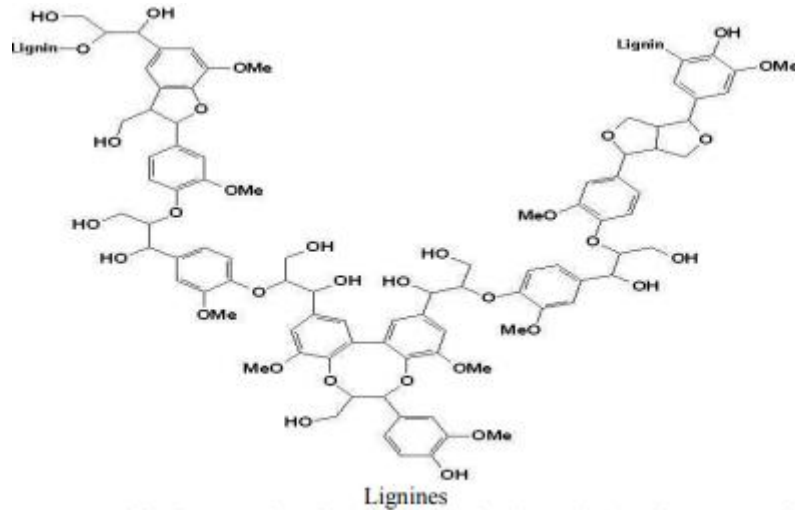


Figure 4 : Structures chimiques de principaux polyphénols (Scalbert et Williamson, 2000)

4. Les classes des polyphénols

Les polyphénols se retrouvent naturellement dans une variété de sources telles que les fruits, les légumes, les céréales et les boissons, avec plus de 8000 différentes structures identifiées. Ils sont classifiés en quatre principales sous-classes en fonction du nombre de cycles phénoliques qu'ils contiennent **Figure.5** : les flavonoïdes, les acides phénoliques, les stilbènes et les lignanes. En outre, il existe d'autres sous-classes qui ne sont pas encore répertoriées, notamment les alkylphénols, les curcuminoïdes, les furanocumarines, les hydroxybenzaldéhydes, les hydroxybenzocétone et les tyrosols (Truzzi *et al.*, 2021).

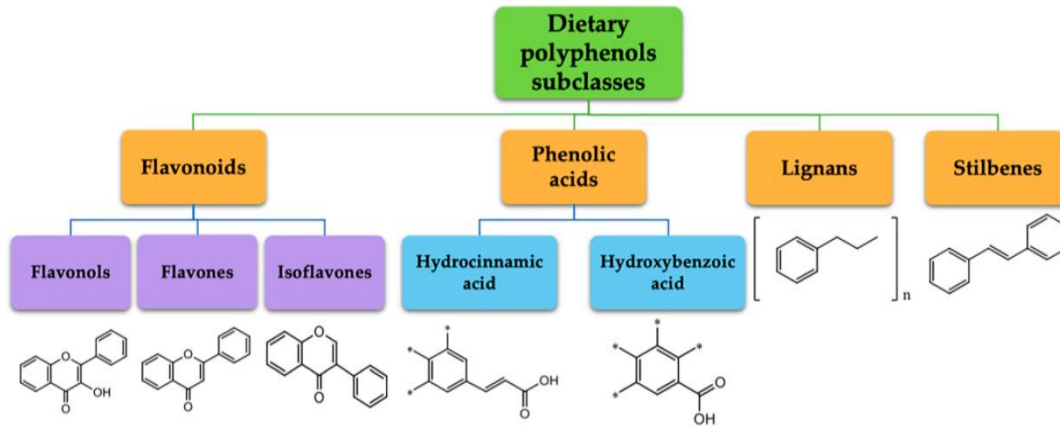


Figure 5 : Schéma des sous-classes connues des polyphénols alimentaires (Truzzi *et al.*, 2021)

5. Biosynthèse des polyphénols

La biosynthèse des polyphénols dans les cellules végétales implique plusieurs voies métaboliques qui interagissent étroitement pour produire une variété de composés phénoliques. La voie de shikimate est une voie clé qui fournit les précurseurs nécessaires à cette biosynthèse (Kitamura *et al.*, 2006). À partir de la phénylalanine, synthétisée par la voie de shikimate, la phénylalanine ammoniacque lyase (PAL) catalyse la conversion de la phénylalanine en acide trans-cinnamique, qui est ensuite transformé en acide p-coumarique par l'action de la P450 monooxygénase (Zhao *et al.*, 2009). L'acide p-coumarique peut subir plusieurs modifications enzymatiques, conduisant à la formation d'autres composés phénoliques tels que l'acide caféique et l'acide ferulique (Shahidi *et Yeo*, 2016). Parallèlement, la voie de dérivation des flavonoïdes utilise des précurseurs tels que le p-coumaroylCoA et le malonylCoA pour synthétiser des composés flavonoïdes tels que la naringénine, les flavonols et les anthocyanines (Shahidi *et Yeo*, 2016). Les enzymes clés impliquées dans cette voie comprennent la chalconesynthase (CHS) et la chalcone isomérase. Enfin, la voie des acides benzoïques peut conduire à la formation de dérivés de l'acide benzoïque par la perte de deux groupes carbonés à partir des phénylpropanoïdes (Shahidi *et Yeo*, 2016). Ces voies métaboliques interconnectées sont cruciales pour la synthèse des polyphénols et sont régulées par différents types d'enzymes. L'ensemble de ces processus contribue à la diversité des polyphénols présents dans les plantes (Laib *et Barkat*, 2018).

6. Activité anti-oxydante des polyphénols

Les composés polyphénoliques ont des propriétés anti-oxydantes individuelles, cependant, il est difficile d'isoler des phénols simples car plusieurs polyphénols agissent souvent de manière

synergique pour produire des effets antioxydants plus puissants que ceux des substances individuelles (C-F., 2016 ; Bai X-L., 2019).

Les substances qui présentent des effets synergiques avec les composés polyphénoliques comprennent des antioxydants actifs tels que les polysaccharides, les vitamines C/E et les caroténoïdes, ainsi que des extraits naturels tels que l'extrait d'algues et l'extrait de patate douce. Ces effets synergiques sont engendrés par divers mécanismes, notamment une amélioration de la chélation des composés phénoliques avec les ions métalliques, une inhibition de la peroxydation lipidique, l'accroissement de la stabilité d'autres substances oxydatives, le transfert électronique et l'inhibition des réactions d'oxydation (Lv *et al.*, 2021) .

7. Facteurs de variabilité des polyphénols

Plusieurs facteurs peuvent affecter la concentration de polyphénols dans les aliments, avant et après l'extraction. Ces facteurs comprennent les conditions de croissance, la variété de la plante, les méthodes de traitement et la température. Les polyphénols peuvent également être sensibles à l'humidité, à la chaleur, aux variations de pH et à la dégradation enzymatique, et il est important de stocker les polyphénols extraits dans un environnement frais et sombre pour éviter la dégradation. Les polyphénols extraits peuvent avoir de nombreuses applications dans diverses industries et leur concentration dans les aliments peut dépendre de plusieurs facteurs (Antony *et Farid*, 2022; Esparza *et al.*, 2020).

8. Rôle des polyphénols

Les polyphénols sont des composés naturels présents dans toutes les parties des plantes. Chez les plantes, les polyphénols agissent comme un mécanisme de défense contre les infections et les dommages causés par les rayons UV, les insectes et les prédateurs. Chez les humains, les polyphénols agissent comme des antioxydants, protégeant contre le vieillissement cellulaire et l'inflammation causée par le stress oxydatif. Les polyphénols peuvent être obtenus à partir d'une alimentation équilibrée comprenant des fruits, des légumes, du vin rouge, du thé et du café. Des études récentes ont montré que les polyphénols ont des propriétés antioxydantes (Youcef *et Zakaria*, 2022) et anti-inflammatoires puissantes (Bousselsela *et al.*, 2022), ce qui les rend essentiels pour prévenir et protéger contre diverses maladies, y compris les maladies cardiovasculaires (MacDonald *et Boutron-Ruault*, 2022), le cancer (Olcha *et al.*, 2022) et les maladies neurodégénératives (Cory *et al.*, 2018 ; stiller *et al.*, 2021).

Matériels et méthodes

1. Préparation de l'échantillon

Des oranges fraîches ont été achetées sur le marché. Elles ont été pelées et les zestes ont été enlevés, découpés en petits morceaux, puis séchés. Les zestes frais ont été moulus pour obtenir des particules fines et homogènes (ceci était essentiel pour éviter l'agglutination lors de l'extraction par solvant) et stockés à température ambiante pour une utilisation ultérieure (Fakayode *et* Abobi, 2018).

2. Extraction de l'huile essentielle

L'extraction d'huile essentielle à partir des zestes d'orange a été effectuée en utilisant la méthode d'hydrodistillation (Youcef-Ettoumi *et al.*, 2021). Un ballon à fond rond a été soigneusement nettoyé, séché au four et refroidi dans un dessiccateur. Ensuite, une quantité précise de 100 g de zestes séchés a été mélangée avec 1500 ml d'eau dé-ionisée et soumise à une hydrodistillation dans un appareil en verre de type Cl venger pendant une durée de 4 heures. L'huile extraite a été ensuite pesée et conservée à une température de 4 °C. Cette expérience a été répétée trois fois pour assurer la reproductibilité des résultats.

Le rendement en pourcentage de l'huile essentielle a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$RH(\%) = \frac{(Ph - Pf)}{Pe}$$

D'où :

RH(%)= rendement en huile essentielle (%) ;

Pe = poids de l'échantillon (g) ;

Pf = poids du flacon vide (g) ;

Ph= poids du flacon et de l'huile extraite (g).

3. Extraction de la pectine

L'extraction de la pectine à partir des zestes d'orange a été réalisée en deux étapes distinctes. Dans un premier temps, l'huile a été extraite des échantillons de zestes d'orange, puis la pectine a été isolée en utilisant la méthode d'hydrolyse acide décrite par Pandharipande *et* Makode (2012). Il convient de noter que la partie interne des zestes (albedo) renferme la pectine, tandis que la partie externe (flavedo) contient de l'huile de d-limonène. Pour éliminer l'huile essentielle des zestes d'orange, une distillation simple a été employée. Un poids précis de 25 grammes de zestes d'orange séchés a été soigneusement pesé dans un récipient en acier, puis mélangé avec 1000 ml d'eau distillée. L'homogénat obtenu a été transféré dans une éprouvette de 1500 ml, et le pH du mélange a été ajusté à une valeur de 2 en ajoutant judicieusement de l'acide chlorhydrique. Le mélange a ensuite été chauffé à une température de 100 °C, en étant périodiquement agité. Après une brusque

baisse de température à 40 °C dans un bain de glace, le mélange a été filtré à l'aide d'un papier filtre Whatman. Le filtrat a été transféré dans un autre récipient en acier et coagulé en y ajoutant la même quantité d'éthanol à 96 %. Le mélange a été laissé en attente pendant une durée de 120 minutes, ce qui a permis à la pectine de se déposer à la surface. Les flocons gélatineux de pectine ont ensuite été soigneusement prélevés à l'aide d'une spatule, et leur poids a été déterminé avec précision. Le pourcentage de rendement en pectine a été calculé en utilisant l'équation appropriée.

$$RP(\%) = \frac{Pp}{Pec}$$

RP(%) : rendement en pectine séchée (%) ,

Pp : poids de la pectine obtenue (g) ;

Pec : poids initial de la poudre d'écorce d'orange utilisée pour l'extraction (g).

4. Extraction des polyphénols

Les polyphénols sont extraits des déchets d'orange par macération, en suivant la méthode décrite par Xiang *et Na* (2018) avec quelques modifications. Cette méthode implique de laisser le matériel végétal en contact prolongé avec un solvant afin d'en extraire les principes actifs. Pour cela, un échantillon de 60 g de déchets d'orange préalablement coupés en petits morceaux est mélangé avec 1000 mL d'éthanol à 96%. Le mélange est ensuite agité pendant une heure, suivi d'une période de macération dans l'obscurité pendant 24 heures. La séparation des extraits phénoliques est réalisée par filtration, puis le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Enfin, les extraits obtenus sont séchés.

5. Encapsulation des polyphénols et des huiles essentielles

Pour préparer le milieu d'encapsulation, des solutions aqueuses d'alginate de sodium (AL) et de pectine (P) à 1,25% p/v ont été utilisées, mélangées selon différents rapports volumiques selon la conception expérimentale. Chaque milieu d'encapsulation a été mélangé avec la solution des polyphénols ou avec l'huile essentielle selon un rapport de volume de 1:1. Le mélange obtenu a été entièrement goutté à travers une seringue stérile de calibre 29G dans une solution de durcissement contenant du CaCl₂ à 0,1 M selon un rapport de 1:4, à une distance de chute de 10 cm. Les capsules formées dans ce processus ont été maintenues dans une solution de CaCl₂ pendant 30 minutes pour durcir en remuant. Ensuite, les capsules ont été lavées trois fois à l'eau distillée, et environ 1,5 g de capsules ont été formées **Figure.6** . Les capsules ont été séchées à l'air à 25°C pendant 24 heures et conservées dans un dessiccateur à 25°C jusqu'à leur utilisation ultérieure (Li *et al.*, 2016 ; Pasukamonset *et al.*, 2016 ; Vallejo-castillo *et al.*, 2020) .

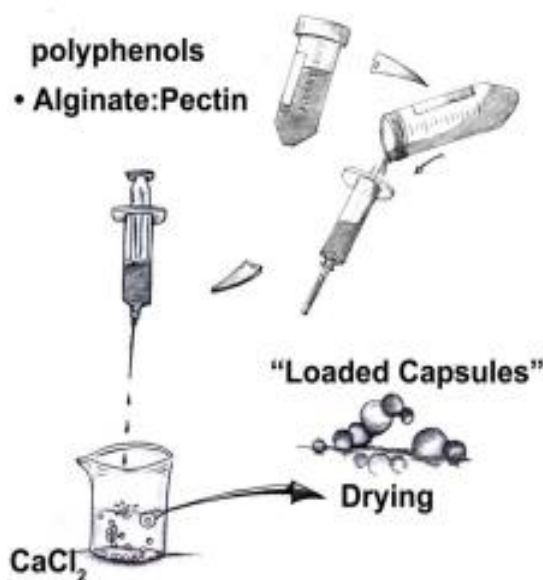


Figure 6 : Procédure de l'encapsulation

6. Efficacité d'encapsulation des composés phénoliques

Le calcul de l'efficacité d'encapsulation est utilisé pour évaluer la capacité de polymère pectine-alginate à encapsuler les polyphénols, en mesurant le pourcentage de polyphénols encapsulés par rapport à leur concentration initiale avant l'encapsulation. Afin d'extraire les polyphénols totaux encapsulés, une quantité de 0,2 g de poudre a été mélangée avec 2 ml d'un solvant composé de méthanol, d'acide acétique et d'eau (50:8:42, v/v/v). Ce mélange a été agité pendant 30 minutes pour permettre une extraction efficace. Après l'extraction, le mélange a été soumis à une centrifugation à une vitesse de 3000 tours par minute pendant 10 minutes afin de séparer les particules solides. Les concentrations de polyphénols totaux, de flavonoïdes et de tanins ont ensuite été déterminées à l'aide de méthodes spectrophotométriques (Robert *et al.* ,2010).

La formule suivante est utilisée pour calculer l'efficacité d'encapsulation des composés phénoliques :

$$EE(\%) = \frac{TPE}{TPT} \times 100$$

TPE : correspond à la concentration totale de polyphénols, flavonoïdes et tanins encapsulés ; TPT : désigne la concentration de composés phénoliques (polyphénols, flavonoïdes et tanins) de l'extrait non encapsulé

7. Calcul de l'efficacité de micro-encapsulation de l'huile essentielle

Les échantillons de concentration inconnue ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS pour mesurer leur absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale. Ensuite, la concentration des huiles essentielles a été calculée en se référant à une courbe d'étalonnage établie à partir de différentes concentrations d'huiles essentielles. Enfin, l'efficacité de microencapsulation a été déterminée en utilisant la formule suivante :

$$EE (\%) = P1 / P2 \times 100$$

Où P1 est la quantité d'huile essentielle dans la microcapsule, et P2 est la quantité totale d'huile essentielle ajoutée lors du processus de préparation (Zhang *et al.*, 2020).

