

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Mémoire présenté par

MOUSSAOUI Asma

TSOURI BEN TSOURI Soumia

En vue d'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie des Produits Naturels

***Optimisation de l'extraction des pectines à partir
des écorces d'oranges***

Les Membres de jury :

Dr. O.Touafek	MCA	Présidente	Université de Blida 1
Dr. A. Kezzim	MCB	Examinatrice	Université de Blida 1
Dr. Z.Zeffouni	MCB	Promotrice	Université de Blida 1

Blida, Juillet 2021

مِصْرُ الْعَالَمِ الْعَلِيمِ

"قالوا سبحانك لا علم لنا إلا ما
علمتنا إنك أنت العليم الحكيم"

الآية 31، سورة البقرة

Remerciements

Au terme de ce documentation, nous tenons à exprimer notre profonde et nos vifs remerciement :

Avant tous, On tient à remercier par le biais de ce travail dieu le tout puissant, pour la patience dont il nous a fait usage, la santé, le courage, la force ainsi que la volonté pour la réalisation de ce document.

*La première personne que nous tenons à remercier est notre promotrice La docteur madame **Z.ZEFFOUNI**, en la remercie de nous avoir pris sous son aile, de nous avoir orienté, ainsi que pour sa patience, sa confiance, pour ses bonnes explications et ses conseils, qui nous ont guidé, sa disponibilité, éclairé dans nos recherches afin d'accomplir au mieux ce travail. Sans elle ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

*Nous adressons toute notre gratitude à notre présidente de jury madame **O.TOUAFEK**, ainsi que l'examinatrice madame **A.KEZZIM** pour avoir accepté de juger notre travail.*

On remercie tous les personnes des laboratoires pédagogiques de chimie du pavillon 5 et de recherche de chimie des substances naturels de pavillon 8.

Nous remercions également :

Nos professeurs qui nous ont assuré une formation complète et noble.

Nos familles et tous nos amis qui nous ont encouragés et aidés durant nos études

Les personnes qui ont contribués de loin et de près à la réalisation de ce travail.

Asma & Soumia

Dédicace

*Du profond de mon cœur, Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont
chers,*

A MON TRÈS CHER PARENT

*Qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années d'études. Aucune
dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour et ma considération
pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction.*

*Puisse Dieu, le très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et
faire en sorte que jamais je ne vous déçoive*

A MES CHERS FRÈRES ET SŒURS

Toufik, Sid Ahmed, Smail, Fatima, Amina, Assia

Je les aime tellement pour leurs petites notes et leur soutien

A MON CHER PROF DE PRIMAIRE

Monsieur Ahmed Sghir

A MES AMIS

Chahrazed, Loubna, Mounira, Meriem, Ahlem, Hayat

A MON BINOM Asma,

*Ta présence à mes côtés et ta participation à ce travail, et nous sommes
arrivés à son terme dans des moments qui restent dans les mémoires. Nous
avons vécu une année universitaire exceptionnelle qu'il est difficile
d'oublier*

A TOUS LA PROMO CPN

Soumia

Dédicace

Du profond de mon cœur, Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie ma mère

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis de mon enfance, j'espère que tu es fier de moi et votre bénédiction m'accompagne toujours.

Tout simplement, Merci d'être ma mère, Que dieu vous protège.

A la mémoire de mon père

Depuis ma tendre enfance, tu es mon plus fort repère. Un être unique et magnifique, le meilleur des pères, tu es ma vie papa je t'aime, mes souvenirs de toi m'enseignent que l'amour à la mort survit. " رحمة الله عليك ابي "

A mes chères sœurs Meriem, Khadija, Khalida, Sara, Maissa et mon petit frère Mouhamed qui m'ont aidé et supporté dans les moments difficiles.

De plus, à mes amies proches Hafsa, Faiza, Bouchra, Nadia, Wissam, Hanan et tout mes chères amies qui m'ont donné de la force

A mon binôme Soumia de m'avoir partagé ce travail, nous avons partagé d'agréables moments inoubliables tout au long de notre cursus universitaire.

A tout ma famille Maternelle, paternelle et mes proches.

A tous ceux qui ont de près ou de loin, participé à la réalisation de ce travail

Asma

LISTE DES ABREVIATIONS

AG	: Acide galacturonique
ATR	: Réflexion Totale Atténuée
BNZ	: Brinzolamide
CDTA	: Le cyclohexanediaminetétraacétate
cm	: centimètre
CPNCs	: Nanocapsules de chitosane-pectine
CTAB	: Bromure de Cetyltriméthylammonium
°C	: Degré Celsius
DaC	: Degré d'acétylation.
DE	: Degrés d'estérification
DM	: Degré de méthylation
DP	: Degré de Polymérisation
EDTA	: L'éthylène diamine tétraacétate
FAO	: Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture.
FM	: Faiblement méthylées
FT-IR	: Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
Gal	: Galactose
HG	: Homogalacturonanes
HM	: Hautement méthylées
kDa	: kilo Dalton.

kHz	: kilo hertz
m	: masse (g)
M	: mol / Litre
MeO	: Tenur de méthoxy
MHS	: Mark-Houwink-Sakurada
Min	: Minute
mL	: Milli litre
mm	: Millimètre
m/V	: masse / Volume
H	: Viscosité intrinsèque
PE	: Poids d'équivalent
PEC	: Pectine Chitosane
pH	: Potentiel d'hydrogène
Rha	: Rhamnose
RG	: Rhamnogalacturonanes
RG I	: Rhamnogalacturonanes I
RG II	: Rhamnogalacturonanes II
S/L	: Solide/Liquide
T°	: Température
tr	: tours
μ	: micro

μL	: micro litre
μm	: Micro mètre
ū	: Vibration élongation
V	: Volume
W	: Watt
XGA	: xylogalacturonane

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 GENERALITES SUR LES PECTINES

Figure 1. 1 Structures prémaires des pectines.....	5
Figure 1. 3 Schéma représentatif des chaines pectiques.....	6
Figure 1. 4 : Les différentes zones dans la structure des pectines	7
Figure 1. 5: Structure primaire d'un homogalacturonane	8
Figure 1. 6 : Structure de Rhamnogalacturonane I	9
Figure 1. 7 : Structure de rhamnogacturonane II	10
Figure 1. 8 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire.....	11
Figure 1. 9 Structure de la paroi cellulaire	12
Figure 1. 10 : Représentation schématique de la paroi de cellules du sclérenchyme	13
Figure 1. 11 : Stabilité de la pectine.....	17
Figure 1. 12 : Pectines hautement méthylées.....	18
Figure 1. 13 Structure de Pectines faiblement méthylées	18
Figure 1. 14 Modèle de gélification des pectines hautement méthylées	19
Figure 1. 15 Présentation schématique de la gélification des pectines faiblement méthylées	20

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Figure 2. 1: les conditions de LA poudre des écorces d'orange : (a) lavage, (b) séparation les écorces (c) Séchage, (d) broyage, (e) poudre fine.....	35
Figure 2. 2Extraction de la pectine sous reflux.....	36
Figure 2. 3 : Pectine extrait avant et après séchage, (A) : avant, (B) après.....	37
Figure 2. 4 : Diagramme de méthode d'extraction des pectines	40
Figure 2. 5 : Titrage de degré d'estérification.....	42
Figure 2. 6 : La solubilisation de pectine dans polaire et peu polaire	44
Figure 2. 7 : Séchage de mélange pectine et chitosane, (A) : avant , (B) dans l'étuve , (C) : après.....	44

CHAPETRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure 3. 1: Evolution du rendement d'extraction en fonction de pH.....	48
Figure 3.2 : Evolution des DE% en fonction des pH	48
Figure 3.3 : Evolution des MeO% en fonction de pH	48
Figure 3. 4 : Evolution des PE% en fonction des pH	49
Figure 3.5: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la température. ...	51
Figure 3.6 : Evolution des DE% en fonction de la température.....	51
Figure 3.7 : Evolution des MeO % en fonction de la température	52
Figure 3.8 : Evolution du poids équivalent en fonction de la température	52
Figure 3.9 : Variation des rendements en fonction des temps.	54
Figure 3.10 : Variation des DE% en fonction des temps.	54
Figure 3.11 : Variation des DM% en fonction des temps.	55
Figure 3.12 : Variation de poids d'équivalents en fonction des temps.	55
Figure 3.13 : Variation des rendements en fonctions de rapport.	57
Figure 3.14 : Variation des DE% en fonction de rapports	57
Figure 3.15 : Variation des DM% en fonction de rapports.	58
Figure 3.16 : Variation des PE% en fonction de rapports.	58
Figure 3.17 : Spectre FTIR-ATR de pectine	61
Figure 3.18 : Schéma représenté l'interaction intramoléculaire entre pectine et chitosane.	62
Figure 3. 19: Schéma structural de l'interaction intramoléculaire entre pectine et chitosane.	63
Figure 3. 20 : Spectre FTIR-ATR des films : Pectine (80%) / Chitosane (20%), Pectine (60%) / chitosane (40%), Pectine (40%) / Chitosane (60%).	63
Figure 3. 21: Comparaison entre le film de pectine et les trois films de %pectine /% chitosane.	65

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1 GENERALITE SUR PECTINE

Tableau 1. 1 : Présenté les fruits qui contiennent la pectine avec leur pourcentage massique	14
Tableau 1. 2 : Effet de différent d'extraction sur le rendement.....	22
Tableau 1. 3 . Les effets des différents d'extraction sur le rendement.....	24
Tableau 1. 4 : Les avantages et désavantages des extractions	26
Tableau 1. 5 : Les effets des différents d'extraction sur le rendement	27
Tableau 1. 6 : Les effets des extractions sur les rendements	29

CHAPETRE 2 : MATIRIELES ET METHODES

Tableau 2. 1 : Présenté les produits utilisant dans le travail.....	33
Tableau 2. 2 : Les conditions d'extraction de la pectine à différent pH.....	38
Tableau 2. 3 : Les conditions d'extraction de pectine à différent température.	38
Tableau 2. 4 : Les conditions d'extractions de pectine différent temps.	39
Tableau 2. 5 : L'extraction de pectine à différent rapport.	39
Tableau 2. 6 : Les solvants utilisés pour le test de solubilité	43

CHAPETRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 3. 1 : Résultats des rendements d'extraction des pectines et ses caractéristiques chimique en fonction de pH.....	47
Tableau 3. 2: Résultats des rendements et caractéristions chimiques des pectines en fonction de température °C.	50
Tableau 3. 3 : Résultats des rendements et caractérisations chimiques en fonction des temps.....	53
Tableau 3. 4 : Résultats d'extraction des pectines en fonction de rapports.....	56

SOMMAIRE

Remerciements

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

الملخص

RESUME

ABSTRACT

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>Chapitre 1 : Généralités sur les pectines</i>	4
1.1. Introduction	5
1.2. Définition	5
1.3. Les structures des substances pectiques.....	6
1.3.1. Les homogalacturonanes (HGs)	7
1.3.2. Les rhamnogalacturonanes	8
1.3.2.1. Les rhamnogalacturonanes de type I (RGs-I).....	8
1.3.2.2. Les Rhamnogalacturonanes de type II (RGs-II).....	9
1.3.3. Xylogalacturonane (XGA)	10
1.4. Localisation des pectines	10
1.4.1. Paroi cellulaire.....	11
1.4.1.1. La lamelle moyenne	11
1.4.1.2. Paroi primaire.....	12
1.4.1.3. Paroi secondaire.....	12
1.5. Source de pectine	13
1.6. Propriétés physico-chimiques des pectines	15
1.6.1. Propriétés hydrodynamiques.....	15
1.6.1.1. Poids moléculaire	15
1.6.1.2. La Viscosité	15
1.6.1.3. La solubilité.....	15
1.6.1.4. La précipitation des pectines	16
1.6.1.5. La stabilité.....	16
1.6.2. Les groupements fonctionnels	17
1.6.2.1. Degrés de méthylation.....	17

1.6.2.2.	Degré d'acétylation (DAc)	18
1.6.3.	Propriétés fonctionnelles	18
1.6.3.1.	Propriétés gélifiants	18
1.6.4.	Propriétés émulsifiants	20
1.6.5.	Les propriétés épaississantes des pectines	21
1.7.	Les Méthodes d'extraction des pectines	21
1.7.1.	Méthodes physico-chimiques	21
1.7.1.1.	Hydrolyse en milieu acide	22
1.7.1.2.	Extraction alcaline	23
1.7.2.	Méthodes physico-chimiques activées	24
1.7.2.1.	Extraction par micro-ondes	24
1.7.2.2.	Extraction assisté par ultrasons	25
1.7.2.3.	Extraction avec des agents de chélation	25
1.7.3.	Méthodes enzymatiques	25
1.8.	Méthode combinées	28
1.8.1.	Extraction assistée par ultrasons et micro-ondes	28
1.9.	Les applications de la pectine	30
1.9.1.	Dans l'industrie alimentaire	30
1.9.2.	En diététique	30
1.9.3.	Dans l'industrie pharmaceutique	30
	<i>Chapitre 2 : Matériels et Méthodes</i>	32
2.1.	Introduction	33
2.2.	Produits chimiques utilisés	33
2.3.	Les modes opératoires	34
2.3.1.	Préparation de la matière végétale	34
2.3.2.	Optimisation de l'extraction des pectines	35
2.3.2.1.	Effet de pH sur l'extraction	37
2.3.2.2.	Effet de la température sur l'extraction	38
2.3.2.3.	Effet de temps (min) sur l'extraction	38
2.3.2.4.	Effets de rapport m/v sur l'extraction	39
2.4.	Caractérisation chimique des pectines	41
2.4.1.	Degré d'estérification (DE)	41
2.4.2.	Détermination la teneur en méthoxy (MeO)	42
2.4.3.	Détermination de poids d'équivalent	43

2.5. Caractérisation physique	43
2.5.1. Solubilité de pectine	43
2.6. Préparation des films pectine/chitosane	44
2.6.1. Caractérisation des films	45
2.6.1.1. Spectroscopie infrarouge (FT-IR-ATR) de la pectine extraite	45
<i>Chapitre 3 : Résultats et Discussion</i>	46
3.1. Résultats et discussion.....	47
3.1.1. Effet de pH.....	47
3.1.2. Effet de température	50
3.1.3. Effet de temps.....	53
3.1.4. Effet de rapport	56
3.2. Interprétation des résultats	59
3.2.1. Degrés d'estérification	59
3.2.3. Le poids d'équivalent	60
3.2.4. Les résultats des caractérisations physiques	61
3.2.5.1. Interprétation des spectres FTIR-ATR	61
3.2.5.2. Comparaison entre pectine et pectine/chitosane	65
<i>Conclusion Générale</i>	67
Les références	69

الملخص

في هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة متعمقة لتحسين البكتين المستخرجة من قشور الحمضيات (البرتقال) عن طريق "التحلل الحمضي الساخن". لهذا التجربة قمنا بتغيير شروط الاستخراج: الوقت (دقيقة) ، ودرجة الحموضة ، ودرجة الحرارة (درجة مئوية) ونسبة S / L التي أثرت على البكتين المستخلص من ناحية المردود و بعض الخصائص الكيميائية مثل: درجة الأسترة ومحتوى الميثوكسيل و نقطة التكافؤ.

أظهرت النتائج نسب مختلفة للمردود إلا أن أعلى إنتاجية للاستخراج 23٪ ، تم الحصول عليها في الظروف المثالية من pH = 1.5 ، ودرجة الحرارة = 90 ° C لمدة 50 دقيقة ونسبة 50/2، في هذه الظروف حصلنا على درجة أسترة مثالية تساوي 20٪ ، بالإضافة إلى محتوى الميثوكسيل في الظروف المثلى 3.45٪ ، و نقطة التكافؤ (PE) تساوي 588.24 .

RESUME

Dans ce travail, nous intéressons à une étude approfondie de l'amélioration de la pectine extraite des écorces d'agrumes (orange) par « hydrolyse à l'acide chaud ». Pour cette expérience, nous avons modifié les conditions d'extraction : temps (min), pH, température (°C) et rapport S/L qui ont affecté la pectine extraite en termes de rendement et de certaines propriétés chimiques telles que : degré d'estérification, teneur en méthoxyle et point d'équivalence.

Les résultats ont montré des rapports de rendement différents, mais le rendement d'extraction le plus élevé était de 23%, ce qui a été obtenu dans les conditions optimales pH = 1,5, température = 90 ° C pendant 50 minutes et le rapport de 2/50, dans ces conditions nous avons obtenu un idéal degré d'estérification égal à 20%, En plus de la teneur en méthoxy dans des conditions optimales est de 3,45%, et PE est de 588,24.

ABSTRACT

In this work, we are interested in study of the optimization of pectin from citrus peels (orange peels) by "hot acid hydrolysis" extraction method. We have varied certain extraction conditions: time (min), pH, temperature (°C) and the ratio S/L which are influences on the yield of pectin extracted and certain chemical characteristics such as: the degree of esterification, methoxyl content and equivalent point

The results obtained show that, the highest extraction yield is 23%, which obtained at optimum extraction condition pH = 1.5, temperature = 90 ° C for 50min and a ratio of 2/50 with and an optimal degree of esterification equalat 20%, plus the methoxyl content under optimal conditions 3.45%, and a PE of 588.24.

A decorative border in the shape of a scroll, drawn with a double orange line. It features a vertical strip on the left side and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and small loops at the corners.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans la nature, il présente les polymères bio-dégradables sont classés en deux grandes classes : les polymères biodégradables d'origines fossiles et deuxièmes originaire des ressources renouvelables [1].

Les bio-polymères de ressource renouvelable sont séparés en 3 grandes familles en fonction de leur origine ; végétale, bactérienne, ou semi-synthétique (polymérisation de monomères issus des ressources végétales). Parmi ceux issus des ressources renouvelables, les polysaccharides [1].

Les polysaccharides sont des ingrédients qui sont négligés dans la nature, même s'il s'agit de molécules présentent une grande importance. Ils sont constituent la classe de bio-polymères la plus répandue et utilisée, telle la cellulose. Cependant d'autres polysaccharides font également l'objet de nombreuses recherches comme l'alginate, ou encore la pectine [1].

L'Algérie possède maintenant **25.000** hectares de plantations d'agrumes dont **10.000** ne sont pas encore entrés en production ; cette source de matière première est négligée pour cause de non-valorisation de ces déchets et manque des moyens [2].

Les agrumes (les oranges) sont des fruits qui sont soit consommé en l'état, soit transformés en jus, en confitures,..... L'industrie transformée ces agrumes en jus génèrent d'importantes quantités des déchets (les écorces) qui sont rejeté dans la nature sans aucun traitement, ces déchets constituent un grave problème pour l'environnement. Alors que ces derniers, peuvent être valorisés en précédant à l'extraction des produits nobles tel que : les huiles essentielles, les polyphénols, les pectines... [3].

Pour notre étude, nous avons choisi la pectine qui est bio-polymères le plus complexe structurellement et présente en grande quantité dans les déchets générés par l'industrie agroalimentaire, qui a une consommation mondiale annuelle en tant qu'additif d'environ 60 000 tonnes en 2018 [4].

