

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Elaboration des films de chitosane /pectine oxydée par le
périodate de potassium : application dans l'adsorption de
méthyle orange**

Présenté par :

- Ouchebeur Hayet Radia
- Rabah Ben Abbes Fatima / Z

Encadré par :

Pr. B.Cheknane
Dr. Z.Zeffouni

Année universitaire 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mon père,

A ma mère,

A mes frères et mes sœurs

A mes ami(e)s,

Et à tous ceux qui me sont chers

*Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'a poussé
vers le succès vous été toujours les plus importants dans ma vie .*

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو المساهمة في تميم النفايات الناتجة عن بقايا المواد الغذائية الفلاحية من خلال دراسة إمكانية استخلاص البكتين من مادتين نباتيتين مختلفتين (قشور البرتقال والتفاح) المتوفرة بكميات كبيرة في منطقة متيجة وتحديد الظروف المثلى التي تؤدي إلى إنتاجية أفضل من البكتين. أخضعنا البكتين المحضر لتعديلات كيميائية عن طريق الأوكسدة في وجود مادة البوتاسيوم التي تسبب في أغلب الأحيان أكسدة انتقائية كيميائية للديالدهيد لمجموعات الديول مع الانشقاقات المتجانسة لكاربوني مجاور للدورة الأسيديية. بعد ذلك ، يتم إضافة جزيء ضخم ، الشيتوزان ، إلى البكتين المحضر من أجل تحضير أغشية الشيتوزان / البكتين التي تتأكسد بالبيريودات. من خلال عملية الامتزاز التي تعد MO الخاص بنا لإزالة صبغة برتقال الميثيل CH / POP أخيرًا ، تطبيق فيلم واحدة من أكثر الطرق بساطة وفعالية للتخلص من الملوثات ذات الطبيعة المختلفة ، ولا سيما الملوثات العضوية (الأصباغ ، مركبات الفينول ، إلخ).

Abstract

The objective of our work is to contribute to this area of topical promotion by: studying the possibility of extracting pectins from two different plant materials (orange peels and apples) available in large quantities in the Metidja region and determining the optimal conditions leading to better pectin yield. We subjected the prepared pectin to chemical modifications by oxidation in the presence of potassium periodate which most often causes chemoselective dialdehyde oxidations of the diol groups with homolytic scissions of the two vicinal carbons of the osidic cycle. Next, a macromolecule, chitosan, is added to the prepared pectin in order to prepare chitosan / pectin films oxidized by the periodate. Finally, the application of our CH / POP film to the elimination of methyl orange dye (MO) by the adsorption process which is one of the most simple and effective methods for the elimination of pollutants of different nature, in particular organic pollutants (dyes, phenolic compounds, etc.).

RESUME

L'objectif de notre travail est de contribuer à la valorisation des déchets agroalimentaires par :

l'étude de la possibilité d'extraction des pectines à partir de deux différentes matières végétales (écorces d'oranges et de pommes) disponibles en grande quantité dans la région de Metidja et déterminer les conditions optimales conduisant en meilleur rendement en pectine.

Nous avons soumis la pectine préparée à des modifications chimiques par oxydation en présence du périodate de potassium qui provoque le plus souvent des oxydations chimio-sélectives en dialdéhydes des groupements diols avec des scissions homolytiques des deux carbones vicinaux du cycle osidique.

Ensuite, une macromolécule, le chitosane, est additionnée au pectine préparée afin de préparer des films chitosane/pectine oxydés par le périodate.

Enfin, application de notre film CH/POP à l'élimination du colorant méthyleorange(MO)par le procédé d'adsorption qui est l'une des méthodes les plus simple et efficace pour l'élimination des polluants de nature différents, notamment les polluants organiques(colorants, composés phénoliques...).

Remerciements

Je dois tout d'abord remercier et me prosterner devant ALLAH, Dieu Le Tout Puissant, qui m'aide et m'offre tout ce que j'ai aujourd'hui.

*Je tiens tout particulièrement à remercier **Monsieur Le Professeur Cheknane** qui a dirigé cette thèse.*

Pour sa disponibilité, son soutien et ses conseils qui ont été nombreux et importants.

*Je remercie énormément **Madame La Docteur Zeffouni**, pour sa compétence et son aide plus que significatives dans l'élaboration de cette thèse. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour la bienveillance et les conseils avisés qu'elle n'a cessés de démontrer à mon égard dès que j'ai besoin d'elle.*

*J'exprime mes vifs remerciements à **Madame la professeure Zermane** qui m'atoujours aidé sur tous les plans surtout scientifiques.*

Pour les qualités de ses orientations et de ses connaissances et pour sa sympathie qu'il m'atémoignées. Qu'il trouve ici la reconnaissance de ma profonde gratitude.

*Je dois surtout exprimer mes remerciements à **tous les membres du labo de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement** et spécialement pour avoir partagé avec moi la route, parfois tortueuse, de cette thèse. Que ces mois vécues ensemble laissent persister une amitié durable et solide.*

*Nous tenons à remercier **les membres de jury** qui ont bien voulu accepté de participer à l'évolution de notre travail.*

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

RESUME

INTRODUCTION

Chapitre I : partie théorique

Partie 1 : Généralités sur la pectine	01
1.1. Définition de la pectine	01
1.2. Principales sources de la pectine.....	02
1.3. Propriétés physico-chimique.....	02
1.3.1. La solubilité	02
1.3.2. La viscosité.....	02
1.3.3. Pouvoir stabilisant et épaississant.....	03
1.3.4. Pouvoir moussant et gélifiant	03
1.4 Biosynthèse des pectines.....	04
1.5 Dégradation des pectines.....	06
1.5.1. Dégradation chimique	06
a. Réaction de désestérification.....	06
b. Réaction de dépolymérisation.....	06
1.5.2. Dégradation enzymatique.....	06
1.6. Production industriel des pectines.....	07
1.7. Extraction de la pectine.....	08
1.7.1. Méthodes physico-chimique	08
1.7.2. Méthodes physico-chimique activés.....	09
1.7.3. Méthodes enzymatiques	10
Partie 2 : Généralités sur l'adsorption	11
2.1. Définition de l'adsorption.....	11
2.2. Phénomène d'adsorption.....	11
2.3. Types d'adsorption.....	12
2.3.1. Adsorption physiques.....	12
2.3.2. Adsorption chimiques.....	12
a. Adsorption dissociative.....	13

b. Adsorption associative	13
2.4. Les adsorbants	13
2.4.1. Définition	13
2.4.2. Différents types d'adsorbants.....	13
2.4.2.1. Adsorbants à faibles capacités	13
2.4.2.2. Adsorbants à haute capacités	13
a. Les charbons actifs	14
b. Les adsorbants minéraux	14
2.4.3. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant.....	15
2.5. L'isotherme d'adsorption.....	15
2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	16
2.5.2. Modèles des isothermes.....	17
2.5.2.1. Isotherme de Langmuir.....	17
2.5.2.2. Isotherme de Freundlich.	17

Chapitre II : Matériels et techniques expérimentales

1.L'extraction de la pectine.....	20
1.1. Prélèvements des échantillons	20
1.2. Opération de préparation des échantillons	20
A. Blanchiment.....	20
B. Lavage	20
C. Séchage.....	20
1.3. L'extraction des pectines.....	21
A. Solubilisation.....	21
B. Filtration.....	22
C. Précipitation	22
D. Séchage et stockage des pectines.....	22
1.4. Analyse des pectines extraites	23
A. Rendement.....	23
B. Degré d'estérification.....	23
C. Teneur en méthoxyles.....	24

D. Masse équivalente.....	24
2. L'oxydation de la pectine par le périodate de potassium (KIO ₄)	25
2.1. Détermination de la teneur en dialdéhyde	26
2.2. Détermination de degré d'estérification.....	26
3. Préparation des films chitosane /pectine oxydée par le périodate.....	27
3.1. Etude structural	28
3.1.1. Spectrophotométrie infrarouge (IR-TF)	28
3.1.2. Radiocristallographie par diffraction des rayons X (DRX.....)	28
4. L'adsorption de méthyle orange par les films chitosane/pectine oxydée par le périodate (CH/POP) (80/20)	28
4.1. Méthode de caractérisation	28
4.2. Préparation de solution de méthyle orange standard.....	28
4.2.1. La courbe d'étalonnage.....	28
4.3. Effet de temps	29
a. Modèle pseudo premier ordre	29
b. Modèle pseudo second ordre.....	29
4.4. Modélisation des isothermes	30
a. Modèle de Langmuir.....	30
b. Modèle de Freundlich.....	30

Chapitre III : Résultats et discussion

1. Rendements et caractérisation des pectines extraites.....	32
1.1. Rendements en pectines	32
1.1.1. Facteurs influencent les rendements en pectines.....	36
a. Blanchiments.....	36
b. Les paramètres d'extraction de pectine (PH, T, t et type de solvant utilisé).....	36
c. Type de solvant de précipitation.....	37
d. Type ou espèce botanique	38

e. Facteurs divers.....	38
1.2. Teneur en méthoxyyles et degré d'estérification.....	39
1.3. Masse équivalente.....	42
2. Oxydation de la pectine par le périodate de potassium (KIO ₄)	42
2.1. Teneur en dialdéhyde.....	43
2.2. Degrés d'estérification	43
2.3. Diffraction rayon X (DRX)	44
2.4. Spectrophotométrie infrarouge (IR-TF)	45
3. Etude de l'interaction physico-chimique entre le chitosane et la pectine oxydée par le périodate de potassium (KIO ₄)	46
3.1. Spectrophotométrie infrarouge (IR-TF)	46
3.2. Diffraction rayons X.....	47
4. L'adsorption de méthyle orange par les films (CH/POP) (80/20)	47
4.1. Etude cinétique d'adsorption (temps de contact)	47
4.2. Modélisation des résultats	48
4.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	48
4.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	49
a. Modèle de Langmuir.....	49
b. Modèle de Freundlich.....	49
Conclusion.....	50

Liste des figures

N°	Titre de figure	page
	Chapitre I : partie théorique : partie théorique	
	Partie 1	
Figure(I.1.1)	Structure de la pectine	01
Figure (I.1.4)	Composition pariétale de peuple végétal : (a) la paroi primaire, (b) la paroi Secondaire (Stolle et Dongowski, 2007)	05
Figure(I.1.5.2)	Dégradation enzymatique (Ralet et al 2001)	07
	Partie 2	
Figure(I.2.2)	Schéma de mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	12
Figure (I.2.5)	Classification des isothermes selon Brauner et al	15
	Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentale	
Figure(II.1.2)	Échantillons de poudre de marcs de pommes et d'écorces d'oranges	21
Figure(II.1.3)	Echantillon de pectine	22
Figure(II.1.4)	Montage de détermination du degrés d'estérification	24
Figure(II.2.1)	Echantillon de pectine oxydé par le périodate de potassium	26
Figure(II.3.1)	films CH/POP et POP	27
	CHPITRE III : résultat et discussion	
Figure(III.1.1.a)	Influence du temps sur le rendement de la pectine	34
Figure(III.1.1.b)	Influence de la température sur le rendement de la pectine	35
Figure(III.1.1.c)	Influence du pH sur le rendement de la pectine	36
Figure(III.2)	Oxydation de la pectine	43

Figure(III.2.2)	Première étape du mécanisme d'oxydation des alcools pinacolique par le périodate de potassium (le Roux 2003)	44
Figure(III.2.3)	Spectres de DRX de la pectine oxydée par le périodate	46
Figure(III.2.4)	Spectres infrarouges de la pectine oxydé par le périodate	46
Figure(III.3.1)	Spectres infrarouges des films CH/POP	46
Figure(III.3 .2)	Spectres DRX du film CH/POP (80/20)	46
Figure(III.4.1)	Cinétique d'adsorption du MO sur les films CH/POP (80/20)	47
Figure(III.4.1)	Cinétique d'adsorption du MO sur les films CH/POP et POP	47
Figure(III.4.2.1)	Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO	48
Figure(III.4.2.2)	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du MO suivant : a)modèle de Langmuir b)modèle de Freundlich	49

Liste des tableaux

N°	Titre de tableau	page
Tableau(I.1)	Sources de pectine	02
Tableau(III.2)	Rendements en pectines à partir d'écorces d'oranges	32
Tableau(III.3)	Rendements en pectines à partir d'écorces de pommes	33
Tableau(III.4)	DE des pectines d'écorces d'oranges et de pommes	39
Tableau(III.5)	MeO des pectines d'écorces d'oranges et de pommes	40
Tableau(III.6)	EW des pectines d'écorces d'oranges et de pommes	42
Tableau(III.7)	Intervales et identifications des pics des spectres IR-TF	45
Tableau(III.8)	Modélisation de cinétique d'adsorption	44
Tableau (III.9)	Mosélisation des isothermes	49

LISTE DES ABREVIATIONS

- DM** : degrés de méthylation
HM : hautement méthylée
LM : faiblement méthylée
DE : degrés d'estérification
MO : méthyle orange
MeO : teneur en méthoxyle
EW : masse équivalente
DA : teneur en Dialdéhyde
CH : Chitosane
POP : pectine oxydé par le périodate
IR- TF : spectrophotométrie infrarouge
DRX : diffraction de rayons X
PME: Pectine méthylesterase

Introduction

La transformation industrielle des fruits donne lieu à une production importante de déchets ayant une incidence sur l'environnement.

En région méditerranéenne, le secteur de l'industrie de transformation de ces fruits qui ne cesse de se développer permet la récupération d'une quantité importante de sous produits potentiellement utilisables soit comme matières premières en d'autres secteurs de l'industrie agroalimentaire soit en alimentation animale ou en pharmacie.

Un sous produit issu du processus de fabrication sans être l'objet principal de l'activité, peut d'abord être valorisé comme un coproduit avant d'être considéré comme déchet, certains déchets deviennent alors de véritables matières premières.

Parmi les différentes espèces agricoles transformées industriellement ;les agrumes et les pommes, sont destinés soit à être consommés directement (frais) ou à subir des transformations (boissons, confitures,...). A cet effet, l'industrie de fabrication de jus rejette annuellement des tonnages énormes de sous-produits (écorces, pépins,...) dans la nature sans aucun traitement. Ces rejets ne cessent de polluer l'environnement à longueur d'année. Ces résidus peuvent constituer une source intéressante de matières premières pour l'extraction de biomolécules nobles telles que :

- Les produits bruts (huile essentielle, huile de pépins).
- Les composés extractibles (pectines, acide citrique, flavonoïdes)
- Les produits transformés complètement (alcool éthylique, butylène).

A l'échelle mondiale, la transformation des fruits surtout en jus, confitures, gelées, ou autre aliment est souvent associée à la valorisation des sous produits issus de cette transformation. La pectine est un co-produit largement utilisées dans l'industrie alimentaire comme épaississants, gélifiants et émulsifiants dans l'élaboration des confitures, des gelées, des jus de fruits, des desserts et des produits laitiers [1]. Elles sont utilisées aussi comme renfort dans le domaine des biomatériaux[2]; [3]et comme agent d'encapsulation des substances actives dans divers domaines (pharmaceutique, agroalimentaire, cosmétique, ...), ceci, grâce à leur propriété de former avec des ions divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) une boîte à œufs enveloppant des composés d'intérêt tels que les arômes, les vitamines ([4]; [5]) et notamment les composés phénoliques [6] ;[7]

La demande en pectines sur le marché mondial est au-dessus de 30.000 tonnes annuellement et se développe d'environ 4-5 % / an [8].

L'Algérie compte parmi les importateurs de pectines, la quantité importée atteint 10 tonnes/an [9]; malgré qu'elle dispose des ressources fruitières importantes, Offrant des possibilités de transformation très larges, aux industries (publics et privées) intéressées par la fabrication de jus de fruit.

A l'échelle nationale un certain nombre de travaux se sont focalisés sur les pectines à base d'écorces d'oranges, de citrons et de marcs de pommes.

La production nationale est axée sur la transformation industrielle d'orange et d'abricots en jus, confitures et nectars très demandés à l'intérieur, et dont une partie est exportée. Cette transformation produit ainsi des tonnages non négligeables de sous-produits. (les sous-produits issus d'agrumes sont de l'ordre de 300000 tonnes /an à Boufarik selon [9],

Sur le plan écologique, ces sous-produits rejetés dans les oueds, les cours d'eau, ou laissés à l'air libre sans aucune valorisation, sont classés parmi les déchets fermentescibles et sources d'une forte pollution microbienne et de produits dont la décomposition biologique est beaucoup plus lente (hémicellulose, cellulose et lignine).

C'est pourquoi, il s'avère judicieux sur le plan économique et environnemental de valoriser ces sous-produits en co-produits utilisables en d'autres secteurs de l'industrie agroalimentaire telle que les pectines.

Sur cet axe notre travail est devisé sur trois parties :

Chapitre 1 qui concerne l'étude bibliographique sur les pectines et l'adsorption.

Chapitre 2 qui est devisé sur quatre parties :

L'extraction de la pectine à partir de deux sources végétales

L'oxydation des pectines extraites par le périodate de potassium

La préparation des films Chitosane/pectine oxydés par le périodate de potassium

L'adsorption de méthyle orange par les films préparés Chitosane/pectine oxydée par le périodate de potassium

Cette opération de valorisation permettrait :

- **Un gain économique** : en évitant les importations aux prix imposés par les pays producteurs. En outre, ces substances pourraient constituer une source originale pour le développement de nouveaux produits dérivés pour de nombreuses industries.
- **Un gain écologique** : en réduisant la charge de pollution de l'environnement.