8. Dosage des composés phénoliques

8.1 Dosage des polyphénols totaux

La méthode utilisée pour mesurer les polyphénols totaux des extraits des déchets d'orange avant et après encapsulation consiste à utiliser le réactif Folin-Ciocalteu, composé d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique. Lorsque les phénols sont oxydés, le réactif est réduit en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène, produisant une coloration dont l'absorption maximale est comprise entre 725 et 750 nm. Cette coloration est proportionnelle à la quantité de polyphénols dans les extraits végétaux. Pour mesurer les polyphénols dans les extraits avant et après encapsulation, 2 ml de l'extrait sont mélangés avec 0,2 ml de réactif Folin-Ciocalteu et 1,4 ml de Na₂CO₃ à 7.5% (m/v). Le mélange est incubé dans l'obscurité à température ambiante pendant 2 heures, puis la lecture des absorbances est effectuée à 760 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1800 (Shimadzu). Les résultats sont exprimés en mg équivalent acide gallique / g d'extrait sec en se référant à une courbe d'étalonnage de l'acide gallique réalisée avec 6 valeurs de concentrations variant de 0 à 1 mg/ml. (Waterhouse, 1999).

8.2 Dosage des flavonoïdes

La méthode utilisée pour quantifier les flavonoïdes est basée sur celle décrite par Chang *et al.* (2002), avec de légères modifications. Elle implique la formation d'un complexe très stable entre le chlorure d'aluminium et les atomes d'oxygène situés sur les carbones 4 et 5 des flavonoïdes. Ce complexe de couleur jaune absorbe dans le visible à 415 nm. Pour mesurer les flavonoïdes dans les extraits, 0,2 ml de l'extrait sont mélangés avec 1,72 ml d'éthanol à 96%, 0,4 ml de d'AlCl₃ à 10%, et 1 ml d'acétate de sodium 1M. Le mélange est ensuite agité et incubé dans l'obscurité à température ambiante pendant 30 minutes, avant de mesurer l'absorbance à 415 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1800 (Shimadzu). Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent de quercétine par gramme d'extrait sec en se basant sur une courbe d'étalonnage de la quercétine.

8.3 Dosage des tanins

Le dosage des tanins a été effectué selon la méthode de la réaction vanilline. Le milieu réactionnel de 6 ml comprenait 1 ml d'échantillon ou d'étalon, 2,5 ml de réactif A (solution de vanilline à 1% p/v dans le méthanol) et 2,5 ml de réactif B (solution d'HCl ou d'H₂SO₄ à 9N dans le méthanol), tels que décrits dans les travaux de Price *et al.* (1978). La réaction a eu lieu à une température de 30°C pendant 15 minutes, après quoi l'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 500 nm (A₅₀₀). Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent d'acide tannique par gramme d'extrait sec en se basant sur une courbe d'étalonnage d'acide tannique.

9. Evaluation de l'activité anti-oxydante des extraits et de l'huile essentielle des extraits des déchets d'orange

Les activités anti-oxydantes des extraits et de l'huile essentielle des déchets d'orange ont été évaluées par deux méthodes DPPH et ABTS.

9.1 Méthode DPPH

Le test de DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) est un outil utile pour évaluer l'activité anti-oxydante en milieu organique, selon une étude menée par Blois (1958). Ce test consiste en la réduction d'une solution alcoolique du radical DPPH[•] en présence d'un antioxydant donneur d'hydrogène (AH), ce qui conduit à la formation d'une forme non radicalaire, DPPH-H. La présence de radicaux DPPH[•] colore la solution en pourpre foncé et crée une forte absorption à 517 nm. Toutefois, l'ajout d'un agent antioxydant entraîne une décoloration de la solution au cours de la réaction, ce qui modifie la colorimétrie de la solution.

Pour évaluer l'activité anti-oxydante par DPPH, il faut d'abord préparer une solution de DPPH en dissolvant 3.94 mg de DPPH en 100 mL d'éthanol pour obtenir une concentration de 0,01mM. Ensuite, les échantillons à tester doivent être préparés en les dissolvant dans l'éthanol. Les échantillons sont ensuite ajoutés à la solution de DPPH dans une série de tubes à essai contenant des concentrations croissantes d'échantillon à tester (0-1mg/ml), suivis d'une incubation à l'abri de la lumière pendant 30 minutes à température ambiante. Après l'incubation, l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde de 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

le pourcentage d'inhibition de DPPH a été déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$\% \text{ inhibition} = \frac{[(\text{absorbance du contrôle} - \text{absorbance de l'échantillon})]}{\text{absorbance du contrôle}} \times 100$$

En suite, la courbe dose-réponse de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration de l'échantillon a été tracé et cela pour calculer IC₅₀ qui correspond à la

concentration d'échantillon nécessaire pour réduire de moitié la quantité de DPPH initialement présente en interpolant les données de la courbe dose-réponse.

9.2 Méthode ABTS

Cette méthode est basée sur la capacité des composés à piéger le radical-cation ABTS^{•+}, (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis(3-éthylbenzothiazoline)-6-sulfonique) de coloration bleu verdâtre. Ce radical cationique est formé suite à l'oxydation de l'ABTS. initialement incolore La réaction se déroule en deux étapes : au cours de la première étape le radical ABTS^{•+} est formé par arrachement d'un électron à un atome d'azote de l'ABTS en présence du persulfate de potassium K₂S₂O₈ dans le milieu réactionnel. La deuxième se déroule en présence d'un antioxydant donneur de H⁺, le radical d'azote concerné piège un H⁺, conduisant à l'ABTSH⁺, ce qui entraîne la décoloration de la solution(Re *et al.*, 1999).

Une solution mère d'ABTS est préparée en mélangeant 5 ml d'eau et 19,2mg ABTS et 3,3 mg de K₂S₂O₈. Le mélange réactionnel est mis en incubation, à l'obscurité, pendant 16 h à température ambiante. La solution fille de travail d'ABTS +.est obtenue en diluant la solution mère d'ABTS avec de l'eau jusqu'à obtention d'une absorbance d'environ (0,7à 1) à 734 nm (Re *et al.*, 1999).

Dans chaque tube des prises de 1ml des différentes concentrations (0-1mg/ml) des extraits de la plante encapsulés et non set 160 µl de la solution d'ABTS. ont été incubés à l'obscurité pendant 30 minutes. La lecture des absorbances est effectuée à 734nm .

L'activité anti-oxydante a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$\% \text{ inhibition} = \frac{[(\text{absorbance du contrôle} - \text{absorbance de l'échantillon})]}{\text{absorbance du contrôle}} \times 100$$

Les pourcentages d'inhibition du radical ABTS ont été tracés en fonction des concentrations d'extrait pour déterminer l'index IC50.

10. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en Réflexion Totale Atténuée (ATR) des Extraits d'orange Avant et Après encapsulation

En utilisant un spectromètre FTIR Cary-600 avec un accessoire ATR (MIRacle™ ATR à une réflexion simple) configuré avec un élément de réflexion interne en diamant (IRE) (PIKE Technologies), des extraits phénoliques non encapsulés, des huiles , des extraits encapsulés dans une matrice de pectine-alginate ont été analysés par spectroscopie FTIR en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Les spectres ont été collectés en moyennant 32 scans entre 4000 et 400 cm⁻¹, avec une résolution de 4 cm⁻¹. Les spectres de fond ont été soustraits en utilisant le logiciel Resolution Pro version 5.0 (Agilent Technologies) pour chaque spectre d'échantillon, qui ont ensuite été lissés

à l'aide de l'algorithme de Savitsky-Golay avec une fenêtre de 11 points. Les spectres ont subi une correction de base (en utilisant le filtre de Savitzky-Golay : deuxième dérivée avec une fenêtre de six points) et une normalisation vectorielle (Sala *et al.*, 2020).

11. Préparation du pain sans gluten à partir des polyphénols et l'huile essentielle encapsulés

La recherche de nouvelles formulations, telles que des pains sans gluten à base d'ingrédients alternatifs comme les lentilles corail, offre des perspectives prometteuses pour diversifier les options alimentaires des patients cœliaques. L'incorporation de polyphénols et d'huiles essentielles encapsulés dans ces formulations permet non seulement d'enrichir les produits finis en composés bénéfiques pour la santé, mais également de conférer des propriétés anti-oxydantes et aromatiques intéressantes.

En développant des produits sans gluten innovants et nutritifs, adaptés aux besoins spécifiques des patients cœliaques, nous contribuons à améliorer leur qualité de vie en offrant des choix alimentaires plus variés et attrayants. Cela peut favoriser une meilleure adhésion au régime sans gluten, tout en apportant des bénéfices supplémentaires pour la santé grâce aux ingrédients fonctionnels incorporés.

Afin d'évaluer l'effet de l'incorporation des polyphénols et de l'huile essentielle encapsulés dans un pain sans gluten à base de lentilles corail, nous avons utilisé un diagramme de panification spécifique pour la préparation des pains avec et sans gluten **Figure. 7**, qui est établi par l'équipe TEPA du laboratoire LNTA de l'INATAA avec quelques modifications.

Pour obtenir un pain à base de lentilles corail avec les polyphénols et l'huile essentielle encapsulés, nous avons réalisé trois préparations distinctes.

La première consiste à pétrir un mélange de lentilles corail pré-trempées, d'œufs, d'huile, de sel et de levure chimique. Pendant le pétrissage, nous avons ajouté les polyphénols encapsulés en les incorporant soigneusement à la pâte.

Dans la deuxième préparation, nous avons répété les mêmes étapes en utilisant de nouvelles lentilles corail, des œufs, de l'huile, du sel et de la levure chimique. Cette fois-ci, nous avons ajouté les capsules d'huile essentielle en les mélangeant bien à la pâte.

Un troisième pain témoin sans additifs a également été préparé pour servir de contrôle.

Une fois les deux mélanges préparés, nous les avons transférés dans des moules à pain et les avons cuits à 180°C pendant environ 45 minutes, jusqu'à ce qu'ils obtiennent une belle coloration dorée et produisent un son creux lorsqu'ils sont tapotés.

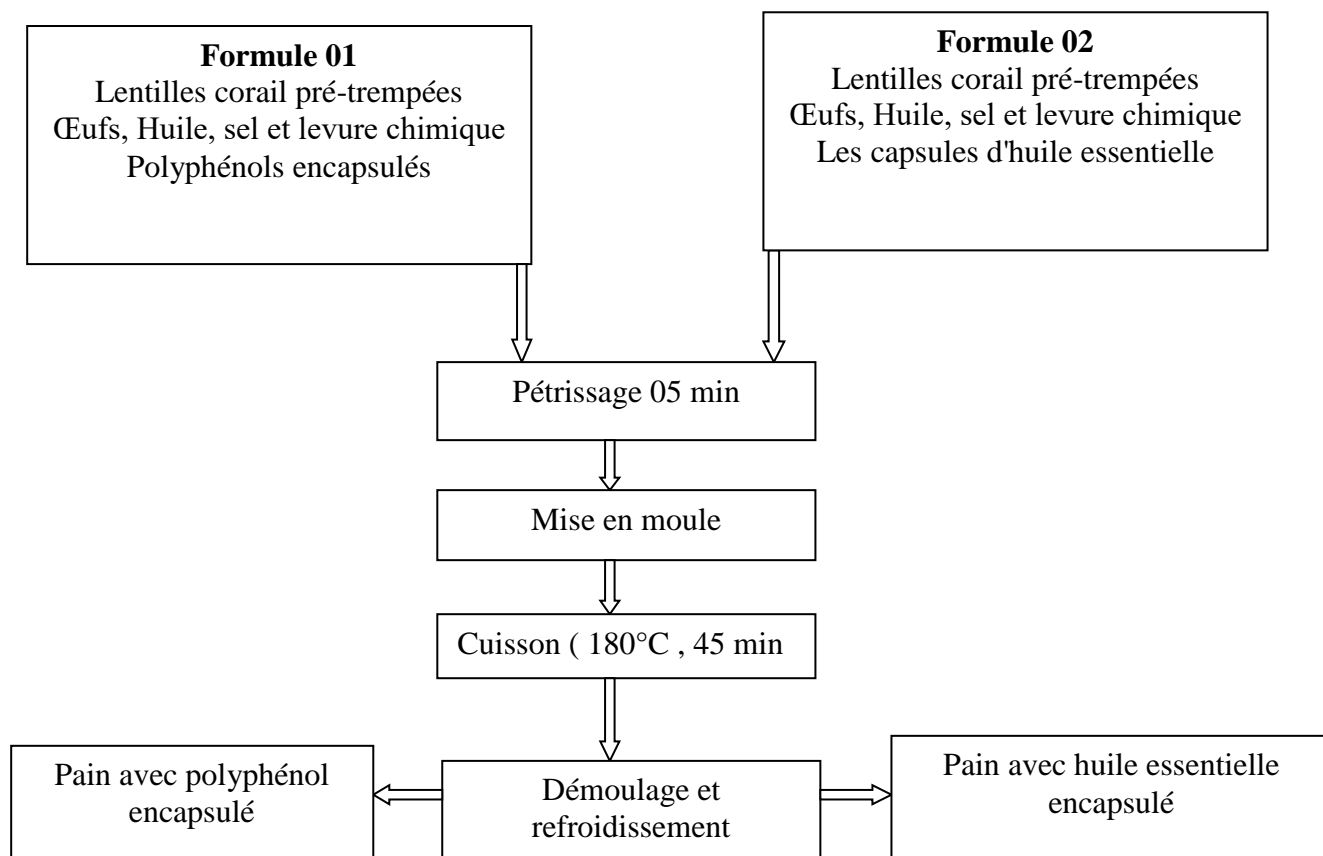


Figure 7. Diagramme illustrant les étapes de panification de deux formules de pain avec huile et polyphénol encapsulé .

Pour évaluer la qualité du pain, le nombre d'alvéoles a été déterminé par rapport à un pain témoin (sans ajout des extraits encapsulés) à l'aide du logiciel ImageJ (version 1.43, National Institutes of Health, Bethesda, MD, États-Unis). Les images originales (en couleur) des différentes coupes des pains ont été prises à l'aide d'un scanner à plat Epson (Ferreira *et* Rasband, 2011).

12. Analyse statistique

Le calcul des moyennes plus ou moins l'écart type des trois répétitions ainsi que les représentations graphiques ont été effectués par Excel 2013 (Microsoft Excel Version 3. 2013, Microsoft Corp., Redmond, WA, USA). Un test ANOVA à un seul facteur suivi par test Post hoc – Tukeya été réalisé à l'aide du logiciel Minitab® LLC (MinitabStatistical Software for windowsreleased 2019, version 19.1.1.0, Minitab, LLC sis 1829 Pine Hall Road, State College, PA, USA) pour comparer moyennes obtenues. Les lettres en exposant ; a, b, c, d indiquent une différence significative au seuil de signification 0,05. Les spectres de l'analyse FTIR ont été tracés par OriginLab9.6 (OriginLab Corporation. (2019). OriginPro 2019 SR1 (version 9.61.0000). Northampton, MA, USA).

Résultats et discussion

1. Rendement de la pectine

L'extraction de la pectine a été réalisée en utilisant une méthode d'hydrolyse. Nous avons obtenu un rendement de pectine de $35\pm 0.02\%$. Ce résultat est basé sur le rapport entre le poids de la pectine obtenue et le poids initial d'écorce d'orange utilisée pour l'extraction.

En comparant notre rendement de pectine à d'autres études, nous constatons qu'il est cohérent avec les rendements généralement rapportés dans la littérature.

Dans des études similaires portant sur l'extraction de la pectine à partir d'écorces d'orange, l'hydrolyse acide a permis d'obtenir un rendement maximal de 23% dans des conditions optimales de temps, de pH, de température et de rapport solide/liquide (Moussaoui *et* Tsouri , 2021). Selon Singhal *et* Swami ,(2022), le rendement maximum d'extraction de la pectine à partir des agrumes par hydrolyse acide dans des conditions optimales a été de 23%. L'extraction à chaud assistée par ultrasons a été identifiée comme une méthode pour augmenter le rendement de l'extraction de la pectine à partir des sous-produits des agrumes (Yousuf *et al.*, 2018). Chandel *et al.*,(2022) ont montré que les pelures d'agrumes contiennent environ 20 à 30% de pectine sur une base sèche.

Cependant Bailly, (1955) quant à lui, a rapporté un rendement de 2,43% en utilisant l'extraction à chaud assistée par ultrasons. En revanche, des rendements de 5,5 à 6,5% de pectine ont été obtenus pour les hydrolyses acides à partir d'écorces sèches.

Il est important de noter que le rendement d'extraction de la pectine peut varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que les méthodes d'hydrolyse utilisées, les conditions expérimentales et les propriétés des échantillons d'écorces d'orange (Yeoh *et al.*, 2008). En analysant notre rendement de pectine de $35\pm 0.02\%$, nous pouvons conclure qu'il est comparable à ceux rapportés dans d'autres études utilisant des méthodes similaires. Cela suggère que notre méthode d'hydrolyse acide a été efficace pour extraire la pectine des écorces d'orange.

2. Rendement en huile essentielle

Le rendement de l'extraction de l'huile essentielle est présenté dans le tableau 01.