La pectine c'est un polysaccharide dit polyacide ou polymère anioniques, c'est un bio polymère dont le motif de base est l'acide galacturonique [5]. Est un

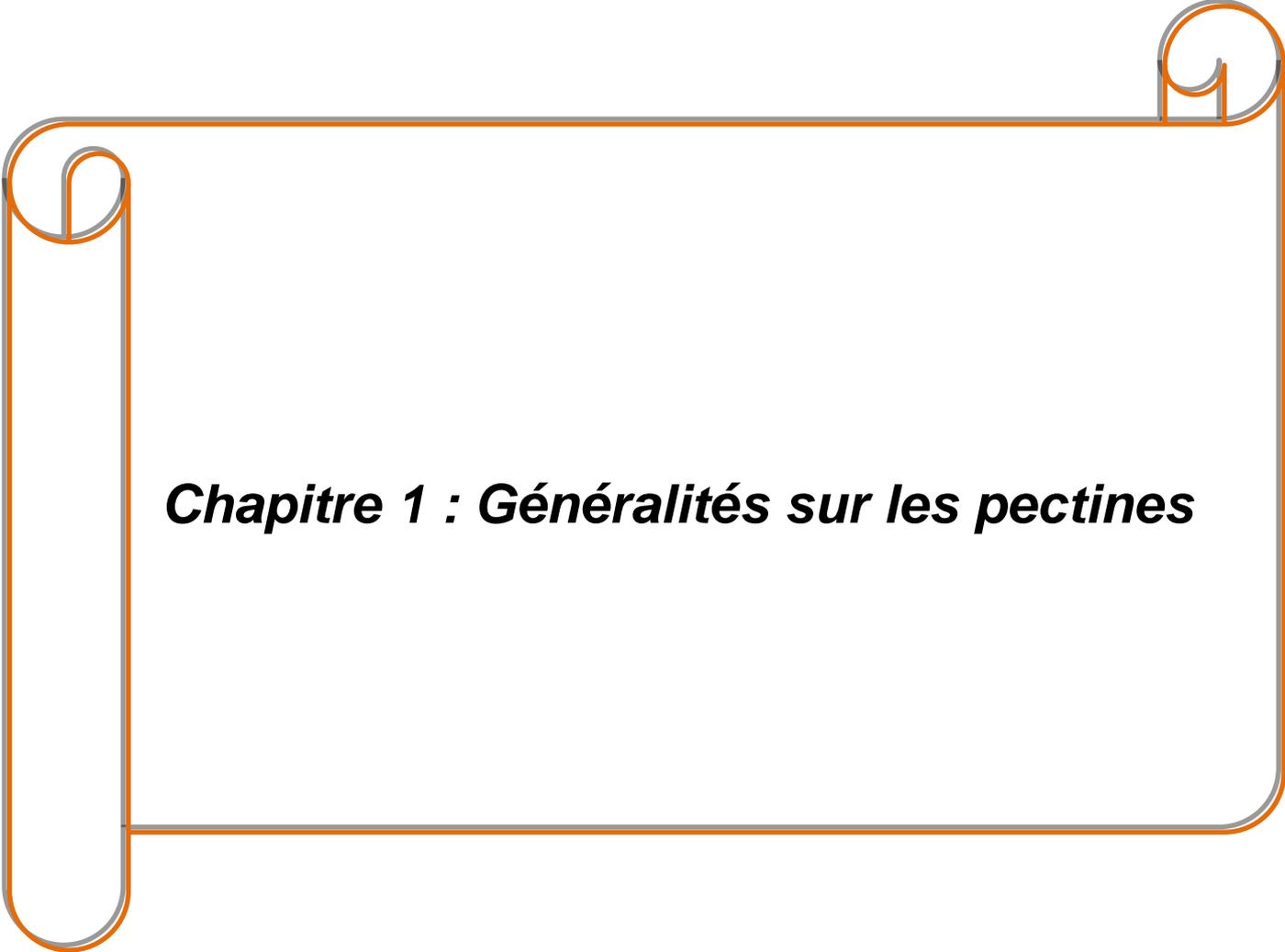
additif naturel largement utilisé comme agent gélifiant, épaississant, stabilisant et émulsifiant dans les milieux riches en eau pour sa grande variété de textures (de la solution visqueuse au gel) qu'elle permet d'obtenir, elle peut former une solution viscoélastique, un hydrogel et un réseau structural qui sont largement exploités dans plusieurs domaines.

L'objectif de ce travail consiste l'extraction des pectines à partir des déchets d'agrumes (les écorces d'orange) par la méthode hydrolyse en milieu acide à chaud.

Le manuscrit contient trois grandes chapitres, dont le premier en fait une synthèse bibliographique mettant à la généralité sur les pectines, sa définition, sa structure, son localisation, ses propriétés physico-chimiques et méthodes d'extractions ainsi ses applications dans différents domaines tel que, l'agroalimentaire, pharmaceutique,.....

Le deuxième chapitre est une l'expérimentale mettant au point le matériel et les méthodes utilisées pour l'extraction, la préparation de matière première par différents étapes, et déterminer les conditions optimales pour l'extraction acide à chaude en étudiant l'effet des paramètres : la température, le temps, le pH et le rapport solide liquide et finalisé par la préparation des films Chitosane/pectine et leurs caractérisation par IR.

Le dernier chapitre consiste la présentation des résultats obtenus et leurs discussions avant de finaliser par une conclusion générale.

A decorative border resembling a scroll, with orange and grey lines forming a frame around the text. The border has rounded corners and a vertical strip on the left side that tapers at the bottom.

Chapitre 1 : Généralités sur les pectines

1.1. Introduction

La pectine est étroitement corrélée avec la fabrication des gelées, on considère que les premières citations sur le sujet datent de 1750 [6]. Le composé chimique réel a été découvert par Vauquelin en 1790, mais il n'a pas été vraiment caractérisé [7]. En 1825 le chimiste français Braconnot donne le nom de « pectine» (du grec 'pektos' signifiant prise en gelée, rigide) aux substances extraites des fruits et qui gélifient en milieu sucré et acide [7,8].

En 1924, Smolenski rapporta que la pectine est une substance de polymère d'acide galacturonique. La formule de base a été établie par Schneider et Bock en 1937 [9,10].

Depuis le début du XXème siècle, les pectines sont extraites industriellement et sont utilisées comme agent gélifiant des denrées alimentaires (portant le numéro de code en Europe :E 440 dans la liste des additifs alimentaires) [11].

1.2. Définition

Les pectines sont des macromolécules exclusivement végétales. Que l'on retrouve majoritairement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures [12,13]. Elles participent à la cohésion de la cellule et au maintien des parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques avec les autres constituants [14].

Ce sont des hétéropolysaccharides complexes caractérisés par une forte teneur en squelette principal d'acide D-galacturonique reliés entre eux en α -(1→4) par des liaisons glycosidiques et de faibles quantités α -L-rhamnose plus ou moins ramifiés [15], qui peuvent être estérifiés par du méthanol ou amides comme illustré dans la figure 1.1.

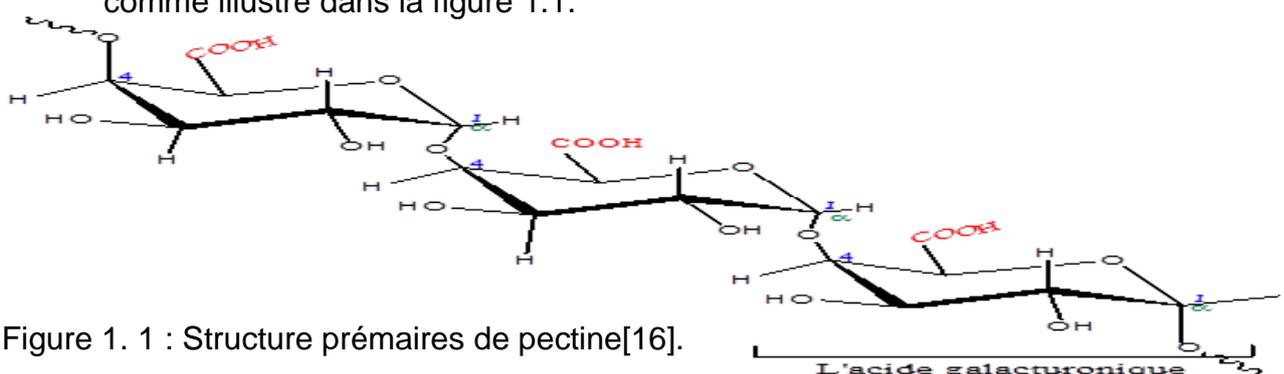


Figure 1. 1 : Structure prémaires de pectine[16].

1.3. Les structures des substances pectiques

La structure des pectines est influencée par des réactions enzymatiques et des modifications chimiques pendant la croissance, la maturation et le stockage des fruits et des légumes [17].

Les pectines sont constituées principalement de trois unités structurales différentes : Les homogalacturonanes (HG) sont les plus abondants et les rhamnogalacturonanes (RG I et RG II), les xylogalacturonanes sont des composés minoritaires des pectines [18], figure 1.2.

Les polysaccharides pectiques sont formés de chaînes principales constituées de galacturonane et de rhamnogalacturonane, et de chaînes latérales constituées d'arabinane et de galactane [19], figure 1.3.

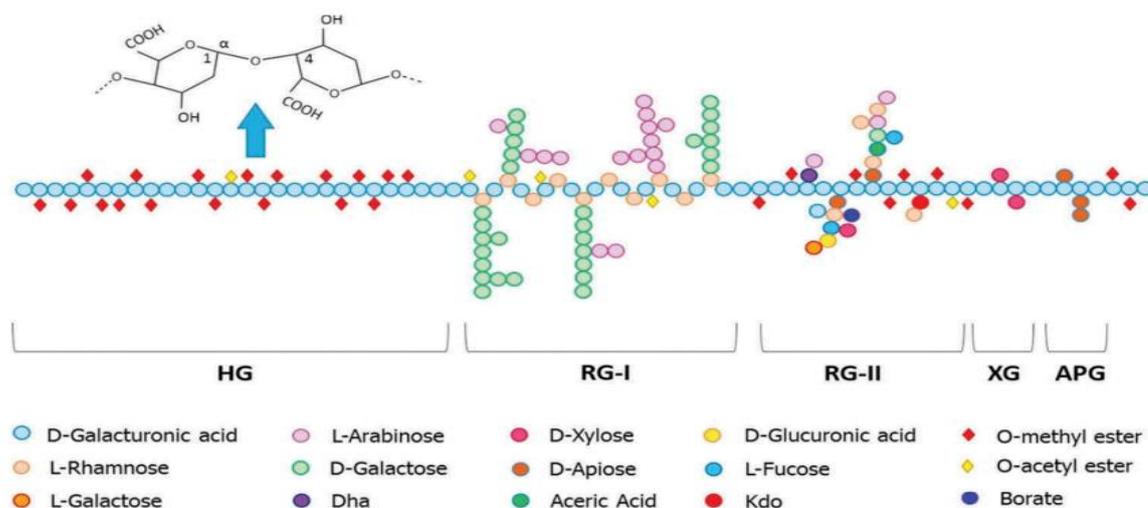


Figure 1. 2 Schéma représentatif des chaînes pectiques [20].

Leur structure est souvent idéalisée par la succession de zones dites "lisses" constituées d'homogalacturonanes et de zones dites "hérissées" constituées d'un squelette principal "rhamnogalacturonane I" branché par des chaînes latérales d'oses neutres. Ces trois entités "homogalacturonane", "rhamnogalacturonane I", "chaînes latérales d'oses neutres" forment les domaines constitutifs des pectines [21,22].

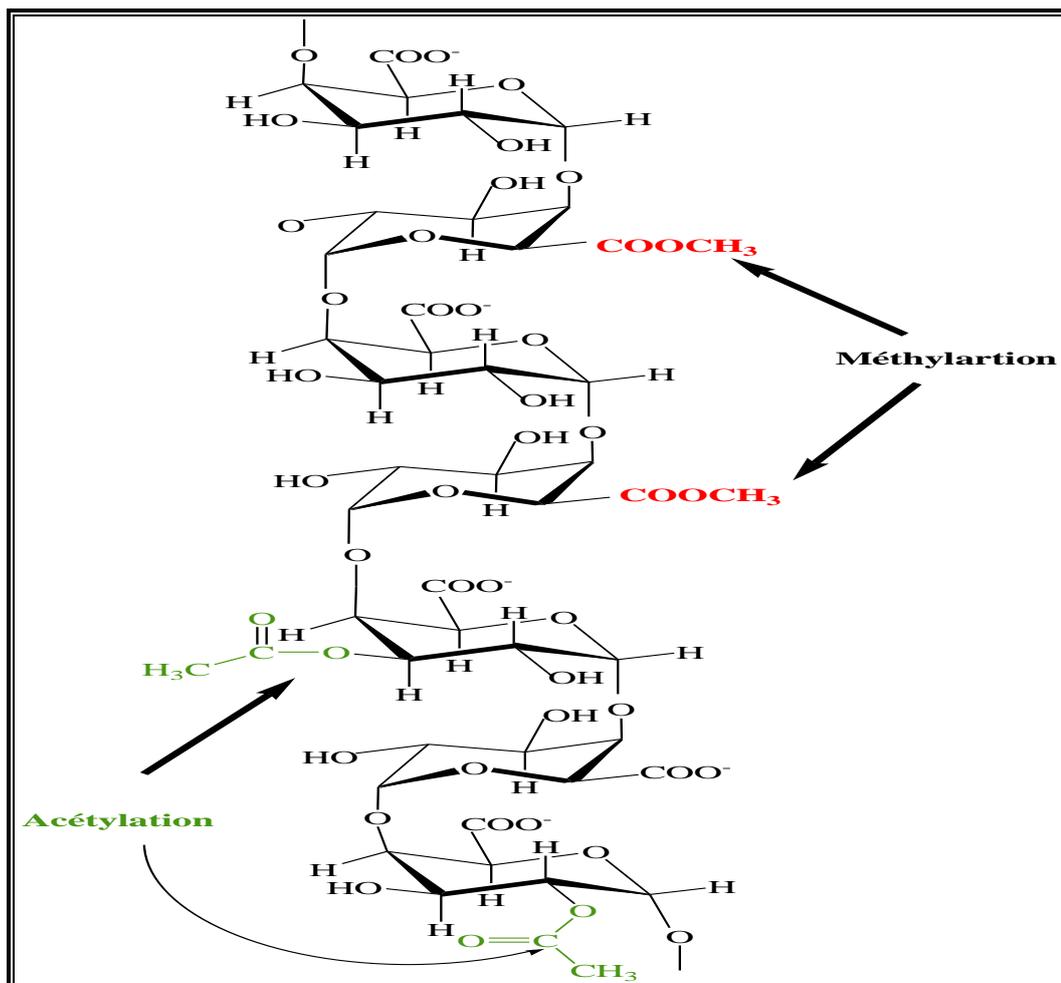


Figure 1. 4: Structure primaire d'un homogalacturonane [28].

1.3.2. Les rhamnogalacturonanes

1.3.2.1. Les rhamnogalacturonanes de type I (RGs-I)

Egalement nommés zone hérissée, ils représentent 7 à 14 % de la pectine dans laquelle environ 20 à 80 % des unités des rhamnoses sont substituées [28]. Ils sont composés d'un squelette d'une dizaine de répétition d'une unité disaccharidique mettant en jeu l'unité rhamnose (α -L-Rha) et l'unité acide galacturonique (α -D-GalA) dans des liaisons de types $[\rightarrow 4] \alpha$ -D-GalA-(1,2)- α -L-Rha-(1 \rightarrow) [29]. Les RGs-I ont d'un degré de polymérisation (DP) d'environ 1000. Comme dans l'homogalacturonane, certains résidus d'acide galacturonique de RG-I sont acétylés [30], voir la figure 1.5.

La nature des liaisons α -(1,4) et α -(2,1) entre le rhamnose et l'acide galacturonique provoque une déviation de 90° de l'axe de la chaîne pectique d'où le nom de « coude pectique » donné à cette région de la macromolécule. Ce coude confère donc à la molécule une configuration en mode zigzag [30,31]. Généralement, la littérature révèle que 20 à 80 % des résidus L-Rhamnose sont, substitués au niveau du carbone C₄ par des chaînes latérales d'oses neutres telles que des galactanes, des arabinanes, des arabinogalactanes et plus rarement des xylanes [18].

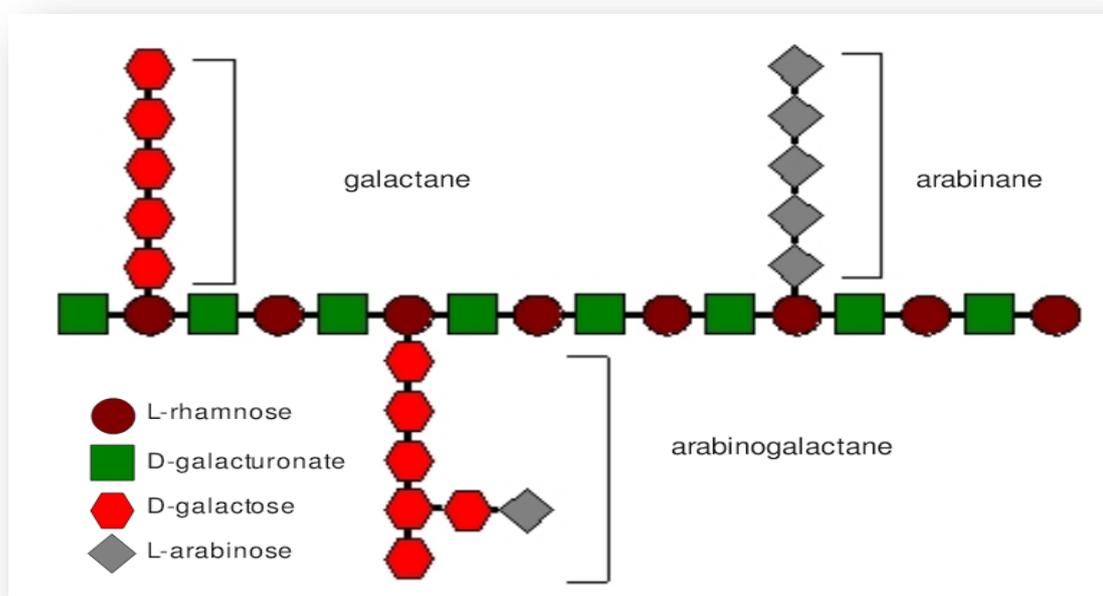


Figure 1. 5 : Structure de Rhamnogalacturonane I [32].

1.3.2.2. Les Rhamnogalacturonanes de type II (RGs-II)

Le RG-II est un galacturonane substitué qui représente 10 à 11 % de la pectine et constitue une famille de composés pectiques plus complexes et moins fréquents qui diffèrent des RGs-I par leur enchaînement linéaire d'homogalacturonane: $[\alpha\text{-D-GalpA}(1,4)]_n$, avec un DP d'environ 60 [30].