CHAPITRE I
PARTIE THEORIQUE

Partie 1 : Généralités sur la pectine

I.1.1. Définition de la pectine

Les pectines sont des polysides complexes entrant dans la composition des parois cellulaires de la plupart des végétaux supérieurs. Elles sont majoritairement présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire [10]. La quantité de substances pectiques dans le végétal varie fortement en fonction de son origine botanique et de son histoire (mode de culture, période de croissance...) [11];[12]. Les pectines sont abondantes dans les fruits et les légumes et évoluent avec la maturation des tissus. Bien qu'elles puissent être extraites d'un grand nombre de végétaux, les principales sources industrielles de la pectine sont les marcs de pomme et les écorces de citron et d'orange [13];[14]. La production de pectine est la voie la plus raisonnable d'utilisation de sous-produits de l'industrie de jus d'agrumes, d'un point de vue économique mais également écologiques. Le marc de pomme contient entre 10 à 15 % de pectine et elle représente environ 20 à 30 % des écorces d'orange ([15];[16]). Les pectines sont constituées essentiellement par des résidus d'acide galacturonique (Gal A) liés entre eux par des liaisons α (1 \rightarrow 4) partiellement acétylés ou estérifiés par des groupements méthyle[17].

La pectine est employée dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'additifs gélifiants, épaississant, stabilisant ou émulsifiant. De même, elle entre dans la composition de spécialités pharmaceutique pour ses propriétés anti-acides, hémostatiques ou antidiarrhéique [18];[19].

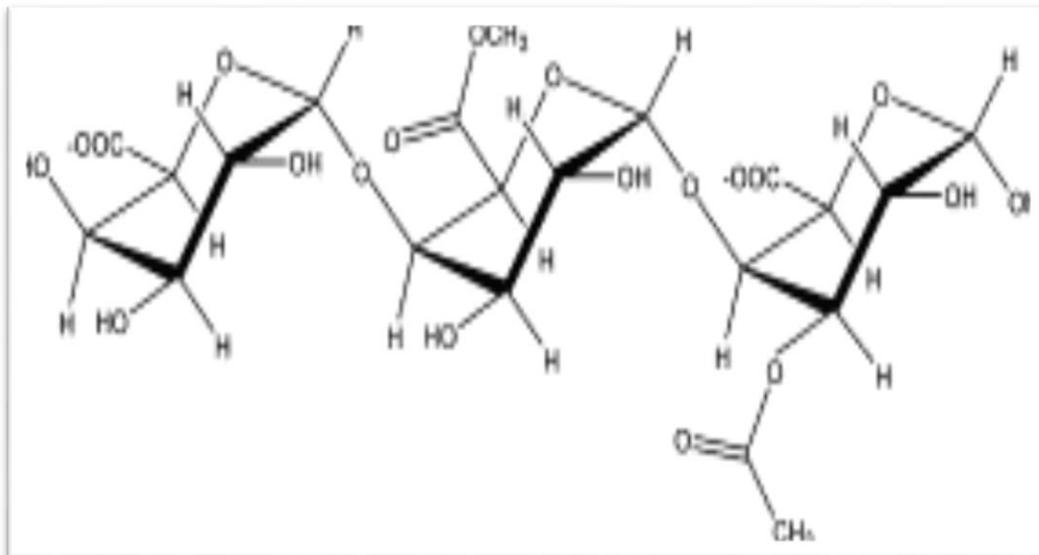


Figure (I.1.1) : structure de la pectine

I.1.2. Principale source de la pectine

La pectine est contenue naturellement dans l'endocarpe des fruits sous forme de protopectines qui sont libérées sous forme de pectines lors de la cuisson. La teneur en pectines des fruits est variable en fonction de la nature de fruits et de leur maturité [20]

Tableau(I.2): source de pectines

Fruits pauvres	cerises, pêches, myrtilles, raisins
Fruits moyennement riches	fraises, framboises, mûres
Fruits riches	coings, groseilles, prunes, cassis, abricots
Fruits très riches	citrons, pommes, oranges

I.1.3. Propriétés physico chimique:

I.1.3.1. La solubilité

D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres solubles ayant une forte capacité de rétention d'eau, celle-ci étant un bon solvant pour les pectines. La pectine est un bio polymère hydrosoluble qui donne des solutions visqueuses. En outre, la pectine a des capacités gélifiantes [21]. Des solutés jusqu'à environ 4% (p/p) peuvent être préparés. L'hydrosolubilité diminue quand le DM diminue [22].

I.1.3.2. La viscosité

Les pectines de la betterave sucrière ont une faible viscosité et un faible pouvoir gélifiant par rapport à celles issues du citron ou de la pomme, ce qui limite leur application dans l'industrie alimentaire. Ces propriétés physiques ont été attribuées d'une part, au nombre important de groupements acétyles présents dans leurs chaînes et d'autre part, à leur poids moléculaire relativement faible [23].

I.1.3.3. Pouvoir stabilisant et pouvoir épaississant

Les systèmes contenant de la caséine avec de la pectine ont attiré une attention considérable des chercheurs concernés par le rôle des interactions protéine-polysaccharide en colloïdes alimentaires [24] ont identifié que la texture et la stabilité des produits à base de lait peuvent être manipulés avec sensibilité par l'addition de la pectine, en raison de ses propriétés gélifiantes/épaississantes (par exemple en crèmes desserts à base de laits acides et non acides), et de ses propriétés stabilisantes (par exemple dans des boissons de yaourt, des boissons de petit lait, des mélanges de lait/jus et des émulsions d'huile en eau). Selon SE.Guillotin.A.Van Loey.P.Boulenger(2007) on peut utiliser aussi les pectines faiblement méthylées pour stabiliser des boissons contenant du lait acidifié. La pectine peut aussi être utilisée pour stabiliser les boissons troubles [26]. Les boissons contenant du lait acidifié sont des produits se présentant sous diverses variations, par exemple mélanges de jus de fruit et de lait, boissons de yaourt, lait de soja, képhir, etc. Ces boissons peuvent être décrites en tant qu'un système de protéine liquide acidifié avec une stabilité et une viscosité semblables au lait normal. Mais l'addition de la pectine hautement méthylée (pectine HM) résulte comme la meilleure manière d'empêcher la formation d'un dépôt [27]. Dans un lait acidifié, les protéines sont chargées positivement ($\text{pH} < \text{point isoélectrique}$) et réagissent avec les pectines chargées négativement. Ces interactions électriques forment un complexe protéine-pectine qui stabilise les protéines du lait et empêche la précipitation de ces dernières lors de la pasteurisation [28]

I. 1.3.4. Pouvoir moussant et pouvoir gélifiant

L'origine moléculaire des capacités considérables d'émulsifiations et du pouvoir moussant de la pectine est le caractère. Les pectines pour ses propriétés gélifiantes, épaississantes et stabilisantes sont largement utilisées dans les industries agro-alimentaires. Commercialement, elle est extraite surtout des écorces d'agrumes (limon et citron) et marcs de pommes. Sous certaines conditions bien définies, la pectine peut former une solution visco-élastique et un réseau structural qui sont largement exploités dans les confitures, gelées et marmelades. Les propriétés fonctionnelles sont sensibles au degré d'estérification (DE), dont la valeur dépend du type de tissu végétal à partir duquel la pectine est extraite. Les pectines hautement méthylées ($\text{DE} \geq 50\%$) forment un gel dans un milieu acide à forte teneur en sucre ($>50\%$), alors que les pectines faiblement méthylée

(<50%DE) forment un gel par différents mécanismes en présence des ions de calcium [26,29 ,22].

Les gels de pectine HM sont plus faibles que les gels de pectine LM et leur stabilité diminue affectées par la distribution des charges le long de la chaîne de l'homogalacturonane, la masse moléculaire moyenne de l'homogalacturonane, la concentration ionique de la solution, et la nature du cation de réticulation. La formation de gel est inhibée par l'augmentation du degré d'acétylation de l'homogalacturonane et par la présence des régions de rhamnogalacturonane attachées à l'homogalacturonane [30].

Les efficacités relatives de gélification avec de la pectine hautement méthylée comparées sur la base des concentrations molaires des résidus de monosaccharides plutôt que de leurs concentrations simples en poids, dans les conditions acides (pH 3,0) a suivi l'ordre :

glucose > saccharose > fructose. Le sorbitol [$\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$] et le xylitol [$\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{OH}$] et se sont avérés comparables au glucose dans leur capacité d'induire la gélification de pectine [31].

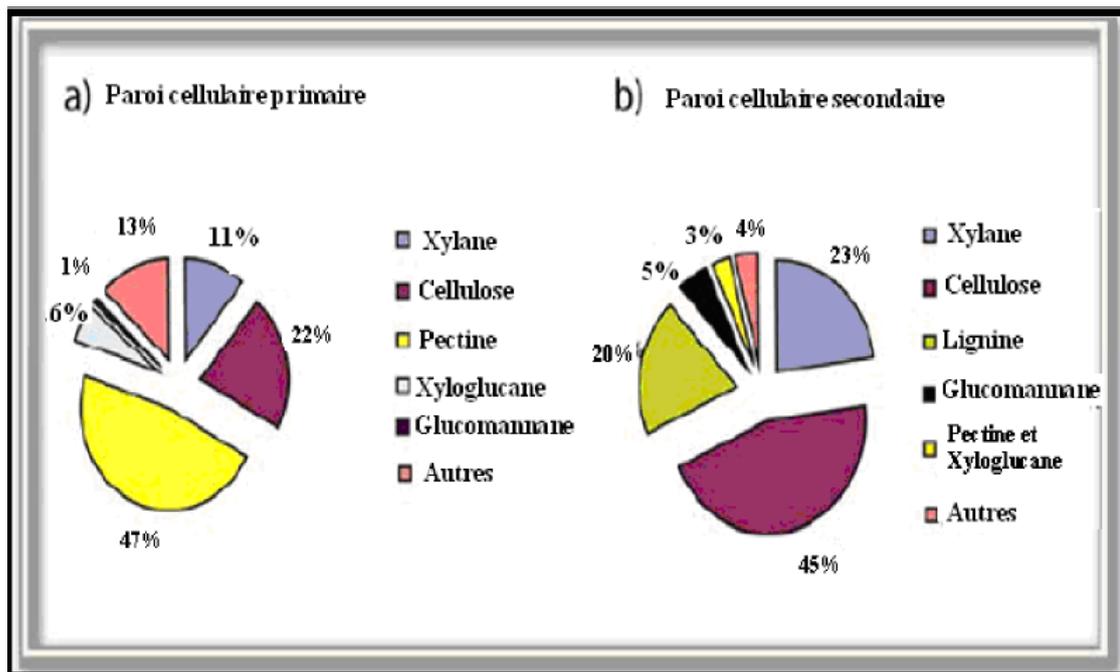
I.1.4. Biosynthèse des pectines

Il est largement admis que les polysaccharides des parois cellulaires proviennent de la polymérisation de monosaccharides [32] cités par [33] et que l'appareil de Golgi est le lieu de synthèse des polysaccharides non cellulotiques, en l'occurrence les pectines [34];[35] Ces composants polysaccharidiques seraient d'abord synthétisés de manière séparée avant que n'intervienne, ultérieurement, leur probable assemblage en complexe pectique [35 ,17].

Selon MA O'Neil ,AG Dravil,P Albershein (1997) cités par Yapo.B (2007) quelle que soit la nature du polysaccharide pectique en synthèse, le mécanisme d'assemblage d'éléments simples en composants polysaccharides, comprend cinq grandes phases :

- ☞ Chargement /activation
- ☞ Activation complète
- ☞ Formation de dimère
- ☞ Connexions du dimère formé au reste de la chaîne en croissance.

☞ Translocation de la chaîne allongée.



Figure(I.1.4): Composition pariétale de peuplier végétal : (a) la paroi primaire, (b) la paroi Secondaire (Stolle et Dongowski, 2007)

Le complexe enzymatique responsable de la polymérisation des monosaccharides est une glycosyl transférase qui se localise dans le lumen de l'appareil de Golgi [17 ; 12] et chaque fragment pectique a son propre complexe enzymatique [17].

Les pectines étant des structures hautement complexes, leur synthèse nécessiterait au moins 53 activités enzymatiques différentes, notamment des enzymes glycosyl transférase [36] cité par [17 ; 12] et d'autres méthyle transférase (E.C.2.1.1.1.8)[35; 37 ;12] et H-G acétyle transférase [12 ;37; 17].

Les premiers seront responsables de l'élongation de la chaîne pectique, par la canalisation de l'addition des résidus d'acides galacturonique à partir de l'UDP-GAL A à la chaîne [12] et les deuxièmes seront responsables respectivement sur la méthyle estérification [17] et l'acétylation. [17 ;37 ; 12].

Après la synthèse de différentes structures polysaccharidiques (HG, RG□, RG□), leur assemblage se fait : soit dans les vésicules de sécrétion [38], soit au niveau de la matrice extracellulaire [39] ,(figure 7).

I. 1.5. Dégradations des pectines

I.1.5.1. Dégradation chimique

Les substances pectiques en solution peuvent subir deux grands types de dégradations :

Des désésterifications et des dépolymérisations.

a. Réactions de désésterifications

C'est un ensemble de réactions classiques qui libèrent le méthanol et forment des pectases.

b. Réactions de dépolymérisation

Elles s'effectuent soit par hydrolyse des liaisons α (1-4), soit par des réactions de β -élimination qui provoquent la rupture des liaisons glycosidiques adjacentes en un groupe estérifié entre les résidus d'acides galacturonique et l'apparition d'une double liaison entre les carbones C-4 et C-5 [40].

Selon [41] Ces deux types de réactions dépendent essentiellement du pH et de la température:

- En milieu acide (pH : 1-3) à température $<10^{\circ}$ C, la déestérification prédomine, alors qu'à plus forte température, la dépolymérisation a lieu plus rapidement et peut conduire à une dégradation totale des pectines [42].
- En milieu neutre ou alcalin à basse température, les substances pectiques sont désésterifiées sans incidence notable sur leur degré de polymérisation, une élévation de température favorise les réactions de β -élimination [40].

Ces réactions sont importantes à prendre en compte lors de l'extraction des pectines [35,37].

La nature des liaisons des oses impliqués dans ces liaisons peut également jouer un rôle : les chaînes latérales seront dégradées plus facilement que les zones hérissées, alors que les zones lisses seront relativement résistantes en milieu acide [35,37].

I.1.5.2. Dégradation enzymatique

Elle fait intervenir plusieurs enzymes à cause, non seulement de leur hétérogénéité et complexité, mais également de la complexité organisationnelle de la paroi (**figure I .1.5.2**).

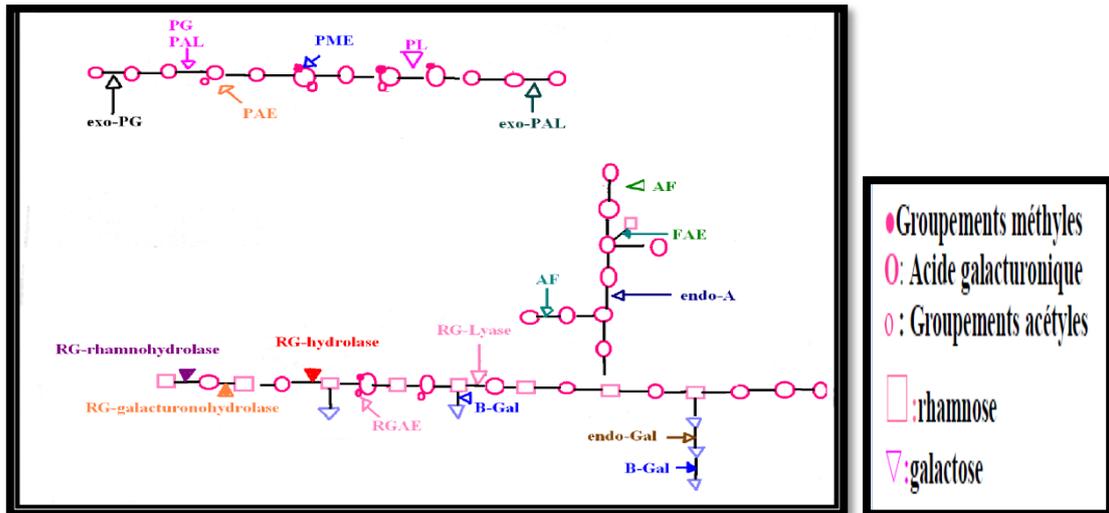


Figure (I.1.5.2): Dégradation enzymatique des pectines [37]

I.1.6. Production industrielle des pectines

Bien que les pectines soient présentes en quantités appréciables dans de nombreux produits végétaux, le nombre de sources industrielles est extrêmement limité.

A l'heure actuelle seuls deux co-produits de l'industrie des jus de fruits: marcs de pomme, écorces d'agrumes, sont utilisés comme source industrielle de pectines en raison notamment de leur faible prix, de leur disponibilité et de leur forte teneur en matière sèche. (43 ;22; 37; 35).

Les pectines de pommes sont généralement estérifiées à 71 % et acétylées seulement à 4 % et présentent une masse moléculaire de 200 – 360.000.

Les résidus de jus d'agrumes peuvent être utilisés comme la pulpe desséchée ou la mélasse. On peut en extraire des pectines estérifiées à 64 % et acétylées à 3 % avec une masse moléculaire de 400 à 50.000 pour l'orange et 200 à 60.000 pour les citrons [44] cités par Schieber, A.Hilt, P.Streker, Pendre.B.H.U. Rentscheln et Carl R (2003).

Selon la même référence, les pectines de pommes sont considérées comme de meilleurs gélifiants, par rapport aux pectines des peaux d'agrumes.