Tableau 1 : Rendement d'extraction de l'huile essentielle

Matière végétale	Rendement (%)
Zeste d'orange	$4,3\pm 0.12$

Le rendement en huile essentielle (RH) a été déterminé à partir de 100 g de zeste, et il a été obtenu un RH de $4,3\pm 0.12\%$.

Dans une étude similaire menée par Aboudaou, (2017) et Hosni *et al.*, (2010) en utilisant l'hydrodistillation, un rendement en huile essentielle d'orange allant de 2,3 à 4,6% a été obtenu. Nos résultats étaient comparables à ceux obtenus précédemment, ce qui confirme la cohérence des rendements obtenus en utilisant cette méthode d'extraction. Toutefois, notre rendement était plus élevé que celui rapporté par Boudjit *et al.* (2022), qui ont utilisé l'hydrodistillation assistée par micro-ondes et ont obtenu un rendement en huile essentielle d'écorce d'orange de 2,1%.

Il est important de noter que le rendement d'extraction peut être influencé par divers facteurs, tels que la variété d'orange utilisée, le stade de maturation des fruits, la méthode d'extraction utilisée et les conditions expérimentales (Mahato *et al.*, 2019).

3. Efficacité d'encapsulation

L'efficacité d'encapsulation des huiles essentielles a été quantifiée à $40 \pm 0,12\%$. Les résultats expérimentaux ont démontré que les capsules ainsi formées possédaient une morphologie sphérique, une couleur blanche et une membrane inhomogène. Pour réaliser cette encapsulation, nous avons utilisé une combinaison de chlorure de calcium et de solution de pectine, en présence d'alginate de sodium.

Le mécanisme le plus couramment utilisé pour la gélification externe consiste à plonger des gouttes contenant la matière active (huile essentielle) et la solution de pectine/alginate dans un bain contenant des ions Ca^{2+} . Ces ions se lient alors aux chaînes de la pectine /alginate à la surface, créant une membrane semi-solide qui entoure un noyau encore liquide. Par diffusion, les ions Ca^{2+} pénètrent ensuite à travers les interstices pour initier la gélification à l'intérieur de la goutte. Le produit final obtenu se présente sous la forme d'une bille (Didi *et Yakoubi*, 2021).

L'efficacité d'encapsulation obtenue dans notre étude se situe dans la plage des résultats présentés par Sun *et al.* (2019), qui ont utilisé une méthode de spray-drying avec la pectine /l'alginate pour la micro-encapsulation de l'huile essentielle, obtenant des rendements de 10,05 à 88,69% à des températures de 100 à 190 °C. La différence de l'efficacité de l'encapsulation est due à l'utilisation de la méthode de spray-drying qui préserve la qualité des molécule bioactive (Nguyen *et al.*, 2021).

Ces différences s'expliquent par divers facteurs qui influencent le rendement de l'encapsulation, tels que le matériau de la paroi, la méthode d'encapsulation et les conditions de séchage (Liu *et al.*, 2015; Rutzet *et al.*, 2017).

L'interaction entre les polysaccharides et les huiles essentielles peut conduire à l'encapsulation ou à la complexation de l'huile essentielle au sein de la matrice polysaccharidique. Cette interaction peut s'expliquer par plusieurs mécanismes, tels que le piégeage physique des gouttelettes d'huile essentielle, les interactions électrostatiques entre les charges opposées, les liaisons hydrogène entre

les groupes fonctionnels, et la formation d'émulsion ou de microémulsion .Ces interactions permettent de stabiliser les huiles essentielles, de contrôler leur libération et de les protéger contre la dégradation ou la volatilisation. La nature chimique des polysaccharides, la composition de l'huile essentielle, le pH, la température et les conditions de traitement sont autant de facteurs qui influencent ces interactions (Nisar *et al.*, 2018).

Cependant, l'huile essentielle n'est pas complètement encapsulée, cela peut être dû à la présence de liaisons hydrogène ou d'interactions hydrophobes non désirées. Ces interactions peuvent causer une libération de l'huile essentielle, ce qui compromet l'efficacité de l'encapsulation. Par conséquent, une partie de l'huile essentielle peut s'échapper de la matrice de pectine/alginates, ce qui réduit le taux global d'encapsulation(Dierings de Souza *et al.*, 2021) .

4. Effet de l'encapsulation de l'huile essentielle d'écorces d'orange sur le pourcentage d'inhibition des radicaux libres DPPH et ABTS

Les résultats de de l'évaluation de l'impact de l'encapsulation de l'huile essentielle des écorces d'orange sur le piégeage des radicaux libres DPPH et ABTS, sont présentés dans la **Figure.8** :

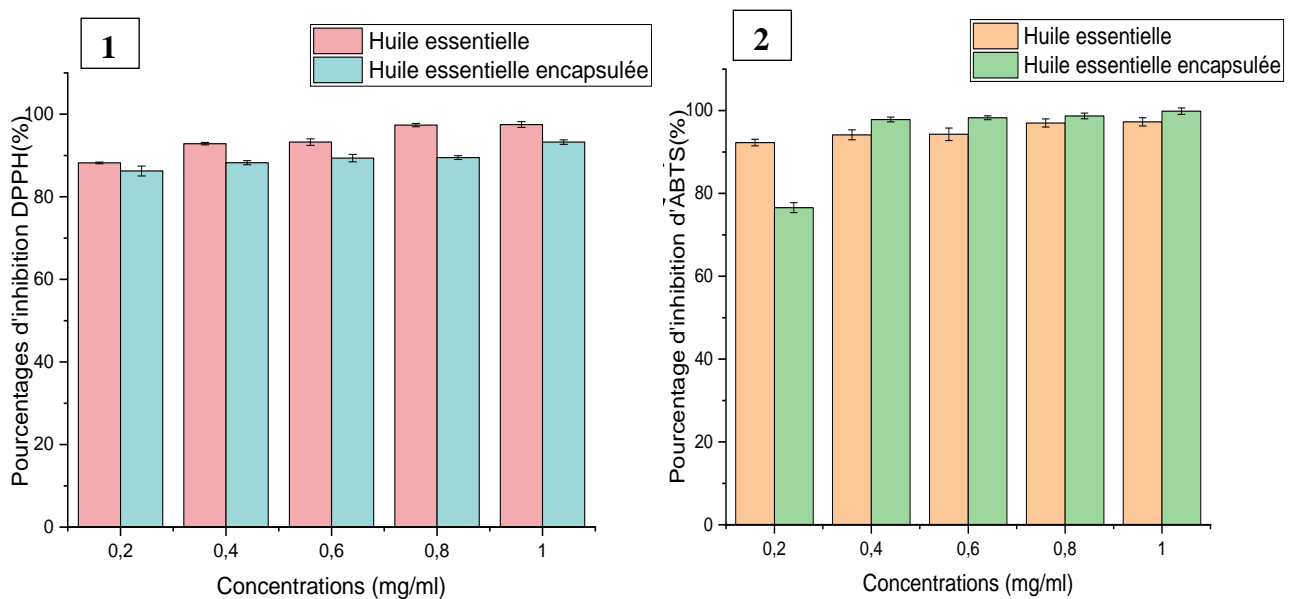


Figure 8 : Effet de l'encapsulation de l'huile essentielle sur le pourcentage d'inhibition des radicaux libres :

1 : DPPH, 2 : ABTS

L'activité anti-oxydante de l'huile essentielle d'orange extraite à partir de déchets d'écorce d'agrumes varie de manière significative ($p < 0.05$) en fonction des différentes concentrations de l'huile essentielle. A partir de la concentration 0.4 mg/ml , l'huile essentielle encapsulée a présenté

une forte activité anti-oxydante par rapport l'huile non encapsulée. Pour la méthode ABTS. Les pourcentages élevés d'inhibition témoignent de la capacité de l'huile essentielle d'orange à neutraliser efficacement les radicaux libres générés par les méthodes DPPH et ABTS (Olszowy *et* Dawidowicz, 2016).

En analysant les résultats du test DPPH, il est clair que l'huile essentielle présente des pourcentages d'inhibition élevés, dépassant les $93,25 \pm 0,24\%$. Cela suggère que même à des concentrations faibles, l'huile essentielle d'orange présente une activité anti-oxydante significative, contrairement aux résultats de Teneva *et al.*(2019) qui ont montré des valeurs plus faibles. En ce qui concerne le test ABTS, les résultats indiquent une activité anti-oxydante élevée pour toutes les concentrations testées, avec des pourcentages d'inhibition compris entre $92,71 \pm 0,3\%$ et $97,28 \pm 0,29\%$. Cela démontre la capacité élevée de l'huile essentielle d'orange à neutraliser les radicaux libres générés par la méthode ABTS.

Concernant l'huile essentielle encapsulée, pour le test DPPH, les échantillons encapsulés ont montré un pourcentage d'inhibition variant de $86,25 \pm 0,41\%$ à $93,25 \pm 0,38\%$. De même, pour le test ABTS, les échantillons encapsulés ont présenté un pourcentage d'inhibition allant de $76,57 \pm 0,24\%$ à $99,85 \pm 0,19\%$, soulignant une activité anti-oxydante importante.

En comparant nos résultats avec d'autres études similaires sur l'huile essentielle encapsulée dans la littérature, nous constatons une corrélation intéressante. Par exemple, l'étude menée par Radünz *et al.*(2019) a rapporté des résultats similaires, avec un pourcentage d'inhibition de $92,82\%$ pour le test DPPH. Cependant, des variations peuvent exister en raison de facteurs tels que la variété d'huile essentielle utilisée.

Le **Tableau 2** présente les résultats d'évaluation de l'IC50 (mg/ml) de l'huile essentielle, avant et après encapsulation, pour les deux méthodes DPPH et ABTS.

Tableau 2 : IC50 d'huile essentielle encapsulée et non encapsulée.

IC50 (mg/ml)	DPPH	ABTS
Extrais d'huile essentielle	$0,107 \pm 0,89^b$	$0,107 \pm 0,59^a$
Huile essentielle encapsulée	$0,130 \pm 0,11_a$	$0,113 \pm 0,05^a$

Les valeurs de l'IC50 d'huile essentielle avant l'encapsulation pour les tests DPPH et ABTS sont également remarquables, atteignant toutes deux : $0,107 \pm 0,89$ mg/ml pour le test DPPH et $0,107 \pm 0,59$ mg/ml pour le test ABTS. L'IC50 représente la concentration nécessaire pour réduire de 50% la réduction des radicaux libres. Plus la valeur de l'IC50 est basse, plus l'activité anti-oxydante est élevée. En comparant nos résultats à l'étude de Tundis *et al.*(2012), qui ont obtenu une valeur d'IC50 de 0,201, nous constatons une activité anti-oxydante plus importante pour notre échantillon. Cette différence peut être attribuée à plusieurs facteurs, tels que la variété d'agrumes utilisée et les conditions d'extraction (Wu *et al.*, 2013).

Ainsi, nos résultats confirment une activité anti-oxydante plus prononcée de l'huile essentielle des écorces d'orange, ce qui suggère qu'elle est un excellent antioxydant.

Par ailleurs, nous avons procédé au calcul des valeurs d'IC50 de l'huile essentielle encapsulée, pour les tests DPPH et ABTS, telles qu'indiquées dans le Tableau 02. Les résultats ont révélé un IC50 de $0,130 \pm 0,11$ pour le test DPPH et de $0,113 \pm 0,16$ pour le test ABTS.

Une différence significative ($p < 0,05$) a été observée entre l'huile essentielle encapsulée et non encapsulée pour la méthode DPPH. La diminution de l'activité anti-oxydante après encapsulation de l'huile essentielle peut s'expliquer par le taux d'encapsulation de l'huile essentielle qui a présenté uniquement 40% qui est du peut terreaux faibles interaction entre huile essentielle et le polymère de nature polyssacharidique pectine –alginate.

La plupart des polysaccharides, sous leur forme native, présentent certaines caractéristiques indésirables, telles qu'une faible solubilité dans les milieux aqueux et une stabilité limitée pendant le traitement et le stockage. Ces facteurs peuvent limiter leur application directe en tant que matériau de paroi, en raison de leur faible affinité avec les composés bioactifs hydrophobes, ce qui réduit ou limite leur capacité d'encapsulation (Dierings de Souza *et al.*, 2021). En alternative, plusieurs auteurs suggèrent la modification structurale des polysaccharides par auto-assemblage de monomères, d'oligomères et de segments polymériques, dans le but d'obtenir une structure macromoléculaire ordonnée. Les polymères auto-assemblés sont guidés par des réactions chimiques ou des interactions non covalentes, des forces de Van der Waals et des interactions hydrophobes et hôte-hôte (Valencia *et al.*, 2019). Dans le cas de l'encapsulation de molécules hydrophobes, telles que les huiles essentielles, la méthode d'auto-assemblage doit être réalisée afin d'obtenir des polymères amphiphiles par modification hydrophobe, qui forment spontanément des agrégats par association intra- et/ou intermoléculaire des parties hydrophobes (Dalmoro *et al.*, 2017).

Il est important de noter que malgré la diminution de l'activité anti-oxydante après encapsulation, l'huile essentielle reste tout de même active et conserve une certaine capacité à neutraliser les radicaux libres. Cependant, aucune différence significative n'a été observée en termes de valeurs d'IC50 entre l'huile encapsulée et non encapsulée pour la méthode ABTS, ce qui suggère que le processus d'encapsulation n'a pas eu d'impact significatif sur les propriétés anti-oxydantes de l'huile essentielle (Sun *et al.*, 2018).

5. Dosage des polyphénols

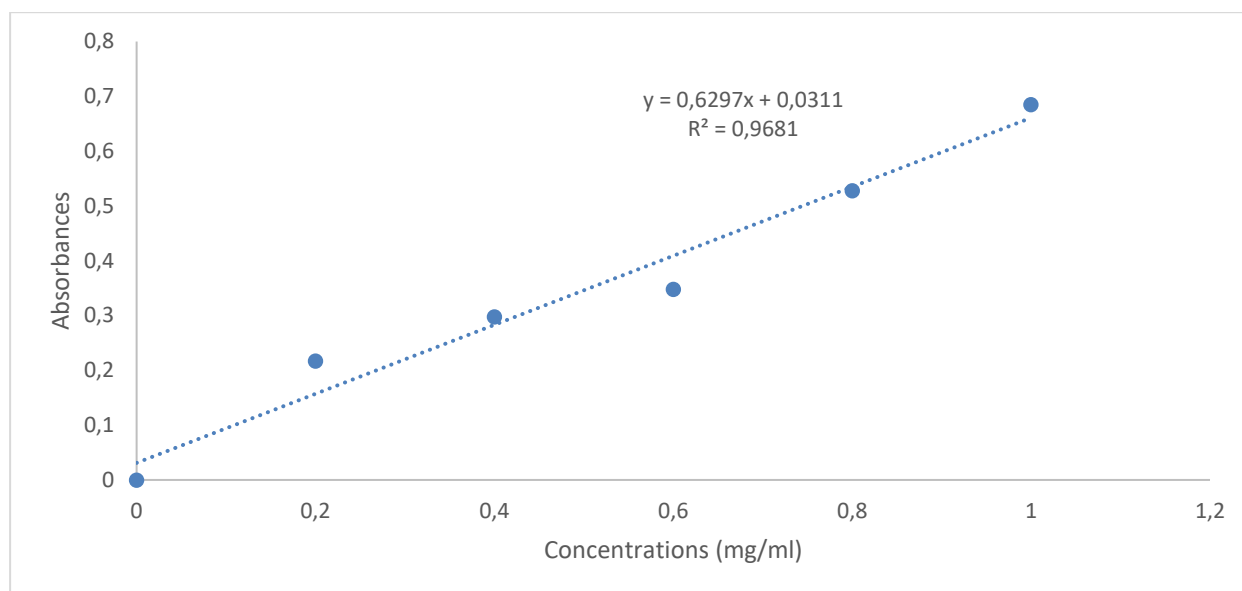
Le dosage des polyphénols dans l'écorce d'orange a été réalisé en mesurant la teneur, en polyphénols totaux, en flavonoïdes et en tanins. Pour cela, des échantillons d'écorce d'orange ont été extraits à l'aide d'éthanol comme solvant d'extraction. Les extraits éthanoliques ont ensuite été soumis à des méthodes d'analyse spectrophotométriques.

La quantification des polyphénols totaux a été réalisée en utilisant la méthode de Folin-Ciocalteu, qui repose sur la réaction des polyphénols avec le réactif de Folin-Ciocalteu. Cette réaction forme un complexe coloré dont l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde spécifique, généralement autour de 765 nm. Une courbe d'étalonnage établie à partir d'un composé de référence, comme l'acide gallique, a été utilisée pour convertir l'absorbance en une concentration en polyphénols totaux

La teneur en flavonoïdes a été déterminée en utilisant des réactifs spécifiques capables de réagir avec ces composés et de former des complexes colorés. L'absorbance des complexes formés a été mesurée à une longueur d'onde appropriée, généralement dans la gamme spectrale visible. La concentration en flavonoïdes a été quantifiée en utilisant une courbe d'étalonnage établie à partir d'un composé de référence, tel que la quercétine.