Le RG-II comprend huit résidus d'acides galacturoniques liés en 1-4 constituant la chaîne principale, sur laquelle sont greffés quatre complexes glycosidiques différents. Ces complexes glycosidiques sont composés

1.4.1. Paroi cellulaire

Les parois cellulaires végétales sont riches en bio-polymères complexes et simples [40]. Elles sont composées de polysaccharides qui constituent la majeure partie de la paroi et de protéines. Les polysaccharides de la paroi sont souvent classés en cellulose, hémicelluloses et pectine et ces trois types sont représentés dans presque toutes les parois cellulaires dans des proportions variables [41], voir la figure 1.7. La pectine est le troisième groupe de polysaccharides, caractérisé par une extractibilité relativement élevée en utilisant des acides ou des chélateurs et une teneur élevée en acide galacturonique (GalA). Les interactions entre les différents polysaccharides garantissent les propriétés fortes, mais dynamiques et flexibles de la paroi cellulaire [42].

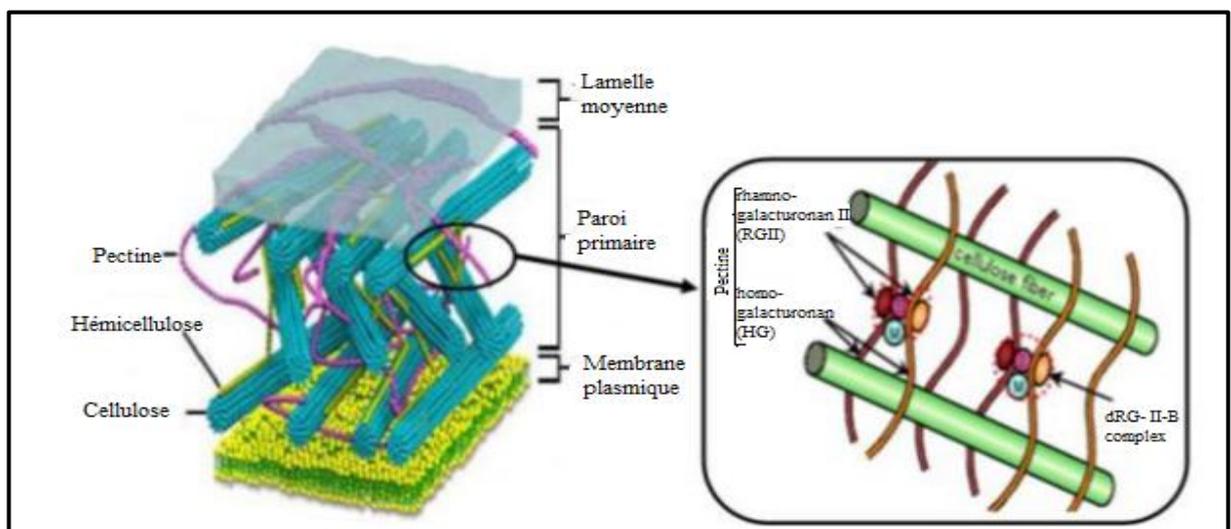


Figure 1. 7 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire [43].

1.4.1.1. La lamelle moyenne

La lamelle moyenne est riche en pectine et dépourvue de cellulose. Partie commune située entre deux cellules voisines dont le rôle est d'assurer la cohésion entre les cellules. Son épaisseur varie de 0,2 à 1 μm [44], voir la figure 1.8.

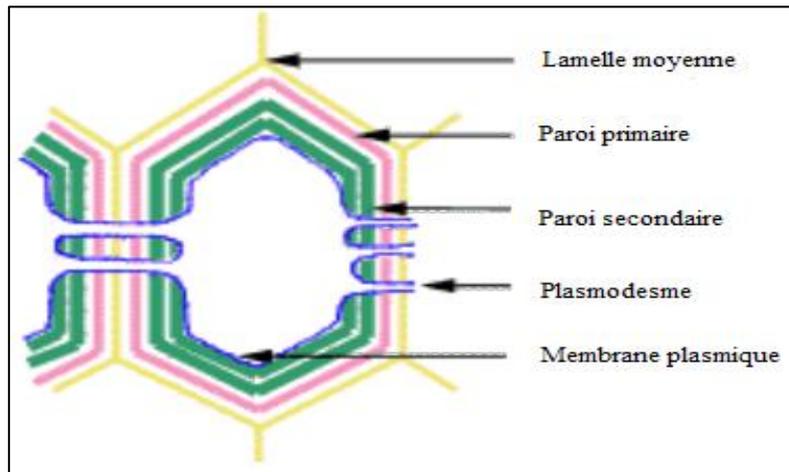


Figure 1. 8 Structure de la paroi cellulaire [45].

1.4.1.2. Paroi primaire

La paroi primaire présente une structure bi-phasique, où les microfibrilles de cellulose sont dispersées dans une matrice amorphe fortement hydratée composée de substances pectiques, d'hémicelluloses et de protéines. La paroi cellulaire primaire est composée de 9-25% de cellulose, de 25-50% d'hémicellulose, 10-35% de pectines et 10% de protéines [46].

1.4.1.3. Paroi secondaire

La paroi secondaire est principalement formée d'un réseau fibrillaire de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (pour le bois). Elle se forme lorsque la cellule a cessé de croître. De structure rigide, elle joue un rôle important pour les cellules impliquées dans la conduction de l'eau et la consolidation des tissus. La paroi secondaire est composée de 3 régions (S1 S2 S3), distinctes, caractérisées par des orientations fibrillaires différentes [1].

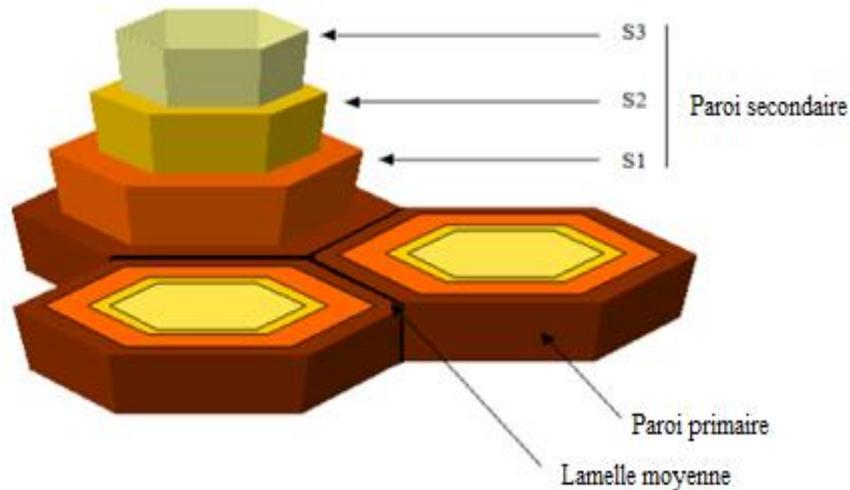


Figure 1. 9 : Représentation schématique de la paroi de cellules du sclérenchyme [47].

En effet, il existe différentes natures chimiques de pectines dans la paroi cellulaire végétale:

- Les protopectines : sont des pectines insolubles dans l'eau [48].
- Les acides pectiniques (pectines) : ce sont des acides polygalacturoniques, partiellement ou entièrement estérifiés [48].
- Les pectinates : ce sont des sels d'acide pectinique (pectines).

1.5. Source de pectine

Les pectines sont une bio-ressource très disponible dans le monde végétal, Le choix de la source se fait indépendamment de la quantité de pectine présente dans le végétal [45]. Les pectines sélectionnées ont une forte teneur en acide carboxylique [1]. Elles peuvent être extraites de certaines algues, des pépins de fruits, de la pulpe et de l'écorce de pommes, des agrumes, de tournesol ou de betteraves... Cependant, les pectines utilisées jusqu'à présent proviennent essentiellement de pommes et de citrons [48], voir le (Tableau 1.1).

Tableau 1. 1 : Présenté les fruits qui contiennent la pectine avec leur pourcentage massique [45].

Fruits	% de pectines (% massique)
Zeste d'orange (<i>Citrus sinensis</i>)	3.5-5.5
Pulpe de citron (<i>Citrus lemon L.</i>)	2.5-4.0
Marc de pomme	1.5-2.5
Tamarin (<i>Tamarindus indica L.</i>)	1.71
Pomme (<i>Malus spp.</i>)	0.5-1.6
Banane (<i>Musa acuminata L.</i>)	0.7-1.2
Pulpe de betterave (<i>Beta vulgaris L.</i>)	1.0
Papaye (<i>Carica papaya</i>)	0.66-1.0
Goyave (<i>Psidium guajava L.</i>)	0.77-0.99
Pêches (<i>Prunus persica</i>)	0.1-0.9
Mûre (<i>Rubus rosifolius</i>)	0.72
Fraise (<i>Fragaria ananassa</i>)	0.6-0.7
Carambole (<i>Averrhoa carambola L.</i>)	0.66
Tomate (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	0.2-0.6
Carotte (<i>Daucus carota L.</i>)	0.2-0.5
Litchi (<i>Litchi chinensis S.</i>)	0.42
Mangue (<i>Mangifera indica L.</i>)	0.26-0.42
Ananas (<i>Ananas sativus L.</i>)	0.04-0.13

1.6. Propriétés physico-chimiques des pectines

1.6.1. Propriétés hydrodynamiques

1.6.1.1. Poids moléculaire

Les propriétés physiques des pectines dépendent fortement de leurs masses moléculaires [49]. Sa détermination est un problème difficile à cause de l'hétérogénéité. Ce paramètre va de quelques dizaines à plusieurs centaines de milliers d'unités (kDa). Elle dépend à la fois de l'origine des pectines et de leur mode d'extraction [50].

Le modèle théorique donnant la masse moléculaire (M) en fonction de la viscosité intrinsèque (η) est celui de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) [51].

$$[\eta] = K * M^a$$

✚ **k** et **a** sont les constantes de MHS.

1.6.1.2. La Viscosité

Le pouvoir épaississant des pectines peut être évalué grâce à leur viscosité intrinsèque qui reflète le volume hydrodynamique occupé par le polymère à des conditions données. La viscosité intrinsèque des pectines est influencée par le DM (lié à la masse molaire) [52]. Le pouvoir d'épaississement dépend, aussi des conditions extrinsèques (température, nature de solvant, pH) [53].

1.6.1.3. La solubilité

Les pectines se comportent comme des poly-électrolytes grâce à la présence de groupements carboxyliques dans leur squelette [54]. Les pectines sont des bio-polymères hydrosolubles qui donnent des solutions visqueuses [55].

Ce sont des solution colloïdales solubles en milieu aqueux (eau, solutions tampons à faible force ionique) dans les solvants organiques comme le formamide, le dimethyl-formamide, et le glycérol et insoluble dans l'éthanol [56].

La solubilité des pectines dépend de divers paramètres dont entre autres [54] :

- Le solvant, sa nature et sa force ionique.
- La nature de la pectine et sa concentration.
- Le pH de la solution.
- La température de la solution.
- Les contre-ions d'autres polymères existants dans la solution.
- Le degré de polymérisation.
- L'ionisation des groupements carboxyles et leur distribution.

1.6.1.4. La précipitation des pectines

Les pectines peuvent être précipitées en présence des solvants organiques polaire comme l'éthanol, l'acétone, l'isopropanol, des détergents quaternaires (cetavlon ou CTAB – bromure de cetyltriméthylammonium) et de cations mono et multivalents (Na^+ , H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+}) [57].

1.6.1.5. La stabilité

Dans le pH 4 les pectines sont stables, pour des pH <3 et à basse température, les groupements acétyles et méthyles sont déstabilisés et les sucres neutres sont hydroxylés. Si la température est élevée l'hydrolyse est accélérée [58].

Dans un milieu alcalin et à basse température les groupements esters sont saponifiés. Dans un milieu neutre et à température ambiante la saponification est accompagnée de la réaction de dépolymérisation. Cette dégradation a lieu uniquement dans les liaisons glycosides et dans les résidus méthylés de l'acide galacturonique [58].

À des températures supérieures à 60°C, cette dégradation a lieu qu'à pH proche de 5 [58].

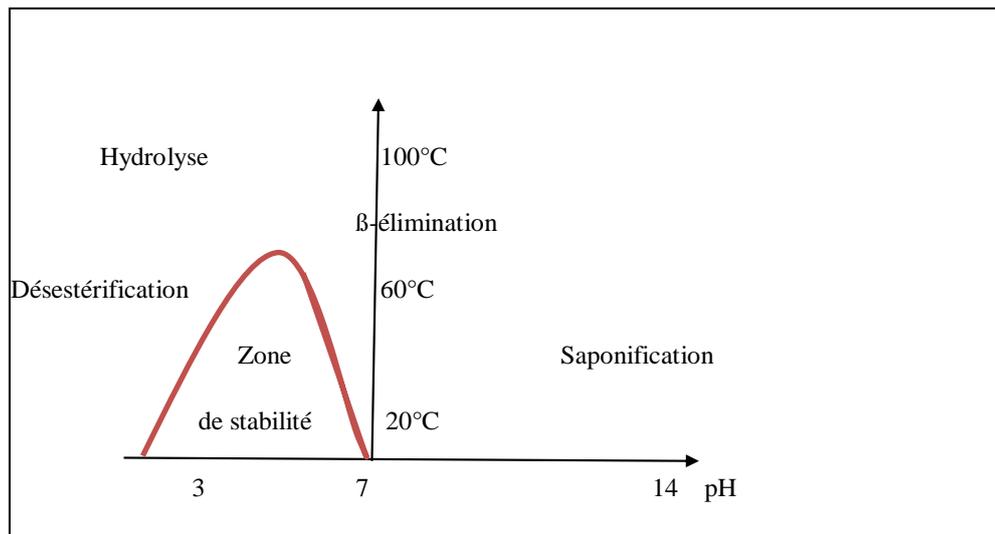


Figure 1. 10 : Stabilité de la pectine [59].

A) Dégradation des pectines

Les substances pectiques en solution peuvent subir deux grands types de dégradations : désestérification et dépolymérisation [14, 59].

- Réactions de désestérification

C'est un ensemble de réactions classiques qui libèrent le méthanol et forment des pectases [14, 59].

- 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'acide galacturonique et l'apparition d'une double liaison entre les carbones C-4 et C-5 [14, 59].

1.6.2. Les groupements fonctionnels

1.6.2.1. Degrés de méthylation

Le degré de méthylation (DM) est défini comme le nombre de fonctions carboxyliques estérifiées par le méthanol pour cent motifs galacturoniques [60,61]. Le DM peut atteindre des valeurs allant souvent jusqu'à 70-80 %. Ce degré permet la classification des pectines en trois catégories :

- les acides pectiques, DM < 5 %.
- les pectines faiblement méthylées (FM), DM < 50 %. Obtenus à partir des pectines HM par différents réactions chimiques.
- les pectines hautement méthylées (HM), DM > 50 % Majoritairement présentes dans la nature [62].

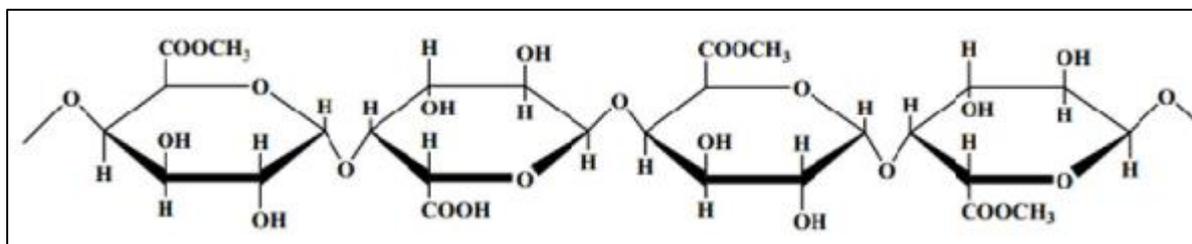


Figure 1. 11 : Pectines hautement méthylées [63].

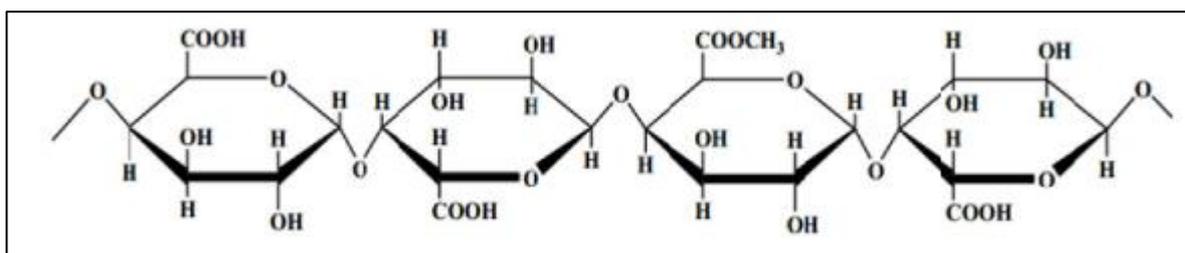


Figure 1. 12 : Structure de Pectines faiblement méthylées [63].

1.6.2.2. Degré d'acétylation (DAC)

Il est défini comme le pourcentage de résidus galacturosyles estérifiés par un groupement acétyle. Ces groupements se localisent généralement au niveau des résidus rhamnogalacturonanes [64].

1.6.3. Propriétés fonctionnelles

1.6.3.1. Propriétés gélifiants

La gélification se définit par l'établissement d'un réseau continu tridimensionnel de molécules de polymère reliées entre elles par des zones de jonction retenant une phase liquide entre les mailles du réseau [65].

Les pectines sont capables de former des gels par différents mécanismes, quel que soit leur degré de méthylation. Pour des pectines hautement méthylées, plus le degré d'estérification (DE) élevé, plus la formation du gel est rapide. Les pectines faiblement méthylées (FM) sont capables de fixer fortement les ions divalents [66].

A) Gélification des pectines hautement méthylées

Les pectines hautement méthylées ($HM \geq 50\%$) forment un gel dans un milieu acide à forte teneur en présence d'un sucre ($>50\%$), et à pH situé entre 2.20 jusqu'à 2.80. Ces deux éléments favorisent les interactions pectine-eau, ceci suite à la diminution des répulsions électrostatiques intermoléculaire (pH acide) et de l'activité de l'eau (présence de sucre).

La stabilité des zones de jonctions serait assurée par la combinaison de liaisons de type hydrogène entre les groupements carboxyliques résidus d'acide galaturonique non estérifiés et les alcools secondaires et des interactions hydrophobes entre groupement méthyles [64].

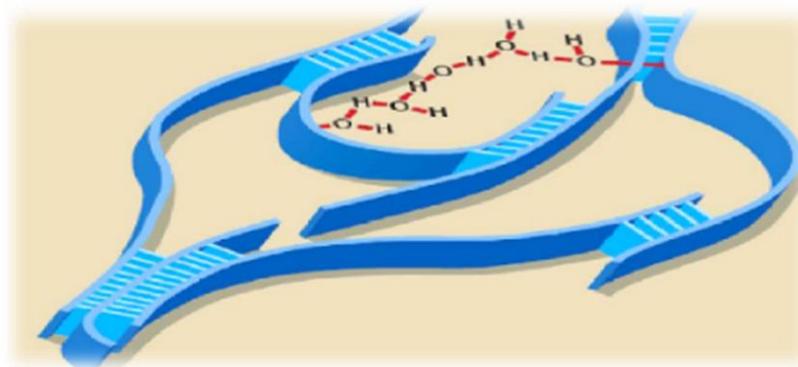


Figure 1. 13 : Modèle de gélification des pectines hautement méthylées [67].