Les pectines peuvent être aussi récoltées dans les déchets frais de nectars de pêches, ce sont des pectines fortement méthoxylées et bonnes pour la gélification, mais on ne peut les extraire des déchets une fois séchés car leurs qualités est détériorée au cour du stockage et il faut donc les extraire sur le champ, ce qui n'est pas forcément commode et économique.

Les pulpes de betteraves, les capitules de tournesol, les sous- produits d'oliviers et les

pulpes de pomme de terre sont souvent cités comme sources potentielles des pectines, mais elles ne sont pas utilisées industriellement.

Selon Ralet, Bonnim et Thibault J.F(2001) on peut utiliser un mélange de deux sources par traitement, à l'acide dilué, suivi d'une neutralisation partielle avec des sels de Na ou K.

Toute une gamme de pectines est ainsi produite variant principalement par le degré de substitution de la fonction carboxylique par des groupes méthyles et des groupes amides.

I.1.7.Extraction de pectine

La pectine fut isolée pour la première fois par (J. Braconnot) en 1825, mais ce n'est qu'au début du 20ème siècle qu'elle est extraite de façon industrielle. D'abord pour compenser la faible teneur en pectine de certains fruits, aujourd'hui son usage s'est étendu dans le domaine pharmaceutique et agroalimentaire, notamment pour ses propriétés viscosifiantes, stabilisantes et gélifiantes [46] L'industrie utilise principalement des sources riches en pectine comme le marc de pomme (reste des pommes broyées et pressées) ou les écorces d'agrumes qui sont riches en pro-pectine (précurseur de la pectine liée aux autres composants de la paroi primaire) et en acide pectinique. D'autres sources moins utilisées existent comme la betterave à sucre, la mangue et le fruit de la passion. Différentes techniques d'extraction ont été décrites en cherchant à optimiser les conditions opératoires en fonction de la source de la pectine .

Selon May C.D (1990) Les pectines sont extraites à partir des résidus de l'industrie des jus de fruits, marcs de pommes et écores d'agrumes (citron, citron vert, orange, pamplemousse) ; Ces matières premières doivent être séchées rapidement pour éviter le développement de microorganismes produisant des enzymes pectolytiques.

I.1.7.1. Méthodes physico-chimiques

Les pectines sont des hydrocolloïdes et à ce titre, elles sont fréquemment isolées après extraction en solution aqueuse (à froid ou à chaud) suivie d'une coagulation dans l'alcool.

Le coagulat ainsi obtenu est filtré, lavé, séché et enfin, broyé pour obtenir une poudre fine.

Le procédé d'extraction fait appel à la méthode conventionnelle en utilisant un système à reflux ou un « soxhlet ». L'extraction des pectines acides faiblement méthyle estérifiées est

facilitée par la présence de chélateurs de calcium tels que le CDTA, l'EDTA, l'imidazole ou l'oxalate d'ammonium.

Les pectines sont généralement extraites avec de l'eau chaude (90 à 100°C), en milieu acide (pH compris entre 1.5 et 3.0) et à des temps allant de 0.5 à 6 heures.

L'influence de la nature de l'espèce végétale (écorce de citron et d'orange) sur le rendement d'extraction et les caractéristiques physico-chimiques de la pectine (couleur, solubilité...) a été mise en évidence. Dans ce cas, l'écorce de citron permet l'obtention de résultats satisfaisants.

I.1.7.2. Méthodes physico-chimiques activées

Différentes méthodes physiques comme les micro-ondes, l'irradiation γ et les ultrasons peuvent être utilisées pour activer les réactions chimiques de l'extraction des pectines.

L'utilisation des microondes pour extraire les pectines permet de réduire la durée, les coûts de l'extraction avec de bons rendements et de limiter les phénomènes de dépolymérisation par rapport aux méthodes conventionnelles. [8] a montré qu'un temps d'extraction de 15 min sous radiations micro-ondes est suffisant pour extraire la même quantité de pectine pendant 3h dans un réacteur soxhlet.

L'utilisation des radiations γ induit principalement la formation de radicaux hydroxyles libres qui catalysent la dépolymérisation du polysaccharide.

Le traitement par l'irradiation γ entraîne une diminution de la viscosité et du degré de méthylation des pectines.

L'extraction assistée par ultrason est une méthode simple, efficace et peu coûteuse. Elle permet d'améliorer les rendements d'extraction avec une réduction de la durée et de la température sans que la texture du gel obtenue ne soit altérée. Une étude portant sur l'extraction de la pectine à partir de l'écorce de pamplemousse assistée par ultrasons a montré que le rendement augmente de 16.34 % par rapport à la méthode conventionnelle avec une diminution de la température de 13.3°C et de la durée de l'opération de 37.78 %. La microstructure et la couleur de la pectine obtenue n'ont pas été affectées par ce type d'extraction.

Une autre étude réalisée sur l'extraction de la pectine à partir du fruit de la passion a conduit à un rendement supérieur à celui obtenu par la méthode conventionnelle de 1.6 fois.

I.1.7.3. Méthodes enzymatiques

Contrairement aux méthodes chimiques et physiques, l'introduction d'enzymes du groupe des hydrolases ou lyases dans le milieu réactionnel permet de cibler les liaisons glycosidiques.

Ces méthodes dites « méthodes douces » sont peu consommatrices d'énergie et limitent les réactions secondaires (comme la caramélisation).

Les pectines extraites par voie enzymatique ont un degré d'estérification plus élevé et sont très solubles dans l'eau.

Toutefois, le traitement prolongé de la matière première (environ 20 h) donne lieu à une pectine à faible indice de gélification.

Les enzymes non pecto-lytiques sont les cellulases, hémi-cellulases et protéases. Ces enzymes solubiliseront les pectines par destruction des réseaux celluloses, hémicelluloses et Protéiques [49]; (figure 16).

En comparaison avec l'extraction acide, l'extraction des pectines par les enzymes non Pecto-lytiques conduit à un rendement plus important [50; 51] cités par Yapo.B (2007)(tableau 9).

En revanche les pectines extraites par ces types d'enzymes ont des masses molaires et des viscosités intrinsèques moins élevées que les pectines extraites par voie acide [50, 51] cités par Yapo.B (2007).

De plus leur pouvoir gélifiant est quasiment nul [50], cités par Yapo.B (2007).

La capacité de ces types d'enzymes à activité pectino-lytique secondaire plus ou moins importante ont été rapportées [50; 51] cités par Yapo.B (2007).

Leurs efficacités sont probablement renforcées (ou favorisées) par les contaminants Pecto-lytiques.

En effet une préparation enzymatique de *Bacillus subtilis* possédant des activités principales d'endoarabinase et d'endogalactanase et une activité résiduelle d'endopectatylase, a pu extraire des pectines de différentes parois avec des rendements assez importants suivant l'origine végétale [52].

De manière générale, les enzymes isolent des fractions pectiques d'une grande diversité, allant du polymère de haute masse molaire à ceux de faibles masses molaires.

Partie 2 : Généralités sur l'adsorption

I.2.1. Définition

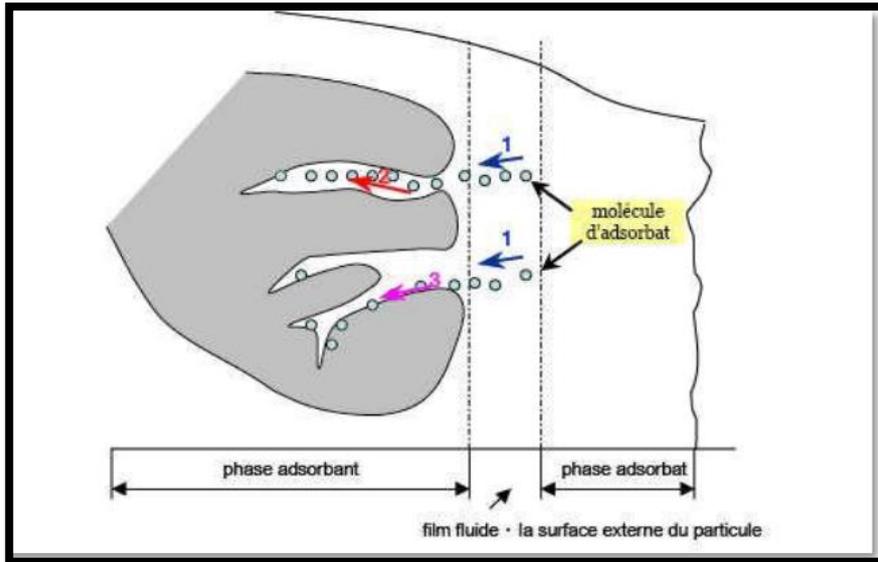
L'adsorption est l'accumulation (concentration) à la surface d'un solide ou d'un liquide, soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques. L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface adsorbant est l'adsorbant [8]. Il est compréhensible que si une substance dissoute tend à diminuer la tension superficielle, et donc l'énergie interne du système, sa concentration dans la couche superficielle soit plus élevée que dans la solution elle-même.

Il existe quatre paramètres remarquables :

- L'adsorbant: un facteur de purification qui élimine les impuretés.
- La molécule à adsorber: les molécules polluantes
- L'eau à traiter: échantillon qui prend les molécules polluantes
- La surface spécifique des matériaux: les solides dans les milieux naturels (Argile, silice, ...) possèdent des surfaces spécifiques variables.

I.2.2. Phénomènes d'adsorption

Est un processus par lequel de grands groupes de composés toxiques sont éliminés dans l'environnement, habituellement utilisés pour éliminer les polluants dissous dans l'eau ou dans l'air quand ils sont dans un état gazeux, au cours de ce processus, une réaction de diffusion de, chaleur se produit entre deux phases solides appelées labyrinthes (argile, charbon actif ,plusieurs types de silice ...). La deuxième phase peut être un liquide ou un gaz appelé solvant, Métal, gaz, etc.) sur la surface du matériau de adsorbat, selon les conditions de ce matériau et les propriétés chimiques et physiques des matériaux (adsorbat , adsorbant) .La couche d'adsorbant est plus ou moins dense:



1– diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface
Figure(I.2.2): Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

I.2.3. Types d'adsorption

On distingue les types d'adsorption suivante :

I.2.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbant) sur d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Walls, qui sont des forces attractives.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite ; c'est-à-dire une augmentation de température ou diminution de la pression en gendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs superposées [9].

I.2.3.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption est les fores d'interaction (molécules-surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200kcal) [9].

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange.

Généralement, l'adsorption réalisée à basse température et réversible, ce pendant certaine adsorption lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles [9].

Il existe deux types d'adsorption chimique :

A. Adsorption dissociative

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, s'adsorption de façon dissociative c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des liaisons avec la surface métallique, cas de l'hydrogène (H₂) adsorbé sur le platine réduit [9].

B. Adsorption associative

Les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur le métal par ouverture de la liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes avec la surface métallique cas de l'éthylène adsorbé sur le nickel [9].

I.2.4. Adsorbants

I.2.4.1. Définition

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. ces adsorbant sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [12].

I.2.4.2. Différents types d'adsorbants

I.2.4.2.1. Adsorbant a faible Capacité

On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables [13]. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [14].

I.4.2.2. Adsorbants à haute Capacités

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables [13].

A. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est en suite oxydé par la vapeur d'eau dans les conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimique », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants plus répandus [15].

B. Les adsorbants Minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisée.

- **Les argiles :** Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbant.

- **Les zéolithes :** Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristalline aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, NSiO₂) ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et N.

- **Les alumines activées:** Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'alumines Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m²/g [17].

- **Les gels de silice:** Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice : microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m²/g [18].

I.2.4.3. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant

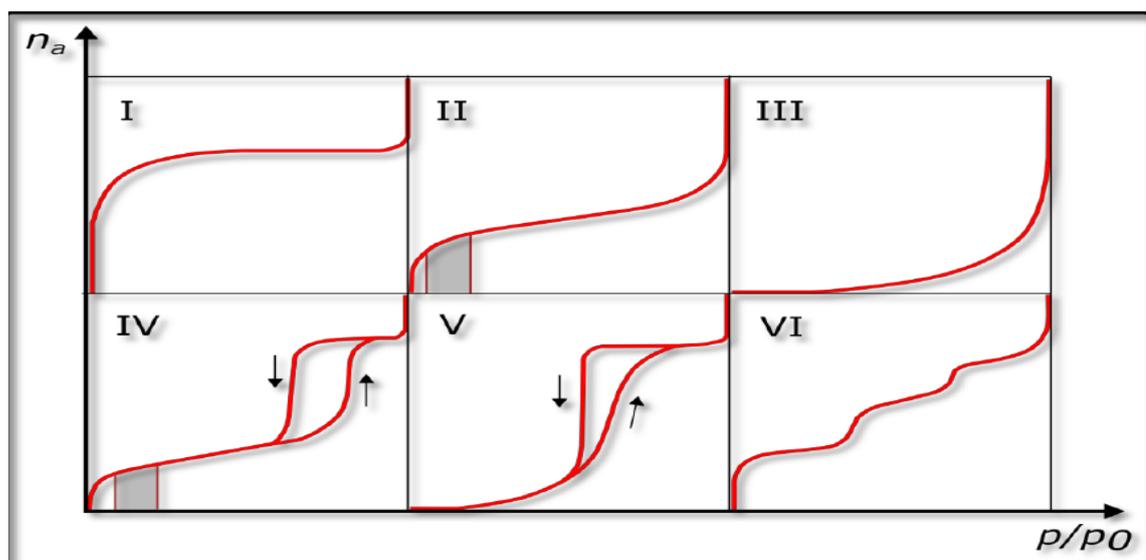
Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et zéolites sont de bons adsorbants naturels. Les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz l'élimination de l'eau dans les liquides [14].

I.2.5. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$, à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par BRUNAUER, EMMETT et TELLER en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de LANGMUIR [26].



Figurier (I.2.5) : Classification des isothermes selon Brunauer et al.

I.2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes sur les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [29].

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [29].

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [29].

Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micros--polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif.

I.2.5.2. Modèles des isothermes

I.2.5.2.1. Isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir [29] a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène),
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur les autres. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),
- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées
- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- 6) un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- 7) la réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times K} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (I.1)$$

Où :

Q_e: Quantité d'adsorbant adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e: Concentration en adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_{max}: est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g).

K_L: est la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg).

I.2.5.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich [30] a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le

facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (I.2)$$

Où

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

K_f : la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant,

1 / n : est le facteur d'hétérogénéité.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \ln C_e \quad (I.3)$$

CHAPITRE II

MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX

II.1. L'extraction de la pectine

Cette étude comparative expérimentale est composée de : l'extraction de la pectine à partir des écorces d'oranges et les écorces de pommes pour obtenir les conditions optimales (PH, t et T) à partir des différentes optimisations, conduisant en meilleur rendement en pectine.

III.1. Prélèvements des échantillons

- Les écorces d'orange ont été prélevées au niveau de marché de Boufarik (mois de Mars, 2021)
- Les pommes ont été récoltées aussi au marché de Boufarik (mois de Février, 2021), l'extraction de jus a été réalisée au niveau du laboratoire, ce qui permet de recueillir

II.1.2. Opérations de préparations des échantillons

Les écorces d'oranges et de pommes, ont subies les opérations suivantes:

A. Blanchiment :

Cette opération sert à l'inactivation des enzymes encore présents après l'extraction de jus, et dont le but est d'assurer la stabilité des matières premières (MP) durant le transport et le stockage jusqu'à l'utilisation [22].

L'opération consiste à faire passer l'échantillon dans l'eau chaude à 90° C pendant 10 à 15 mn [64].

B. Lavage :

Après le blanchiment, les échantillons sont immédiatement été refroidis par des lavages successifs avec de l'eau.

Rappelons que ces lavages permettent d'éviter la dégradation des pectines, d'éliminer les sucres, les principes amers, les matières colorantes et les composés solubles dans l'eau.

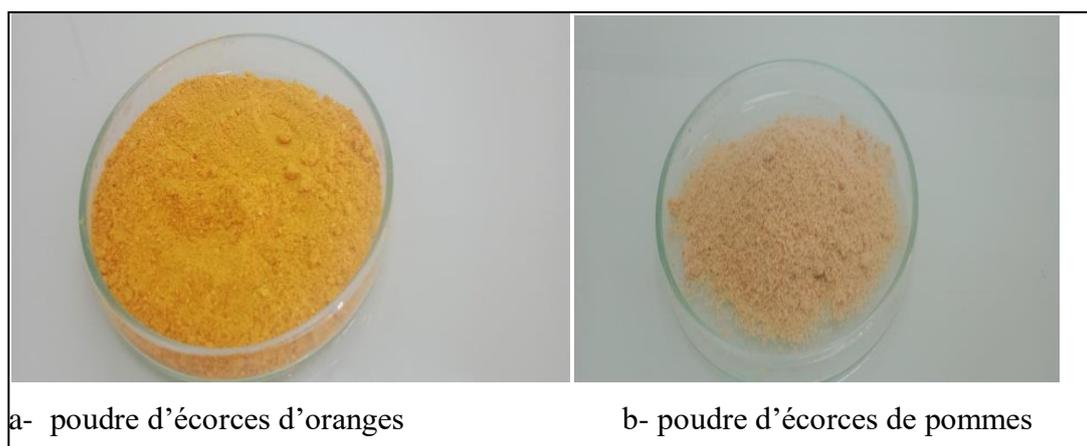
C. Séchage :

Après le lavage, les matières premières ont été pressées manuellement au travers d'un tissu en coton pour faciliter le séchage, celui-ci se fait dans une étuve de type MEMMERT à 40°C pendant 24h à 48h. On a ainsi obtenu à partir de 5Kg d'écorces d'oranges fraîches 1Kg d'écorces sèches.

Ces matières premières sèches ont été emballées dans des boîtes en plastiques propres.