La quantification des tanins a été réalisée en utilisant des réactifs spécifiques capables de réagir avec ces composés pour former des complexes colorés. L'absorbance des complexes a été mesurée à une longueur d'onde appropriée. Une courbe d'étalonnage établie à partir d'un tanin de référence a permis de convertir l'absorbance en une concentration en tanins.

Les courbes d'étalonnage obtenus sont montrés dans la **Figure.9** :



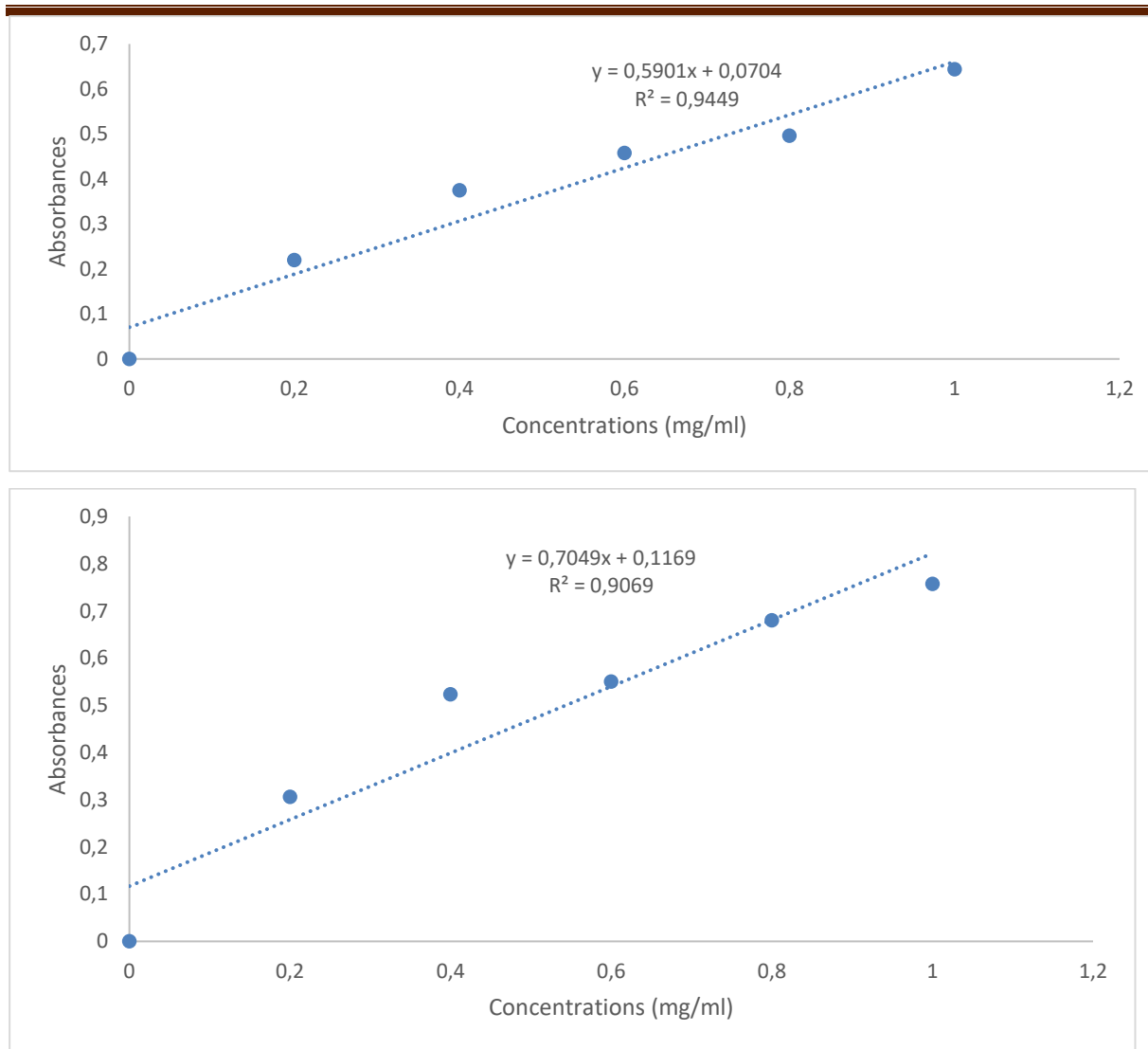


Figure 9 : Courbes d'étalonnage : 1 : Acide gallique, 2 : quercétine, 3 : Acide tannique

Les résultats du dosage sont mentionnés dans le tableau :

Tableau 3 : Dosage des composés phénoliques .

	Polyphénols totaux (mg d'extrait sec)	Flavonoïdes(mg EQ/ g d'extrait sec)	Tanins (mg EAT/dg d'extrait sec)
Extrait	1.39±0.2 ^a	0.31±0.1 ^a	1.27±0.32 ^a
Extrait encapsulé	1.17±0.58 ^b	0.28±0.58 ^b	0.35±0.25 ^b

Nos résultats ont montré que la teneur en polyphénols totaux est 1.39±0.2 mg EAG/g d'extrait sec, en flavonoïdes est 0.31± 0.1 mg EQ/g ES et en tanin est de 1.27±0.32 mg EAT/g ES . L'encapsulation a diminué significativement ($p < 0.05$) les teneurs en polyphénols , en flavonoïdes et en tanins. Les teneurs obtenues pour l'extrait encapsulé sont de 1.17±0.58 mg EAG/g , 0.28±0.58

mg EQ/g et 0.35 ± 0.25 mg EAT/g pour les polyphénols totaux, flavonoïdes et tanins respectivement.

Ces résultats sont inférieurs à ceux obtenus par Oikeh *et al.* (2020) qui ont indiqué que les teneurs en polyphénols totaux, flavonoïdes et tanins sont de $27,14 \pm 0,23$ mg GAE/g, $86,82 \pm 1,82$ mg QE/g et $28,50 \pm 6,80$ mg TE/g, respectivement. Une autre étude effectuée par Sepúlveda *et al.* (2020) a montré des teneurs plus élevées en composés phénoliques. La différence est peut-être due à une variabilité des échantillons ; Les échantillons de matière végétale peuvent varier en termes de qualité, de maturité, de variété, d'origine géographique (Hilali *et al.*, 2019). Les facteurs environnementaux, tels que le climat, les saisons, les conditions de croissance des plantes, peuvent affecter la composition chimique des plantes et donc les teneurs en composés phytochimiques. Par exemple, des variations dans l'ensoleillement, la disponibilité en eau ou les pratiques agricoles peuvent avoir un impact sur la biosynthèse des composés. (El Kantar *et al.* 2018).

6. Taux et efficacité de L'encapsulation de polyphénol

L'alginate et la pectine sont deux matériaux couramment utilisés pour l'encapsulation des composés bioactifs tels que les polyphénols. Des études antérieures ont montré que la combinaison d'alginate de sodium et de pectine augmentait l'efficacité d'encapsulation des polyphénols et des composés volatils, tout en améliorant leur stabilité (Singh *et al.*, 2018).

Les auteurs de cette étude, (Kelebek *et al.*, 2015; Singleton *et al.*, 1999; Spínola *et al.*, 2015), ont confirmé cette utilisation courante de l'acide gallique. Afin de former des capsules, l'alginate a été combiné avec la pectine, car la pectine seule ne formait pas de capsules dans les conditions de réaction évaluées. Cela s'explique par la formation d'une liaison insoluble entre l'alginate et le CaCl_2 .

Les taux d'encapsulation des composés phénoliques (polyphénols totaux, flavonoïdes et tanins) sont présentés dans la **Figure.10** :

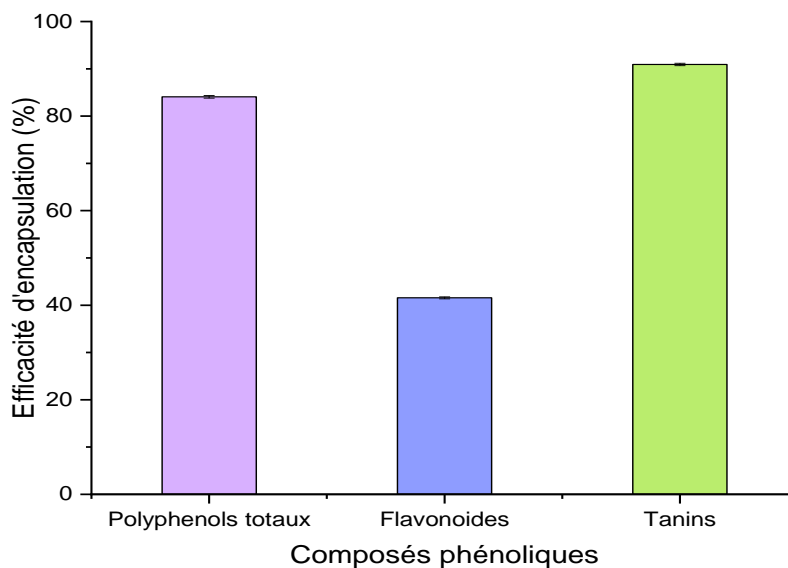


Figure 10 : Taux d'encapsulation des composés phénolique par le polymère pectine-alginate

Nous avons obtenu une efficacité d'encapsulation des polyphénols totaux de 84,072%±0.28 et de Flavonoïdes encapsulé 41,567±0.2 et de Tanins encapsulé 90,92±0.25.

La raison de cette efficacité relativement élevée pourrait être la formation de liaisons (liaisons hydrogène et interactions hydrophobes) entre les polyphénols et les composants du polymère pectine-alginate. Des liaisons hydrogène se forment entre les groupes hydroxyles des polyphénols et les atomes d'oxygène des liaisons glycosidiques des polysaccharides. Des liaisons covalentes peuvent se former entre les acides phénoliques et les polysaccharides(Le Bourvellec, Bouchet *et* Renard, 2005; Saura-Calixto, 2011; Fernandes *et al.*, 2014)

La différence d'efficacité entre les différents composés peut être due à la nature chimique de ces composés. Wang *et al.*, (2013) ont étudié l'importance de la structure des polyphénols pour leur liaison avec les polysaccharides. Ils ont suggéré que l'hydroxylation (trois groupes OH ou moins) des flavonoïdes et la galloylation des catéchines amélioreraient l'adsorption dans le bêta-glucane d'avoine. En revanche, la méthylation ou la méthylation des acides phénoliques réduisaient l'adsorption. La glycosylation avait des influences complexes(Wang *et al.*, 2013).

En analysant ces résultats, il est clair que les tanins et les polyphénols se distinguent par leur exceptionnelle efficacité d'encapsulation, surpassant tous les autres composés , ce qui est en ligne avec les résultats rapportés dans la littérature scientifique. En comparant nos résultats à d'autres études similaires, nous constatons que les taux d'encapsulation des polyphénols extraits de l'aronia dans les perles d'alginate varient considérablement. Par exemple, Tzatsi *et* Goula (2021) ont obtenu des taux variant de 8,94% à 93,87%. Par contre nos résultats sont supérieurs à Pour ce qui est des polyphénols totaux et des *proanthocyanidines* extraits de l'écorce de grenade, leur efficacité d'encapsulation dans les perles d'alginate était de 32% à 46%, selon la concentration initiale des

polyphénols (Zam *et al.*, 2014). Stoica *et al.*(2013)ont signalé une variabilité de 40% à 90% dans l'efficacité d'encapsulation des polyphénols des cynorrhodons dans les perles d'alginate et les perles d'alginate/chitosane. Lorsque les polyphénols des pépins de raisin étaient encapsulés dans les perles d'alginate et les perles d'alginate/chitosane, les taux d'encapsulation étaient respectivement de 78% et 92%(Pedrali *et al.*, 2020). Les études menées par Pasukamonset *et al.*, (2016). ont obtenu des valeurs d'efficacité allant de 75% à 85% pour les polyphénols extraits des fleurs de *Clitoriaternatea* dans les perles d'alginate. Nos résultats surpassent considérablement ceux obtenus par Da Li *et al.* (2021) dans leur étude sur l'encapsulation des polyphénols du thé dans des perles d'alginate en utilisant de l'inuline, de la gomme arabique ou du chitosane. Ils ont observé des taux d'efficacité respectifs de 38,51%, 36,48%, 48,56% et 57,76%.

Selon l'étude de Vallejo-Castillo *et al.* (2020), les résultats ont démontré que les capsules chargées in situ avec une concentration de 900 mg/L d'acide gallique présentaient une efficacité de libération de 25,5 % pour les capsules d'alginate et de 22,2 % pour les capsules d'alginate/pectine. En revanche, lors de l'encapsulation en deux étapes, l'efficacité de libération a augmenté significativement à 73,9 % pour les capsules d'alginate et à 83,2 % pour les capsules d'alginate/pectine. De plus, lorsque la concentration d'acide gallique utilisée était de 200 mg/L, les capsules chargées in situ d'alginate ont présenté une efficacité de libération de 15,7 %, tandis que les capsules d'alginate/pectine ont atteint une efficacité de libération de 22,3 %. Cependant, lors de l'encapsulation en deux étapes, l'efficacité de libération a considérablement augmenté à 91,2 % pour les capsules d'alginate et à 97,7 % pour les capsules d'alginate/pectine

7.Effet de l'encapsulation sur l'activité anti-oxydante

Les résultats fournis dans la **Figure.11** , concernent l'impact de l'encapsulation sur l'activité anti-oxydante des extraits , évalués par les méthodes DPPH et ABTS

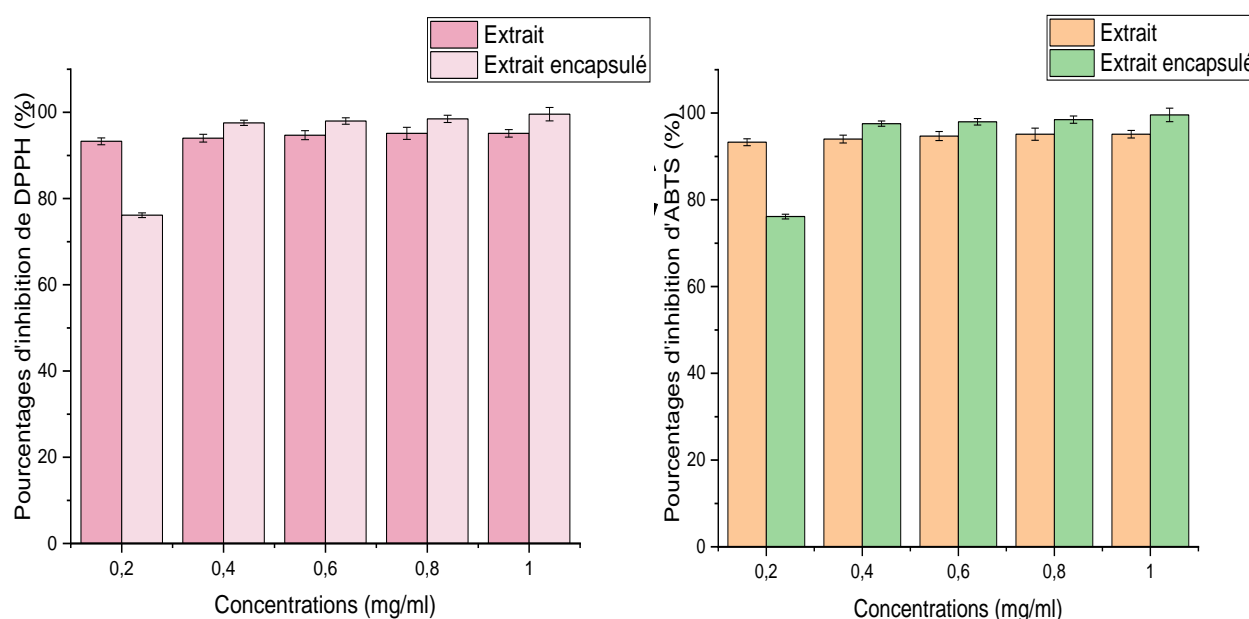


Figure 11 : Effet d'encapsulation sur le pourcentage d'inhibition des radicaux libres : 1 : DPPH, 2, ABTS

Une différence significative ($p < 0.05$) a été observée entre les taux d'inhibition des extraits avant et après encapsulation pour les deux méthodes. Il est remarquable que, à partir d'une concentration de 0,4mg/ml, l'encapsulation a amélioré le taux d'inhibition des deux radicaux DPPH et ABTS.

L'évaluation de l'activité anti-oxydante de l'extrait a révélé des résultats prometteurs, exprimés en pourcentage d'inhibition, lors des tests DPPH et ABTS (Francenia Santos-Sánchez *et al.*, 2019 ; San Miguel-Chávez, 2017).