B) Gélification des pectines faiblement méthylés

Les pectines faiblement méthylées ($FM < 50\%$) forment des gels alimentaires thermoréversibles par différents mécanismes en présence des ions de calcium [68]. Avec un large intervalle de pH allant de 2,8 à 7 avec ou sans le sucre [71]. Le gel serait formé par l'association de chaînes pectiques, au niveau des zones homogalacturoniques non estérifiées (fig.1.14 .a).

La gélification est due à la formation des zones de jonction entre les régions HG des deux chaînes pectiques via des ponts Ca^{2+} [65], en formant de cavités qui permettent l'association des chaînes de pectines par la chélation des ions de calcium, formant ainsi un réseau moléculaire sous la forme de "boîte à œufs " par analogie aux alginates (figure 2.14 .b) [69].

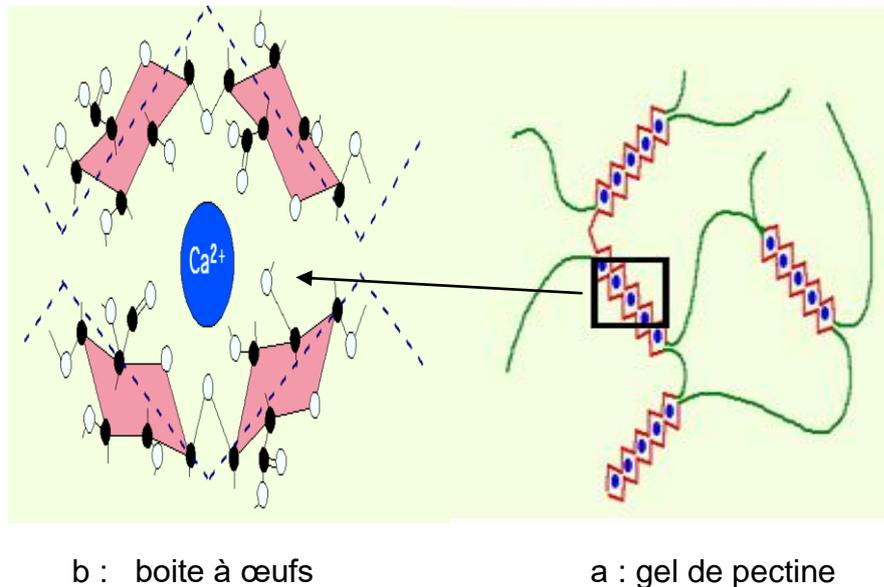


Figure 1. 14 : Présentation schématique de la gélification des pectines faiblement méthylées [70].

1.6.4. Propriétés émulsifiants

Le rôle d'un agent émulsifiant est de réduire la tension inter-faciale d'une émulsion : eau dans l'huile. Pour lui permettre de se diviser en fines gouttelettes et d'être stable. Les pectines peuvent être utilisées comme agents émulsifiants à condition de réduire leurs interactions avec les ions divalents [71].

Le mécanisme d'émulsification des pectines commence par la formation des gouttelettes d'émulsion, par la fraction protéique, par son caractère amphotère, ensuite ces gouttelettes sont stabilisées par les chaînes polysaccharidiques hydrophiles qui fournissent une couche protectrice épaisse le long des

molécules. Les études démontrent qu'une forte stabilité d'émulsification est liée à la présence des groupements acétyles [72].

1.6.5. Les propriétés épaississantes des pectines

Les pectines sont des additifs alimentaires continent de code E 440, ce sont des matières épaississantes anioniques [73]. La pectine peut former une solution viscoélastique et un réseau structural qui sont largement exploités dans les confitures, gelées et marmelades [73].

L'ajout de pectine HM diminue à la fois la concentration en composés majeurs et l'intensité olfactive du composé apolaire [74].

1.7. Les Méthodes d'extraction des pectines

La pectine est principalement extraite de son sous-produit de fruit (peau ou marc). Le processus d'extraction de la pectine consiste en l'hydrolyse et l'isolement de la pectine des tissus végétaux et sa dissolution dans un solvant [75].

Plusieurs méthodes, simples et combinées, ont été développées pour extraire la pectine. Les méthodes uniques sont principalement comprenant des extractions d'acide, d'alcali et d'enzyme. Méthodes combinées se réfèrent généralement à l'utilisation de l'extraction de l'irradiation par micro-ondes ou ultrasons pour améliorer le rendement et / ou diminuer le temps d'extraction de la pectine à l'aide de méthodes conventionnelles à l'eau, à l'acide et à l'alcali [76].

Les méthodes d'extraction influencent fortement les caractéristiques structurales, et donc les propriétés fonctionnelles des pectines [76].

1.7.1. Méthodes physico-chimiques

Le procédé d'extraction fait appel à la méthode conventionnelle en utilisant un système à reflux ou un « soxhlet » [80].

1.7.1.1. Hydrolyse en milieu acide

Le procédé d'extraction en milieu acide de la pectine consiste à hydrolyser le polymère, en milieu acide (fort; typique) et chaud [1], pendant des heures (0.5 à 6 h) sous agitation continue [77,78] (voie (Tableau 1.2)

Tableau 1. 2 : Effet de différent d'extraction sur le rendement.

Solvant d'extraction	Source	Condition
L'acide chlorhydrique	Marc de pomme [79].	Température: 100 °C Rapport liquide / solide: 15-25: 1 Durée: 20 à 40 min
	L'écorce d'orange [80].	Température : 90 °C pH : 1.70 Durée : 120 min
L'acide citrique	Coque de noix de coco [81].	Température : 50 à 95°C pH : 2,5 ou 4
	Marc de pomme [82].	Temps : 1,5 à 3h Température: 90 °C pH: 1,9 Rapport liquide / solide:10: 1 Durée: 148 min Rendement : 23,3%

L'acide nitrique	Zeste de citron [81].	pH : 1,5 à 3,1 Température : 60 à 80°C Temps : 1,5 à 3h
------------------	-----------------------	---

A) Les avantages d'extraction en milieu acide

- À haute température, la paroi cellulaire est perturbée, ce qui facilite la diffusion d'acide et la libération de pectine de la matrice végétale [76].
- L'acide dégrade les réseaux imbriqués complexes de la paroi cellulaire, ce qui favorise la dissolution et la libération de la pectine [76].
- Facile à utiliser [76].
- A bas prix [76].

B) Les désavantages d'extraction en milieu acide

- Les acides organiques sont généralement moins destructeurs et produisent moins dépolymérisation catalysée par protons de la structure de la pectine [76].
- Corrosivité élevée [76].
- Le type d'acide, la température d'extraction, le rapport liquide / solide, le temps d'extraction et la concentration d'acide peuvent influencer le rendement en pectine [76].

1.7.1.2. Extraction alcaline

- La pectine des fruits peut également être extraite à l'aide de solutions alcalines à pH 9–13 et 32–80 °C sous agitation continue [83, 84, 85].
- Les ions hydroxyles dans les solutions alcalines gonflent la paroi cellulaire, ce qui conduit à l'inactivation des molécules liaisons hydrogène entre la cellulose et d'autres sucres [86]. Voir le (Tableau 1.3)

Tableau 1. 3 : Les effets des différents d'extraction sur le rendement.

Solvant d'extraction	Source	Condition
hydroxyde de Sodium	Pamplemousse peler [84].	Température: 80 °C pH: 9–11 Rapport liquide / solide: 30: 1 Durée: 1 h Rendement : 17,9 à 24,5%
	Ecorce d'orange [83].	Température: 80 °C pH : 10 Rapport liquide / solide: 30: 1 Durée : 1h Rendement : 23,0%

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 [87, 88, 89,90].

1.7.2.1. Extraction par micro-ondes

L'extraction par micro-ondes est une méthode qui réduit considérablement le temps et les coûts d'extraction par rapport à l'hydrolyse en milieu acide. En effet, il faut par micro-ondes 15 minutes de chauffage pour extraire la quantité équivalente de pectine extraite d'un milieu acide pendant 3 heures [1].

Dans ce processus, pendant le chauffage par micro-ondes, la pression s'accumule dans les matériaux à extraire. Cette pression modifie la structure cellulaire du résidu et permet une meilleure pénétration des solvants d'extraction (acide citrique, acide chlorhydrique et acide nitrique) [91, 81].

1.7.2.2. Extraction assisté par ultrasons

L'échographie a été utilisée pour récupérer la pectine de différents déchets et sous-produits de fruits [92].

L'extraction assistée par ultrasons est un processus non thermique qui s'applique énergie acoustique pour augmenter les taux de libération et de diffusion de la cible matériaux par cavitation du solvant [93]. Cela entraîne la formation de bulles microscopiques instables qui vont imploser, ce qui permet une meilleure pénétration des solvants d'extraction. Ce phénomène fait varier la température et la pression à proximité des bulles [1].

1.7.2.3. Extraction avec des agents de chélation

La pectine est très répandue dans la lamelle moyenne. Dans cette zone, elle forme des liaisons avec des ions calcium, formant des pectates de calcium. Ainsi, cette caractéristique est utilisée pour l'extraction par les agents chélateurs. Les chélateurs, comme l'éthylène diamine tétraacétate (EDTA), le cyclohexanediaminetétraacétate (CDTA) ou encore les tampons imidazole, vont capter le cation Ca^{2+} pour former un complexe. Cette capture entraîne une désorganisation de la structure formée avec le cation et permet l'extraction de la pectine désolidarisée de la matrice [94].

1.7.3. Méthodes enzymatiques

L'extraction enzymatique de la pectine dépend de la capacité des enzymes à montrer des réactions avec une spécificité et une sélectivité précises. Les enzymes utilisées pour l'extraction de la pectine perturbent composants de la paroi cellulaire végétale, facilitant la libération de pectine, diminuant ainsi globalement temps d'extraction [95].

Il a été démontré que cette méthode augmente le rendement de l'extraction de la pectine par rapport à la méthode d'extraction conventionnelle. De plus, l'extraction peut être effectuée à une température plus basse, car la chaleur n'est pas nécessaire pour perturber la paroi cellulaire végétale, et réduire ainsi la consommation d'énergie. Cependant, des conditions de température et de pH spécifiques doivent être maintenues pour permettre une action enzymatique optimale [100].

De plus, protopectinases, cellulases, protéases, hémicellulases, et les xylanases sont les enzymes les plus couramment utilisées pour l'extraction de la pectine. Protopectinases solubilisent la pectine à partir de la protopectine végétale insoluble [92].

Tableau 1. 4 : Les avantages et les désavantages des extractions [50, 92, 94].

Méthode d'extraction	Avantage	Désavantage
Assistée par micro-onde	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un temps de traitement plus court, moins de solvant • L'extraction assistée par micro-ondes est une technologie respectueuse de l'environnement caractérisée par une consommation d'énergie relativement faible et une utilisation moindre de solvants 	<ul style="list-style-type: none"> • production difficile à grande échelle
Assisté par ultrasons	<p>Un débit plus élevé et une extraction plus rapide</p> <p>L'extraction assistée par ultrasons a tendance à être plus sûre, réduit la</p>	<p>L'extraction par ultrasons souffre d'une mauvaise régularité car les ultrasons diminuent avec l'intensité de l'émetteur</p>

	consommation d'énergie et utilise moins de solvants	
Enzymatique	<p>Pas de corrosion de l'équipement par les acides;</p> <ul style="list-style-type: none"> • Une basse température de traitement est nécessaire, réduisant ainsi la consommation d'énergie; <p>La spécificité des enzymes produit une augmentation pectine de qualité.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • La spécificité enzymatique de différents enzymes, pourraient influencer le rendement de la pectine. • coût élevé • faible rendement
Avec des agents de chélation	Ne pas endommager les chaînes de pectine	<ul style="list-style-type: none"> • La purification des chélateurs est difficile. • Leur présence dans le produit final affectent les propriétés de gélification de la pectine

Tableau 1. 5 : Les effets des différents d'extraction sur le rendement [76].

Méthode d'extraction	Source	Condition
Assistée par micro-onde	Écorces de citron	<ul style="list-style-type: none"> • Solvant: Acide acétique, pH 1,5 à 3,0 • Rapport liquide / solide:15: 1 • Puissance: 300–700 W • Temps d'irradiation: 1 à 3 min • Rendement 5,8–25,3%
	Pomélo peler	<ul style="list-style-type: none"> • Solvant: 50 mM NaOH • Rapport liquide / solide 30: 1 • Puissance: 550–1100 W

		<ul style="list-style-type: none"> • Temps d'irradiation: 2 à 15 min • Rendement 24,2 à 29,8%
Assisté par ultrasons	Marc de pomme	<ul style="list-style-type: none"> • Solvant: Acide acétique, pH 1,8 • Rapport liquide / solide: 10 :1 • Puissance d'ultrasons: 70 W • Temps de sonication: 30 min • Rendement : 9.2%
	Pamplemousse peler [96].	<ul style="list-style-type: none"> • Température: 60 à 80°C • Solvant: HCl, pH 1,5 • Rapport liquide / solide: 50: 1 • Temps de sonication: 20 à 40 min • Rendement : 23,1–27,3%
Enzymatique	Marc de pomme [97].	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport liquide / solide: 10: 1 • Dose: 20 à 60 µL / g marc • Température:40–60 °C • pH: 4,5 • Durée: 12–24 h • Rendement : 3,4–8,1%
	Epluchure d'orange [83].	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport liquide / solide:30: 1 • Dose: 150 µ / g de peau • Température: 50 °C • pH: 4,5 • Durée: 4 h • Rendement 11,7%

1.8. Méthode combinées

1.8.1. Extraction assistée par ultrasons et micro-ondes

C'est une nouvelle méthode pour extraction de la pectine qui diminue / empêche la dégradation de la pectine et augmente l'efficacité de l'extraction [98].

Gharibzahedi, Smith et Guo ont optimisé les paramètres de fonctionnement pour l'extraction assistée par ultrasons par micro-ondes de la pectine de la peau, y compris le temps de sonication (10 à 30 min), la puissance des micro-ondes (300–600 W), durée d'irradiation (5–15 min) et rapport liquide / solide (10 à 30 mL / g) [99].

A) Avantage de assistée par ultrasons et micro-ondes

- Le rendement optimal en pectine en utilisant l'extraction assistée par ultrasons et micro-ondes était significativement supérieur à celui de l'extraction acide à chaud conventionnelle [76].
- Le rayonnement micro-ondes augmente uniformément la température du système et accélère la paroi cellulaire séparation [76].
- L'extraction assistée par ultrasons dans les micro-ondes permet une extraction efficace de la pectine à basse température, économisant ainsi de l'énergie, et réduisez les coûts [76].

Tableau 1. 6 : Les effets des extractions sur les rendements [76].

Méthode d'extraction	Source	Condition
Extraction assistée par ultrasons et micro-ondes	Pomélo peler.	<ul style="list-style-type: none"> • Solvant: Acide acétique, pH 1,7–2,3 • Rapport liquide/solide: 29: 1 • Temps de sonication: 12 à 28 min • Rendement 36,3% • Fréquence: 40 kHz • Puissance micro-ondes: 350 à 650 W • Temps d'irradiation: 4 à 12 min

1.9. Les applications de la pectine

1.9.1. Dans l'industrie alimentaire

Grâce à leurs propriétés gélifiantes, les pectines sont utilisées comme additifs alimentaires gélifiants (E440) dans les préparations des confitures, des gelées, des sauces..... [100].

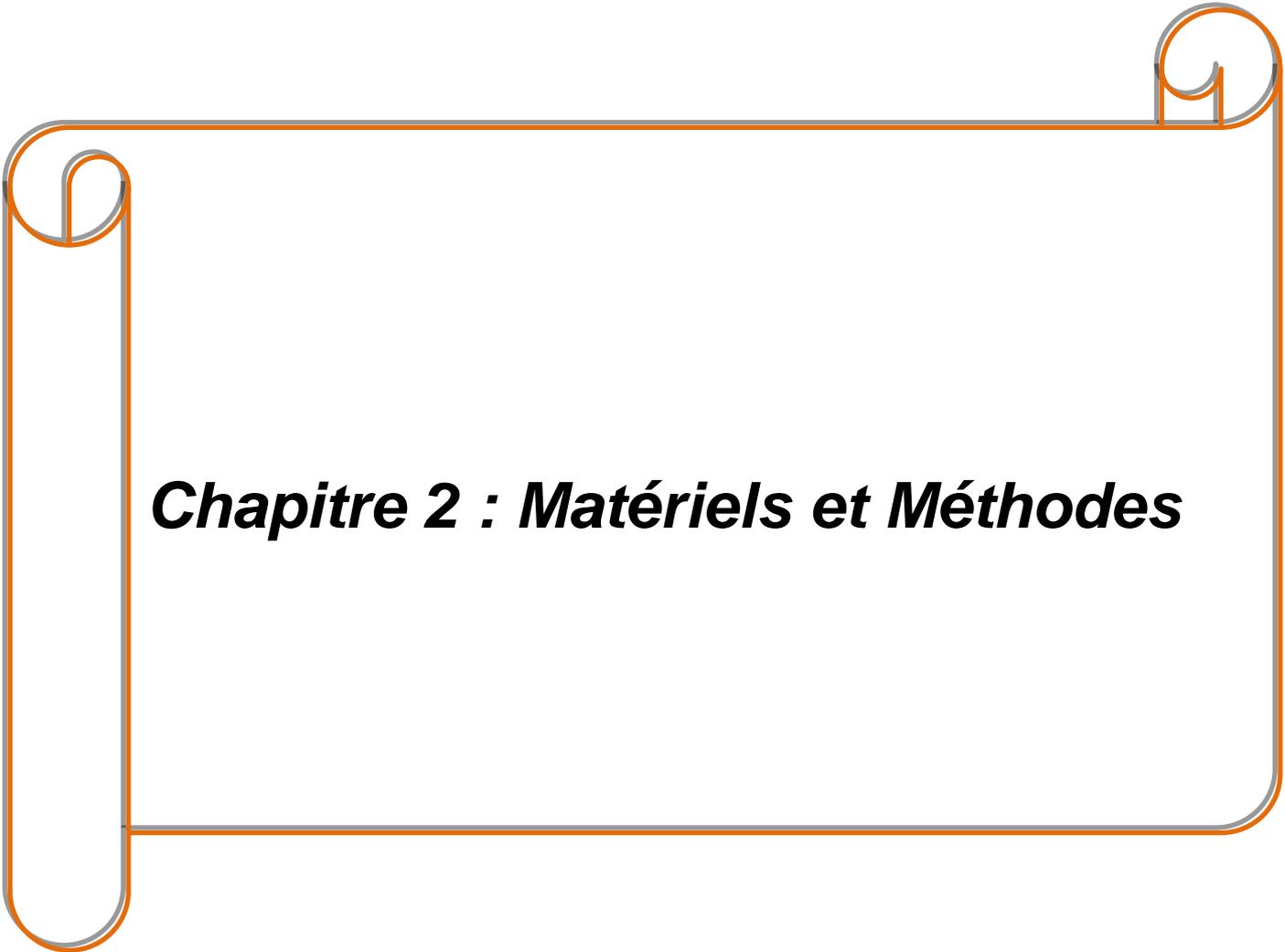
1.9.2. En diététique

- Des études épidémiologiques ont montré que la consommation régulière des pectines est efficace dans le contrôle de la cholestérolémie et la prévention des maladies cardiovasculaires [100].
- Les pectines sont utilisées dans le régime amaigrissant comme coupe faim
- En comparant différents régimes, il a été démontré qu'un régime enrichi en pectine réduit l'induction de carcinomes dans le côlon [101]. Il empêche l'émergence du cancer colon chez les sujets traités avec un cancérogène actif [102,103].