Les marcs de pommes obtenus au laboratoire ont subi à les mêmes opérations précédentes (blanchiment, lavage et séchage).

On a obtenu à partir de 4Kg d'écorces de pommes fraîches 500g d'écorces sèches.



Figure(II.1.2): Echantillons de poudres d'écorces d'orange et d'écorces de pommes

II .1.3. L'extraction des pectines

L'extraction des pectines des différents types d'échantillons (écorces de pommes et d'oranges) se fait en milieu acide à chaud, selon le protocole inspiré de [65] légèrement modifiée.

A. Solubilisation :

La solubilisation s'effectue dans un montage à reflux.

Les paramètres de solubilisation retenus sont ceux préconisés par [65]:

- Rapport : échantillon sec/eau = 4g/100ml d'eau
- Température variable entre : 70°C et 90°C
- Temps variable entre : 40 et 90min
- PH variable entre 1.5 et 6

Une prise d'essai de 4g de poudre sèche (écorces d'orange, pommes) a été introduite dans une bicole en verre contenant 100 ml de l'eau distillée acidifiée, le pH est ramené à 1.5,2,3 et 4 par l'acide chlorhydrique (1M). La bicole contenant le mélange réactionnel baigne dans l'huile silicone contenue dans un cristalliseur, lequel est déposé sur une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.

Le mélange est chauffé à température de 70,80 et 90°C, sous agitation continue pendant 40min,50min,60min et 90min au moyen d'un agitateur électrique dans le montage à reflux.

B. Filtration :

A la fin de la solubilisation, le jus pectique est immédiatement filtré et refroidi pour éviter l'éventuelle augmentation de la viscosité et la dégradation de la pectine.

La filtration a été réalisée sous vide à travers un papier filtre ; Le dispositif de filtration baigne dans de la glace afin de permettre l'abaissement de la température.

C. Précipitation :

L'agents de précipitation retenu dans notre étude c'est l'éthanol.

Les conditions de précipitation des pectines par l'éthanol sont données par :

Le filtrat obtenu est coagulé en lui ajoutant un volume équivalent 99 % d'éthanol; vu le caractère colloïdale des pectines, sous agitation continue pendant 20 min.

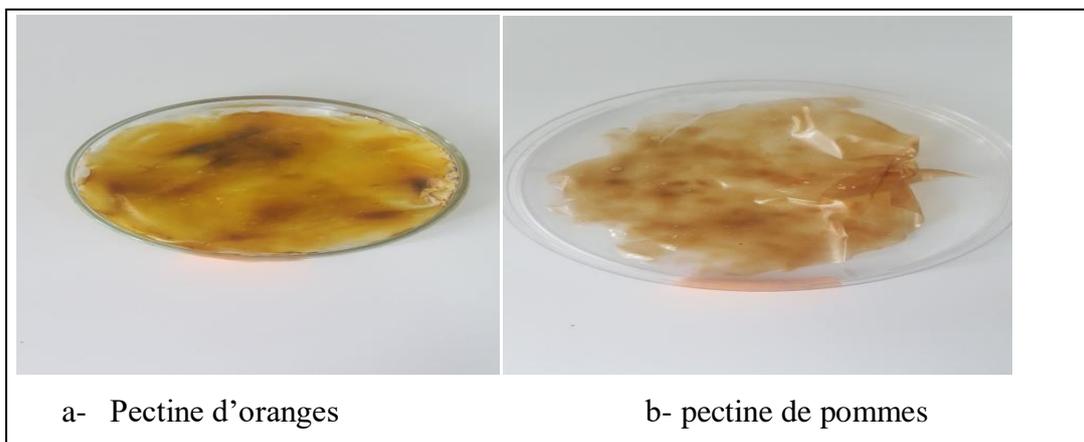
On laisse le mélange se stabiliser à la température ambiante, ce qui permet la formation du gel, le gel obtenu est récupéré par centrifugation à 4000mp pendant 20 min dans une centrifugeuse de type NAHITA BLUE .

Après 20min de centrifugation on sépare le liquide et le gel.

D. Séchage et stockage des pectines :

Le gel de pectine récupéré dans des boites de pétries en verre a été séché dans une étuve de type MEMMERT, qui est portée à une température de $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Après séchage, les pectines sont alors broyées au moyen d'un moulin à café électrique et conditionnées dans des flacons en verre hermétiquement fermés.



Figure(II.1.3) :Echantillons de pectines

II.1.4. Analyses des pectines extraites

Les pectines extraites, après détermination de leurs rendements relative aux matières premières sèches sont soumises à un ensemble d'analyses dont les buts sont de:

□ Connaître l'influence de temps, température, PH, l'origine végétale et del'agent de précipitation sur les propriétés structurales des pectines extraites et sur les propriétés fonctionnelles.

A. Rendement:

Après l'extraction, la pectine est pesée au moyen d'une balance de précision de type *Sartorius*. Le rendement est exprimé en poids de pectine sèche extraite à partir de 4g de matière première sèche (écorces et marcs), selon le protocole, où il est donné par l'expression suivante :

$$Y(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où:

m_1 : Poids de pectine sèche

m_2 : Poids de la matière première sèche

B. Degré d'estérification:

DE a été déterminé par la méthode de dosage selon les étapes suivantes:

- Dans un bécher, 0.2g de pectine sèche est mis en suspension dans 5ml de l'éthanol et 100ml de l'eau distillé
- La solution est mis sous agitation pendant 2h à température de 40°C
- Après l'agitation, 10ml de la solution est versée dans des fioles de 100ml et ajustée avec l'eau distillé jusqu'au trait jaugé
- 20ml de la dernière solution est pris pour le titrage par solution de NaOH (0.1N) à la présence de 3 gouttes de phénolphtaléine
- NaOH est ajouté goutte à goutte jusqu'à l'obtention de la couleur rose, la résultat de volume versé c'est V_1
- Après l'addition de 10ml de NaOH (0.1N) et 10ml de HCl (0.1N), la solution est agité jusqu'à la disparition de la couleur rose
- Le titrage est refait avec les mêmes conditions précédentes et la résultat de volume versé c'est V_2 .

DE est calculé par l'équation suivante :

$$DE(\%) = \frac{V_2}{V_2+V_1} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

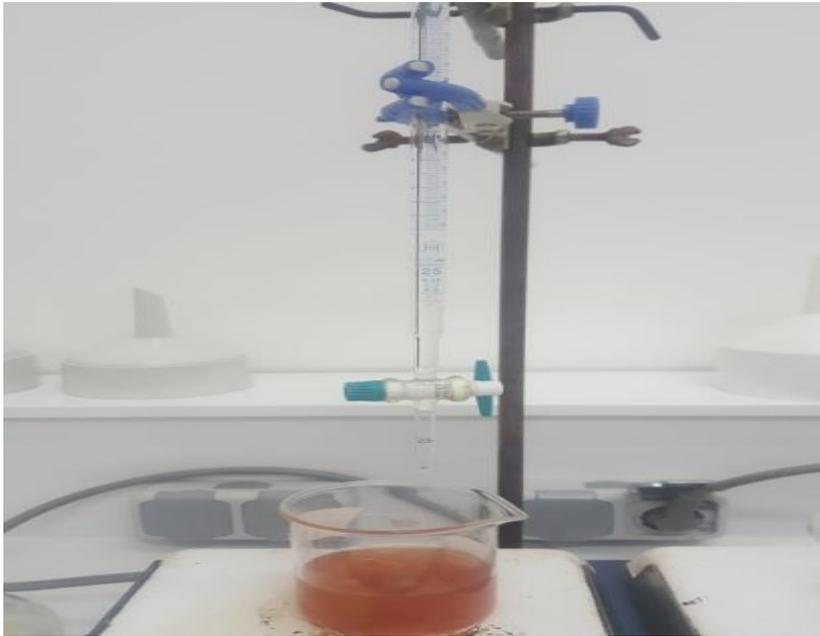


Figure II.1.4: montage de détermination du degrés d'estérification

C. Teneur en méthoxyle :

MeO est déterminé par l'équation suivante :

$$MeO(\%) = \frac{100 \times DE \times 31}{176 + (DE \times 14)} \quad (\text{II.3})$$

D. Masse équivalente:

- 0.5g de pectine sèche et 1g de NaCl sont mis en suspension dans 100ml de l'eau distillé
- On a fait le tirage par le NaOH (0.1N) en présence de 6 gouttes de phénolphtaléine jusqu'à l'obtention de couleur rose et le résultat de volume versé c'est V.

EW est calculé par l'équation suivante :

$$EW(\%) = \frac{m}{V \cdot N} * 1000 \quad (\text{II.4})$$

D'où :

m : masse de pectine sèche

V : volume de NaOH

N : normalité de de NaOH

II .2.L'oxydation de la pectine extraite par le périodate de potassium (KIO₄)

L'oxydation de la pectine par le périodate est suivie de la même manière que celle effectuée par Hongli.L, Bo.W.Changdao.M et Wai.L (2011). Elle est menée en milieu aqueux à une température égale à 35°C et à pH égal à 4. Pour ajuster ce dernier, l'acidification du milieu est faite à l'aide de l'acide sulfurique (0,1M), alors que l'alcalinisation avec du carbonate de sodium (0,1M). La solution de pectine est de 5%. Pour ce faire, nous avons dissout 3g de pectine sèche dans 60 ml d'eau distillée. Le volume du périodate est fixé à 30mL. Les temps d'agitation choisis est 4h et la concentration de KIO₄ est 0,026M.

La réaction est portée dans un ballon de 500 ml sous agitation magnétique à l'abri de la lumière dans du papier d'aluminium afin d'éviter l'auto oxydation.

Pour stopper la réaction, 80 ml d'éthanol sont versés dans le contenu du ballon. En plus de son action inhibitrice de la réaction d'oxydation, l'éthanol favorise la gélification de la pectine.

Le composé formé est versé dans des boites de pétries en polystyrène et laisser sécher a 40 °C pendant 24H le produit obtenu est montré dans la figure (**Figure II.2.1**).

Nous devons mentionner que le périodate est préparé selon [67] à partir de la solubilisation complète de 0.5g de KIO₄ dans 100 ml d'eau distillé.

La masse deKIO₄ est calculée par l'équation suivante :

$$\mathbf{m = C \times V \times M} \quad (\text{II.5})$$

d'où :

C: la concentration de solution de KIO₄ (0.026M)

V:le volume de solvant (100ml)

M:la masse molaire

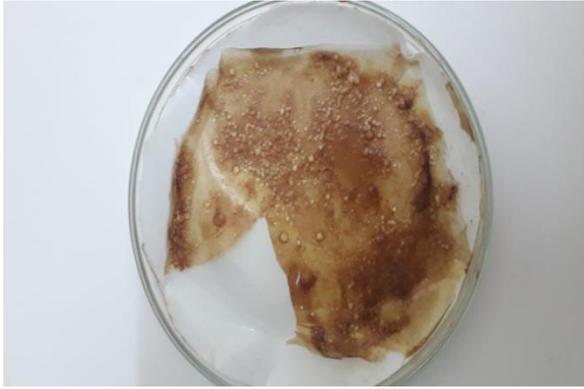


Figure (II.2.1) : échantillon de pectine oxydé par le périodate de potassium

II .2.1.Détermination de la teneur en dialdéhyde (DA) des pectines oxydées par le périodate

Le dosage de groupements aldéhyde peut se faire par la solution d'hydroxyde de sodium en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré selon la méthode décrite par [68].

Dans un erlenmeyer de 125mL, 0,15 g de pectine oxydée sont solubilisés dans 10 ml de NaOH (0,25M). Le tout est placé dans un bain marie à T=70°C pendant 2 min. Puis, il est refroidi à T=25°C. Au bout d'une minute, 15 ml d'acide sulfurique (0,125M), 30 ml d'eau distillée et 1mL de la phénolphthaléine (0,2%) sont ajoutés. Enfin, le dosage de la solution se fait avec du NaOH (0,25M) jusqu'à l'apparition de la couleur rose. On note le volume de NaOH correspondant au dosage des aldéhydes formés. Le pourcentage de dialdéhyde est donné par la relation suivante :

$$DA (\%) = 100 \times \frac{C_1 \times V_1 - 2C_2 \times V_2}{\frac{m}{173} \times 1000} \quad (II.6)$$

Avec :

C₁:la concentration de NaOH en (M)

C₂:la concentration de H₂SO₄ en (M)

V₁:le volume de NaOH en (ml)

V₂: le volume de H₂SO₄ en (ml)

173: la masse molaire de l'unité répétitive de l'acide galacturonique.

II .2.2.Détermination du degré d'estérification

Le degré d'estérification est déterminé suivant la méthode suivie par [104]. Dans un bécher de 500ml, 0,5g de la pectine sont dissous dans 100mL d'eau distillée.

5 gouttes de phénolphthaléine sont ajoutées. Le mélange est titré avec du NaOH (0,1M) jusqu'à l'obtention d'une couleur rose. Le volume obtenu est enregistré (V_1).

Puis, 20ml de NaOH(0,5M) sont ajoutés à la solution. L'agitation est laissée pendant 15min. Ensuite, 20mL d'acide chlorhydrique (0,5M) sont additionnés. L'agitation est maintenue jusqu'à la disparition totale de la couleur rose. Et enfin, le titrage se fait par NaOH (0,1M) jusqu'à la réapparition de la couleur rose. Le volume obtenu (V_2) est enregistré.

Le pourcentage du degré d'estérification est donné par la relation suivante:

$$DE(\%) = \frac{V_2}{V_2+V_1} * 100 \quad (II.7)$$

II.3.Préparation des films de Chitosane/ pectine oxydée par le périodate

La préparation de films se fait par la réaction de base de Schiff, en solubilisant séparément sous faible agitation afin d'éviter la formation des bulles d'air, la POP et le chitosane dans de l'eau distillée à $T=60^\circ\text{C}$. par acidification à $\text{pH}=4,5$ avec du HCl (0,1M). Le mélange de deux matrices polymériques est maintenu à $\text{pH}=4,5$.

Les différentes formulations préparées ont les compositions suivantes :

Chitosane/pectine oxydée par le périodate

(CH/POP) (60/40) (%);

(CH/POP) (80/20) (%);

Le mélange CH/POP est mis sous agitation pendant 30min à 60°C et pH du mélange est ramené à 4.5 avec du HCl (0,1M), après l'agitation on a séparé le liquide et le gel par centrifugation pendant 20 min à 6000tr /min, le gel obtenu est séché dans l'étuve pendant 24h.



Figure (II.3.1) : Films CH/POP et POP

II .3.1. Etude structurale

II.3.1.1. Spectrophotométrie infrarouge (IR-TF)

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre couplé avec ATR.

II.3.1.2.Radiocristallographie par diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé est un diffractomètre de simens D5000 rayonnement (λ ; Cu K_a) monochromateur arrière en graphite couplé à un micro ordinateur qui permet pilotage automatique du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données, la tension utilisée est de 30KV et l'intensité est de 20 mA.

II.4.L'adsorption de méthyle orange par les films de Chitosane /pectine oxydée par le périodate (CH/POP)(80 /20)

Nous avons d'abord préparé un film de CH/POP (80/ 20) à partir de chitosane de crabe et de pectine oxydée par le périodate. Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption du méthyle orange (MO) par les films de CH/POP, le facteur de temps de contact a été étudiés. Ensuite, nous appliquons différents modèles sur les résultats cinétiques pour déterminer le mécanisme d'adsorption.

II.4.1.Méthodes de caractérisation

Pour déterminer les propriétés structurales et texturales de nos échantillons, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible.

II .4.2.Préparation de la solution Méthyle Orange standard

Dans la préparation de notre échantillon, nous suivants le protocole décrit dans les Littératures.

La solution colorante standard a été préparée avec une concentration de (0,02g/l) en dissolvant une masse de 0,02g du colorant (MO) dans un volume de (1L) d'eau distillée à partir de laquelle le reste des concentrations des solutions filles .

II .4.2.1.Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage qui est représentée par la suite dans la partie annexe a été obtenues en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuses du MO.

Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de [1-20] mg/l

Dans tous les cas, la courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation

proche de 0.998. Cette courbe sert à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

II.4.3.Effet de temps

Il est très important de prédire la vitesse au quel le polluant est éliminé. Pour quantifier les changements de l'adsorption avec le temps, l'étude cinétique a été réalisée dans l'intervalle de temps 5min à 24h. Les conditions opératoires sont:

Dans une série de bouteilles ambrés de 100 ml, une masse de $m=0,038g$ est mis dans 100 ml de la solution aqueuse du MO de chaque instant. Les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation horizontale dans le secoueur. Le temps de contact varie de 5min à 24h .Le prélèvement de chaque instant se fait dans des tubes à essai à l'abri de la lumière dans papier d'aluminium pour éviter la dégradation de la solution.

Les échantillons prélevés sont analysés par UV-visible à une longueur d'onde ($\lambda = 464nm$). Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads}=f(t)$.

Pour évaluer les paramètres cinétiques deux modèles ont été appliqués.

Ces modèles sont : Modèle de pseudo-premier-ordre et Modèle de pseudo-second-ordre [53]

a. Le modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren):

Il est présenté par l'équation:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.8})$$

La forme linéaire de l'équation précédente est donné par :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1 t \quad (\text{II.9})$$

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min^{-1})

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

t : temps de contact (min).

b. Le modèle de pseudo-second ordre ;

L'équation est donne par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.10})$$

$$\frac{dq_t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g),

t : temps (heures).