Les mesures d'activité anti-oxydante réalisées à l'aide du test DPPH ont révélé des pourcentages élevés, allant de $97 \pm 0,23\%$ à $97,5 \pm 0,37\%$. De même, dans le test ABTS, l'activité anti-oxydante a été évaluée entre $93,29 \pm 0,15\%$ et $95,14 \pm 0,20\%$. Ces résultats démontrent de manière significative la capacité de l'extrait de polyphénols à neutraliser efficacement les espèces réactives de l'oxygène.

En comparaison, les chercheurs Yuan Chen *et al.* (2021) ont observé des variations significatives et inférieures dans les activités anti-oxydantes des échantillons d'agrumes, mesurées à l'aide des tests DPPH et ABTS. Les valeurs d'activité anti-oxydante dans le test DPPH se situaient dans une fourchette de $29,5 \pm 0,001\%$ jusque à $78,5 \pm 0,002\%$, tandis que dans le test ABTS, elles variaient de $37,5 \pm 0,001\%$ à $71 \pm 0,001\%$. Ces différences observées entre nos résultats et ceux de cette étude peuvent être attribuées à des variations dans la source des échantillons, les méthodes d'extraction, les méthodes d'analyse et la variabilité naturelle des composés étudiés. Ces facteurs peuvent tous contribuer aux variations dans les activités anti-oxydantes mesurées (Xu *et al.*, 2008).

L'évaluation de l'activité anti-oxydante des polyphénols encapsulés, mesurée à l'aide des tests DPPH et ABTS, a révélé des résultats significatifs et prometteurs. Les mesures d'activité anti-oxydante dans le test DPPH ont montré des pourcentages allant de $86 \pm 0,52\%$ à $93 \pm 0,13\%$, ce qui témoigne de la capacité des polyphénols encapsulés à neutraliser efficacement les radicaux libres. De même, les valeurs obtenues dans le test ABTS ont présenté une variation de $76,14 \pm 0,40\%$ à $99,57 \pm 0,30\%$, soulignant ainsi l'activité anti-oxydante remarquable de ces composés.

Dans une étude similaire réalisée par Smith *et al.* (2023), l'activité anti-oxydante des polyphénols encapsulés a été évaluée à l'aide des tests DPPH et ABTS. Nos résultats ont démontré des pourcentages d'inhibition plus élevés que ceux obtenus dans leur étude. Dans le test DPPH, nos résultats variaient de $80 \pm 0,45\%$ à $88 \pm 0,20\%$, tandis que dans le test ABTS, ils allaient de $70,21 \pm$

0,35% à $92,15 \pm 0,25\%$. Les valeurs de IC50 obtenues pour les tests DPPH et ABTS (tableau 04) sont remarquablement basses, ce qui indique une forte activité anti-oxydante des polyphénols.

Les résultats de calcul d'IC50(mg/ml) sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : IC50 de polyphénol extrait et encapsulé.

IC50 (mg/ml)	DPPH	DPPH	ABTS
Extrait		0.10 ± 0.33^b	0.10 ± 0.42^b
Extrait encapsulé		0.11 ± 0.16^a	0.13 ± 0.30^a

Les résultats des IC50 pour les tests DPPH et ABTS révèlent des informations importantes sur l'activité anti-oxydante des polyphénols, qu'ils soient sous forme d'extrait ou encapsulés. Dans le test DPPH, l'IC50 de l'extrait de polyphénols est de $0,10 \pm 0,33\text{mg/ml}$, tandis que celui des polyphénols encapsulés est légèrement plus élevé, à $0,11 \pm 0,16.\text{mg/ml}$. Bien que la différence soit minime, cela suggère que l'encapsulation peut avoir un léger impact sur l'activité anti-oxydante des polyphénols. En revanche, dans le test ABTS, l'IC50 de l'extrait de polyphénols est de $0,10 \pm 0,42\text{mg/ml}$, tandis que celui des polyphénols encapsulés est plus élevé, à $0,13 \pm 0,30\text{mg/ml}$. Cette différence indique que l'encapsulation peut affecter davantage l'activité anti-oxydante des polyphénols dans le test ABTS. Toutefois, malgré ces variations, les deux formes des polyphénols démontrent une forte capacité à inhiber l'activité des radicaux libres, suggérant leur potentiel en tant qu'agents antioxydants puissants. Il est important de prendre en compte d'autres facteurs tels que les méthodes d'extraction et les conditions expérimentales lors de l'interprétation de ces résultats.

La différence dans l'activité anti-oxydante entre les extraits de polyphénols et les polyphénols encapsulés peut être attribuée à la matrice utilisée dans l'encapsulation, qui est un mélange de pectine et d'alginate. Cette matrice peut jouer un rôle clé en préservant l'activité anti-oxydante des polyphénols encapsulés. Les groupes carboxyle et hydroxyle du complexe pectine-alginate permettent des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène avec les polyphénols. Ces interactions contribuent à la protection de l'activité antioxydante des polyphénols en les encapsulant et en les préservant des conditions environnementales défavorables. (Vikas Dadwal *et al.*, 2021)).

De plus, certains types d'alginate présents dans le complexe peuvent contenir des groupes sulfate. Ces groupes sulfate offrent des interactions électrostatiques supplémentaires avec les polyphénols, renforçant ainsi la stabilité de l'encapsulation et la protection de l'activité anti-oxydante. (Onamon Chongsrimsirisakhhol *et* Tantawan Pirak, 2023).

Il convient de noter que l'impact de l'encapsulation sur l'activité anti-oxydante des polyphénols peut varier en fonction des méthodes d'encapsulation utilisées, des types de polyphénols et des conditions spécifiques de l'expérience .

7. Analyse FTIR des extraits phénoliques et de l'huile essentielle encapsulés dans le polymère : Pectine-alginate

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode couramment utilisée pour l'identification et l'analyse des différents composés chimiques. La FTIR permet de détecter les différentes liaisons chimiques présentes dans une substance, ce qui permet d'identifier les groupes fonctionnels et de caractériser la structure moléculaire. Les résultats de l'analyse FTIR des extraits phénoliques et de l'huile essentielle encapsulés dans le polymère : Pectine-alginate sont montrés dans **la figure 12**

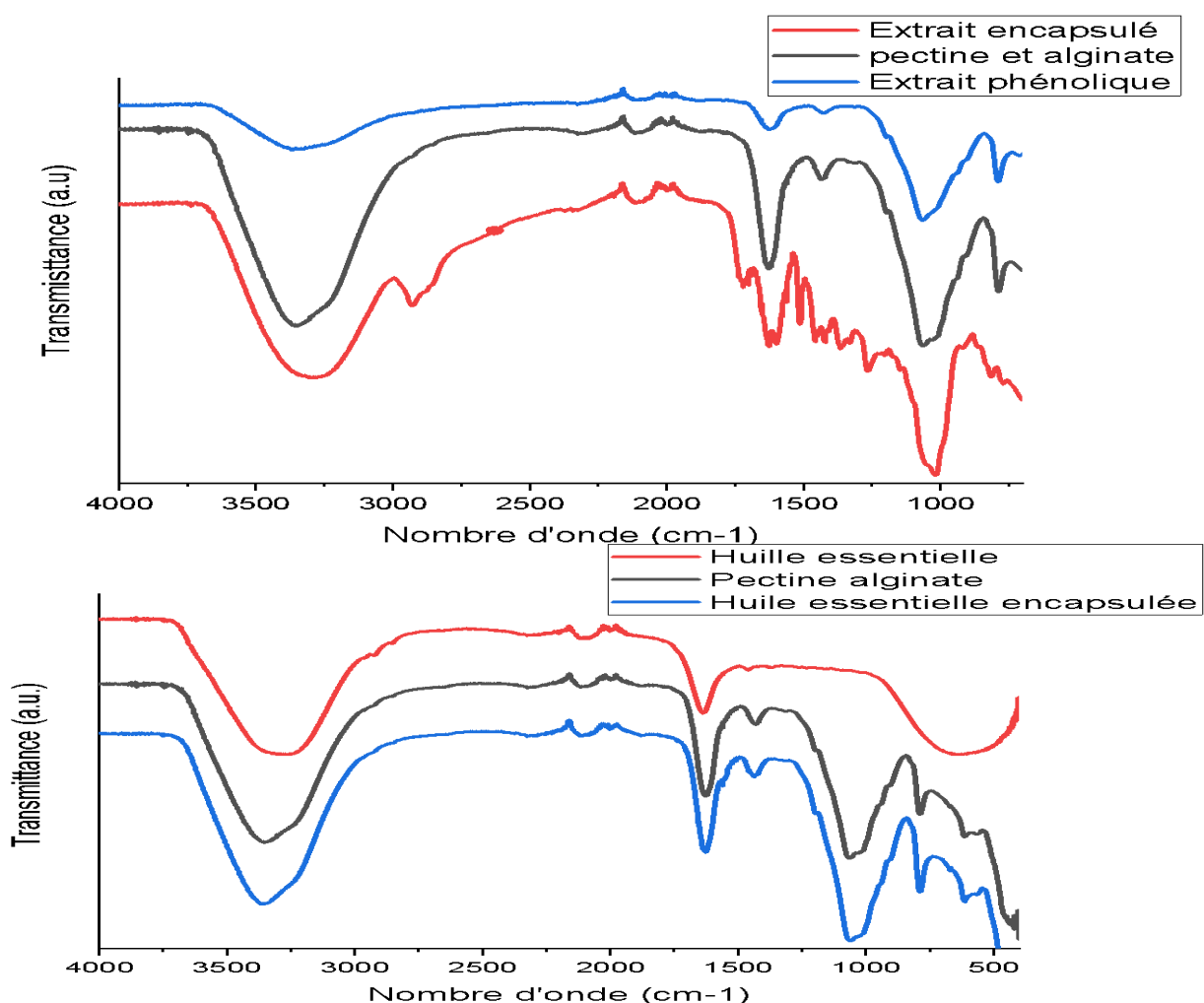


Figure 12 : Analyse FTIR des extraits phénoliques et de l'huile essentielle encapsulés dans le polymère : Pectine-alginate

Dans le cas des extraits phénoliques, Lors de l'analyse FTIR des polyphénols, les bandes d'absorption ont été identifiées : Bande d'absorption à environ 3600-3200 cm^{-1} : Cette région correspond généralement aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (O-H) présents dans les polyphénols (Selvaraj *et al.*, 2018).

Bande d'absorption à environ 1700-1600 cm^{-1} : Cette région est associée aux vibrations de la liaison C=O (carbonyl) présente dans certains polyphénols, tels que les acides phénoliques. Bande d'absorption à environ 1600-1500 cm^{-1} : Cette région est souvent attribuée aux vibrations de flexion des groupes aromatiques présents dans les structures des polyphénols (Garrido *et al.*, 2016).

Bande d'absorption à environ 1200-1000 cm^{-1} : Cette région est caractéristique des vibrations de flexion des liaisons C-O (carbonyl et éther) présentes dans les polyphénols (Espina *et al.*, 2022).

Dans le cas de polymères de la pectine et l'alginate, les principaux groupes fonctionnels et liaisons chimiques identifiés par FTIR incluent :

Liaison O-H : La présence d'une bande d'absorption large et intense autour de 3200-3600 cm^{-1} est caractéristique des groupes hydroxyle (O-H) associés à l'eau et aux groupes alcool. Cette bande est souvent observée dans les polysaccharides (Urias-Orona *et al.*, 2010).

Liaisons C=O est peut être attribuée aux liaisons carbonyl (C=O) présentes dans les groupes acide galacturonique et méthyl-ester qui sont généralement observées autour de 1600-1750 cm^{-1} ou aux liaisons carbonyl (C=O) (Dennis *et al.* 2022) de l'alginate qui se situent généralement autour de 1600-1750 cm^{-1} . La bande d'absorption à environ 1650 cm^{-1} est souvent attribuée à la liaison C=O des groupes acides uroniques (Al Monla *et al.*, 2022).

Liaisons C-O-C : Les liaisons C-O-C caractéristiques des liaisons glycosidiques entre les unités de sucre dans la pectine et de l'alginate sont observées autour de 1000-1100 cm^{-1} (Aziz *et al.*, 2020 ; Adam *et al.*, 2022 ; Al Monla *et al.*, 2022).

Liaisons C-H : Les groupes méthyle (CH_3) présents dans la pectine (Perumal, *et al.*, 2018) ou de l'alginate ont été détectés par des bandes d'absorption à environ 1370 cm^{-1} .

L'analyse FTIR des extraits phénoliques encapsulés dans un polymère pectine-alginate, s bandes d'absorptions suivantes ont été identifiées :

Bande d'absorption à environ 3600-3200 cm^{-1} : Cette région correspond généralement aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (O-H) présents dans la pectine et l'alginate ou des groupements hydroxyle des composés phénoliques.

Bande d'absorption à environ 1750-1650 cm^{-1} : Cette région est associée aux vibrations de la liaison C=O (carbonyl) présente dans les groupes acide uronique de la pectine et l'alginate, ainsi que les groupes carbonyl présents dans les extraits phénoliques.

Bande d'absorption à environ 1600-1500 cm^{-1} : Cette région est généralement attribuée aux vibrations de flexion des groupes aromatiques présents dans les extraits phénoliques.

Bande d'absorption à environ 1200-1000 cm^{-1} : Cette région est caractéristique des vibrations de flexion des liaisons C-O (carbonyl et éther) présentes dans la pectine, l'alginate et les extraits phénoliques. Avec l'apparition de nouvelles bandes qui ne sont pas identifiées dans le polyphénols ou le polymère pectine-alginate avant l'encapsulation a été constatée.

Cependant, les changements observés dans la région typique de l'étirement C-OH (1200-1050 cm^{-1}) sont importants pour les alcools, les polyphénols et les polysaccharides, ce qui indique qu'il existe une interaction probable entre la molécule encapsulée et les matériaux d'encapsulation associés à ce type de groupe (Vallejo-Castillo *et al.*, 2020).

L'apparition de nouvelles bandes dans le spectre FTIR après l'encapsulation des extraits phénoliques dans le polymère pectine-alginate peut s'expliquer par plusieurs facteurs :

L'encapsulation des extraits phénoliques peut entraîner des interactions chimiques entre les composés phénoliques et les polymères. Ces interactions peuvent conduire à la formation de nouvelles liaisons chimiques ou à des changements conformationnels dans les molécules, ce qui peut se traduire par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le spectre FTIR. Les extraits phénoliques encapsulés peuvent former des complexes avec les polymères pectine-alginate, ce qui peut donner lieu à des interactions non covalentes, telles que des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques. Ces complexes peuvent avoir des vibrations spécifiques qui se manifestent par des nouvelles bandes d'absorption dans le spectre FTIR (Flamminii *et al.*, 2020).

Pour l'huile essentielle, les bandes identifiées pour l'huile essentielle sont les suivantes :

La bande spectrale à 3345 cm^{-1} pourrait être attribuée aux vibrations d'étirement du groupe fonctionnel OH des alcools (Cebi *et al.*, 2021).

Bande d'absorption à environ 1750-1650 cm^{-1} : Cette région est caractéristique des vibrations de la liaison C=O (carbonyl) présente dans certains composés de l'huile essentielle ou aux vibrations d'étirement du groupe C-C (Yang *et al.*, 2005). Le pic autour de 1515 cm^{-1} provient des vibrations du squelette C-C de l'anneau aromatique des substances aromatiques (Li *et al.*, 2013). Les bandes à 1451 et 1377 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations de flexion COH et aux vibrations de flexion asymétrique + symétrique du C-H (Berechet *et al.*, 2015).

Lors de l'analyse FTIR d'une huile essentielle encapsulée dans un polymère pectine-alginate, plusieurs bandes d'absorption caractéristiques ont été observées.

Bande d'absorption à environ 3600-3200 cm^{-1} : Cette région correspond généralement aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (O-H) présents dans la pectine et l'alginate ou elle pourrait être attribuée aux vibrations d'étirement du groupe fonctionnel OH des alcools des huiles essentielles

Bande d'absorption à environ 1750-1650 cm^{-1} : Cette région est caractéristique des vibrations de la liaison C=O (carbonyl) présente dans certains composés de l'huile essentielle, tels que les aldéhydes ou les cétones, ainsi que dans les groupes acide uronique de la pectine et l'alginate.

Bande d'absorption à environ 1600-1500 cm^{-1} : Cette région est souvent attribuée aux vibrations de flexion des groupes aromatiques présents dans les composés de l'huile essentielle.

Bande d'absorption à environ 1450 cm^{-1} : Cette bande est généralement associée aux vibrations de déformation des groupes CH₃ présents dans les composés de l'huile essentielle et éventuellement dans le polymère pectine-alginate.