1.9.3. Dans l'industrie pharmaceutique

- Les pectines sont utilisées comme agents protecteurs de la muqueuse digestive en cas d'affections gastro-intestinales Les pectines sont utilisées pour le traitement des régurgitations chez le nourissant (Gelopectose ®). Elles permettent l'épaississement du contenu gastrique, ce qui limite la régurgitation [100].
- Pour leur capacité d'absorber l'eau, les pectines sont utilisées pour le traitement des diarrhées (Tanolone ®) [100].
- Les pectines sont utilisées en chirurgie buccodentaire sous forme de bain de bouche pour le traitement locale des hémorragies (Arhemopectine ®) [100].

- La pectine est utilisée dans la formulation de médicaments pour administration orale, y compris comprimés, gels, hydrogels, billes, aérogels, enrobés et enrobés par compression [92].
- La pectine a été particulièrement considéré comme un vecteur de délivrance de médicaments spécifiques du côlon car il est hydrolysé par enzymes pectinolytiques dans le côlon. [104]
- La pectine présente dans les pansements à base de pectine hydrocolloïde disponibles dans le commerce, participe activement à la cicatrisation des plaies en formant un gel mou sur la plaie éliminant les exsudats, la pectine solubilisée crée un environnement acide agissant comme une barrière bactérienne ou virale, et les hydrogels de pectine permettent le chargement et la libération des médicaments, tels que les antibiotiques, les analgésiques et / ou les agents de réparation des tissus [92].
- Préparer des nanocapsules mucoadhésives chargées de chitosane-pectine BNZ (CPNCs) par la méthode de coacervation complexe polyélectrolyte pour la livraison oculaire et évalué pour son anti efficacité du glaucome, Le brinzolamide (BNZ) est un inhibiteur de l'anhydrase carbonique couramment utilisé pour le traitement du glaucome (accumulation de fluide homur aqueux) [105].

A decorative border resembling a scroll, with orange and grey lines forming a frame around the text. The border has rounded corners and a vertical strip on the left side that looks like a scroll's edge.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

2.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de valoriser les déchets végétaux, en extrayant des produits chimiques plutôt qu'en les éliminant.

L'exploitation des fruits par des industries agroalimentaires produit des déchets qui ont un impact sur l'environnement mondial (FAO, 2017) et ces déchets à forte teneur en eau sont éliminés par enterrement, qui est la méthode la plus largement adoptée [4].

Le processus d'enfouissement de la biomasse a des effets négatifs sur l'environnement, entraînant la formation de gaz à effet de serre [4].

Cette partie expérimentale vise à donner de l'importance aux résidus acides des écorces d'orange) en optimisant l'extraction de la pectine à partir des résidus d'agrumes (écorces d'orange). Nous avons effectué une méthode d'extraction chimique par "hydrolyse acide".

2.2. Produits chimiques utilisés

Tous les produits qui ont été utilisés dans ce travail ont été regroupés dans le tableau suivant

Tableau 2. 1 : Les produits utilisés dans le travail expérimentale.

Réactifs et solvants	La formule	Pureté	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Les pictogrammes
Acide chlorhydrique	HCl	37 %	36.45	Sigma-aldrich	
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	96 %	46.06	Sigma-aldrich	
Hydroxyde de sodium	NaOH	98-100.5 %	40	Sigma-aldrich	
Chlorure de sodium	NaCl	--	58.44	Prochima-Sigma	--

2.3. Les modes opératoires

2.3.1. Préparation de la matière végétale

La matière végétale ayant fait l'objet de notre étude est l'écorce des oranges, récoltée dans la région Bouinan, Wilaya de Blida durant la période allant du mois de Mars jusqu'au mois de Avril 2021.

Ces oranges ont été d'abord préparées selon les procédés suivants :

a) Lavage

Au laboratoire, les oranges ont été bien lavées avec de l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, brossées afin d'éliminer les poussières et les saletés, Séparées les écorces à l'orange et découpées en petits morceau.

b) Séchage

Ces écorces ont été séchées dans un étuve de type « memmert GmbH+Co.KG » à 40°C pendant 48heurs.

c) Broyage

Après séchage, les écorces sec ont subi un broyage fin à l'aide d'un moulin à céréales de marque *Moulinex de type DPA1 « La Moulinette 1000W »* afin d'obtenir un poudre fine.

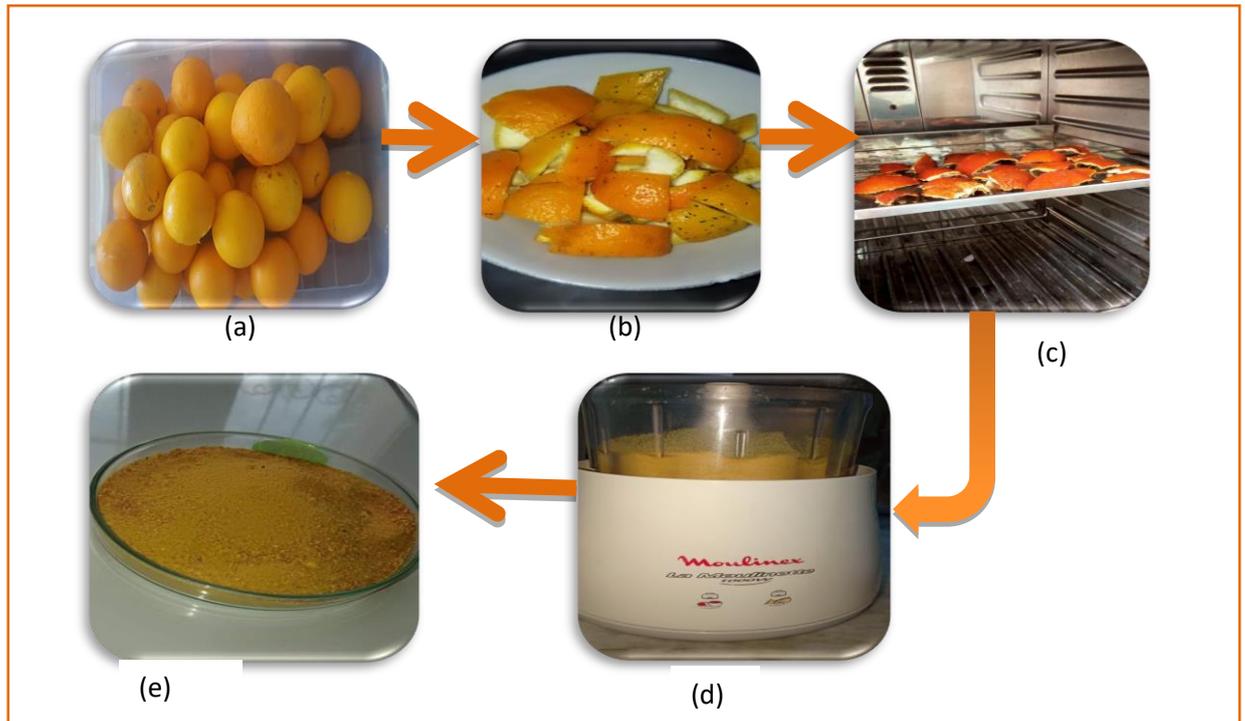


Figure 2. 1: les conditions de poudre des écorces d'orange : (a) lavage, (b) séparation les écorces (c) Séchage, (d) broyage, (e) poudre fine.

2.3.2. Optimisation de l'extraction des pectines

Afin d'optimiser l'extraction des pectines à partir de l'écorce d'orange, C'est-à-dire la recherche des meilleures conditions de l'extraction, nous avons varié certaines conditions tel que le pH, le temps (min), la température (°C) et le rapport (S/L) [106].

Toutes les valeurs de pH ont été calculées en utilisant un pH-mètre de marque « OHAUS® » étalonné par deux solutions : l'une basique et l'autre acide à une température de 25 °C.

Les pH des solutions ont été ajustés en ajoutant une quantité d'une solution de HCl 0.1 M.

L'extraction des pectines est effectuée sous reflux dans un milieu acide. Dans un ballon Bicol d'une capacité de 250 mL, introduire 4 g de poudre d'écorce d'orange dans 100 mL d'eau, acidifié avec HCl (0.1M) [106]. Le système baigne

dans un cristalliseur rempli d'huile végétale et le tout est chauffé à une température précise sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant un temps spécifique. Plonger un thermomètre électronique à l'intérieur du mélange pour relever la température dans le ballon. Le montage est illustré dans la figure 2.2.



Figure 2. 2 : Extraction de la pectine sous reflux.

Une fois le temps d'extraction terminé, on filtre les résidus des écorces à chaud sur un papier filtre. On laisse le filtrat refroidir pour éviter la dégradation de la pectine.

Après la filtration d'extrait acide, on ajoute au filtrat un volume d'éthanol équivalent au volume de ce dernier. Le mélange est mis sous agitation pendant 20 min à 300 tr/min à une température ambiante. Séparer le gel obtenu par centrifugation de 4000 tours pendant 20 min. La pectine sous forme de gel est ensuite étalée sur des portefeuilles plastique et séchée dans une étuve à une température de 50 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toute trace de solvant (éthanol) [106], voir la figure 2.3.

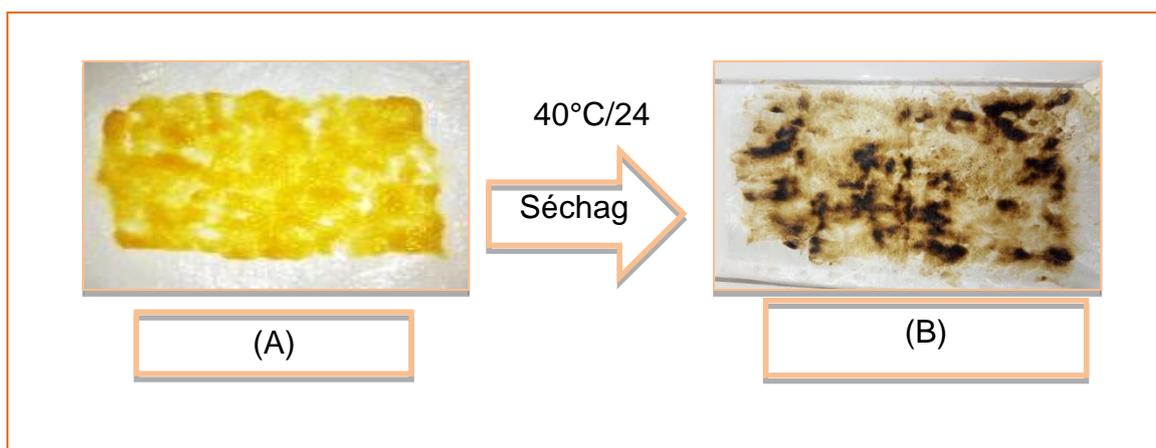


Figure 2. 3 : Pectine extrait avant et après séchage, (A) : avant, (B) après.

Le rendement d'extraction est calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{Poide de pectine obtenu}}{\text{Poide de poudre de l'écorce sèche}} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

2.3.2.1. Effet de pH sur l'extraction

Le but est d'étudier l'influence du pH optimal sur le rendement de l'extraction, le degré d'estérification, la teneur en groupements méthoxy et le poids d'équivalence.

Nous avons fait plusieurs essais en variant les valeurs de pH de 1.5 à 4. Les pH sont ajustés par l'ajout de la solution de HCl 0.1 M.

Cette étude se fait en fixant les autres paramètres (temps de la réaction est de 90 min, la température est de 90°C et Rapport masse de la poudre/ volume de la solution (m/v) de 2/50).

La détermination de pH optimal de l'extraction des pectines, est effectuée à partir la méthode d'extraction par montage à reflux dans un milieu acide à chaud, nous avons varié le pH et maintenant le temps, la température et le rapport solide/liquide en constante. Les valeurs des pH étudiées sont présentent dans le tableau suivant.

Tableau 2. 2 : Les conditions d'extraction de la pectine à différent pH

Les essais	pH	Température (°C)	Temps (min)	Rapport (m/v)
1	1.5	80	90	2/50
2	2	80	90	2/50
3	2.5	80	90	2/50
4	3	80	90	2/50

2.3.2.2. Effet de la température sur l'extraction

La température c'est le deuxième paramètre de l'extraction à étudier. Les valeurs de la température varient de 70 au 90°C, au pH égal à 1.5 avec un temps de 90min et le rapport (m/v) de 2/50.

Les valeurs de température étudiées sont : 90°, 80°, 70°.

Tableau 2.3 : Les conditions d'extraction de pectine à différent température.

Les essais	Rapport (m/v)	pH	Temps (min)	Température (°C)
1	2/50	1.5	90	90
2	2/50	1.5	90	80
3	2/50	1.5	90	70

2.3.2.3. Effet de temps (min) sur l'extraction

L'étude de l'influence de cette condition sur l'extraction est effectuée en variant le temps et en maintenant la température, le rapport S/L et le pH constante (pH=1.5, T°=90, rapport m/v =2/50).

Les durées d'extraction étudiées sont présentées par le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Les conditions d'extractions de pectine différente temps.

Les essais	Rapport (m/v)	pH	Température (°C)	Temps (min)
1	2/50	1.5	80	40
2	2/50	1.5	80	50
3	2/50	1.5	80	60
4	2/50	1.5	80	70
5	2/50	1.5	80	90

2.3.2.4. Effets de rapport m/v sur l'extraction

La dernière condition d'extraction à étudier est le rapport (m/v). Les différents essais sont rapportés dans le tableau 2.5

Tableau 2.5 : L'extraction de pectine à différent rapport.

Les essais	Rapport (m/v)	pH	Température (°C)	Temps (min)
1	2/50	1.5	80	80
2	3/50	1.5	80	80

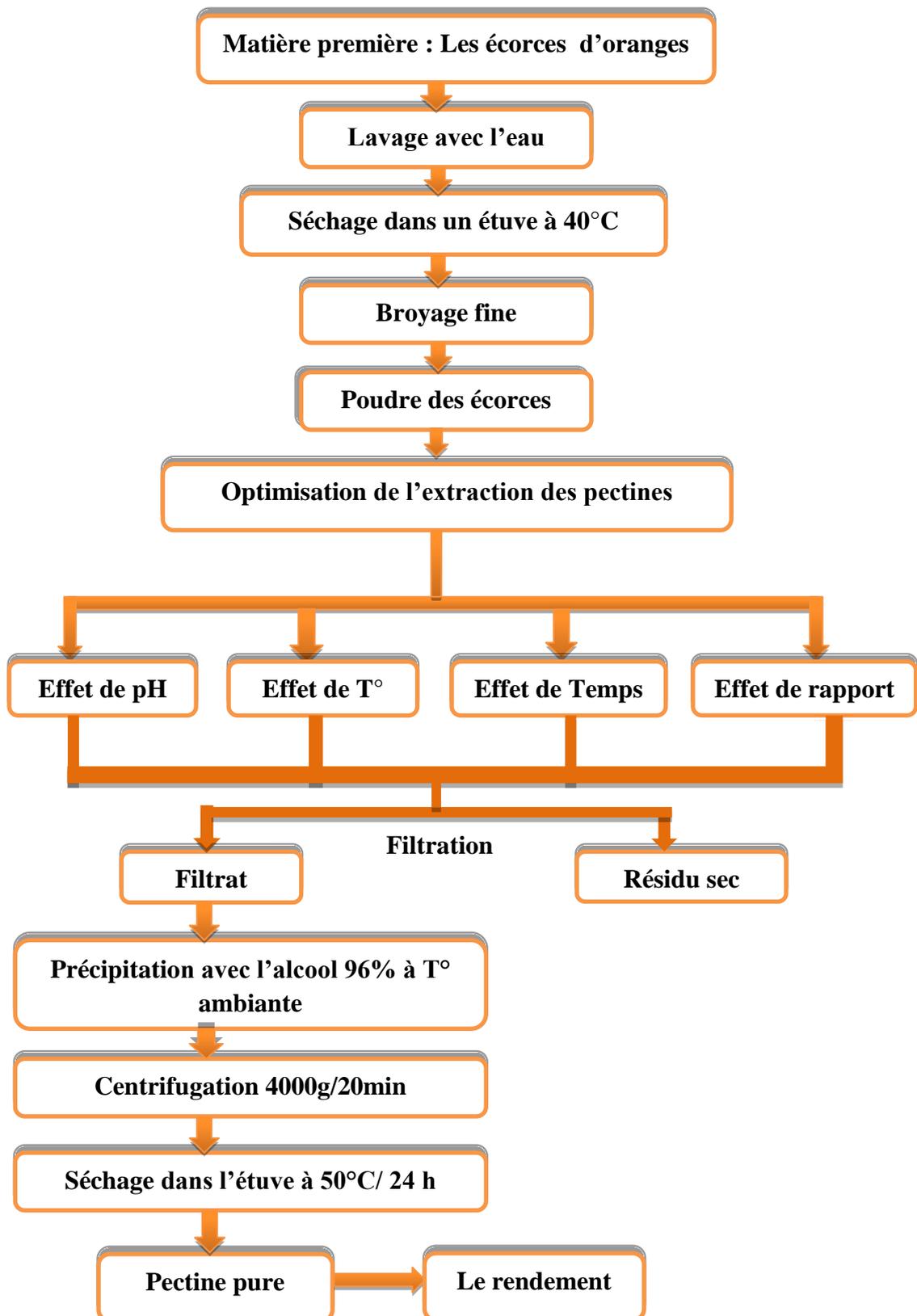


Figure 2. 4 : Organigramme de méthode d'extraction des pectines.

2.4. Caractérisation chimique des pectines

A la fin de l'optimisation, tous les produits préparés ont été conservés pour effectuer des caractérisations chimiques, à savoir : le degré d'estérification, la teneur en méthoxy et le point d'équivalent.

2.4.1. Degré d'estérification (DE)

a) Principe

Le degré d'estérification est déterminé par la méthode de titrage. C'est un paramètre très important pour connaître la nature des pectines (hautement ou faiblement méthylée), et par conséquent mettre en valeur ces différentes caractéristiques telles que les conditions de gélification [107].

b) Mode opératoire

La méthode consiste à transférer 0,2 g de la pectine, humidifiée par 5 ml d'éthanol. On prépare une solution mère, en ajoutant 20 mL d'eau distillée, puis on laisse agiter pendant deux heures jusqu'à la dissolution totale de la pectine. [107].