Les constantes de vitesse de pseudo-second ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante :

$$v_i = k_2 \times q_e^2 \text{ (II.11)}$$

II .4.4.Modélisation des isothermes

Il existe plusieurs modèles d'adsorption, les plus fréquemment rencontrés sont ;

l'isotherme de Langmuir et de Freundlich

a. Modèle de Langmuir

Ce modèle est simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surfaces homogènes et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Ce modèle est appliqué à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_t = 1/Q_{\max} \cdot k + C_e/Q_{\max} \text{ (II.12)}$$

b. Modèle de Freundlich [12]

Il est basé sur les deux hypothèses suivantes :

- la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée
- les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente

Cette équation de l'isotherme, est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales.

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q_{\text{ads}} = k_f \cdot C_e^{1/n} \text{ (II.13)}$$

CHPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Rendements et caractéristiques des pectines extraites

III. 1.1. Rendement en pectine :

La particularité de notre étude est d'avoir choisi de travailler sur l'extraction des pectines à partir d'oranges et de pommes au sujets desquels peu de recherches ont été effectuées, alors que beaucoup de travaux ont étudié l'extraction des pectines de différentes sources végétales, en particulier de citron et de betterave [69; 70] cités par Faravash R.S et Ashtiani F.Z(2008).

Nos rendements en pectines (exprimés en % de matière sèche) obtenus des deux différents types de fruits (pommes et oranges) dans les conditions précisées en mode opératoire, sont illustrés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau (III.2):Rendements en pectines précipitées par l'éthanol à partir d'oranges (exprimé en % de matière sèche)

Conditions	Masse sèche de pectine (g)	Rendement(%)
pH = 1.5 T = 90 C° t =40 min	0.78	19.7
pH= 1.5 T = 90 C° t =50 min	0.88	22
pH = 1.5 T = 90 C° t =60 min	0.75	18.9
pH = 1.5 T = 90 C° t =90 min	0.65	16.74
pH = 1.5 T = 70 C° t =50 min	0.44	11.2
pH = 1.5 T = 80 C° t =50 min	0.86	21.1
pH = 2 T = 90 C° t =50 min	0.76	19.19
pH = 3 T = 90 C° t =50 min	0.31	7.88

pH = 6 T = 90 C° t =50 min	Non déterminée	Non déterminée
pH de milieu T = 90 C° t =50 min	0.1	2.54

Tableau(III.3):Rendements en pectines précipitées par l'éthanol à partir des pommes (exprimé en % de matière sèche)

Conditions	Masse sèche de pectine (g)	Rendement (%)
pH = 1.5 T = 90 C° t =40 min	0,293	7,32
pH = 1.5 T = 90 C° t =50 min	0,4694	11 ,74
pH = 1.5 T = 90 C° t =60 min	0,4904	12,26
pH = 1.5 T = 90 C° t =90 min	0,5378	13,45
pH = 1.5 T = 70 C° t =90 min	0,234	5,85
pH = 1.5 T = 80 C° t =90 min	0,2131	5,32
pH = 2 T = 90 C° t =90 min	0,3	7,64
pH = 3 T = 90 C° t =90 min	0,253	6,32
pH = 6 T = 90 C° t =90 min	Non déterminée	Non déterminée
pH du milieu T = 90 C° t =90 min	Non déterminée	Non déterminée

La première constatation à retenir de ces résultats; c'est que la teneur en pectine diffère d'un fruit à un autre malgré les mêmes conditions opératoires retenues (pH, température et le temps).

D'après les deux tableaux le meilleur rendement pour les écorces d'oranges c'est 22%, et le meilleur rendement pour les écorces de pommes c'est 13.45%.

Par comparaison à ces deux fruits, les écorces d'oranges donnent de meilleurs rendements (22%) que les écorces de pommes (13,45%).

Afin de déterminer les conditions optimales conduisant au meilleur rendement on a passé par trois étapes :

- a- Influence de temps : afin de déterminer ce paramètre on fixe :
 - Le pH à 1,5
 - La température à 90 C°

On trace le graphe $R(\%)=f(t)$ et on obtient :

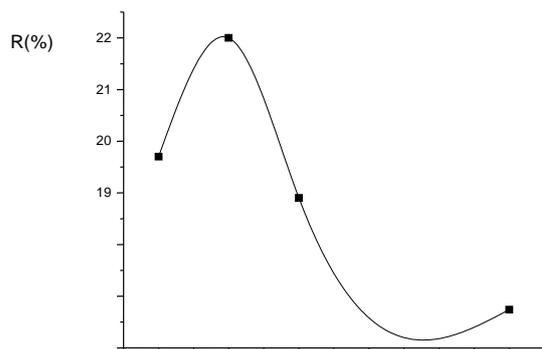


Figure (III.1.a): Influence du temps sur le rendement de la pectine

- b- influence de Température : afin de déterminer ce paramètre on fixe :
 - le temps
 - Le Ph

On trace le graphe $f(T)=R(\%)$ et on obtient :

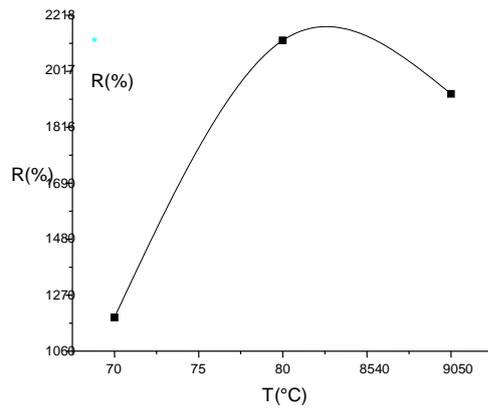


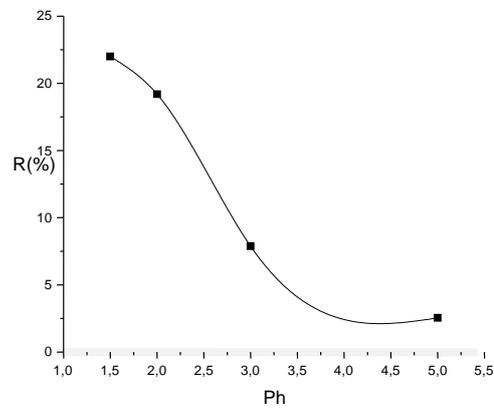
Figure (III.1.b) : Influence de la température sur le rendement de la pectine

c-influence du ph : afin de déterminer ce paramètre on fixe :

-le temps

-la température

On trace le graphe $R(\%)=f(\text{Ph})$ et on obtient :



Figure(III.1.c) : Influence du pH sur le rendement de la pectine

D'après les graphes les conditions optimales qui conduisent au meilleur rendement de pectines d'orange sont :

Temps: 50min

Température: 90°C

pH : 1,5

nos résultats restent dans le même ordre que [65].

III .1.1.1. Facteurs influençant les rendements en pectines

A. Blanchiment :

Les traitements de préparation de la matière première peuvent provoquer une dégradation plus ou moins intense des polysaccharides pectiques.

[72,73] cités par R.J.W.BYRDE, A.H Fieleding, S.A Archer (1973), ont rapporté une dépolymérisation intense au cours du blanchiment. Les enzymes polygalacturonases sont stables à 50-70°C, mais réactivées au-delà de ces températures et seront très actives à des températures de 100° C pendant 10mn [75 ; 76; 77] cité par *Lo Scalzo et all.*

B. Les paramètres d'extraction de pectines : pH, température, temps et type d'acide utilisé

pour la solubilisation ;[78 ;71]ont rapporté l'influence de la température, du pH initial et des temps de solubilisation sur les rendements en pectines.

☞ **Le paramètre pH** : le pH de 1,5 utilisé lors de la solubilisation est un paramètre important d'extraction de la pectine. Le changement de ce paramètre pendant tout le processus d'extraction a un effet significatif sur la libération des constituants pariétaux et donc sur le rendement, ce changement peut avoir lieu à 3 niveaux :

- Lors du mélange (matière première + eau) lequel est acidifié à 1,5 par HCl 0.1M.
- Pendant la libération des constituants de la matière végétale sous l'action du chauffage à 80-90 ° C, il y a augmentation du pH [64].
- Enfin, au cours de l'ajustement du pH à la précipitation entre 3,5 et 4, celui-ci étant le pH de précipitation.

On a aussi [71], on constate que le volume de l'acide utilisé pour la solubilisation et le pH de précipitation influence considérablement le rendement en pectine; ainsi un volume de 6.5ml d'acide/g de matière première augmente le rendement de 0,5 à 1,5 %.

☞ **Temps et température** : ces deux paramètres influencent également sur le rendement

en pectine, mais d'une manière faible par rapport au pH.

Ainsi [78 ;79] cités par Koubala B.B (2007), ont obtenu une forte extraction de pectine à partir de pulpe de pomme avec du cyclohexane-trans-1, 2-diaminetetra-acétate (CDTA) à pH 4.8 et à une température située entre 20 et 25° C.

De même [80], ont constaté que le rendement en pectine s'élève à une température de 100° C pendant 80 mn, par rapport à ceux obtenus aux températures de 50 et 75 ° C et aux temps de 30 et 50mn.

☞ **Type d'acide utilisé pour la solubilisation** : ce paramètre est aussi un facteur influençant le rendement, en augmentant ou en diminuant la solubilisation de la protopectine.

La valeur de pH 1,5 obtenu avec du HCl constitue selon [81] cités par Koubala B.B (2007) et PC Agarwal (1968) le meilleur agent pour un bon rendement.

Cependant d'autres études ont montré l'efficacité de l'oxalate d'ammonium et du NaOH par rapport à l'HCl dilué, expliquant que HCl provoque une hydrolyse partielle de la protopectine, alors que l'oxalate d'ammonium et le NaOH peuvent donner une hydrolyse plus complète [85; 48].

Dans le même sens [48] ont trouvé que les rendements en pectine de pulpe de mangue et de choux varient selon l'agent de solubilisation HCl et Oxalate utilisés:

- La solubilisation par HCl donne pour la mangue: 15.3 % et pour le chou : 19,8.
- La solubilisation par Oxalate donne pour la mangue : 18.5 % et pour le chou : 22,6.

Par contre nos résultats de rendements en pectines à partir des oranges (22 %) confirment l'efficacité de HCl.

C. Type du solvant de précipitation :

Beaucoup d'études rapportées en littérature ont montré l'efficacité de solvant à base d'aluminium par rapport à l'alcool du point de vue rendement [83 ; 85].

En effet, [85] ont obtenu à partir de pulpe de papaya (*Caricapapaya*), des rendements en pectine de 2,5 % et 5,84 % précipitées respectivement à l'éthanol et au chlorure d'aluminium.

D'un autre, nos rendements en pectines à partir des oranges (22 %) confirment l'efficacité de l'éthanol.

D. Type ou espèce botanique:

Cité par [87; 88], ont trouvé que la quantité et les changements du contenu total de pectines ont lieu pendant la maturation et qu'elles dépendent du type de fruit et de la variété mises en œuvre. Bien que dans l'industrie de transformation de jus de fruit, la matière première constitue un mélange des différentes variétés à la fois et par conséquent les résidus résultants sont un mélange de différentes variétés.

Tous ces paramètres présentent des interactions les uns sur les autres et doivent être choisis de telle manière à avoir un équilibre entre eux.

Les rendements élevés en pectines à partir d'écorces d'orange par rapport aux marcs de pommes, que ce soit par dans notre cas ou dans celui de la littérature, peuvent être expliqués par deux hypothèses :

- La faible inclusion de ces pectines dans le réseau cellulose –xyloglucane, ce qui induit la facilité de leur extraction.
- La faible activité dégradante des pectases et en particulier PAG. La richesse de ces fruits en flavonoïdes exercent un effet inhibiteur sur l'hydrolyse pectique [88], en diminuant ainsi la dépolymérisation au cours de la maturation et de l'extraction.

Contrairement, le faible rendement en pectines obtenu à partir de marcs de pommes peut être expliqué par le fait que ces pectines trop embranchées et donc difficile à extraire par simple solubilisation en milieu acide et par forte activité enzymatique, surtout celle de PGA.

E. Facteurs divers:

D'autres facteurs peuvent influencer la libération de pectines à partir de la proto-pectine, notamment le **diamètre des particules** de la matière première ; Certaines études rapportent que le diamètre des particules de la matière première présente un effet significatif sur le rendement en pectine, en effet, [89] cités par Sahari.M.A, Akbarian et Hamdi.M (2003), ont constaté qu'un diamètre de particule de 0,075 mm est optimum pour la pulpe d'orange égyptienne destinée à l'extraction des pectines.

Les différentes matières premières ayant servi à l'extraction de nos pectines n'ont pas le même diamètre, on peut penser que plus le diamètre des particules est petit, plus les constituants des parois végétales sont moins rigides et ce qui facilite l'extraction des pectines.

D'après les résultats de rendements en pectine dans les tableaux précédents, nous avons obtenus presque les mêmes conditions optimale (PH=1,5, T=90C° et t=50min)avec un rendement de 22% que le protocole inspiré de [65] (pH=1,5,T=80C° et t=50min) avec un rendement de 22,25% .

III .1.2.Teneurs en méthanol et degré d'estérification :

Les résultats des teneurs en méthanol et des degrés d'estérification (DE) correspondants aux pectines extraites de deux sous-produits d'orange et de pomme, sont illustrés sur les tableaux 3 et 4 ci-dessous.

Tableau (III.4): DE des pectines précipitées par l'éthanol à partir d'orange et de pommes (exprimé en % de matière sèche)

Conditions	DE des pectines d'orange (%)	Conditions	DE des pectines de pommes(%)
pH = 1.5 T = 90 C° t =40 min	89,9	pH= 1.5 T = 90 C° t =40 min	96,8
pH = 1.5 T = 90 C° t =50 min	91,4	pH = 1.5 T = 90 C° t =50 min	92,6
pH = 1.5 T = 90 C° t =60 min	90,9	pH= 1.5 T = 90 C° t =60 min	91,8
pH = 1.5 T = 90 C° t =90 min	91,6	pH = 1.5 T = 90 C° t =90 min	95,9
pH = 1.5 T = 70 C° t =50 min	94,8	pH = 1.5 T = 70 C° t =90 min	95,08
pH = 1.5 T = 80 C° t =50 min	95,01	pH = 1.5 T = 80 C° t =90 min	94,7
pH = 2 T = 90 C° t =50 min	83,33	pH = 2 T = 90 C° t =90 min	93,7
pH = 3 T = 90 C° t =50 min	96,8	pH = 3 T = 90 C° t =90 min	90,5
pH = 6 T = 90 C° t =50 min	Non déterminée	pH = 6 T = 90 C° t =90 min	Non déterminée
pH du milieu T = 90 C° t =50 min	Non déterminée	pH du milieu T = 90 C° t =90 min	Non déterminée

Tableau (III.5): MeO des pectines précipitées par l'éthanol à partir d'écorces d'oranges et de pommes (exprimé en % de matière sèche)

Conditions	MeO des pectines d'orange (%)	Conditions	MeO des pectines d'orange (%)
pH = 1.5 T = 90 C° t = 40 min	14,47	pH = 1,5 T = 90 C° t = 40 min	15,8
pH = 1.5 T = 90 C° t = 50 min	15,75	pH= 1,5 T = 90 C° t = 50 min	15,1
pH = 1.5 T = 90 C° t = 60 min	15,67	pH = 1,5 T = 90 C° t = 60 min	15,06
pH = 1.5 T = 90 C° t = 90 min	15,7	pH= 1,5 T = 90 C° t = 90 min	15,6
pH = 1.5 T = 70 C° t = 50 min	16,3	pH = 1,5 T = 70 C° t = 90 min	15,57
pH = 1.5 T = 80 C° t = 50 min	16,76	pH = 1,5 T = 80 C° t = 90 min	15,51
pH = 2 T = 90 C° t = 50 min	13,76	pH = 2 T = 90 C° t = 90 min	15,35
pH = 3 T = 90 C° t = 50 min	15,8	PH = 3 T = 90 C° t = 90 min	15,9
pH = 6 T = 90 C° t = 50 min	Non déterminé	PH = 6 T = 90 C° t = 90 min	Non déterminé
pH du milieu T = 90 C° t = 50 min	Non déterminé	PH du milieu T = 90 C° t = 90 min	Non déterminé

Les teneurs en méthanol sont de 13,76 à 16,76% pour les pectines extraites à partir des sous-produits d'oranges et de 15,01 à 15,9 % pour les pectines extraites à partir des marcs de pommes, les deux sont précipitées par l'éthanol.

D'après les résultats obtenus, la teneur en méthanol varie selon la matière première et les paramètres d'extraction (PH, température et temps).

MeO de la pectine varie avec la source de matière première utilisée, la méthode utilisée pour l'extraction en plus de la méthode utilisée pour la détermination de MeO. Sur la base des valeurs de cette étude, la pectine des oranges est classée comme pectine à haute teneur en pectine méthoxylée (HM) (MeO > 7 %).

On a aussi DE des pectines présentent un impact sur les propriétés rhéologiques des pectines [91 ; 92] cités par Shemter (2001). Les DE dépendent de la teneur en AGA et du pourcentage de groupements méthoxyyles estérifiant les chaînes polygalacturonique [94].

Pour les pectines d'oranges, les DE correspondants sont de 83,33 à 96,8 % et de 90,5 à 96,8% pour les pectines de pommes, obtenues par précipitation par l'éthanol.

D'après nos résultats, on remarque que quel que soit l'origine botanique de la matière première, l'éthanol permet l'extraction des pectines hautement méthylées(HM) puisque les valeurs de DE sont supérieures à 50 %.

Les valeurs élevées de DE obtenus pour les pectines extraites à partir des sous-produits d'oranges précipitées au l'éthanol suggèrent que les liaisons esters sont plus sensibles.

Selon [95] cité par Eskin.M (1990) les pectines des pommes ont un DM élevé au cours de la maturation.