Bande d'absorption à environ 1100-1000 cm^{-1} : Cette région est caractéristique des vibrations de flexion des liaisons C-O présentes dans les composés de l'huile essentielle, tels que les esters ou les alcools, ainsi que dans le polymère pectine-alginate ou elle peut être attribuée respectivement aux vibrations du groupe hydroxyle et aux vibrations des groupes méthylène (Berechet *et al.*, 2015). La bande à 770 cm^{-1} peut être attribuée aux déformations du C-H (Tavares *et Norena*, 2020).

9. Pain sans gluten à base de lentille rouge enrichi en extraits et huile essentielle

Structure alvéolaire des pains

L'objectif de cette partie de l'étude était d'évaluer l'impact de l'ajout d'extraits et d'huile essentielle encapsulés sur la structure alvéolaire des pains sans gluten **Figure.13**. Pour cela, deux formules améliorées contenant ces ingrédients encapsulés ont été comparées à un pain sans gluten non amélioré utilisé comme témoin. L'analyse de la structure alvéolaire s'est concentrée sur la quantification du nombre et de la taille des alvéoles présentes dans les différentes formulations de pain. **Figure.14**



Figure 13 : Pain sans gluten : A : Témoin, B : Avec polyphénols encapsulés , C : Avec huile essentielle encapsulée

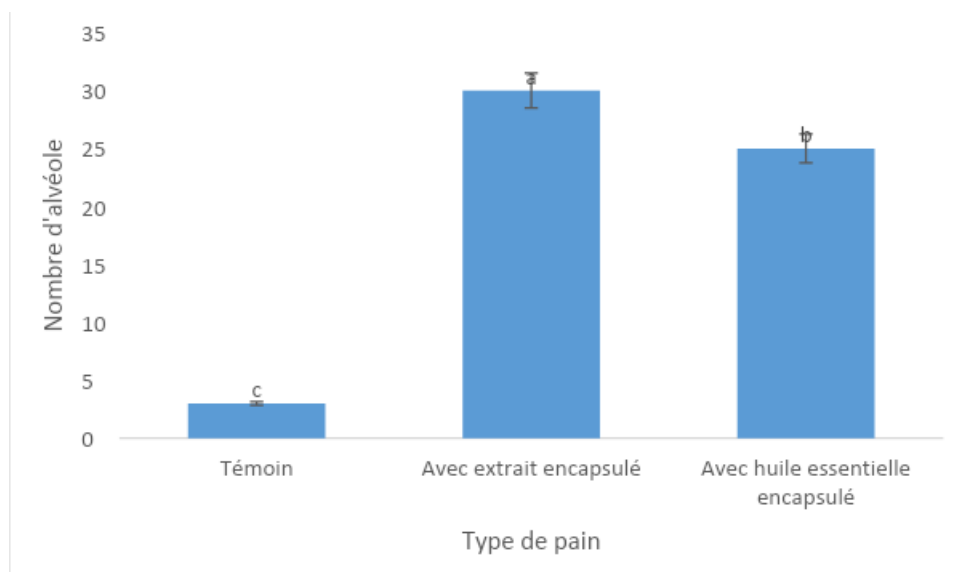


Figure 14: Nombre d'alvéole des différentes formulations de pain sans gluten

Il existe une différence significative ($p < 0.05$) entre les différentes formulations. Les résultats ont révélé des différences significatives entre les formules améliorées et le témoin en termes de structure alvéolaire. Les pains sans gluten enrichis en extraits et huile essentielle encapsulés ont présenté un nombre plus élevé d'alvéoles, ce qui indique une meilleure aération de la mie. De plus, les alvéoles dans les pains améliorés étaient de taille plus uniforme et plus homogène, suggérant une meilleure répartition des gaz de fermentation.

Ces observations suggèrent que l'encapsulation des extraits et de l'huile essentielle a un impact positif sur la structure alvéolaire des pains sans gluten. Les complexes formés entre ces ingrédients et les composants de la pâte ont probablement favorisé la rétention des gaz de fermentation, conduisant à une meilleure formation et stabilité des alvéoles.

Les pains et les gâteaux sont des aliments traditionnels généralement préparés à partir de farine de blé. Cependant, le gluten, principal composant du blé responsable de la qualité de ces produits, est évité dans le régime alimentaire des personnes atteintes de la maladie cœliaque. Ces dernières années, le marché des pains et des gâteaux sans gluten s'est développé, avec l'utilisation de farines composites et sans blé, et des efforts importants sont déployés pour améliorer leur qualité. Dans la production de pains et de gâteaux sans gluten, l'absence de gluten est un enjeu crucial et représente un défi pour la structure des produits. Pour compenser cette absence, diverses formulations sans gluten ont utilisé des gommes pour imiter les propriétés viscoélastiques du gluten. Les gommes sont composées de plusieurs polysaccharides hydrosolubles ayant des structures chimiques variées, ce qui leur confère une gamme de propriétés fonctionnelles adaptées à cette application. Elles modifient les propriétés de l'amidon et offrent des avantages tels que l'amélioration du goût, de la sensation en bouche et de la texture des aliments. De plus, elles retardent la rétrogradation de l'amidon, améliorent la rétention d'humidité et contribuent à l'amélioration globale de la qualité des pains et des gâteaux sans gluten pendant leur stockage (Salehi, 2019).

Dans notre étude, l'ajout de capsules à base de pectine-alginate, faisant partie de ces gommes, a permis d'améliorer certaines qualités du pain, telles que le nombre d'alvéoles, ce qui contribue à une meilleure texture. Les hydrocolloïdes naturels améliorent le mélange et prolongent la durée de conservation des produits de boulangerie en retenant l'humidité et en évitant la synerèse dans les aliments surgelés et les garnitures de tarte (Ozkoc *et Seyhun*, 2015).

Plusieurs études ont été menées montrant l'utilisation potentielle des gommes dans la fabrication de pains et de gâteaux, y compris le pain sans gluten, le pain de blé, le pain de blé complet, le pain de seigle, le pain à l'amidon enrichi en protéines et la pâte à pain surgelée (Bourekoua *et al.*, 2018; Gómez *et al.*, 2007; Heiniö *et al.*, 2016; Ho et NoorAziah, 2013; Pečivová *et al.*, 2013; Salehi, 2017). (Majzoubi *et al.*, 2017) ont étudié les effets de la poudre de pulpe de carotte et d'un mélange de

pectine et de xanthane sur la qualité de la pâte sans gluten et des gâteaux. L'ajout de différentes gommes aux produits de boulangerie a significativement augmenté la capacité d'absorption d'eau (Kaur *et al.*, 2015; Salehi, 2017).

La fonctionnalité des polysaccharides d'origine et de structure chimique différentes (alginate de sodium, pectine, hydroxypropylméthylcellulose) sur la qualité des gâteaux jaunes et leur (Gómez *et al.*, 2007). Les caractéristiques physiques des gâteaux frais et leur évolution dans le temps ont été notablement influencées par le type de gomme utilisée. En général, à l'exception de la pectine, l'acceptabilité globale des gâteaux jaunes a été améliorée par l'ajout d'hydrocolloïdes.

Lazaridou *et al.*(2007) ont étudié l'effet de la pectine sur la rhéologie de la pâte et les paramètres de qualité du pain. La formulation était basée sur de la farine de riz, de l'amidon de maïs et de la caséinate de sodium. Il a été démontré que la pectine a un effet sur les propriétés viscoélastiques, donnant des pâtes renforcées et sur l'élasticité et la résistance à la déformation de la pâte.

Le pain enrichi en polyphénols et en huile essentielle a été amélioré grâce à la formation de complexes entre ces composants et les protéines et/ou les polysaccharides. Ces complexes se forment de manière réversible par des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle des polyphénols et les groupes carbonyle des résidus peptidiques des protéines (Shahidi *et al.*, 1995; Renard *et al.*, 2001; Almajano *et al.*, 2007). Ces interactions créent un réseau qui améliore la texture du pain sans gluten.

Ces complexes peuvent être stabilisés davantage par des liaisons covalentes et ioniques entre le phénolate et les molécules de protéines, ou par des interactions hydrophobes où les molécules de polyphénols se fixent à la surface des protéines ou se lient à différentes molécules de protéines (Shahidi *et al.*, 1995). De plus, la formation de complexes entre les antioxydants phénoliques et les polysaccharides se produit de manière similaire à celle entre les antioxydants phénoliques et les protéines, impliquant des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes. Ces interactions sont favorisées par des cavités hydrophobes et sont influencées par des facteurs tels que la taille moléculaire, la flexibilité conformationnelle des antioxydants phénoliques et leur solubilité dans l'eau (Renard *et al.*, 2001). Toutes ces interactions contribuent à améliorer la texture du pain.

En conclusion, les améliorations du pain enrichi en polyphénols et en huile essentielle sont dues à la formation de complexes réversibles avec les protéines et/ou les polysaccharides. Ces interactions, impliquant des liaisons hydrogène, des interactions hydrophobes et d'autres types de liaisons, jouent un rôle clé dans l'amélioration de la texture du pain sans gluten.

Conclusion et perspective

L'étude avait pour objectif la valorisation des déchets d'orange, une famille d'agrumes importante en Algérie. Différentes activités biologiques de l'écorce d'orange ont été étudiées, notamment l'activité anti-oxydante des composés phénoliques et de l'huile essentielle. De plus, la pectine a été extraite et utilisée comme matrice d'encapsulation pour ces composés bioactifs. Une analyse FTIR a été réalisée pour étudier les interactions et les caractéristiques chimiques des vecteurs d'encapsulation. Enfin, les composés bioactifs ont été incorporés dans un aliment pour évaluer leur efficacité. Les composés bioactifs ont été extraits par macération pour les polyphénols, par hydrodistillation pour l'huile essentielle, et par hydrolyse acide pour isoler la pectine. Les teneurs en polyphénols totaux, flavonoïdes et tanins ont été déterminées quantitativement à l'aide de trois méthodes différentes. La méthode de FolinCiocalteu a révélé des quantités significatives de polyphénols, tandis que la méthode d' $AlCl_3$ a montré des quantités modérées de flavonoïdes et de tanins dans l'écorce d'orange. Le pouvoir antioxydant des polyphénols et de l'huile essentielle a été évalué par les méthodes DPPH et ABTS, démontrant une forte activité anti-oxydante pour tous les extraits. L'encapsulation des composés bioactifs a été réalisée en utilisant une matrice de pectine-alginate, ce qui s'est avéré efficace. L'encapsulation a permis de protéger les composés bioactifs, d'améliorer leur stabilité et de contrôler leur libération.

Finalement, l'étude a démontré les activités anti-oxydantes des composés phénoliques et de l'huile essentielle extraits de l'écorce d'orange. L'encapsulation de ces composés dans une matrice de pectine-alginate s'est révélée efficace. Ces résultats suggèrent que les déchets d'orange peuvent être valorisés pour leur potentiel bioactif et pourraient être utilisés dans l'industrie alimentaire comme ingrédients fonctionnels ou additifs bénéfiques pour la santé. Les extraits et l'huile essentielle encapsulés ont été utilisés comme améliorant dans un pain sans gluten à base de lentilles corail, et les résultats obtenus ont été prometteurs, améliorant la qualité du pain.

À l'essor de cette étude, il est souhaitable de poursuivre la recherche dans plusieurs domaines pour approfondir nos connaissances et maximiser l'utilisation des déchets d'orange. Voici quelques aspects à considérer :

- Approfondir l'évaluation de l'effet sur la santé humaine.
- Étudier la stabilité à long terme des composés encapsulés.
- Comprendre les mécanismes d'encapsulation.
- Explorer les applications industrielles potentielles.
- Évaluer l'impact environnemental de la valorisation des déchets d'orange.

Références bibliographiques

Aboudaou, M. (2017) *Application de technique innovante de type micro-onde à l'extraction des huiles essentielles des citrus d'Algérie*. Thesis.

Adam, A.A. *et al.*(2022) 'A new approach to understanding the interaction effect of salt and plasticizer on solid polymer electrolytes using statistical model and artificial intelligence algorithm', *Journal of Non Crystalline Solids*, 587, p. 121597.

Ahmad, M., Iqbal, Z., Anjum, F., & Sultan, J. (2006). Genetic variability to essential oil composition in four citrus fruit species. *Pakistan Journal of Botany*, 38.

Al Monla, R. *et al.*(2022) 'Fucoidan and Alginate from the Brown Algae *Colpomeniasinuosa* and Their Combination with Vitamin C Trigger Apoptosis in Colon Cancer', *Molecules*, 27(2), p. 358. Almajano, M. P., Delgado, M. E., & Gordon, M. H. (2007). Changes in the antioxidant properties of protein solutions in the presence of epigallocatechin gallate. *Food Chemistry*, 101(1), 126-130.

Antony, A., Farid, M., (2022). Effect of Temperatures on Polyphenols during Extraction. *Applied Sciences* 12, 2107.

Assad, Y. O. H., Torto, B., Hassanali, A., Njagi, P. G. N., Bashir, N. H. H., & Mahamat, H. (1997). Seasonal variation in the essential oil composition of *Commiphora quadricincta* and its effect on the maturation of immature adults of the desert locust, *Schistocerca gregaria*.

Auriemma, G. *et al.* (2013) 'Prilling for the development of multi-particulate colon drug delivery systems: Pectin vs. pectin–alginate beads', *Carbohydrate Polymers*, 92(1), pp. 367–373.

Aziz, S.B. *et al.*(2020) 'Fabrication of high performance energy storage EDLC device from proton conducting methylcellulose: dextran polymer blend electrolytes', *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), pp. 1137–1150

Bai X-L , Fan Z- L, Li L, Zhang H, Liu Q-R , Fu Y-J.,(2019) Protection of tea polyphenols on fibrinolytic function of human vascular endothelial cells in vitro. *SciTechnol Food Ind.*

Bailly, M. (1955) *Etude sur l'extraction de la pectine d'agrumes*.

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2), 446-475.

Berechet, M. *et al.* (2015) 'Composition of the essential oil of *Rosa damascena* Mill. cultivated in Romania', 66, pp. 1986–1991.

Bidoret, A. *et al.* (2017) 'Production of κ -carrageenan beads by prilling process', *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(4), pp. 799–805.

- Blois MS(1958) .Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181,
- Bora, H., Kamle, M., Mahato, D. K., Tiwari, P., & Kumar, P. (2020). Citrus Essential Oils (CEOs) and Their Applications in Food : An Overview. *Plants (Basel, Switzerland)*, 9(3), 357.
- Boudjit, D., El-hadi, D. and Announ, M. (2022) ‘ÉTUDE DE L’INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES DE LA POUDRE DES ECORCES DES FRUITS DE MANDARINE : CITRUS RETICULATA BLANCO L. SUR LE RENDEMENT ET LA QUALITE DE L’HUILE ESSENTIELLE’, *AGROBIOLOGIA*, 12(1), pp. 2862–2869.
- Boukroufa, m. (2016). Extraction de Substances à Haute Valeur Ajoutée à Partir de Rejets de l’Industrie Agro-Alimentaire.
- Bourekoua, H., Rózyło, R., Benatallah, L., Wójtowicz, A., Łysiak, G., Zidoune, M. N., & Sujak, A. (2018). Characteristics of gluten-free bread : Quality improvement by the addition of starches/hydrocolloids and their combinations using a definitive screening design. *European Food Research and Technology*, 244(2), 345-354.
- Bousselsela, H., Ghedadba, N., Hambaba, L., Hachemi, M., Dassamiour, S., Mouffouk, C., (2022). In vivo Anti-inflammatory Activities of *Marrubium vulgare* L. and *Marrubiumdeserti* de Noé Species Growing in Algeria. *Phytothérapie* 20, 214–223.
- Bouzabata, A. (2015,). CONTRIBUTION A L’ÉTUDE D’UNE PLANTE MÉDICINALE ET AROMATIQUE *MYRTUS COMMUNIS* L. (phdthesis). Faculté de Médecine, Université Badji-Mokhtar, Annaba, Algérie.
- Bragazza, L., Freeman, C., (2007). High nitrogen availability reduces polyphenol content in Sphagnum peat. *Science of The Total Environment* 377, 439–443..
- Brat, P., Georgé, S., Bellamy, A., Chaffaut, L.D., Scalbert, A., Mennen, L., Arnault, N., Amiot, M.J., (2006). Daily Polyphenol Intake in France from Fruit and Vegetables. *The Journal of Nutrition* 136, 2368–2373.
- Bruneton, j. (1997). Librairie Lavoisier.
- Butt, A.S., Nisar, N. and Mughal, T. (2018) ‘A review: Therapeutics potentials of phytochemical drugs and their loading in pH specific degradable Nano-drug carrier targeting colorectal cancer’, *JPMA. The Journal of the Pakistan Medical Association*, 68(4), pp. 607–614.
- Cakar, Belkis, Serdar Aydin, Gamze Varank, et H. KurtulusOzcan. (2020). « Assessment of Environmental Impact of FOOD Waste in Turkey ». *Journal of Cleaner Production* 244: 118846.
- Cao, Y. and Mezzenga, R. (2020) ‘Design principles of food gels’, *Nature Food*, 1(2), pp. 106–118.