Après dissolution, on prépare une solution fille diluée dix fois (10mL de la solution mère, puis on ajoute de l'eau distillé dans une fiole jugée de 100mL) [107].

Le mélange est titré par une solution de NaOH (0,1M) en présence de quelques gouttes de phénolphaléine. Lorsque la couleur de solution vire vers le rose, on arrête le titrage, et on note le V_1 (volume initial) [107].

Ensuite, on ajoute 20 mL de NaOH (0,1M) sous agitation et on laisse reposer 15 min. Ajouter 10 mL de l'HCl (0.1M) dans le bécher jusqu'à la disparition totale de la couleur rose. Faire un deuxième titrage avec du NaOH (0.1M) jusqu'à l'apparition d'une légère couleur rose. Ce volume de titrage est noté V_2 (volume final) [107], voir la figure 2.5.

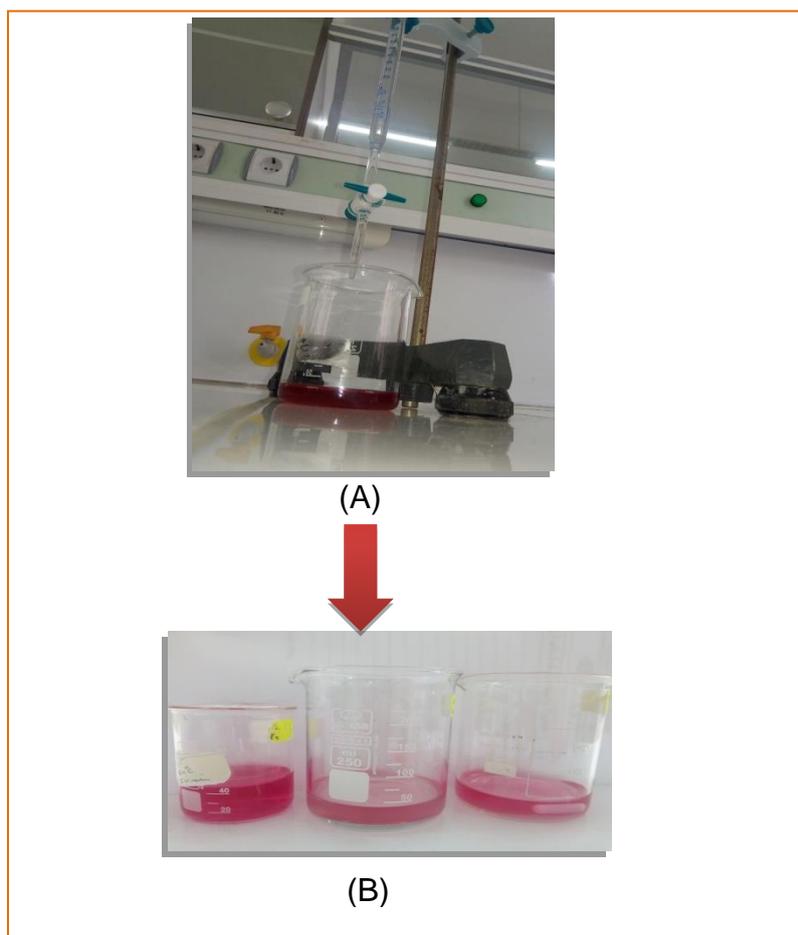


Figure 2. 5 : Titrage de degré d'estérification.

Le DE est calculé par la formule suivante :

$$DE(\%) = \frac{V2}{(V2 + V1)} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

2.4.2. Détermination la teneur en méthoxy (MeO)

La teneur en méthoxy est liée au degré d'estérification. Le nombre de groupes méthoxy dans l'acide polygalacturonique [107], peut être calculé à partir du DE par l'équation (3) :

$$MeO(\%) = \frac{100DE \times 31}{176 + DE \times 14} \dots \dots \dots (3)$$

31 : C'est le poids moléculaire du méthoxy.

176 : C'est le poids moléculaire de unité répétitive de galacturonique.

2.4.3. Détermination de poids d'équivalent

La valeur du poids équivalent est utilisée pour calculer la teneur en acide galacturonique.

Le poids équivalent est déterminé par la mesure de 0.1g des pectines séchées, avec 2 g de NaCl, 20 mL d'eau distillé et trois gouttes de phénolphtaléine, avec un titrage par NaOH (0.1M) [108]. Le poids équivalent (PE) a été calculé par Equation (4) :

$$PE = \frac{\text{la masse de pectine(g)}}{\text{ml d'alcali} \times \text{La normalité de l'alcali}} \times 1000 \dots \dots (4).$$

❖ Alcali : c'est le NaOH

2.5. Caractérisation physique

2.5.1. Solubilité de pectine

Nous avons effectuons des tests de solubilité de la pectine extraite dans différents solvants voie (le tableau 2.6).

Dans des tubes à essai, on met 2 à 3 mL de solvant, puis on prélève des petits morceaux de pectine et on les plonge les dans ces tubes (dans chaque tube un morceau de pectine) sous agitation manuelle pendant quelque minute. Voie la figure 2.6.

Tableau 2.6 : Les solvants utilisés pour le test de solubilité

Les essais	(1)	(2)	(3)	(4)
Les solvants	Eau	Ethanol	Acétone	Chloroforme

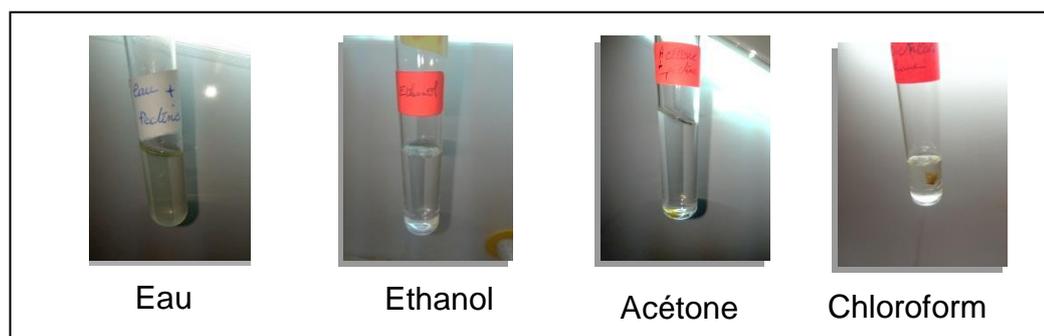


Figure 2. 6 : La solubilisation de pectine dans polaire et peu polaire

2.6. Préparation des films pectine/chitosane

La préparation de films est réalisée en mélangeant de la pectine et de chitosane (un bio-polymère qu'on peut extraire des carapaces des crevettes et des crabes), sous une faible agitation afin d'éviter la formation des bulles d'air. La solubilisation du chitosane est effectuée à $T=60^{\circ}\text{C}$ dans l'acide acétique à 5%, et la pectine à $T=60^{\circ}\text{C}$ dans de l'eau distillée. Une fois la solubilisation des deux bio-polymères est faite, le mélange est effectué à $T=60^{\circ}$ [109].

Les films pectine/chitosane sont préparés à pourcentages massique (80/20, 60/40 et 40/60), le pH de la solution est ajusté à 4. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 3 à 5 min.

Après la fin de la réaction, on étale l'ensemble du mélange dans une boîte à Pétri on plastique, puis on laisse séché dans une étuve afin de former un film, voir la figure 2.7.

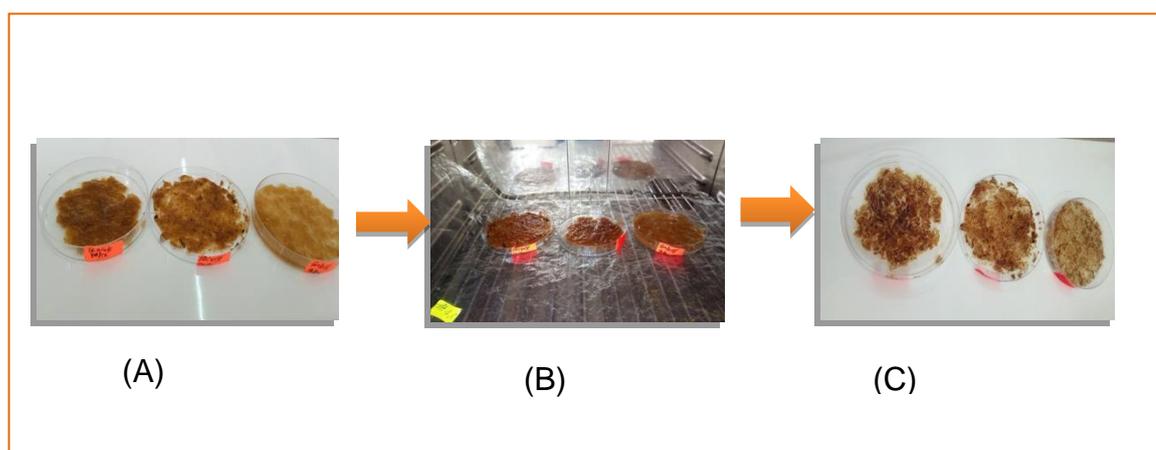


Figure 2. 7 : Séchage de mélange pectine et chitosane, (A) : avant , (B) dans l'étuve , (C) : après.

2.6.1. Caractérisation des films

Les méthodes utilisées pour l'analyse sont suivantes

2.6.1.1. Spectroscopie infrarouge (FT-IR-ATR) de la pectine extraite

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse physique rapide, simple, qui permet l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de quantité de matière à analyser. Basée sur les transitions entre les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule, elle est employée tout aussi facilement sur des échantillons bruts ou purifiés [65].

Cette analyse a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie des substances naturels d'université Blida1 par l'appareil spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) de marque Thermo SCIENTIFIC iS10.

A decorative border in orange and grey, resembling a scroll, frames the page. It features rounded corners and a vertical strip on the left side that also has rounded ends.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

3.1. Résultats et discussion

L'optimisation a été faite en fonction de certains paramètres tels que le pH, la température, le temps et le rapport (m/v) :

3.1.1. Effet de pH

Nous avons travaillé dans les domaines de pH 1.5 jusqu'à 3 et dans le pH du milieu naturel (pH=4), à une température de 90°C durant 90min et avec le rapport m/v de 2/50. Pour chaque essai, nous avons calculé le rendement et leurs caractérisations chimiques comme le degré d'estérification, l'équivalent de poids, et la teneur en méthoxy.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.1 et les graphes voir les figures 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4.

Tableau 3. 1 : Résultats des rendements d'extraction des pectines et ses caractéristiques chimique en fonction de pH.

Les essais	pH	Rendement %	DE%	MeO%	PE
1	1.5	18	20	3.47	625
2	2	12.75	25	4.32	625
3	2.5	9.25	33.33	5.71	555.56
4	3	10	40	6.83	1250
5	4	8.25	85.71	14.13	1111.11

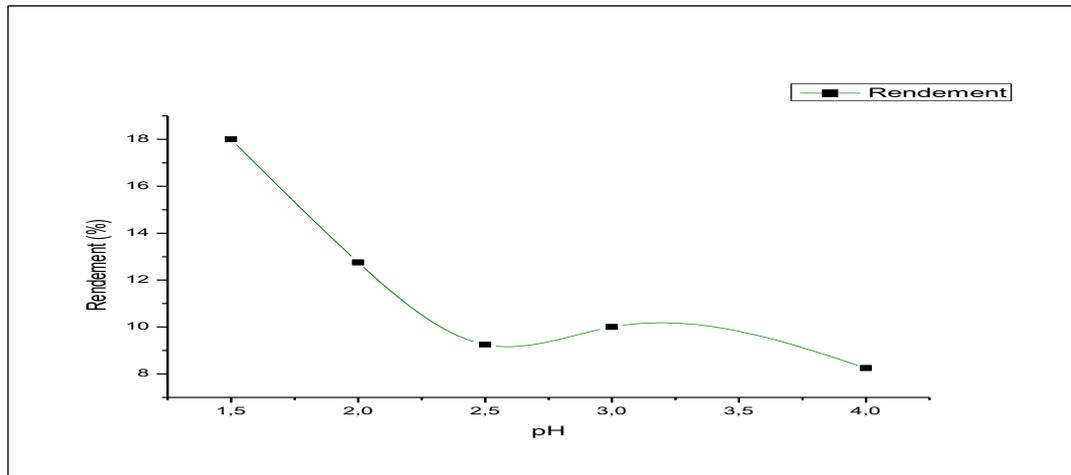


Figure 3. 1: Evolution du rendement d'extraction en fonction de pH

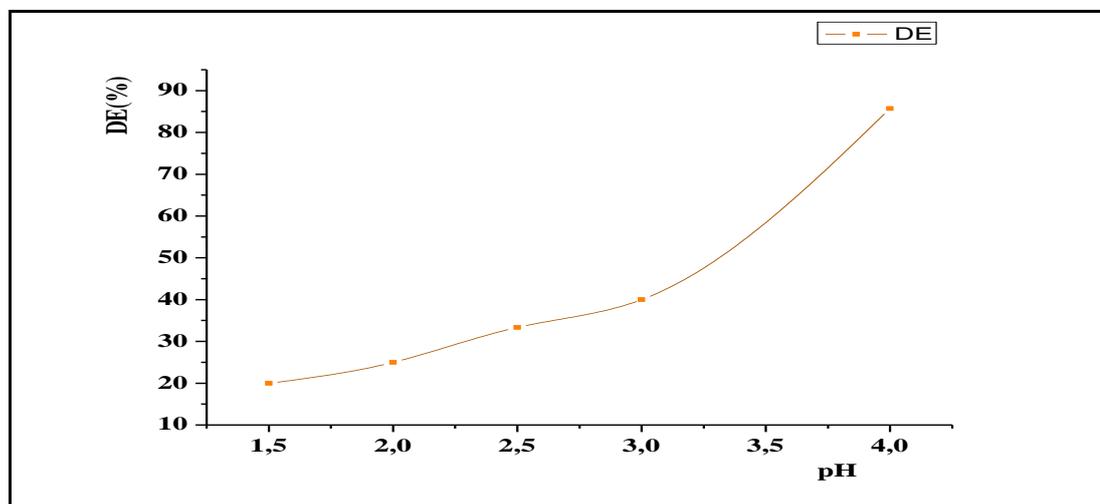


Figure 3.2 : Evolution des DE% en fonction des pH

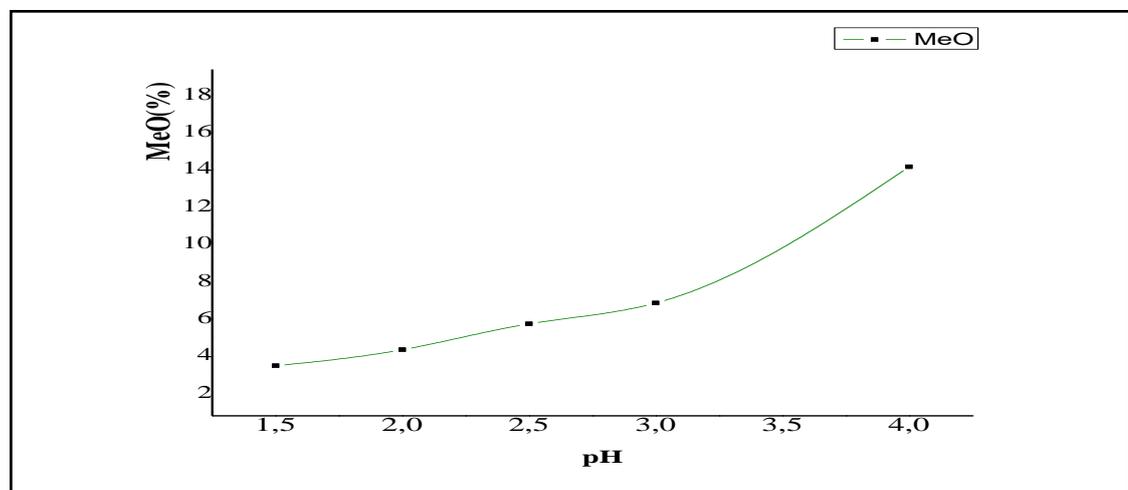


Figure 3.3 : Evolution des MeO% en fonction de pH

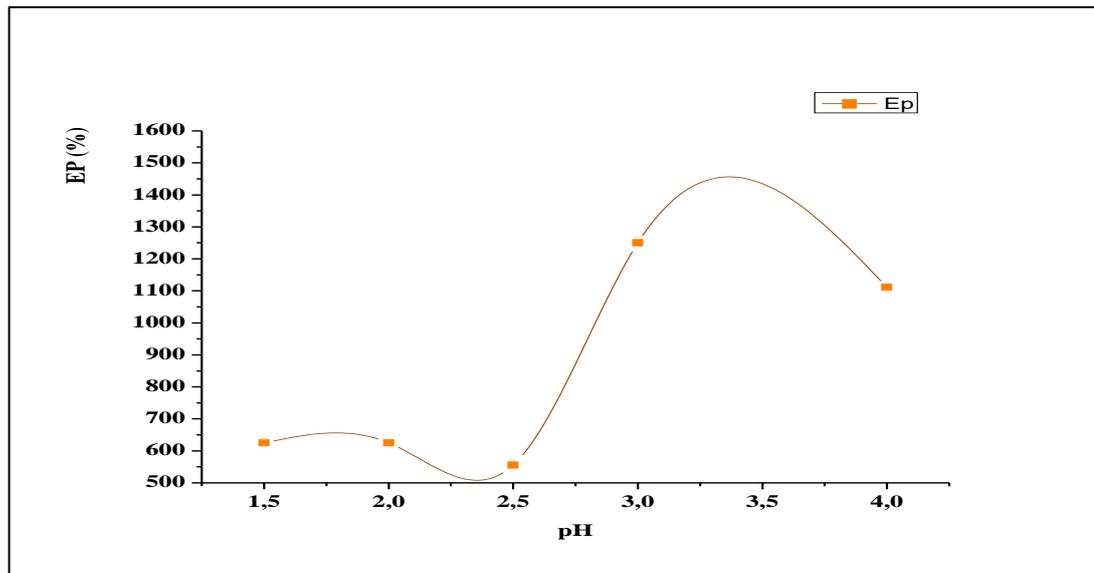


Figure 3. 4 : Evolution des PE en fonction des pH

D'après les graphes, on constate que l'extraction est optimale à un pH=1.5 avec un rendement égal à 18%, puis il diminue en augmentant le pH du milieu réactionnel jusqu'à 4. Par contre, le rendement est nul aux valeurs de pH supérieur à 4.

Cependant le degré d'estérification et le degré de méthylation, augmente avec l'augmentation de pH. Le degré d'estérification augmente en fonction du pH, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 85.71%. De la même manière, le degré de méthylation augmente aussi en fonction du pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 14.13%.

Le poids équivalent augmente aussi en élevant le pH du milieu réactionnel jusqu'à atteindre une valeur de 1111.11.