Les valeurs élevées ont été obtenues Pour l'orange. Cette teneur varie selon la nature de la matière première, la région géographique et les conditions d'extraction cité par Benchabane.A (1994).

Nos résultats pour les pectines d'oranges et de pommes, restent en général du même ordre que ceux trouvés par [97], bien que ces auteurs mentionnent que ces pectines sont hautement méthylées durant la maturation en raison de la faible activité de PME, ce qui peut expliquer que c'est au cours de l'extraction qu'il y a la prédominance de la déestérification chimique.

D'autre part la déestérification peut être de nature chimique et être provoquée par des pH trop bas et des températures très élevées. Nos pectines sont obtenues par des solubilisations à 70 - 90°C, par l'hydrolyse acide (HCl à pH 1.5)et de temps varie entre 40 et 90min, à cela s'ajoutent le blanchiment et le séchage respectivement de la matière première et des pectines obtenues.

Tous ces facteurs interviennent ensemble et provoquent l'élimination de groupements méthylés, des chaînes polygalacturonique estérifiées.

D'autres paramètres notamment le séchage [98] la cuisson et le blanchiment [99 ; 72] ; cité par Daniel.R, Palo, Jamie.D, Consuelo.E (2002) de la matière première peuvent affecter la DE en déclenchant une réaction d'élimination des groupements méthyles et doubler le lien glycosidique entre les résidus d'acides polygalacturonique. Selon ces auteurs la de méthylation peut avoir lieu à des températures entre 50 et 80° C.

III.1.3. Masse équivalente (EW)

Tableau (III.6) : EW des pectines précipitées par l'éthanol à partir d'écorces d'oranges et de pommes (exprimé en % de matière sèche)

Conditions	Masse équivalente (%)
pH = 1,5 T = 90 C° t = 40 min	746,26
pH = 1,5 T = 90 C° t = 50 min	500
pH = 1,5 T = 90 C° t = 60 min	526,31
pH = 1,5 T = 90 C° t = 90 min	625
pH = 1,5 T = 70 C° t = 50 min	Non déterminée
pH = 1.5 T = 80 C° t = 50 min	625
pH = 2 T = 90 C° t = 50 min	657,8
pH = 3 T = 90 C° t = 50 min	Non déterminée
pH du milieu T = 90 C° t = 50 min	Non déterminée

Remarque: dans les tableaux précédents il y'a des valeurs non déterminées car la masse de pectine sèche de l'échantillon est insuffisante pour effectuer l'analyse.

III .2. Oxydation de la pectine par le périodate

L'oxydation par le périodate est largement utilisée comme une méthode pour l'élucidation des structures complexes en glucides et ses premières applications ont aidé à interpréter les structures fondamentales dans de nombreux polysaccharides tels que la cellulose, l'amidon et le glycogène [101; 102] L'ion périodate « IO₄ » attaque les diols vicinaux pour cliver la teneur en liaison carbone-carbone par une réaction d'oxydation, conduisant à la formation d'un dialdéhyde[103] .

D'après notre résultat; on a obtenu à partir de 3g de pectine, 1.86g de pectine oxydée avec un rendement de 62%.

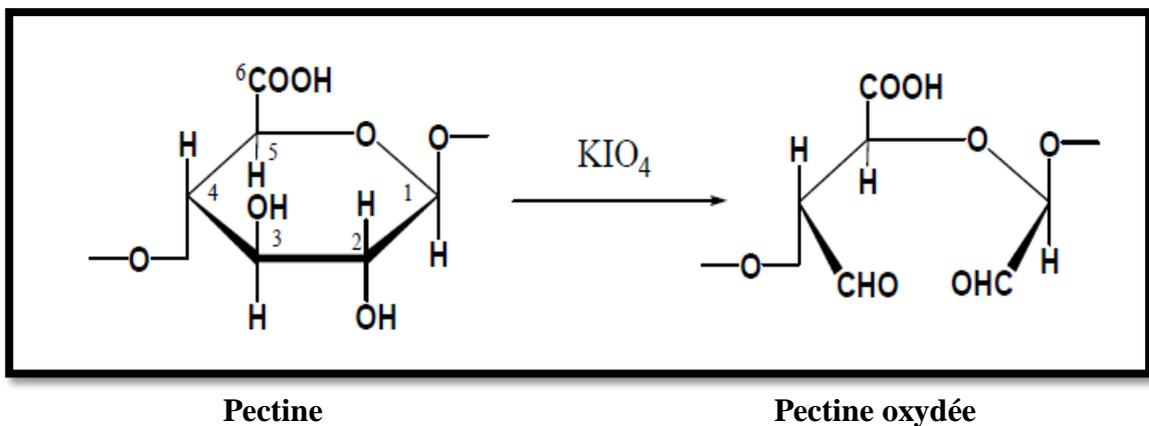


Figure (III .2) : oxydation de la pectine

III .2.1.Teneur en dialdéhyde

L'oxydation de la pectine par le périodate favorise la formation de groupes dialdéhydes, suite à une scission homolytique de la liaison C₂-C₃.

La méthode de dosage où on a utilisé l'indicateur coloré, la phénolphtaléine montre que le groupement aldéhyde est élevé.

On a à t=4h, la teneur en aldéhyde est de 83.33% pour C_{KIO₄}=0,026M.

Nos résultats restent dans le même ordre que celle de [106].

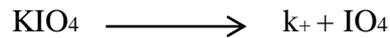
III .2.2. Degrés d'estérification

Après l'oxydation le degré d'estérification diminue. Il atteint une valeur de 53%. La pectine devient faiblement méthylée alors qu'elle était avant l'oxydation hautement méthylée avec des valeurs atteintes 96,8%. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [104] .

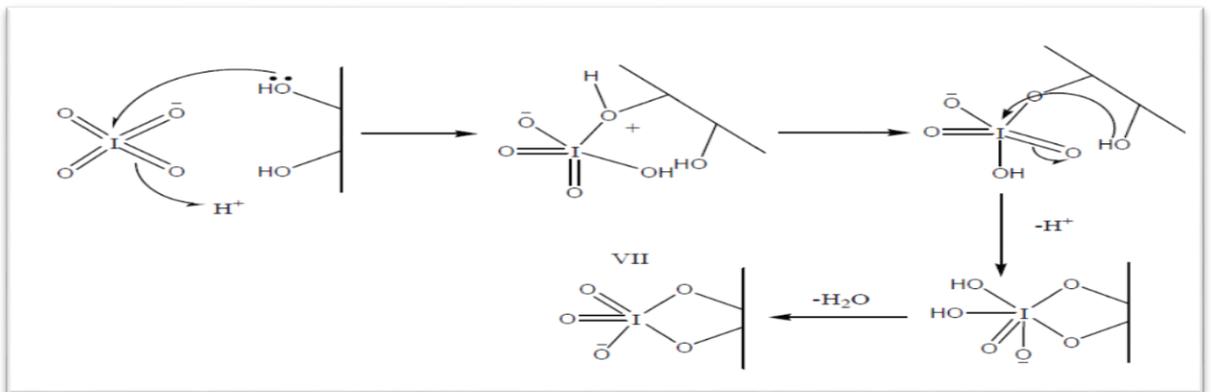
Un aperçu sur le mécanisme réactionnel de l'oxydation de la pectine par le périodate de sodium est proposé suite à une recherche bibliographique variée. Il est à noter que l'anion périodate favorise la formation d'aldéhyde suite à une scission de la liaison carbone-carbone porteuses des OH [105].

Le mécanisme généralement proposé fait intervenir la dissociation du périodate puis l'anion IO_4^-

- Forme un intermédiaire cyclique qui conduit aux aldéhydes.



-La réaction donne lieu à un intermédiaire réactionnel ionique de type ester cyclique. A ce niveau de la réaction, il n'y a pas de réduction de l'espèce périodate mais une perte d'eau et fixation de l'alcool pinacolique.



Figure(III.2.2):Première étape du mécanisme d'oxydation des alcools pinacoliques par le Périodate de sodium (**Le Roux, 2003**).

L'espèce cyclique à 5 chaînons se décompose immédiatement par réarrangement électronique. Le mécanisme concerté conduit à deux réductions successives de l'halogène, en le faisant passer du degré d'oxydation VII à V, et à l'oxydation des deux carbones porteurs des fonctions alcools. La particularité de ce mécanisme est qu'il induit une coupure de la liaison C-C (**figure III.2.2**).

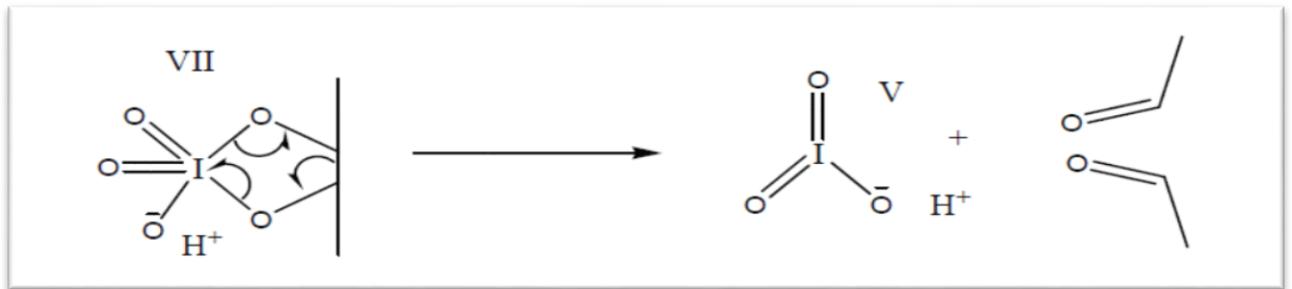
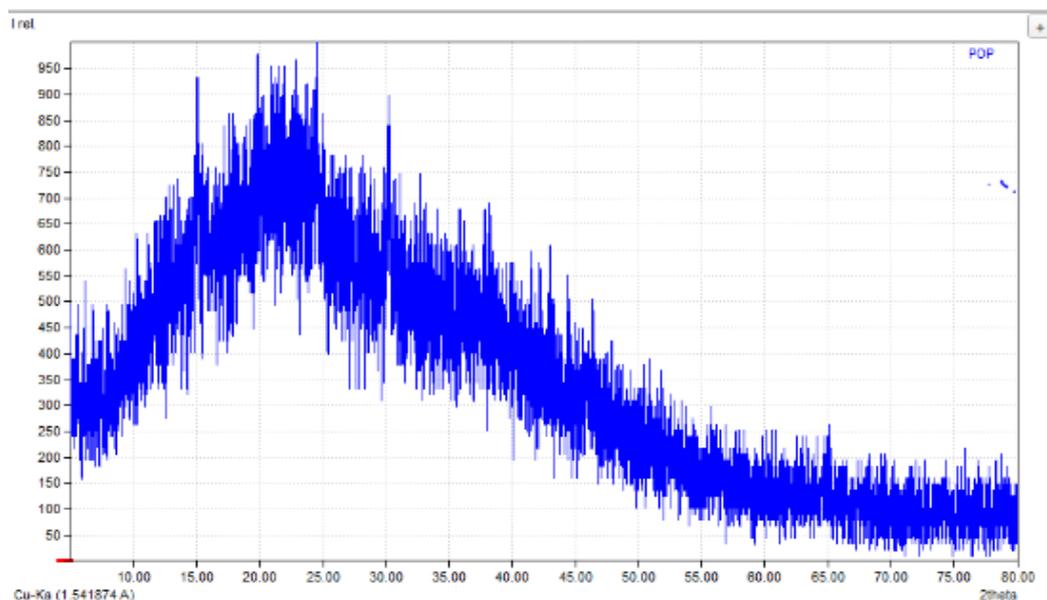


Figure (III.2.2): Mécanisme concerté de l'intermédiaire réactionnel cyclique à 5 chaînons. L'oxydation des diols vicinaux dans le polysaccharide donne des dérivés dialdéhydes avec ouverture du cycle.

III .2.3. Diffraction des rayons X

L'oxydation de la pectine par le périodate entraîne là aussi une modification notable de la structure cristalline de la macromolécule qui se traduit surtout par la disparition et les déplacements des pics caractéristiques de cette dernière. La pectine oxydée perd alors de sa cristallinité et devient amorphe (**Figure.III.2.3**).



Figure(III.2.3) : Spectre DRX de pectine oxydée par le périodate de potassium

III .2.4. Spectroscopie IR-TF

La **figure(III.2.4)** illustre les spectres IR-TF de la pectine oxydée par le périodate de potassium. Des modifications structurales sont observées et de nouveaux groupements fonctionnels chimiques sont identifiés.

Intensification du pic à 1740 cm^{-1} prouve qu'il existe plus de liaison C=O.

La région entre 1114 et 1013 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements latéraux C-OH et à la vibration glycosidique C-O-C). La bande à 914 cm^{-1} représente la

vibration de déformation angulaire de COO- Le pic à 1383 cm^{-1} est lié à la vibration de déformation des OH.

Tableau(III.7) : Intervalles et identifications des pics IR-TF

bande	fonction	Identification des pics
1030 cm^{-1}	C-O	Présence des groupements méthoxy O-CH ₃
2870 cm^{-1} et 2940 cm^{-1}	CH ₂ et CH ₃	
1740 cm^{-1} et 1620 cm^{-1}	C=O	Présence de COOH
3400 cm^{-1}	O-H	De COOH

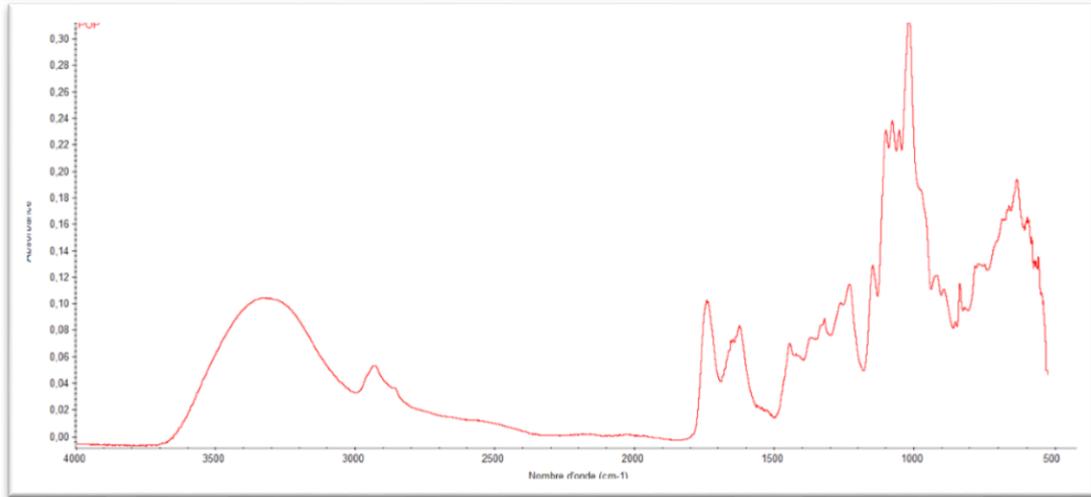


Figure (III.2.4): Spectres infrarouge de pectine oxydée par le périodate

III.3. Etude de l'interaction physicochimique entre le chitosane et la pectine oxydée par le périodate (CH/POP)(80 /20)(%) :

III .3.1. Spectroscopie infrarouge IR-TF :

Intensification du pic entre 1580 à 1670 cm^{-1} , preuve de la présence de la fonction imine C=N.

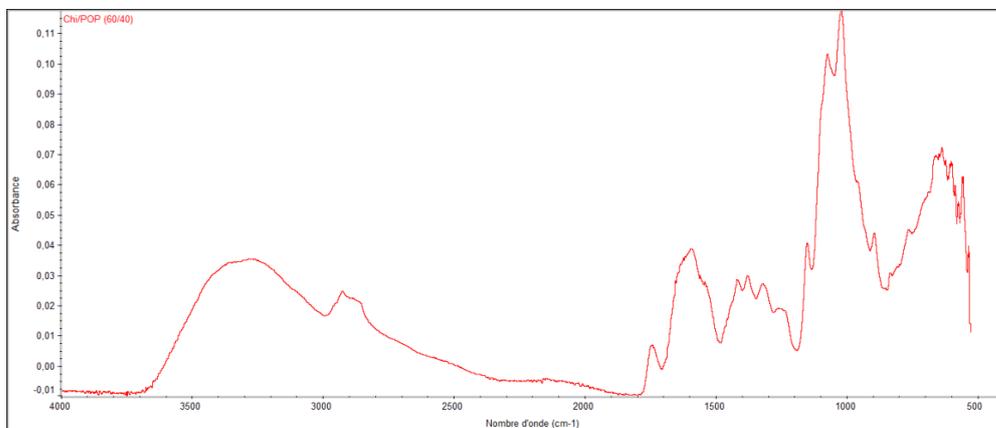


Figure (III.3.1) : Spectres infrarouges du film(CH/POP) (80/20) (%)

III.3.2.Diffraction des rayons X

L'ajout de la pectine oxydée au chitosane conduit à la disparition du pic à $9,83^\circ$ et à l'apparition de nouveaux pics à 13° , $13,08^\circ$ et $14,28^\circ$ dans les cas de (CH/POP) (80/20)

Une diminution de la cristallinité relative du chitosane est aussi observée.