Cebi, N., Arici, M. and Sagdic, O. (2021) 'The famous Turkish rose essential oil: Characterization and authenticity monitoring by FTIR, Raman and GC-MS techniques combined with chemometrics', *Food Chemistry*, 354, p. 129495.

C-F. , (2016) Study of effect of hydrolysis on the antioxidant activity of areca polyphenols and study on the synergistic antioxidant properties of polyphenol.

Chandel, V. *et al.* (2022) 'Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications', *Foods*, 11(17), p. 2683.

Chongsrimisirisakhol, O., Pirak, T., (2023). *Polyphenol Release and Antioxidant Activity of the Encapsulated Antioxidant Crude Extract from Cold Brew Spent Coffee Grounds under Simulated Food Processes and an In Vitro Static Gastrointestinal Model. Foods 12, 1000.*

Cimino, C. *et al.* (2021) 'Essential Oils: Pharmaceutical Applications and Encapsulation Strategies into Lipid-Based Delivery Systems', *Pharmaceutics*, 13(3), p. 327.

Ćorković, I., Pichler, A., Ivić, I., Šimunović, J. & Kopjar, M., (2021), 'Microencapsulation of Chokeberry Polyphenols and Volatiles: Application of Alginate and Pectin as Wall Materials', *Gels*, 7(4), 231.

Cory, H., Passarelli, S., Szeto, J., Tamez, M., Mattei, J., (2018). The Role of Polyphenols in Human Health and Food Systems: A Mini-Review. *Front. Nutr.* 5, 87.

Cruz Barrera, M. *et al.* (2020) 'Formulating bacterial endophyte: Pre-conditioning of cells and the encapsulation in amidated pectin beads', *Biotechnology Reports*, 26, p. e00463.

Daas, P.J.H. *et al.* (1999) 'Investigation of the non-esterified galacturonic acid distribution in pectin with endo-polygalacturonase', *Carbohydrate Research*, 318(1), pp. 135–145.

Dadwal, V., Pal, A., & Singh, I. (2021). Encapsulation of polyphenols: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 61(5), 830-853.

Dalmoro, A. *et al.* (2017) 'Encapsulation of Active Molecules in Microparticles Based on Natural Polysaccharides', *Natural Product Communications*, 12, pp. 863–866.

Damien, Alain. (2016). *Guide du traitement des déchets: réglementation et choix des procédés.* 7e éd. Paris: Dunod.

Del Rio, D., Rodriguez-Mateos, A., Spencer, J.P.E., Tognolini, M., Borges, G., Crozier, A., (2013). Dietary (Poly)phenolics in Human Health: Structures, Bioavailability, and Evidence of Protective Effects Against Chronic Diseases. *Antioxidants & Redox Signaling* 18, 1818–1892.

Dierings de Souza, E.J. *et al.* (2021) 'Polysaccharides as wall material for the encapsulation of essential oils by electrospun technique', *Carbohydrate Polymers*, 265, p. 118068.

- Dutta, S. *et al.* (2011) 'Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue', *Desalination*, 275(1), pp. 26–36.
- El Kantar, Sally, Nadia Boussetta, Nikolai Lebovka, Felix Foucart, Hiba N. Rajha, Richard G. Maroun, Nicolas Louka, et Eugene Vorobiev. (2018). « Pulsed Electric Field Treatment of Citrus Fruits: Improvement of Juice and Polyphenols Extraction ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 46 (avril): 153-61.
- Esparza, I., Cimminelli, M.J., Moler, J.A., Jiménez-Moreno, N., Ancín-Azpilicueta, C., (2020). Stability of Phenolic Compounds in Grape Stem Extracts. *Antioxidants* 9, 720.
- Espina, A., Sanchez-Cortes, S. and Jurašeková, Z. (2022) 'Vibrational Study (Raman, SERS, and IR) of Plant Gallnut Polyphenols Related to the Fabrication of Iron Gall Inks', *Molecules*, 27(1), p. 279.
- Fernandes, A. *et al.* (2014) 'Structural characterization of inclusion complexes between cyanidin-3-O-glucoside and β -cyclodextrin', *Carbohydrate Polymers*, 102, pp. 269–277.
- Fisher, K., & Phillips, C. (2008). Potential antimicrobial uses of essential oils in food : Is citrus the answer? *Trends in Food Science & Technology*, 19(3), 156-164.
- Flamminii, F. *et al.* (2020) 'Structuring alginate beads with different biopolymers for the development of functional ingredients loaded with olive leaves phenolic extract', *Food Hydrocolloids*, 108, p. 105849.
- Franchomme, P., & pénoel. (1990). L'aromathérapie exactement.
- Frangne, L., (2020). Intérêts des plantes contenant des polyphénols dans les troubles rénaux et urinaires, chez les animaux.
- Garrido, C., Diaz-Fleming, G. and Campos-Vallette, M.M. (2016) 'SERS spectrum of gallic acid obtained from a modified silver colloid', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 163, pp. 68–72.
- Gómez, M., Ronda, F., Caballero, P. A., Blanco, C. A., & Rosell, C. M. (2007). Functionality of different hydrocolloids on the quality and shelf-life of yellow layer cakes. *Food Hydrocolloids*, 21(2), 167-173.
- Groult, S., Buwalda, S. and Budtova, T. (2021) 'Pectin hydrogels, aerogels, cryogels and xerogels: Influence of drying on structural and release properties', *European Polymer Journal*, 149, p. 110386.
- Heiniö, R. L., Noort, M. W. J., Katina, K., Alam, S. A., Sozer, N., de Kock, H. L., Hersleth, M., & Poutanen, K. (2016). Sensory characteristics of wholegrain and bran-rich cereal foods – A review. *Trends in Food Science & Technology*, 47, 25-38.
- Hilali, Soukaina, Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Karine Ruiz, Abdessamed Hejjaj, Fatima Ait Nouh, Ali Idlimam, Antoine Bily, Laila Mandi, et Farid Chemat. (2019). « Green Extraction of Essential Oils, Polyphenols, and Pectins from Orange Peel Employing Solar

Energy: Toward a Zero-Waste Biorefinery ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (13): 11815-22..

Hino, S. *et al.* (2013) 'Low-Methoxyl Pectin Stimulates Small Intestinal Mucin Secretion Irrespective of Goblet Cell Proliferation and Is Characterized by Jejunum Muc2 Upregulation in Rats', *The Journal of Nutrition*, 143(1), pp. 34–40.

ho, &Aziah, noor. (2013). *EBSCOhost | 91514489 | Dough mixing and thermal properties including the pasting profiles of composite flour blends with added hydrocolloids.*

Hoare, T.R. and Kohane, D.S. (2008) 'Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges', *Polymer*, 49(8), pp. 1993–2007.

Hosni, K. *et al.*(2010) 'Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence', *Food Chemistry*, 123(4), pp. 1098–1104.

Hu, H. *et al.*(2013) 'Preparation, characterization and in vitro release study of gallic acid loaded silica nanoparticles for controlled release', *Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 68(6), pp. 401–405

Imdorf, A., Bogdanov, S., Ibanez Ochoa, R., & Calderone, N. W. (1999). Use of essential oils for the control of *Varroa jacobsoni* Oud. in honey bee colonies [screening, treatment, residue]. *Apidologie* (France).

Jacob, E.M. *et al.*(2020) 'Synthesis and characterization of citrus-derived pectin nanoparticles based on their degree of esterification', *Journal of Materials Research*, 35(12), pp. 1514–1522.

Jarrín-Chacón, J.P. *et al.*(2023) 'Pectin Extraction from Residues of the Cocoa Fruit (*Theobroma cacao* L.) by Different Organic Acids: A Comparative Study', *Foods*, 12(3), p. 590.

Jia, Li, Jing Zhang, et Guanghua Qiao. (2022). « Scale and Environmental Impacts of Food Loss and Waste in China—A Material Flow Analysis ». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 20(1): 460.

Jiang, T. *et al.* (2016) 'Apple-Derived Pectin Modulates Gut Microbiota, Improves Gut Barrier Function, and Attenuates Metabolic Endotoxemia in Rats with Diet-Induced Obesity', *Nutrients*, 8(3), p. 126.

Joergensen, L. *et al.*(2011) 'New insights into the mucoadhesion of pectins by AFM roughness parameters in combination with SPR', *International Journal of Pharmaceutics*, 411(1), pp. 162–168.

Jummes, B., Sganzerla, W. G., da Rosa, C. G., Noronha, C. M., Nunes, M. R., Bertoldi, F. C., & Barreto, P. L. M. (2020). Antioxidant and antimicrobial poly-ε-caprolactone nanoparticles loaded with *Cymbopogon martinii* essential oil. *Biocatalysis and Agricultural*.

- Kaur, M., Sandhu, K. S., Arora, A., & Sharma, A. (2015). Gluten free biscuits prepared from buckwheat flour by incorporation of various gums : Physicochemical and sensory properties. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 628-632.
- Kelebek, H., Selli, S., Gubbuk, H. & Gunes, E., (2015), 'Comparative evaluation of volatiles, phenolics, sugars, organic acids and antioxidant properties of Sel-42 and Tainung papaya varieties', *Food Chemistry*, 173, 912–919.
- Khotimchenko, M. (2020) 'Pectin polymers for colon-targeted antitumor drug delivery', *International Journal of Biological Macromolecules*, 158, pp. 1110–1124.
- Kumar, K. *et al.* (2017) 'Food waste: a potential bioresource for extraction of nutraceuticals and bioactive compounds', *Bioresources and Bioprocessing*, 4(1), p. 18.
- Lagha-Benamrouche, S. *et al.* (2018) 'Caractérisation chimiques des écorces d'oranges, identification par GC-MS et évaluation du pouvoir antioxydant de leurs huiles essentielles', *Revue Nature et Technologie*, 10(01), pp. 112–115.
- Laib, I., Barkat, M., (2018). Essais d'optimisation des conditions de cuisson et d'extraction des polyphénols de six légumes et évaluation des activités (Thesis). Université Frères Mentouri - Constantine 1.
- Lammari, N., Louaer, O., Meniai, A. H., & Elaissari, A. (2020). Encapsulation of Essential Oils via Nanoprecipitation Process : Overview, Progress, Challenges and Prospects *Pharmaceutics*, 12(5), 431.
- Lazaridou, A., Duta, D., Papageorgiou, M., Belc, N., & Biliaderis, C. G. (2007). Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. *Journal of Food Engineering*, 79(3), 1033-1047.
- Le Bourvellec, C., Bouchet, B. and Renard, C.M.G.C. (2005) 'Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material. Part III: Study on model polysaccharides', *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1725(1), pp. 10–18.
- Li, J. and Mooney, D.J. (2016) 'Designing hydrogels for controlled drug delivery', *Nature Reviews. Materials*, 1(12), p. 16071.
- Li, J.. (2016) 'Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: Preparation and characterization', *LWT - Food Science and Technology*, 68, pp. 667–673.
- Li, Q., Duan, M., Hou, D., Chen, X., Shi, J. & Zhou, W., (2021), 'Fabrication and characterization of Ca(II)-alginate-based beads combined with different polysaccharides as vehicles for delivery, release and storage of tea polyphenols', *Food Hydrocolloids*, 112, 106274.
- Li, Qingxiao *et al.* (2023). « Orange Pomace and Peel Extraction Processes towards Sustainable Utilization: A Short Review ». *Molecules* 28(8): 3550.

- Li, S. *et al.* (2012) 'Authentication of pure camellia oil by using near infrared spectroscopy and pattern recognition techniques', *Journal of Food Science*, 77(4), pp. C374-380.
- Liu, C. *et al.* (2015) 'Preparation and characteristics of nanocapsules containing essential oil for textile application', *Flavour and Fragrance Journal*, 30(4), pp. 295–301.
- Liu, L. *et al.* (2003) 'Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route', *Biomaterials*, 24(19), pp. 3333–3343.
- Lv, Q., Long, J., Gong, Z., Nong, K., Liang, X., Qin, T., Huang, W., Yang, L., (2021). Current State of Knowledge on the Antioxidant Effects and Mechanisms of Action of Polyphenolic Compounds. *Natural Product Communications* 16, 1934578X2110277.
- M'hiri, N. *et al.* (2015) 'Effect of different operating conditions on the extraction of phenolic compounds in orange peel', *Food and Bioproducts Processing*, 96, pp. 161–170.
- MacDonald, C.J., Boutron-Ruault, M.-C., (2022). Facteurs de risque d'hypertension chez les femmes. *Archives des Maladies du Coeur et des Vaisseaux - Pratique* 2022, 20–22.
- Mahato, N. *et al.* (2019) 'Citrus essential oils: Extraction, authentication and application in food preservation', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(4), pp. 611–625.
- Mahato, N. *et al.* (2020) 'Bio-sorbents, industrially important chemicals and novel materials from citrus processing waste as a sustainable and renewable bioresource: A review', *Journal of Advanced Research*, 23, pp. 61–82.
- Majzoobi, M., Vosooghi Poor, Z., Mesbahi, G., Jamalian, J., & Farahnaky, A. (2017). Effects of carrot pomace powder and a mixture of pectin and xanthan on the quality of gluten-free batter and cakes. *Journal of Texture Studies*, 48(6), 616-623.
- Maria-Ferreira, D. *et al.* (2018) 'Rhamnogalacturonan, a chemically-defined polysaccharide, improves intestinal barrier function in DSS-induced colitis in mice and human Caco-2 cells', *Scientific Reports*, 8(1), p. 12261.
- Martens, E.C. *et al.* (2011) 'Recognition and Degradation of Plant Cell Wall Polysaccharides by Two Human Gut Symbionts', *PLOS Biology*, 9(12), p. e1001221.
- Mehdizadeh, L., & Moghaddam, M. (2018). Chapter 10 - Essential Oils : Biological Activity and Therapeutic Potential. In A. M. Grumezescu & A. M. Holban (Éds.), *Therapeutic, Probiotic, and Unconventional Foods* (p. 167-179). Academic Press.
- Merle, H., Morón, M., Blázquez, M. A., & Boira, H. (2004). Taxonomical contribution of essential oils in mandarins cultivars. *Biochemical Systematics and Ecology*, 32(5), 491-497.
- Morales-Medina, R. *et al.* (2022) 'Structure, controlled release mechanisms and health benefits of pectins as an encapsulation material for bioactive food components', *Food & Function*, 13(21), pp. 10870–10881.

- Moufida, S., & Marzouk, B. (2003). Biochemical characterization of blood orange, sweet orange, lemon, bergamot and bitter orange. *Phytochemistry*, 62(8), 1283-1289.
- Moussaoui, A. and Tsouri Ben Tsouri, S. (2021) *Optimisation de l'extraction des pectines à partir des écorces d'oranges*. Thesis. Université Blida 1.
- Muhoza, B., Xia, S. and Zhang, X. (2019) 'Gelatin and high methyl pectin coacervates crosslinked with tannic acid: The characterization, rheological properties, and application for peppermint oil microencapsulation', *Food Hydrocolloids*, 97, p. 105174.
- Mukurumbira, A.R. *et al.* (2022) 'Encapsulation of essential oils and their application in antimicrobial active packaging', *Food Control*, 136, p. 108883.
- Munarin, F., Tanzi, M.C. and Petrini, P. (2012) 'Advances in biomedical applications of pectin gels', *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(4), pp. 681–689.
- Ng, Z.-X. and See, A. (2019) 'Effect of in vitro digestion on the total polyphenol and flavonoid, antioxidant activity and carbohydrate hydrolyzing enzymes inhibitory potential of selected functional plant-based foods', *Journal of Food Processing and Preservation*, p. e13903.
- Nguyen, A.T.-B. *et al.* (2014) 'Physico-chemical state influences in vitro release profile of curcumin from pectin beads', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 121, pp. 290–298.
- Nguyen, T.T.T. *et al.* (2021) 'Microencapsulation of Essential Oils by Spray-Drying and Influencing Factors', *Journal of Food Quality*, 2021, p. e5525879.
- Ni, Z.-J., Wang, X., Shen, Y., Thakur, K., Han, J., Zhang, J.-G., Hu, F., *et al.* (2021). Recent updates on the chemistry, bioactivities, mode of action, and industrial applications of plant essential oils. *Trends in Food Science & Technology*, 110, 78-89.
- Nisar, T. *et al.* (2018) 'Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties', *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, pp. 670–680.
- Norcino, L.B., Mendes, J.F., Figueiredo, J. de A., Oliveira, N.L., Botrel, D.A. & Mattoso, L.H.C. (2022), 'Development of alginate/pectin microcapsules by a dual process combining emulsification and ultrasonic gelation for encapsulation and controlled release of anthocyanins from grapes (*Vitis labrusca* L.)', *Food Chemistry*, 391, 133256.
- O'Neill, M.A. *et al.* (2004) 'RHAMNOGALACTURONAN II: Structure and Function of a Borate Cross-Linked Cell Wall Pectic Polysaccharide', *Annual Review of Plant Biology*, 55(1), pp. 109–139.
- Olcha, P., Winiarska-Mieczan, A., Kwiecień, M., Nowakowski, Ł., Miturski, A., Semczuk, A., Kiczorowska, B., Gałczyński, K., (2022). Antioxidative, Anti-Inflammatory, Anti-Obesogenic, and Antidiabetic Properties of Tea Polyphenols—The Positive Impact of Regular Tea Consumption as an Element of Prophylaxis and Pharmacotherapy Support in Endometrial Cancer. *International Journal of Molecular Sciences* 23, 6703.