Nous concluons qu'à des valeurs de (DE, DM>50%) les pectines deviennent hautement méthyles, et (DE, DM<50%) les pectines deviennent faiblement méthyles.

3.1.2. Effet de température

Nous avons étudié l'effet de la température d'extraction sur le rendement, le degré d'estérification, le degré de méthylation ainsi que le poids d'équivalent.

Nous avons varié la T° dans l'intervalle de 70° 80° 90° avec un temps égal à 90min, le pH=1.5 et le rapport 2/50. Pour chaque essai nous avons calculé le rendement, DE, DM, et le PE.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.2 et les graphes via les figures 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8.

Tableau 3. 2: Résultats des rendements et caractéristiques chimiques des pectines en fonction de température °C.

Les essais	Température °C	Rendement%	DE%	MeO%	PE
1	70	20.75	20	3.47	625
2	80	18	20	3.47	625
3	90	22.5	57.14	9.63	526.32

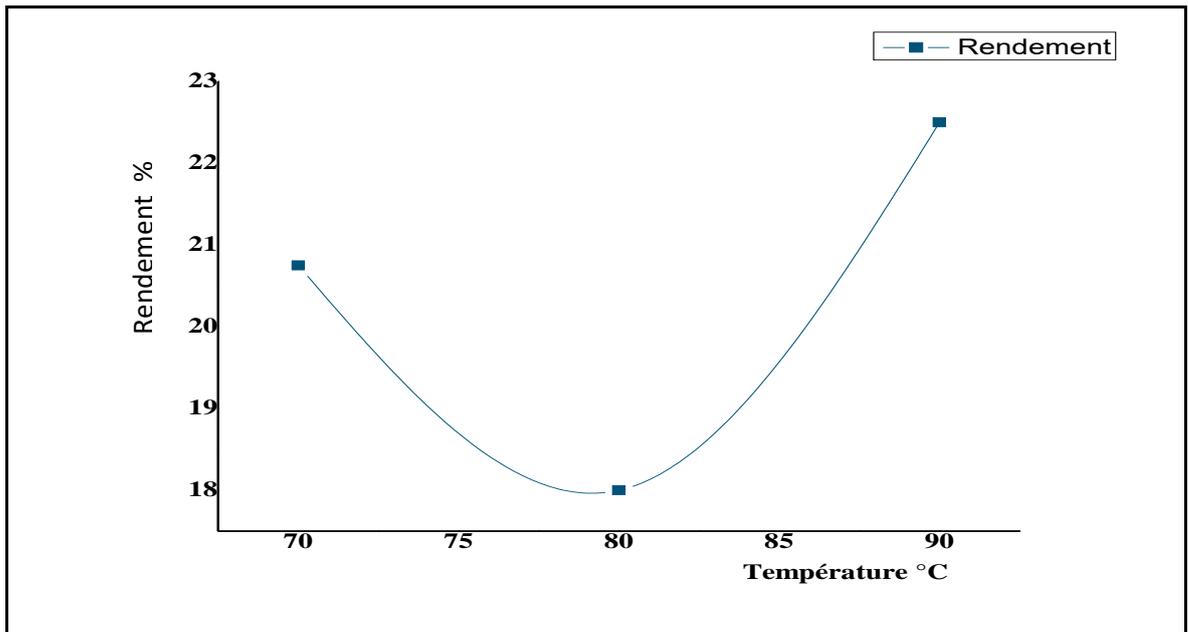


Figure 3.5: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la température.

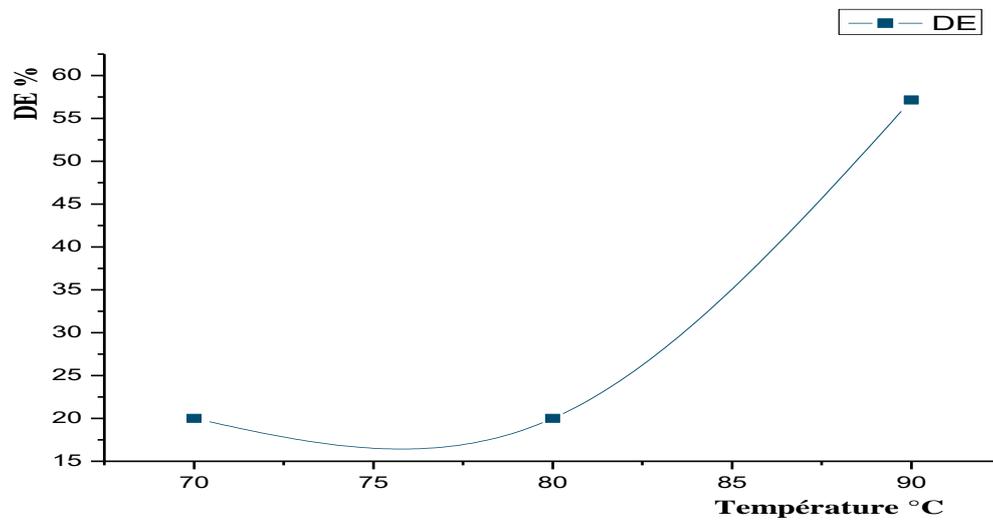


Figure 3.6 : Evolution des DE% en fonction de la température

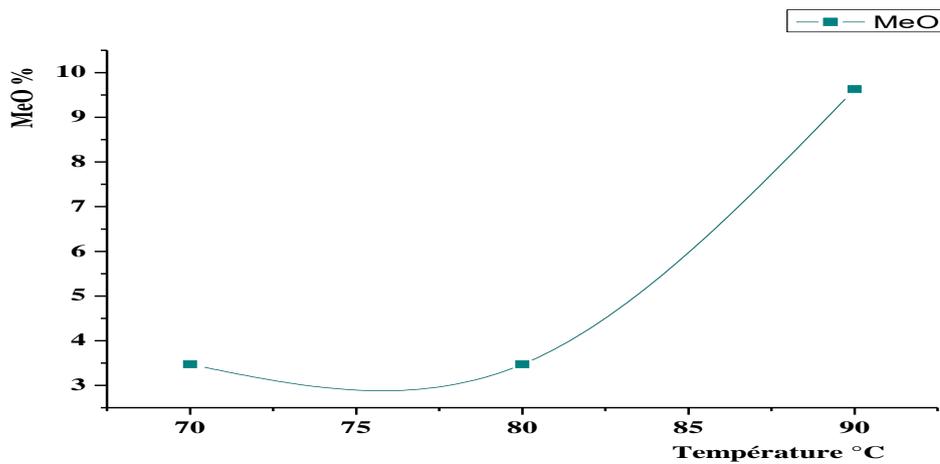


Figure 3.7 : Evolution des MeO % en fonction de la température

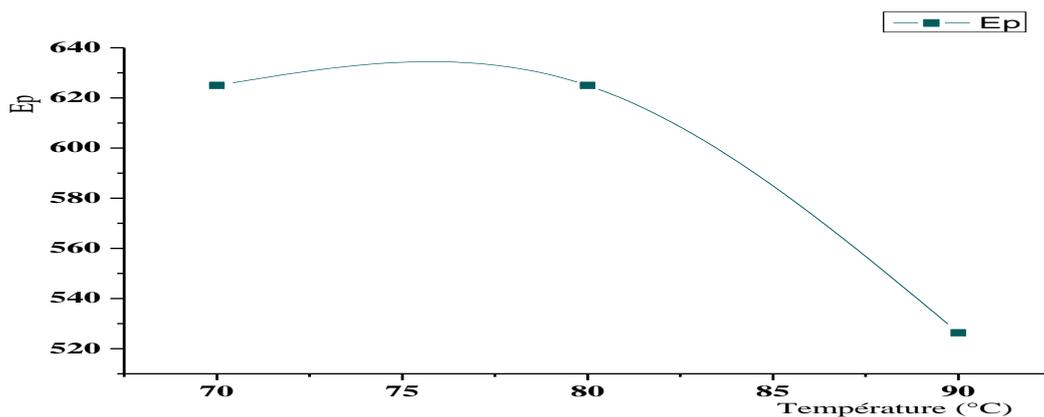


Figure 3.8 : Evolution du poids équivalent en fonction de la température

D'après les résultats des graphes et du tableau, nous avons constaté que la température influence faiblement les rendements de l'extraction des pectines, le rendement est meilleur à la température de 90°C avec une valeur de 22.5%. A une température de 70°C, nous avons obtenu une extraction avec un rendement de 20.75°C.

En effet, le DE atteint un pourcentage de 57.14% à une température égale à 90°C, et diminue jusqu'à une valeur de 20% lorsqu'on travaille à une température de 70%.

Ainsi que le degré de méthylation augmente avec l'augmentation des températures. Il atteint une valeur inférieure à 5% dans le domaine [80-70°C] et une valeur supérieure à 5% dans une température élevée égale à 90°C.

Nous avons remarqué que le poids d'équivalent est situé dans le domaine [526.32-625] jusqu'au atteindre une température 90°C. Donc plus la température diminuée plus le poids d'équivalent diminué.

3.1.3. Effet de temps

Nous avons étudié l'influence du temps d'extraction sur le rendement, le degré d'estérification, la teneur en méthoxy ainsi que le poids d'équivalent.

Nous avons travaillé dans un intervalle de temps de 40 min jusqu'à 90 min, avec une température égale 80°C, le pH=1.5 et le rapport 2/50. Pour chaque essai, nous avons calculé le rendement, DE, DM et le PE.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.3 et les graphes voie les figures 3.9, 3.10, 3.11 et 3.12.

Tableau 3.3 : Résultats des rendements et caractérisations chimiques en fonction des temps.

Les essais	Les temps (min)	Rendement %	DE %	MeO %	PE
1	90	18.00	20.00	3.47	625.00
2	70	19.83	80.00	13.25	625.00
3	60	21.50	33.33	5.71	588.24
4	50	23.00	20.00	3.47	666.67
5	40	22.25	20.00	3.47	588.24

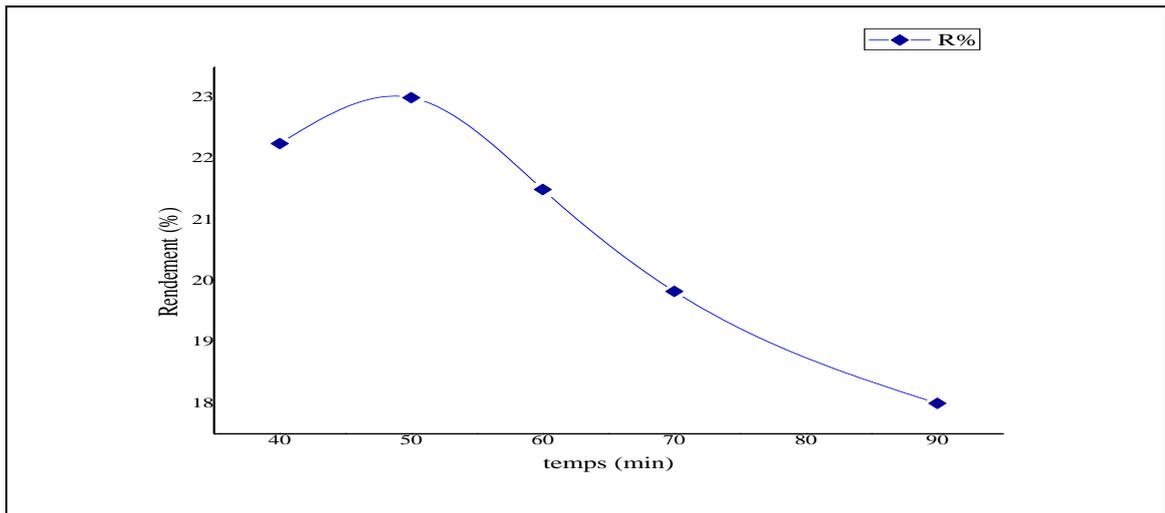


Figure 3.9 : Variation des rendements en fonction des temps.

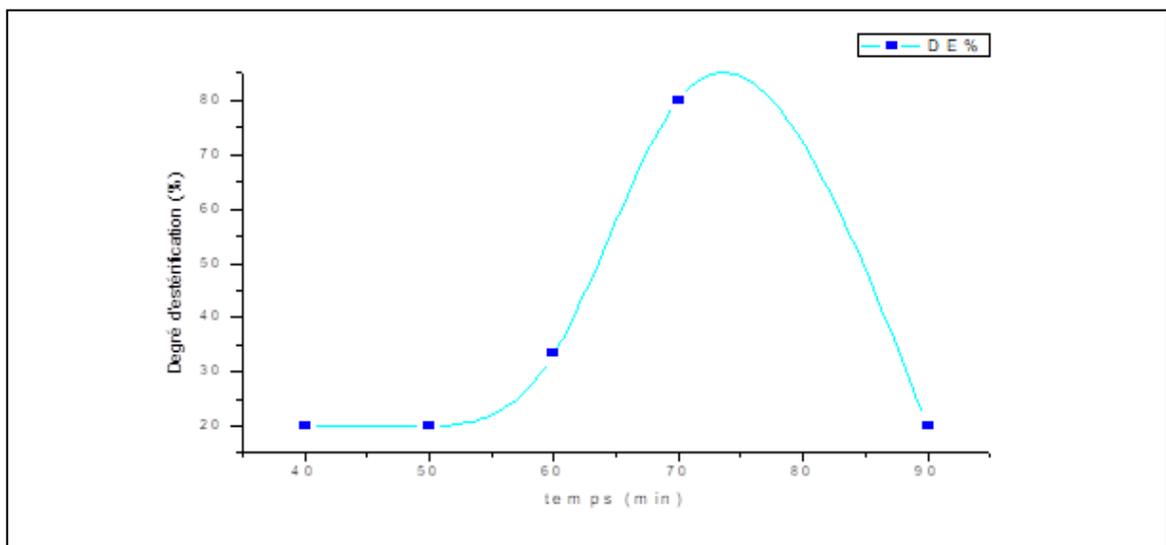


Figure 3.10 : Variation des DE% en fonction des temps.

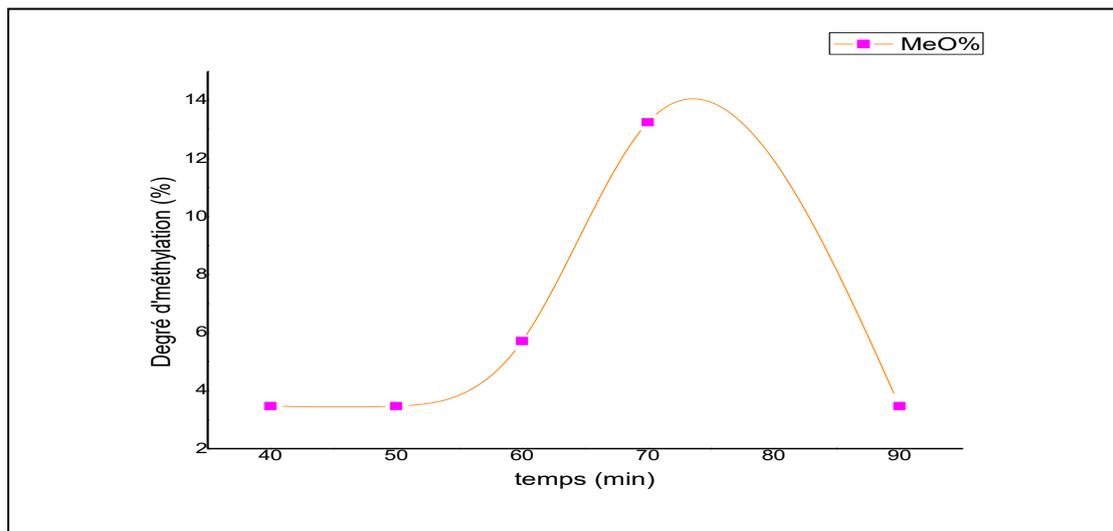


Figure 3.11 : Variation des DM% en fonction des temps.

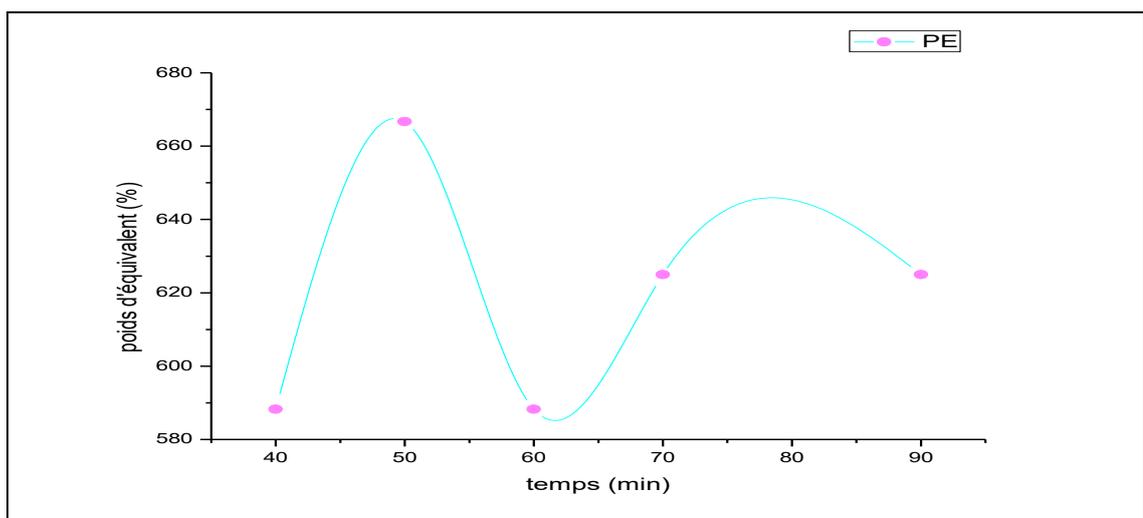


Figure 3.12 : Variation de poids d'équivalents en fonction des temps.

D'après les résultats des graphes et du tableau, nous avons constaté que le temps influence fortement sur les rendements d'extraction de pectine. Le meilleur rendement a été obtenu après 50 min d'extraction avec une valeur de 23%. Puis il diminue en augmentant le temps réactionnel. A un temps 60 min, nous avons obtenu une extraction avec un rendement de 21.50%.

Cependant, les degrés d'estérification atteint un pourcentage de 80% à un temps égale à 70 min, et diminue jusqu'à 20% lors qu'on travaille à des temps inférieur de 70 min.

Tandis que le degré de méthylation diminue en diminuant le temps. Il atteint une valeur inférieure à 5% dans le domaine [40-50-90 min] et une valeur supérieure à 5% dans le domaine [60-70 min].

Nous avons noté que le poids d'équivalent est situé dans un intervalle de [588.24 jusqu'à 626.67].

3.1.4. Effet de rapport

Le dernier paramètre à étudier est le rapport de masse de la poudre de l'écorce des oranges/ volume du solvant d'extraction. Nous avons travaillé avec deux rapports 2/50 et 3/50, avec un temps égale 90 min, le pH=1.5 et la température de 80°C. Pour chaque essaie nous avons calculé le rendement, le DE, DM et PE.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.4 et les graphes voie les figures 3.13, 3.14, 3.15 et 3.16.