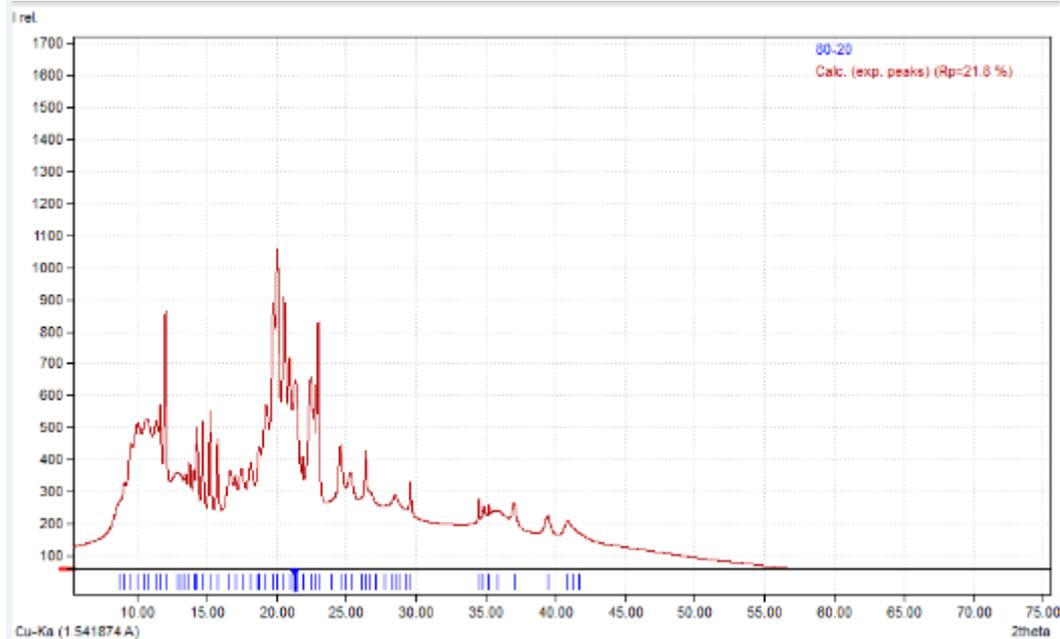


Figure (III.3.2) : spectres de DRX du film CH/POP (80/20)

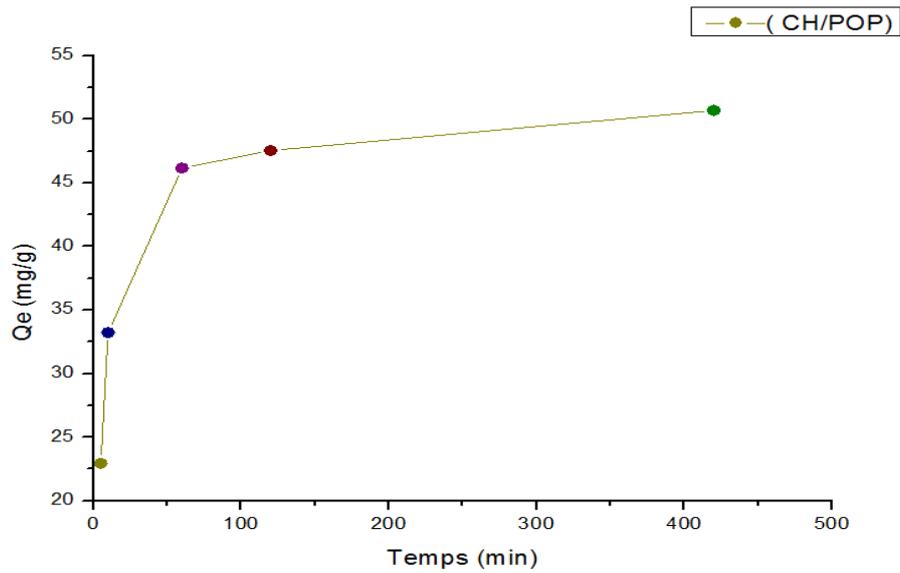
III.4.L'adsorption de méthyle orange par les films CH/POP(80/20)

III .4.1.Etude cinétique d'adsorption (Temps de contact)

Nous avons étudié l'effet du temps d'agitation sur la rétention du MO par le film de CH/POP(80/20). La cinétique d'adsorption a été étudiée en fixant la teneur initiale de solution de MO (20mg/l) et la masse du film (0,038g) .

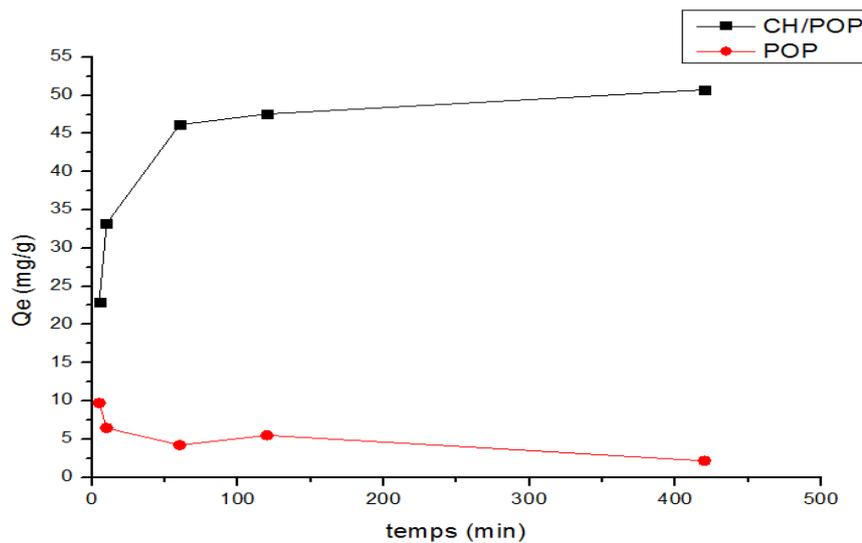
Les résultats que nous avons obtenus montrent la rapidité de l'adsorption du MO.

L'étude cinétique montrent figure (III.4.1) L'équilibre est atteint au bout de 7H et le rendement d'élimination du MO est (96%). Tends que l'équilibre atteint ; La quantité adsorbée demeure constante quelques soit le temps variée .



Figure(III.4.1): cinétique d'adsorption du MO sur films Ch/POP (80/20)

Conditions : $C_0=20\text{mg/l}$, $m_{films}=0.038\text{g}$



Figure(III.4.1): cinétique d'adsorption du MO sur films CH/POP et POP

III .4.2. Modélisation des résultats

III.4.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du MO sur le film CH/POP étudiée, nous avons analysées les données cinétiques sur la base de deux modèles cinétique à savoir : le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre.

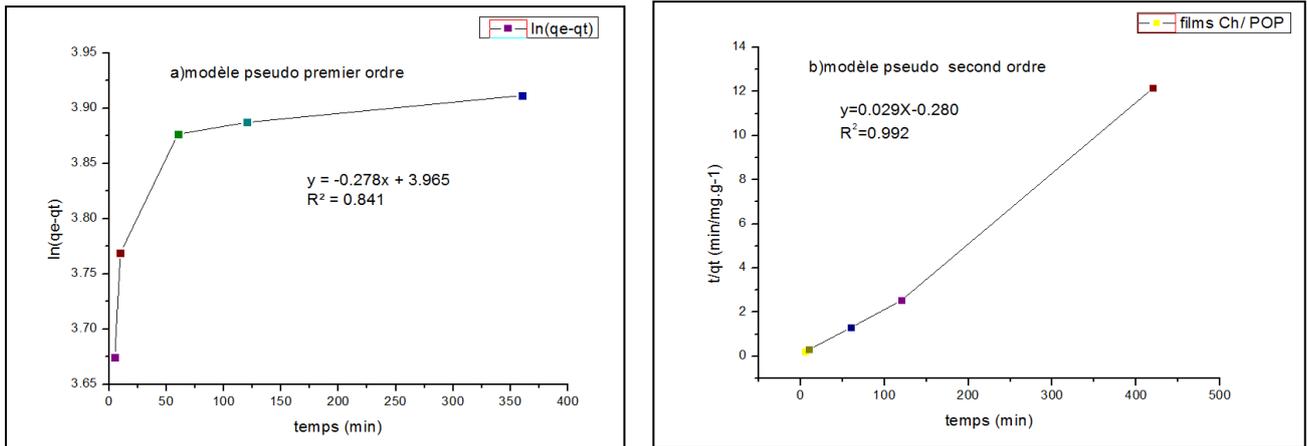


Figure (III.4.2.1) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO
 . a) modèle premier ordre b) modèle deuxième ordre.

Les résultats obtenus ont montré une divergence entre la valeur de la capacité d'adsorption théorique et expérimentale en utilisant le modèle de pseudo premier ordre (**figure III.4.2.1**). Nous observons également que le coefficient de corrélation est faible. D'après ces résultats nous pouvons conclure que le modèle de premier ordre décrit parfaitement les données cinétiques. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique a été choisi selon la quantité adsorbée.

Tableau(III.8): Modélisation de cinétique d'adsorption

Modèle pseudo premier ordre			Modèle pseudo second ordre			Adsorbant
R^2	K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	
0.841	-0.278	52,72	0,992	1,934	34,48	Films CH/POP

L'application de ce modèle aux dans l'étude cinétique a montré que la courbe ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption [53]. La double linéarité observée sur la ligne droite indique que la rétention des cations du métal se déroule en deux étapes (diffusion externe et diffusion intra-particulaire).

III .4.2.2. Modélisation des isothermes

Pour une compréhension du le mécanisme d'adsorption du MO sur les films Ch/POP, nous avons utilisé deux modèles des isothermes pour simuler les résultats expérimentaux, à savoir: modèle de Langmuir et Freundlich.

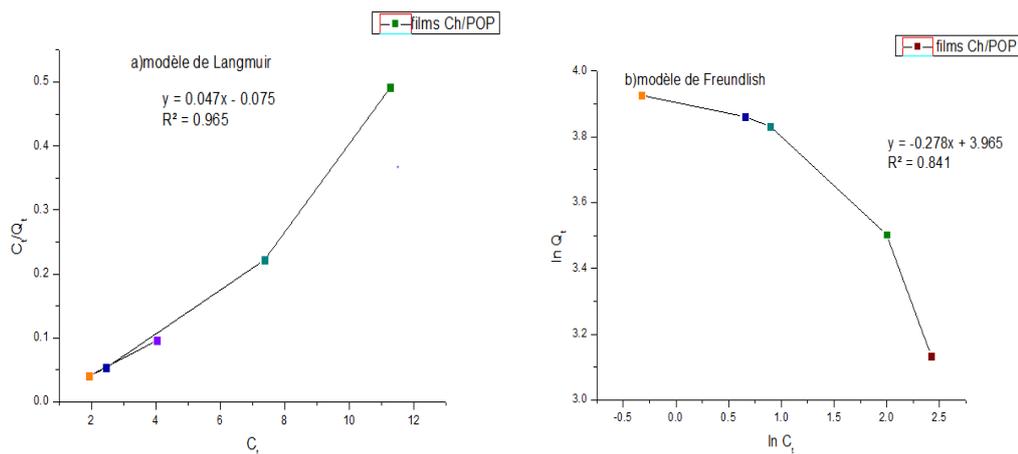


Figure (III.4.2.2):Modélisation de l'isotherme d'adsorption de MO suivant: **(a)** le modèle de Langmuir, **(b)** le modèle de Freundlich

La simulation des données expérimentales par les isothermes étudiées a montré l'applicabilité des deux modèles avec des coefficients de corrélation très satisfaisants. Les résultats de la figure (**Figure III.4.2.2**) ont montré une bonne concordance des points expérimentaux avec le modèle de Freundlich, ce qui indique probablement l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la surface du film CH/POP. [53]

Tableau (III.9): Modélisation des isothermes

Adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	n	K ₁	R ²	Q _m (mg/g)	K ₂	R ²
Film CH/POP	3,597	57,72	0,841	21,276	0,62668	0,965

Conclusion

Compte tenu de la disponibilité de matière première (les écorces d'oranges et de pommes), et des sous-produits rejetées suite au développement de la transformation des fruits dans notre pays, il est important d'étudier la possibilité de la production des pectines, au lieu de le payer en devises.

Notre recherche a été axée sur les points suivants:

- Procéder à l'extraction des pectines des écorces d'oranges et de marcs de pommes dans les mêmes conditions (pH, température et temps), précipiter par l'éthanol, selon les techniques normalisées citées en bibliographie, pour étudier et comparer leurs rendements et leurs caractéristiques (degré de méthylation, teneur en méthanol et poids équivalents) et les comparer à celles rapportées en bibliographie.

D'après les résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les écorces d'oranges et les marcs de pommes de faible valeur commerciale constituent, en effet de véritables sources en pectines, compte tenu des rendements importants obtenus (22%) pour les écorces d'oranges et (13.45 %) pour les marcs de pommes précipités par l'éthanol. Cela confirme leur classification parmi les fruits les plus riches en pectines, et c'est pourquoi, ils sont souvent utilisés comme matière première en pectineries industrielles.
- Les pectines d'écorces d'oranges précipitées par l'éthanol ont un DE de 83.33 à 96.8 %, en relation avec leur teneur élevée en méthanol, et leur très bon pouvoir gélifiant.
- Les pectines de marcs de pommes viennent en deuxième position, avec un DE de 90.5 à 96.8% précipitées par l'éthanol.
- On constate que les conditions d'extraction influencent énormément les constituants structuraux des pectines à des niveaux bien déterminés et par conséquent sur les propriétés fonctionnelles.
- Le séchage et le blanchiment influencent différemment les constituants structuraux, en diminuant le DE, par l'accélération des réactions de dégradations enzymatiques, alors qu'ils enrichissent les pectines en galactose et en rhamnose.

- L'utilisation de l'éthanol pour la précipitation des pectines assure de meilleurs rendements (respectivement 22 et 13.45 %) pour les oranges et les pommes naturellement riches en pectines ; les pectines précipitées par l'éthanol sont hautement méthylées (HM) et présentent des pouvoirs gélifiants élevés.
- Les pectines d'écorces d'oranges et de marcs de pommes obtenues à partir de nos matières premières produites dans nos conditions climatiques et géographiques, ont des propriétés fonctionnelles très proches de celles rapportées en bibliographie. Pouvant être utilisés dans les divers domaines d'applications avec des bons rendements.
- Pour obtenir de meilleurs rendements en pectines, tout en conservant leurs constituants importants, notamment les teneurs élevées en AGA, méthanol, teneur convenable en oses neutres, un poids moléculaire important et une charge faible en cendres nous suggérons :
 - Qu'il faut (si on opte d'utiliser l'extraction chimique par solubilisation de la protopectine en milieu acide):
 - Réaliser des études plus profondes sur l'influence des paramètres d'extraction (blanchiment, séchage et paramètres de solubilisation, types d'acide et de solvant de précipitation) sur les différents composants des pectines de telle manière à optimiser l'extraction.
 - L'ensemble des travaux que nous avons présentés concerne au départ l'étude de l'oxydation de la pectine par le périodate de potassium (KIO_4), ensuite celle des films préparés à base du Chitosane réticulés par les pectines oxydées par le périodate de potassium (KIO_4).
 - En revanche, l'oxydation par le périodate de potassium (KIO_4) favorise des valeurs de teneur en aldéhyde atteint 83% .
 - La mesure du degré de méthylation qui est de l'ordre de 96% indique que la pectine est hautement méthylée. Par contre, le périodate de potassium a pour action de diminuer avec le temps le degré d'estérification pour atteindre une valeur de 53% indiquant ainsi que la pectine est devenue faiblement méthylée.
 - L'addition des pectines avant et après oxydation au chitosane révèle cependant de nouvelles matrices polymériques sont obtenues.

- Avant oxydation, les interactions majoritaires avec la pectine non oxydée sont de nature ionique alors que suite à l'oxydation, le KIO₄ favorise la formation de l'établissement de l'imine essentiellement.
- La caractérisation de ce type films CH/POP et de tester leurs capacité de s'adsorber du colorante type méthyle orange (MO) en étudiant l'influence du temps avec une modélisation des résultats obtenus.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'utilisation du film CH/POP a montré une bonne efficacité vis-à-vis de l'élimination du MO des solutions synthétiques. L'étude de la cinétique d'adsorption l'a montré:
- Le temps de contact a montré la rapidité de rétention du MO sur le film CH/POP avec un rendement très satisfaisant. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption.
- La modélisation des résultats de l'équilibre a montré l'applicabilité de deux modèles : Freundlich et Langmuir .
- De plus, l'isothermes de Freundlich a le meilleur isotherme qui décrits les résultats expérimentaux avec une dominance des interactions physiques de type VanderWaals.

Enfin, les résultats obtenus dans ce travail ont montré que le film CH/POP étudiée présente un pouvoir adsorbant intéressant. Il est à noter que cette étude doit être suivie et approfondie par d'autres travaux concernant la caractérisation par d'autre technique tel que l'analyse chimique élémentaire et le microscope électronique à balayage(MEB).