- Olszowy, M. and Dawidowicz, A.L. (2016) 'Essential oils as antioxidants: their evaluation by DPPH, ABTS, FRAP, CUPRAC, and β -carotene bleaching methods', *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 147(12), pp. 2083–2091.
- Ozkoc, S. O., & Seyhun, N. (2015). Effect of Gum Type and Flaxseed Concentration on Quality of Gluten-Free Breads Made from Frozen Dough Baked in Infrared-Microwave Combination Oven. *Food and Bioprocess Technology*, 8(12), 2500-2506.
- Pamunuwa, G. *et al.* (2020) 'Tailoring of release properties of folic acid encapsulated nanoparticles via changing alginate and pectin composition in the matrix', *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 1, p. 100008.
- Pandey, K.B., Rizvi, S.I., (2009). Plant Polyphenols as Dietary Antioxidants in Human Health and Disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2, 270–278.
- Pandharipande, S. and Makode, H. (2012) 'SEPARATION OF OIL AND PECTIN FROM ORANGE PEEL AND STUDY OF EFFECT OF pH OF EXTRACTING MEDIUM ON THE YIELD OF PECTIN'.
- Pasukamonset, P., Kwon, O. & Adisakwattana, S., (2016), 'Alginate-based encapsulation of polyphenols from Clitoria ternatea petal flower extract enhances stability and biological activity under simulated gastrointestinal conditions', *Food Hydrocolloids*, 61, 772–779.
- Pečivová, P., Dula, T., & Hrabě, J. (2013). The Influence of Pectin from Apple and Gum Arabic from Acacia Tree on the Quality of Pizza. *International Journal of Food Properties*, 16(7), 1417-1428.
- Pedrali, D., Barbarito, S. & Lavelli, V., (2020), 'Encapsulation of grape seed phenolics from winemaking byproducts in hydrogel microbeads – Impact of food matrix and processing on the inhibitory activity towards α -glucosidase', *LWT*, 133, 109952.
- Perumal, P., Selvin, C. and Subramanian, S. (2018) 'Characterization of biopolymer pectin with lithium chloride and its applications to electrochemical devices', *Ionics*, 24.
- Pichersky, E., & Gershenzon, J. (2002). The formation and function of plant volatiles: Perfumes for pollinator attraction and defense. *Current Opinion in Plant Biology*, 5(3), 237-243.
- Plazzotta, Stella, et Lara Manzocco. (2019). « Food Waste Valorization ». In *Saving Food*, Elsevier, 279-313.
- Prego-Faraldo, M.V., Martínez, L., Méndez, J., (2018). RNA-Seq Analysis for Assessing the Early Response to DSP Toxins in *Mytilus galloprovincialis* Digestive Gland and Gill. *Toxins* 10, 417.
- Punitha, S. and Girish, Y. (2010) 'Polymers in mucoadhesive buccal drug delivery system - a review', *International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, 1, pp. 170–186.

Radünz, M. *et al.* (2019) 'Antimicrobial and antioxidant activity of unencapsulated and encapsulated clove (*Syzygium aromaticum*, L.) essential oil', *Food Chemistry*, 276, pp. 180–186.

Ramírez-Pulido, B. *et al.* (2021) 'Valorization of Vegetable Fresh-Processing Residues as Functional Powdered Ingredients. A Review on the Potential Impact of Pretreatments and Drying Methods on Bioactive Compounds and Their Bioaccessibility', *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 5.

Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice- Evans C (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic .Biol. Med* , 26 ,1231.

Rebitski, E.P. *et al.* (2020) 'Chitosan and pectin core-shell beads encapsulating metformin-clay intercalation compounds for controlled delivery', *New Journal of Chemistry*, 44(24), pp. 10102–10110.

Rehman, A. *et al.* (2019) 'Pectin polymers as wall materials for the nano-encapsulation of bioactive compounds', *Trends in Food Science & Technology*, 90, pp. 35–46.

Renard, C. M. G. C., Baron, A., Guyot, S., & Drilleau, J.-F. (2001). Interactions between apple cell walls and native apple polyphenols: Quantification and some consequences. *International Journal of Biological Macromolecules*, 29(2), 115-125.

Rutz, J.K. *et al.* (2017) 'Microencapsulation of palm oil by complex coacervation for application in food systems', *Food Chemistry*, 220, pp. 59–66.

S., S. *et al.* (2018) 'Vibrational (FT-IR and FT-Raman), electronic (UV-vis) and quantum chemical investigations on pyrogallol: A study on benzenetriol dimers', *Vibrational Spectroscopy*, 95, pp. 16–22.

Saénz, C. *et al.* (2009) 'Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*)', *Food Chemistry*, 114(2), pp. 616–622.

Salehi, F. (2019). Improvement of gluten-free bread and cake properties using natural hydrocolloids: A review. *Food Science & Nutrition*, 7(11), 3391-3402.

Salehi. (2017). *Rheological and physical properties and quality of the new formulation of apple cake with wild sage seed gum (Salvia macrosiphon)*.

Sansone, F. *et al.* (2011) 'Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts', *Journal of Food Engineering*, 105(3), pp. 468–476.

Saravanan, M. and Rao, K.P. (2010) 'Pectin-gelatin and alginate-gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on physicochemical properties of microcapsules', *Carbohydrate Polymers*, 80(3), pp. 808–816.

Satari, B. and Karimi, K. (2018) 'Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization', *Resources, Conservation and Recycling*, 129, pp. 153–167.

Saura-Calixto, F. (2011) 'Dietary Fiber as a Carrier of Dietary Antioxidants: An Essential Physiological Function', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(1), pp. 43–49.

Scalbert, A., Johnson, I.T., Saltmarsh, M., (2005). Polyphenols: antioxidants and beyond. *The American Journal of Clinical Nutrition* 81, 215S-217S.

Scalbert, A., Williamson, G., (2000). Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols. *The Journal of Nutrition* 130, 2073S-2085S.

Sepúlveda, Leonardo, Elan Laredo-Alcalá, José Juan Buenrostro-Figueroa, Juan Alberto Ascacio-Valdés, Zlatina Genisheva, Cristobal Aguilar, et José Teixeira. (2020). « Ellagic Acid Production Using Polyphenols from Orange Peel Waste by Submerged Fermentation ». *Electronic Journal of Biotechnology* 43 (janvier): 1-7.

Shahdadi Sardou, H. *et al.*(2019) 'Screening of different polysaccharides in a composite film based on Eudragit RS for subsequent use as a coating for delivery of 5-ASA to colon', *International Journal of Pharmaceutics*, 568, p. 118527.

Shahidi, F., 1951-, &Naczk, M. (1995). *Food phenolics*. Technomic Pub.

Sharma, Poonam *et al.* (2022). « Valorization of Citrus Peel Waste for the Sustainable Production of Value-Added Products ». *Bioresource Technology* 351: 127064.

Siles, J.A. *et al.*(2016) 'Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies', *Bioresource Technology*, 211, pp. 173–182.

Singh, J., Kaur, K. & Kumar, P., (2018), 'Optimizing microencapsulation of α -tocopherol with pectin and sodium alginate', *Journal of Food Science and Technology*, 55(9), 3625–3631.

Singh, J., Kaur, K. and Kumar, P. (2018) 'Optimizing microencapsulation of α -tocopherol with pectin and sodium alginate', *Journal of Food Science and Technology*, 55(9), pp. 3625–3631.

Singhal, S. and Swami Hulle, N.R. (2022) 'Citrus pectins: Structural properties, extraction methods, modifications and applications in food systems – A review', *Applied Food Research*, 2(2), p. 100215.

Singleton, V.L., Orthofer, R. & Lamuela-Raventós, R.M., (1999), 'Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent', *Methods in Enzymology*, Oxidants and Antioxidants Part A., vol. 299, pp. 152–178, Academic Press.

Smith, D. C., Forland, S., Bachanos, E., Matejka, M., & Barrett, V. (2001). Qualitative Analysis of Citrus Fruit Extracts by GC/MS : An Undergraduate Experiment. *The Chemical Educator*, 6(1), 28-31.

Spínola, V., Pinto, J. & Castilho, P.C., (2015), 'Identification and quantification of phenolic compounds of selected fruits from Madeira Island by HPLC-DAD-ESI-MSn and screening for their antioxidant activity', *Food Chemistry*, 173, 14–30.

Sriamornsak, P., Wattanakorn, N. and Takeuchi, H. (2010) 'Study on the mucoadhesion mechanism of pectin by atomic force microscopy and mucin-particle method', *Carbohydrate Polymers*, 79(1), pp. 54–59.

Stiller, A., Garrison, K., Gurdyumov, K., Kenner, J., Yasmin, F., Yates, P., Song, B.-H., (2021). From Fighting Critters to Saving Lives: Polyphenols in Plant Defense and Human Health. *IJMS* 22, 8995.

Stoica, R., Pop, S. & Ion, R.-M., (2013), 'Evaluation of natural polyphenols entrapped in calcium alginate beads prepared by the ionotropic gelation method', *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 15, 893–898.

Sun, X. *et al.* (2018) 'Microencapsulation and Antimicrobial Activity of Carvacrol in a Pectin-Alginate Matrix', in. *2018 ASHS Annual Conference*, ASHS.

Sun, X., Cameron, R. and Bai, J. (2019) 'Effect of spray-drying temperature on physicochemical, antioxidant and antimicrobial properties of pectin/sodium alginate microencapsulated carvacrol', *Food Hydrocolloids*, 100, p. 105420.

Tajkarimi, M., Ibrahim, S., & Cliver, D. O. (2010). Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Control*, 21, 1199-1218.

Tamburino, V. and Zema, D. (2009) 'I sottoprodotti dell'industria di trasformazione: il pastazzo di agrumi', in, pp. 459–470.

Tarifa, M.C. *et al.* (2021) 'Microencapsulation of *Lactobacillus casei* and *Lactobacillus rhamnosus* in pectin and pectin-inulin microgel particles: Effect on bacterial survival under storage conditions', *International Journal of Biological Macromolecules*, 179, pp. 457–465.

Tavares, L. and Noreña, C.P.Z. (2020) 'Encapsulation of Ginger Essential Oil Using Complex Coacervation Method: Coacervate Formation, Rheological Property, and Physicochemical Characterization', *Food and Bioprocess Technology*, 13(8), pp. 1405–1420.

Tavares, L., Santos, L. and Zapata Noreña, C.P. (2021) 'Bioactive compounds of garlic: A comprehensive review of encapsulation technologies, characterization of the encapsulated garlic compounds and their industrial applicability', *Trends in Food Science & Technology*, 114, pp. 232–244.

Teedrogen und Phytopharmaka, (2003) Ein Handbuch für die Praxis auf wissenschaftlicher Grundlage".

Teneva, D. *et al.* (2019) 'Chemical composition, antioxidant activity and antimicrobial activity of essential oil from Citrus aurantium L zest against some pathogenic microorganisms', *Zeitschrift für Naturforschung C*, 74(5–6), pp. 105–111.

Thygesen, A. *et al.* (2021) 'Valorization of municipal organic waste into purified lactic acid', *Bioresource Technology*, 342, p. 125933. Truzzi, F., Tibaldi, C., Zhang, Y., Dinelli, G., D'Amen, E., 2021. An Overview on Dietary Polyphenols and Their Biopharmaceutical Classification System (BCS). *IJMS* 22, 5514.

Tundis, R. *et al.* (2012) 'Comparative Study on the Antioxidant Capacity and Cholinesterase Inhibitory Activity of Citrus aurantifolia Swingle, C. aurantium L., and C. bergamia Risso and Poit. Peel Essential Oils', *Journal of Food Science*, 77(1), pp. H40–H46.

Tzatsi, P. & Goula, A.M., (2021), 'Encapsulation of Extract from Unused Chokeberries by Spray Drying, Co-crystallization, and Ionic Gelation', *Waste and Biomass Valorization*, 12(8), 4567–4585.

Urias-Orona, V. *et al.* (2010) 'A Novel Pectin Material: Extraction, Characterization and Gelling Properties', *International Journal of Molecular Sciences*, 11(10), pp. 3686–3695.

Valencia, G.A. *et al.* (2019) 'Self-Assembled Carbohydrate Polymers for Food Applications: A Review', *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(6), pp. 2009–2024.

Vallejo-Castillo, V. *et al.* (2020) 'Development of alginate-pectin microcapsules by the extrusion for encapsulation and controlled release of polyphenols from papaya (Carica papaya L.)', *Journal of Food Biochemistry*, 44(9), p. e13331.

Van Dyk, J.S. *et al.* (2013) 'Food processing waste: Problems, current management and prospects for utilisation of the lignocellulose component through enzyme synergistic degradation', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, pp. 521–531.

Van Peer, Meggie *et al.* (2021). « Valorisation Potential of Using Organic Side Streams as Feed for Tenebrio Molitor, Acheta Domesticus and Locusta Migratoria ». *Insects* 12(9): 796.

Voragen, A.G.J. *et al.* (2009) 'Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls', *Structural Chemistry*, 20(2), pp. 263–275.

Wang, W. *et al.* (2021) 'Citrus pectin modified by microfluidization and ultrasonication: Improved emulsifying and encapsulation properties', *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, p. 105322.

Wang, Y. *et al.* (2013) 'Effects of Molecular Structure of Polyphenols on Their Noncovalent Interactions with Oat β -glucan', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(19), pp. 4533–4538.

Wang, Z. *et al.* (2022) 'Food-grade encapsulated polyphenols: recent advances as novel additives in foodstuffs', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 0(0), pp. 1–16.

- Weidner, T. and Yang, A. (2020) 'The potential of urban agriculture in combination with organic waste valorization: Assessment of resource flows and emissions for two European cities', *Journal of Cleaner Production*, 244, p. 118490.
- Wilms, E. *et al.* (2019) 'The Impact of Pectin Supplementation on Intestinal Barrier Function in Healthy Young Adults and Healthy Elderly', *Nutrients*, 11(7), p. 1554.
- Wu, Z. *et al.* (2013) 'Variation in the components and antioxidant activity of Citrus medica L. var. sarcodactylis essential oils at different stages of maturity', *Industrial Crops and Products*, 46, pp. 311–316.
- Xu, G. h. *et al.* (2008) 'Minerals, Phenolic Compounds, and Antioxidant Capacity of Citrus Peel Extract by Hot Water', *Journal of Food Science*, 73(1), pp. C11–C18.
- Yang, H., Irudayaraj, J. and Paradkar, M.M. (2005) 'Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy', *Food Chemistry*, 93(1), pp. 25–32.
- Yang, S. *et al.* (2020) 'Encapsulating plant ingredients for dermo-cosmetic application: an updated review of delivery systems and characterization techniques', *International Journal of Cosmetic Science*, 42(1), pp. 16–28.
- Yeoh, S., Shi, J. and Langrish, T.A.G. (2008) 'Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels', *Desalination*, 218(1), pp. 229–237.
- Youcef, B., Zakaria, B., (2022). Etude de l'activité anti inflammatoire et anti-oxydante des extraits d'une plante médicinale (Thapsia garganica) (Thesis).
- YOUCEF-ETTOUMI, Khadidja, ZOUAMBIA, Yamina, et MOULAI-MOSTEFA, Nadji. (2021), Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of Algerian Citrus sinensis essential oil extracted by hydrodistillation assisted by electromagnetic induction heating. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, vol. 58, p. 3049-3055.
- Yousuf, O. *et al.* (2018) 'Ultrasound Assisted Extraction of Pectin from Orange Peel'.
- Zaibet, W. (2018). Composition chimique et activité biologique des huiles essentielles de *Daucus aureus* (Desf) et de *Reuteraleutea* (Desf.) Maire.
- Zam, W., Bashour, G., Abdelwahed, W. & Khayata, W., (2014), 'Alginate-pomegranate peels' polyphenols beads: effects of formulation parameters on loading efficiency', *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50, 741–748.
- Zema, D.A. *et al.* (2018) 'Valorisation of citrus processing waste: A review', *Waste Management*, 80, pp. 252–273.