Références bibliographiques

1. May, C.D. (1990). Industrial Pectins : Sources, Productions and applications. Carbohydrate Polymers.
2. Munarin, F., Guerreiro, S.G., Grellier, M.A., Tanzi, M.C., Barbosa, M.A., Petrini, P., Granja, P.L. (2011). Pectin - Based Injectable Biomaterials for Bone Tissue Engineering. Biomacromolecules.
3. **Sumathraa, M., Govindaraja, D., Jeyarajb, M., Al Arfajc, A., Munusamyc, M.A., Selvaraj Suresh K.S., Rajana. M. (2017).** Sustainable pectin fascinating hydroxyapatite nano composite scaffolds to enhance tissue regeneration Sustainable Chemistry and Pharmacy
4. **Liu, L.S., Fishman, M.L., Kost, J., Hicks, K.B. (2003).** Pectin - based systems for colonspecific drugdelivery via oral route. Biomaterials .
5. **Zam, W., Bashour, G., Abdelwahed, W., Khayata. W. (2013).** Formulation and in-vitro release of pomegranate peels' polyphénols microbeads. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research
6. **Martins, A., Barros, L., Carvalho, A.M., Santos-Buelga, C., Fernandes, I.P., Barreiro, F., Ferreira, I.C.F.R. (2014).** Phenolic extracts of Rubus ulmifolius Schott flowers: Characterization, microencapsulation and incorporation into yogurts as nutraceutical sources. Food and Function
8. **Yeoh, S., Shi, J., Langrish, T.A.G. (2008).** Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. Desalination
9. **Benchabane A. (1994).** Rapport de synthèse de l'atelier "technologie et qualité de la datte".Ciheam –Options Méditerranéennes. Institut National Agronomique El-Harrach16200 Alger. Agerie.
10. **Jensen J.K.,Sørensen S. O., Harholt J., Geshi N., Sakuragi Y., Møller I., Zandleven J., Adriana J. Bernal A. J., Jensen N. B., Sørensen C., Pauly M., Beldman G., Willats W.G.T., Henrik Vibe Schellera H. V.,2008.** Identification of a

Xylogalacturonan Xylosyltransferase Involved in Pectin Biosynthesis in Arabidopsis. *The Plant Cell*, 20: 1289–1302.

11. **Caffall K. H., Mohnen D., 2009.** The structure, function and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. *Carbohydrate Research*, 344:1879-1900.

12. **Mohnen D. (2002).** Biosynthesis of pectins. *Pectins and their manipulation*. Edited by Seymour G.B., Knox J.P. Oxford, Blackwell Publishing and CRC Press,

13. **Pinheiro E. R., Silva I.M.D.A., Gonzaga L. V., Amante E. R., Teófilo R. F., Ferreira M. M. C., Amboni R. D.M.C., 2008.** Optimization of extraction of highest pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 99 : 5561–5566.

14. **Coimbra, M., Isacchi, B., van Bloois, L., Torano, J.S., Ket, A., Wu, X., Broere, F., et al. (2011).** Improving solubility and chemical stability of natural compounds for medicinal use by incorporation into liposomes. *International Journal of Pharmaceutics*

15. **Binsi PK, Shaasundar BA, Dilep A, O, Badii F, Howell NK 2009.** Rheological and functional properties of gelatin from the skin of Bigeye snapper (*Priacanthus Reaserch*, Bigeye snapper). *Food Hydrocolloids*

16. **Cerning J, Bouillance, C Desmazeaud MJ 1986.** Isolation and caractérisation of exocellar polysaccharides produced by *Lactobacillus bulgarius*. *Biothechnology letter scientifique*.

17. **Ridley, B.L., O'Neil, M.A., Mohnen, D. (2001).** Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling, *Phytochemistry*.

18. Wicker L., Kim Y., Kim M. J., Thirkield B., Lin Z., Jung J., 2014. Pectin as a bioactive polysaccharide extracting tailored function from less. *Food Hydrocolloids*, 1-9.

19. **ARIOUI Fatiha 2017.,** Effet de certains additifs alimentaires naturels (pectine, gélatines et protéines de lactosérum) sur les qualités des laits fermentés.

20. **Michel B., (2002).** Conservation par les sucres : confitures, gelées, fruits sur sucre. In : *Technologies de transformation des fruits. Technique et documentation-Lavoisier (Ed).*

21. **Gustaw W, 2007.** effect of addition of whey protein aggregates obtained by single and double heating method. *Journal of food and nutrition*.

22. **Lopes Da Silva J. A. & Rao M.A. (2006).** Pectins: structure, functionality, and uses. *Infod polysaccharides and their applications, Second Edition. Taylor & Francis Group, LLC, pp*

23. **Oosterveld, A., Beldman, G.B., Schols, H.A., Voragen, A.J. (1996).** Arabinose and ferulic acid rich pectic polysaccharides extracted from sugar beet pulp. *Carbohydrate Research*.
24. **Lara Matia-Merino, Ka Lau ,Eric Dickinson (2004) .** Effect of low-methoxyl amidated pectin and ionic calcium on rheology and microstructure of acid –induced sodium caseinate gels . *Food hydrocolloids*
25. **SE Guillotin, A, Van Loey, P Boulenguer ,HA Schols (2007) .** Rapid HPLC method to screen pectins for heterogeneity in methyl-esterification and amidation. *Food Hydrocolloids .*
26. **Akhtar M., Dickinson E., Mazoyer J., &Langendorff V. (2002).** Emulsion stabilising properties of depolymerized pectin. *Food Hydrocolloids*
27. **Laurent M.A. & Boulenguer P. (2003).** Stabilization mechanism of acid dairy drinks(ADD) induced by pectin. *Food Hydrocolloids*
28. **Leroux H. &Schubert E. (1983).** Actualités des industries alimentaires et agroindustrielles : les applications des pectines HM dans les industries agroalimentaires .*Revue des I.A.A.*
29. **Dennapa B., Kamonrad R. &Hataichanoke N.(2006).** Extraction and physicochemical characteristics of acid-soluble pectin from raw Papaya (*Carica Papaya*) peel. *Chiang Mai J.Sci.*
30. **O'Neill, M.A, Ishii, T., Albersheim, P., Darvill A.G. (2004).** Rhamnogalacturonan II: structure and function of a borate cross-linked cell wall pectic polysaccharide. *Annual Review of Plant Biology.*
31. **Tsoga, R.K Richardson , ER Morris (2004) .** Role of cosolutes in gelation of high-methoxy pectin .part 2. Anomalous behavior of fructose calorimetric evidence of site binding .*Food Hydrocolloids .*
32. **MA O'Neil ,AG Dravil ,P Albersheim (1997),** Pectic substances .Wiley online library.
33. **Yapo B. (2007).** Etude de la variabilité structurale des pectines. Thèse de doctorat .France.
34. **Cosgrove D.J. (1997).** Assembly and enlargement of the primary cell wall in plants. *Annu.Rev.Cell Dev. Biol*
35. **Thibault J.-F., Renard C.MG.C., Axelos M.A.V. & Bonnin E. (2000).** Les pectines. INRA, Centre de Recherche Agro-alimentaire, B.P., 71627,44316 Nante Cedex 03.

36. **Willats W.G.T., McCartney L., Mackie W. & Knox J.P. (2001).** Pectin: cell biology and prospects for functional analysis. *Plant Molecular Biology*, **47(1-2):9-27.**
37. **Ralet, M.-C., Bonnin, E., & Thibault, J.-F. (2001).** Chromatographic study of highly methoxylated lime pectins deesterified by different pectin methyl-esterases. *Journal of Chromatography B*,
38. **Carpita N. & Mc Cann M.C. (2000).** The cell wall. In B. Buchanan (ED.), *Biochemistry and molecular biology of plants*
39. **Willats W.G.T., Knox J.P. & Mikkelsen J.D. (2006).** Pectin: new insights into and old polymer are starting to gel. *Trends in Food Science and Technology*
40. **Morris G.A., Foster T.J. & Harding S.E. (2002).** A hydrodynamic study of the depolymerisation of high methoxy pectin at elevated temperatures. *Carbohydr. Polym*
41. **Kamon R. (2001).** Effet de la pectolyase Y-23 et de la cellulase RS sur le rendement en protoplastes viables de *Prunus cerasus* L. Montmorency. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*
42. **Voragen, A., Thibault, J.F., Pilnik, W., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C. (1995).** Pectins. Food polysaccharides and their applications. Editeur: Stephen, A.M., New York, Marcel Dekker
43. **Burton S.G., Garcin C.R. & Aucamp J.H. (2007).** Beneficiation of wastewaters from the south African citrus industry a feasibility study. Water Research Commission Report
44. **GA Schreiber, A Leffke, M mager, N helle (1994).** Viscosity of Alkaline suspensions of ground black and white pepper samples: an indication or an indication of high dose radiation treatment? . *Radiation physics and chemistry* .
45. **Schieber A., Hilt P., Streker P., Endre B.H.-U., Rentschler C. & Carle R. (2003).** A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace.
46. **Tilly. (2010).** Pectines. Technique d'ingénieur. F 5000 *Innovative Food Science and Emerging Technologies*
47. **Burton S.G., Garcin C.R. & Aucamp J.H. (2007).** Beneficiation of wastewaters from the south African citrus industry a feasibility study. Water Research Commission Report .
48. **Koubala B.B., Kansci G., Mbome L.I., Crépeau M.-J., Thibault J.-F. & Ralet M.-C. (2007).** Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from "Améliorée " and "Mango " mango peels. *Food Hydrocolloids*, in press.
49. **Ptichkina N.M., Markina O.A. & Rumyantseva G.N. (2008).** Pectin extraction from

- pumpkin with the aid of microbial enzymes. *Food Hydrocolloids*
50. Shodina 1998
51. **M. Pannouillé, J.F. Thibault, E. Bonnin (2006)**. Cellulase and protease preparation can extract pectins from various plant byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
52. **Sakai J. & Okushima M. (1980)**. Microbial production of pectin from citrus peel. *Applied and Environmental Microbiology*
53. **A.L. Ahmad, S. Sumathi, B.H. Hameed**, Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 39 (2005).
54. **B.H. Hameed**, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials* 154 p:204-212 (2008).
55. **Qihong Hu, Zhiping Xu, Shizhang Qiao, Fouad Haghseresht, Michael Wilson, Gao Qing Lu**, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science* 308 p: 191-199 (2007),
56. **Omar Bouras**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
57. **Véronique Lenoble**, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
58. **J. Pan, Ch. W. Sh. Guo, J. Li, Z. Yang**, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 9 p: 176-181 (2008)
59. **A. O'zcan et al.** « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 140, 173–179 ». 2007
60. **A. Demirbas.** « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *J. Hazard. Mater.* 167, 1–9 », 2009.
61. **Slasli. M.A.** "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ". Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel. (2002)
62. **L. Langmuir**. The adsorption of gas, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403, (1918).

63. **B.H.Hameed, D.K.Mahmoud and A.L.Ahmed A**, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a lowcostadsorbents: coconutbunchwaste, *Journal of Hazardous Materials*, 158,p:65-72,(2008).
- 64.**Cheftel J.C. &Cheftel H.(1978)**. Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments .Vol I. Techniques et documentation –Entreprise Moderne. Paris, PP 147-236.
65. **Shiraz Iran** (26,28 Dec 2015)
66. **Hongli L., Bo W., Changdao M., Wei L.** ; «Concomitant degradation in periodate oxidation ofcarboxymethyl cellulose». *Carbohydrate Polymers*, (2011)
67. **Willard H. H., Thompson J. J.** ; «Qualitative tests for periodate and iodate in the presence ofeach other». *Journal of the American Chemical Society*, (1934),
68. **Zhang L., Liu P., Wang Y., Gao W.** ; «Study on physico-chemical properties of dialdehydeyam starch with different aldehyde group contents». *Thermochimica Acta*, (2011),
69. **Canteri - Schemin, M.H., Fertoni, H.R.C., Waszczyński, N., Wosiacki, G. (2005)**. Extraction of pectin from apple pomace. *Food Science and Technology. Braz. arch. biol.technol.*
70. **Kashyap, D.R.,Vohra, P.K., Chopra, S., Tewari, R. (2001)**. Applications of pectinases in the commercial sector: a review. *Bioresour. Technol*
71. **Faravash R.S. &Ashtiani F.Z. (2008)**. The influence of acid volume, ethanol-to extractratio and acid-washing time on the yield of pectic substances extraction from peach pomace.*Food Hydrocolloids*
- 72.**MJH Kejibets ,W Pilnik (1974)**. Some problems in the analysis of pectin in potato tuber tissue .potato Research –Springer .
- 73.**MJH Kejibets (1976)** .Chemische Zusammensetzung von kartoffeln und ihre einflusse auf das Zerkochen .library.wur.nl
74. **Lo Scalzo, R., Forni, E., Lupi, D., Giudetti, G., Testoni, A.,(2002)**. Changes of pectic composition of ‘Annurca’ apple fruit after storage. *Food Chem.*
- 75.**R.J.W BYRDE ,A,H Fieleding, S,A Archer Eleanor Davies (1973)**. The role of extracellular Enzymes in the rotting of fruit tissue by *Sclerotinia fructigena* .Fungal Pathigenicity and the plant’s response .

76. **Denis Descourses, Dominique picq ,daniel Anker ,Henri Pacheco (1982)** . Synthèse et étude conformationnelle des quatre méthyl-2-amino-2,4-didésoxy-DL-Pentopyranosides .Carbohydrate Search.
- 77.**RF McFeeters ,HP Fleming (1985)** .Pectinesterase activity ,pectin methylation and texture changes during storage and blached cucumber slices.Journal of food .wiley online library.
- 78.**Arlon J.Hunt ,Michael R.Ayers nWanqing Cao (1995)** . Aerogel composites using chemical vapor infiltration .
79. **Renard C.MG.C., Rohou Y., Hubert C., Valle G.D., Thibault J.-F. & Savina J.-P. (1996)**.Bleaching of apple pomace by hydrogen peroxide in alkaline conditions:optimisation and characterisation of the products. *Lebensm.-Wiss.U.-Technol.*
80. **Marcon M.V., Vriesmann L.C., Wosiacki G., Beleski-Carneiro E. &Petkowicz C.L.O.(2005)**. Pectins from apple pomace. *Polimeras: Ciência e Tecnologia,*
81. **Kratchanova M., Palvlova E. &Panchev I. (2004)**. The effect of microwave heating offresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate Polymers.*
- 82.**PC Agarwal ,JS Pruthi (1968)** .a study of factors governing the recovery and quality of pectin from fresh mandarin orange waste (prrl and pomace)
- 83.**Attri B.L. &Maini S.B. (1996)**. Pectin from G algal (Citrus Pseudolimon Tan) peel. *Bioresource Technology,*
- 84.**A.Legentil,I.Guichard,B,Piffaut,J,P,Haluk(1995)**.Characterization of strawberry pectin extracted by chemical means .LWT-food science and technology
85. **Dennapa B., Kamonrad R. &Hataichanoke N.(2006)**. Extraction and physicochemicalcharacteristics of acid-soluble pectin from raw Papaya (Carica Papaya) peel. Chiang Mai.J.
86. Sherf 1965
87. **Luza J.G., Gorsel R.V., Polito V. S. & Kader A.A.(1992)**.Chilling injury in peaches: acytochemical and ultrastructural cell wall study. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.,*
- 88.**Ravisé A. & Chopin J.(1981)**. Influence de la structure de composés Phénoliques sur l'inhibition du Phytophthora parasitica et d'enzymes participant aux processus parasitaires V. Flavones, O- et C-glycosides. *Phytopath. Z.,*

89. **El-Nawawi, S.A., Shehata, F.R. (1987).** Extraction of pectin from egyptian orange peel. Factors affecting the extraction. *Biol. Wastes*
90. **Sahari M. A., Akbarian A.M. & Hamed M. (2003).** Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin. *Food Chem.*, **83**:.
- Sakai J. & Okushima M. (1980).** Microbial production of pectin from citrus peel. *Applied and Environmental Microbiology*
91. **H. Anger, G Beth (1986)** .Gel permeation chromatography and the mark –Houwink relation for pectins with different degrees of esterefication. *Carbohydrate polymers*.
92. **Fishman, M.L., Jen, J.J. (1986).** Chemistry and Function of Pectins. American Chemical Society. Washington.
93. Shemter 2001
94. **Kertesz Z.I.(1951).** The pectic substance interscience pub. Licher I. N. L, new-York and London review of food engineering.
95. **M. knee 1978.** Properties of polygalacturonate and cell cohesion in apple fruit cortical tissue .phytochemistry – Elsevier
96. **Eskin M. (1990).** Biochemistry of foods: biochemical changes in raw Foods: fruits and vegetables, Second Edition, Academic press, INC., New York Boston.
97. **Souty M., Breuils L. & André P. (1981).** Etude des possibilités d'affermissement par les sels de calcium de la texture des oreillons d'abricots appertisés. *Sci. des Alim*
98. **Constenla D., Ponce A.G. & Lozano J.E. (2002).** Effect of pomace drying on apple pectin. *Lebensm. -Wiss. U. Technol.*
99. **LG Bartlome, J.E Hoff(1978)** .Firming of potatos Biochemical effects of precooking .journal of Agricultural and food chemistry .
100. **Daniel.R.Palo, Jamie D.holladay, Robert T , Rozmirek, Consuelo.E(2002).** developme nt of a soldier-portable fuel cell power system: part 1: a bread-board methanol fuel processor
101. **Thang P.T.N. (2007).** Ripening behaviour of capsicum (*Capsicum annum L.*) fruit. These de doctora, South Australia
102. **Gosselink R. J. A., Dam J. E. G., Jong E. D., Gellerstedt G., Scott E. L., Sanders J. P. M. ;** «Effect of periodate on lignin for wood adhesive application». *Holzforschung*, (2011)
103. **Teotia A.;** «Modification of carboxymethyl cellulose through oxidation». *Carbohydrate Polymers*, (2012).

104. Munarin, F., Guerreiro, S.G., Grellier, M.A., Tanzi, M.C., Barbosa, M.A., Petrini, P., Granja, P.L. (2011). Pectin - Based Injectable Biomaterials for Bone Tissue Engineering.

Biomacromolecules.

105. Krausz P., Benhaddou R., Granet R. ; «Mini manuel de chimie organique», *Dunod*, Paris,(2008).

106. Chetouani Asma (2015) .Elaboration et Bioévaluation de nouvelles classes d'hydrogels à base de pectine avant et après son oxydation par le periodate et/ou par le chlore actif et étude de leurs effets sur les comportements physico-chimiques et biologiques de la gélatine et du chitosane,