Tableau 3. 4 : Résultats d'extraction des pectines en fonction de rapports.

Les essais	Rapport m/v	Rendement %	DE %	MeO %	PE
1	2/50	18	20	3.47	625
12	3/50	19.83	66.67	11.15	1000

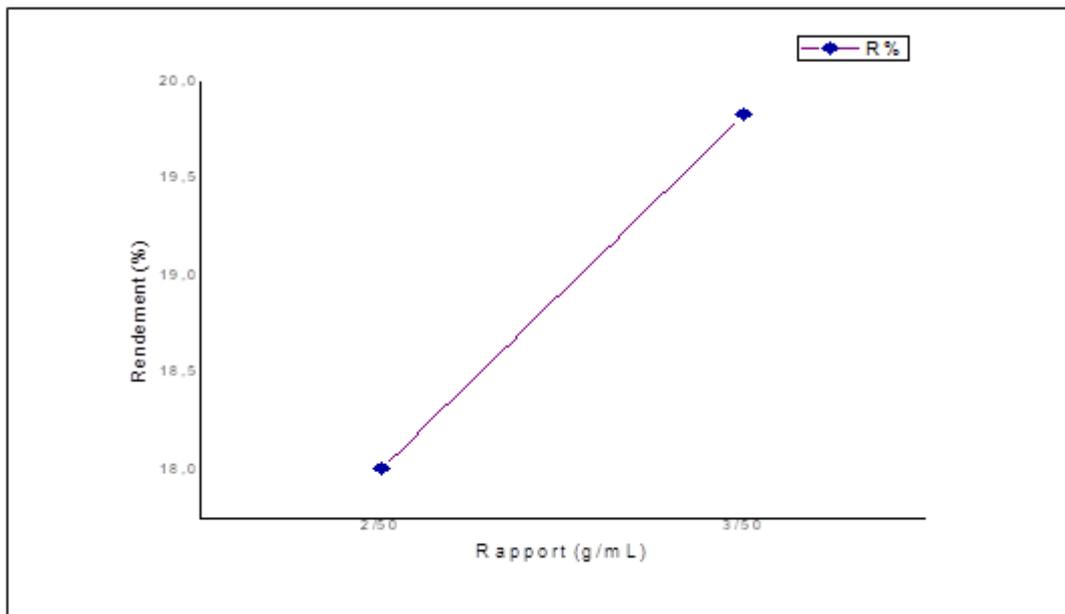


Figure 3.13 : Variation des rendements en fonctions de rapport.

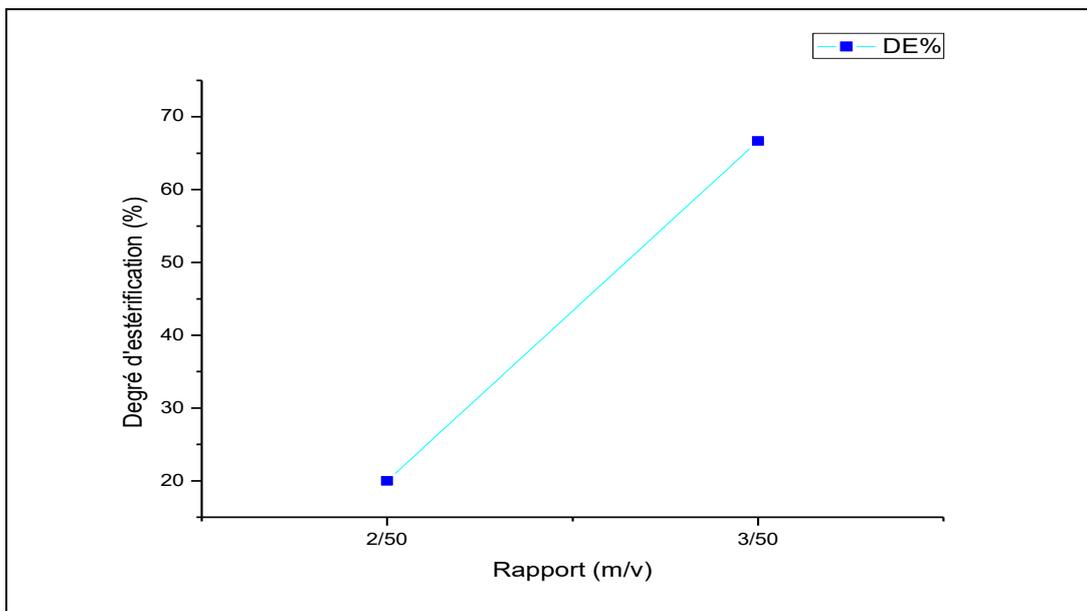


Figure 3.14 : Variation des DE% en fonction de rapports

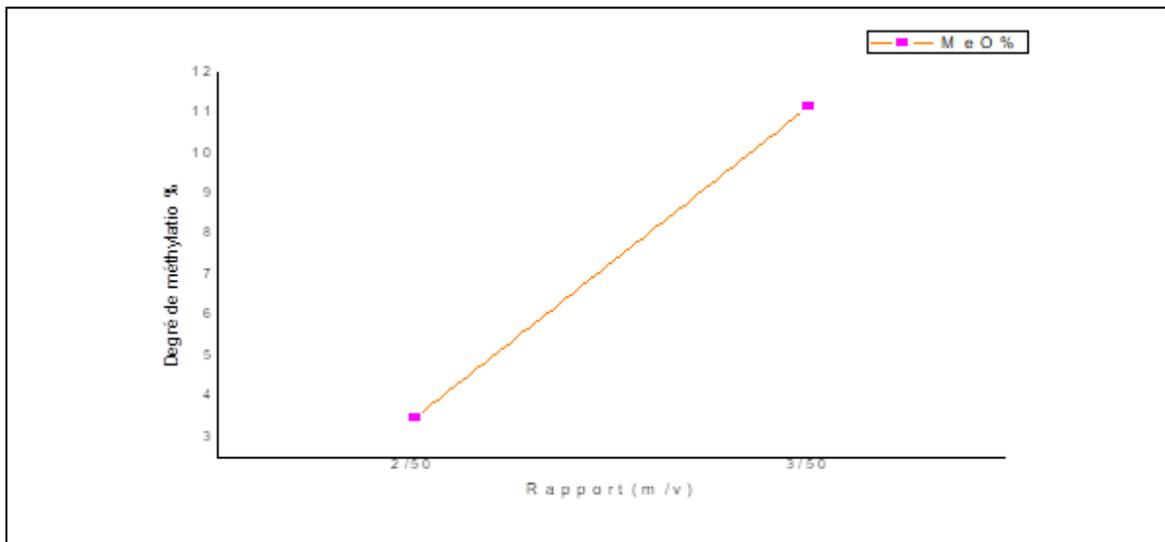


Figure 3.15 : Variation des DM% en fonction de rapports.

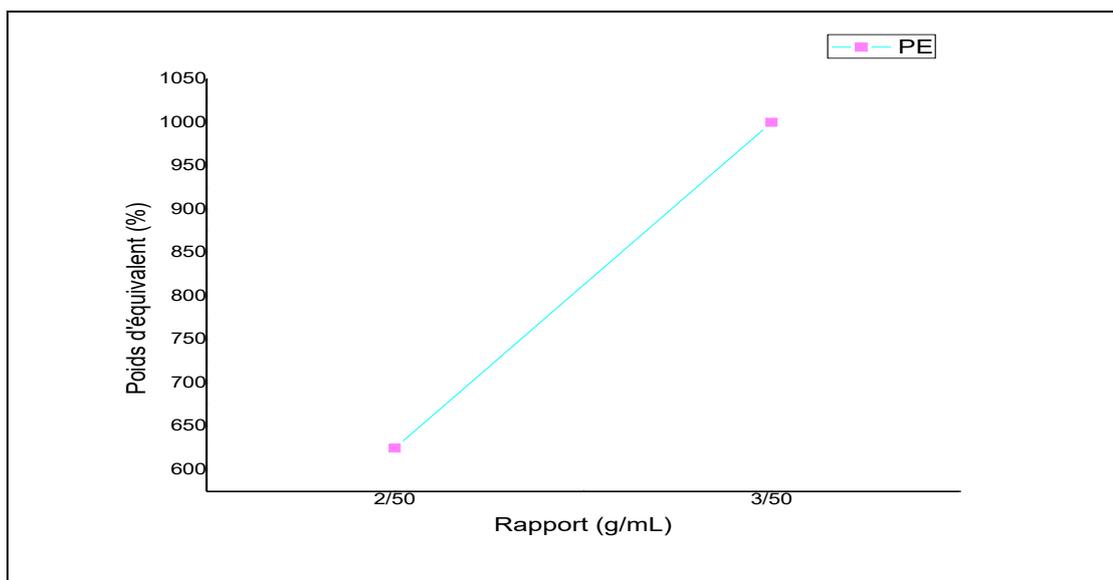


Figure 3.16 : Variation des PE en fonction de rapports.

D'après les résultats des graphes et du tableau, nous avons constaté que le rapport influence fortement l'extraction de la pectine, nous avons peu extraire la pectine avec un rendement de 19.83%. En utilisant le rapport 3/50.

Cependant, le DE atteint un pourcentage de 66.67% à un rapport égale 3/50. Ainsi que le DM augment avec l'augmentation de rapport. Il atteint une valeur supérieure à 5% avec le rapport 3/50.

Nous avons remarqué que la valeur de poids d'équivalent est situé dans le domaine 625 à 1000. Donc plus le rapport augmente plus le poids d'équivalent augmente aussi.

3.2. Interprétation des résultats

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres dans le processus d'extraction des pectines, y compris le pH d'extraction, la température, le temps et la charge solide sur le rendement et ces propriétés chimiques de la pectine extraite. Les résultats des tableaux et graphes montrent que le rendement d'extraction de la pectine est estimé à 23%, à un pH optimal de 1.5, à une température de 80°C, durant 50 min et avec le rapport solide/liquide 2/50.

Les résultats obtenus sont légèrement différents avec ceux obtenus dans la littérature. Dans les conditions optimales, ils ont obtenu un rendement de 26.75%, DE égal à 66.67%, DM égal à 11.15% et une PE de 510.20 dans même mode opératoire [106]. Cette différence est justifié par la méthode d'extraction par voie acide, par l'origine géographique du l'orange utilisé donc les conditions de culture.

Cependant, l'utilisation de températures très élevées (>90°C) pourrait éventuellement dénaturer la solution [106].

3.2.1. Degrés d'estérification

Les valeurs de degrés d'estérifications de pectine commerciales sont équivalents à la pectine extraite 82.03% et 85.71% respectivement. La pectine d'orange extraite peut être classée comme une pectine à faible degré de méthylation par ce que son $DE < 50\%$ et comme une pectine à haute degré de méthylation puisque son (HM, $DE > 50$).

La teneur en méthoxyle de la pectine d'écorce d'orange (14,13) est significativement supérieure à la pectine commerciale (2.02%) [110].

Ces pectines faiblement méthylées sont souvent utilisées en industrie agroalimentaire comme agent gélifiant dans les produits à faible concentration en sucre comme les gelées et confitures ou confiseries à faibles calories [111]. Ainsi, comme gélifiant, épaississant et stabilisant. Elle peut également être utilisée

comme substitut de graisse dans les produits de boulangerie et pour stabiliser les boissons protéinées acides telles que le yaourt à boire [112].

Cependant que la pectine à forte teneur en méthoxy est la forme traditionnellement utilisée pour les applications de mise en conserve, elle a montré une meilleure capacité à protéger les comprimés dans le tractus gastro-intestinal supérieur [113,114]

La teneur en méthoxyle est un facteur très important pour contrôler le temps et la capacité de formation des gels de pectine [50]. La pectine faiblement méthylée (DE<50%) peut former un gel en présence d'ion bivalent, par exemple des ions de calcium et ceci en présence ou en absence de sucre [115].

Le degré d'estérification (DE) et la distribution des groupes carboxyles libres sont deux facteurs importants de la gélification des pectines faiblement méthylées. Plus le DE est faible, plus l'affinité des chaînes pectiques aux ions de calcium (Ca^{2+}) est grande donnant ainsi des gels plus rigides [116].

Les pectines hautement méthylées (DE>50%) forme un gel en présence de sucre à des concentrations supérieures à 55 % et dans un milieu acide (pH 2 – 3.5). Tandis que, les pectines faiblement méthylées (DE<50%) nécessitent les ions de calcium (Ca^{2+}) pour former un gel à pH varie de 2.0 – 7.0, en présence ou absence de sucre [117].

3.2.3. Le poids d'équivalent

Le poids équivalent de la pectine commerciale est supérieur au poids équivalent de la pectine obtenue après l'extraction d'écorce d'orange ; 8492.09 et 1250 respectivement [110]. Cette valeur peut varier selon le degré de maturation de la matière première.

Ces résultats confirmer le type de pectine extrait avec hydrolyse acide à chaude est une pectine faiblement méthylée, ce type de pectine est largement utilisé dans l'industrie alimentaire telle que la préparation de produit à faible teneur en sucre tels que la gelée de fruits et la marmelade pour diabétiques [119].

Le système pectine et chitosane nous peu utilisons pour la libération des principes actif telle que le paracétamol, amoxicilline,... [109]

3.2.4. Les résultats des caractérisations physiques

D'après les résultats des tests de solubilité nous avons confirmé que la pectine extraite est une molécule hydro colloïdes c'est à dire soluble dans l'eau, et insoluble dans les solvants organiques polaires et peu polaires comme l'éthanol et l'acétone ainsi dans le chloroforme.

3.2.5.1. Interprétation des spectres FTIR-ATR

L'analyse par spectroscopie infrarouge a permis selon les études visées d'identifier les groupements fonctionnels nouvellement formés à travers les positions et les intensités des différentes bandes d'absorption présentes sur les différents spectres enregistrés

A) Spectre FTIR-ATR de pectine extraite

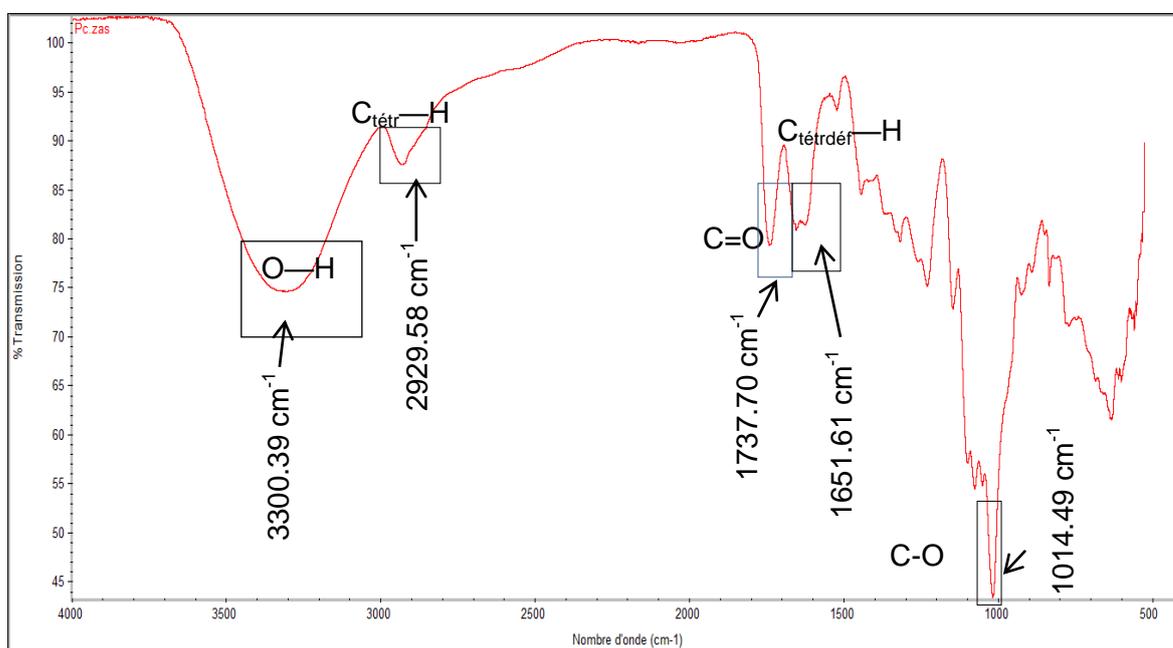


Figure 3.17 : Spectre FTIR-ATR de pectine

D'après les résultats des analyses spectroscopique IR de pectine extraite dans milieu acide à chaud (pH 1.5) avec une rendement %, On remarque que :

Le spectre IR de l'échantillon pectique est présente plusieurs pics d'absorption de 500 à 4000 cm^{-1} .

En effet, Le spectre fait apparaitre une bande d'absorption large autour de 3400 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'élongation des $\bar{\nu}(\text{OH})$ (groupements hydroxyles) [118].

La présence de pic à 2900 cm^{-1} Correspondant une vibration d'élongation de groupement méthyle (liaison $\text{C}_{\text{titr}}-\text{H}$) de l'acide galacturonique et le même pour pic voisinage de 1400 cm^{-1} d'une vibration déformation [118].

Cependant, on observe une bande à 1700 Cm^{-1} Ces pics corresponde à la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'acides uronique. Et une bande d'absorption à 1630 cm^{-1} la présence d'acides uroniques, sous forme de sels d'acides (COO^-).

Le domaine compris entre 1100 - 1000 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements latéraux $\text{C}-\text{OH}$ et à la vibration glycosidique $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Quant à la bande apparue à 900 cm^{-1} , celle – ci représente la vibration de déformation angulaire de COO^- .

B) Spectre FTIR-ART de film pectine / chitosane à différent pourcentage massique.

L'assemblage entre pectine et chitosane se formé des liaisons intramoléculaire entre la fonction acide de pectine qui est on position C_6 et la fonction de amine primaire de chitosane on position C_2 . Voie la figure 3.18 et 3.19.

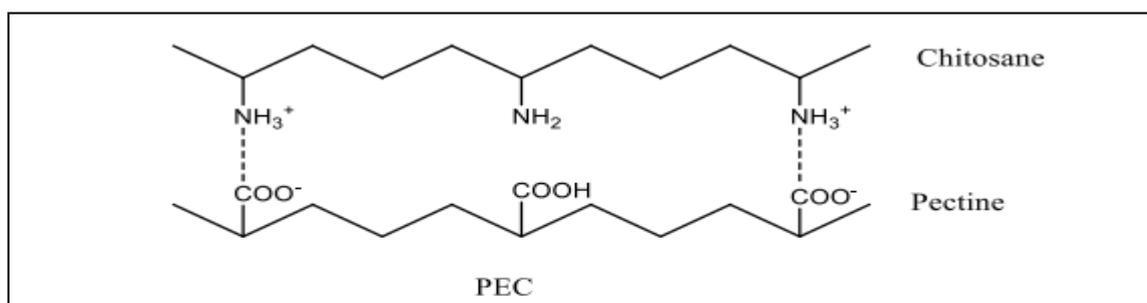


Figure 3. 18 : Schéma représenté l'interaction intramoléculaire entre pectine et chitosane.

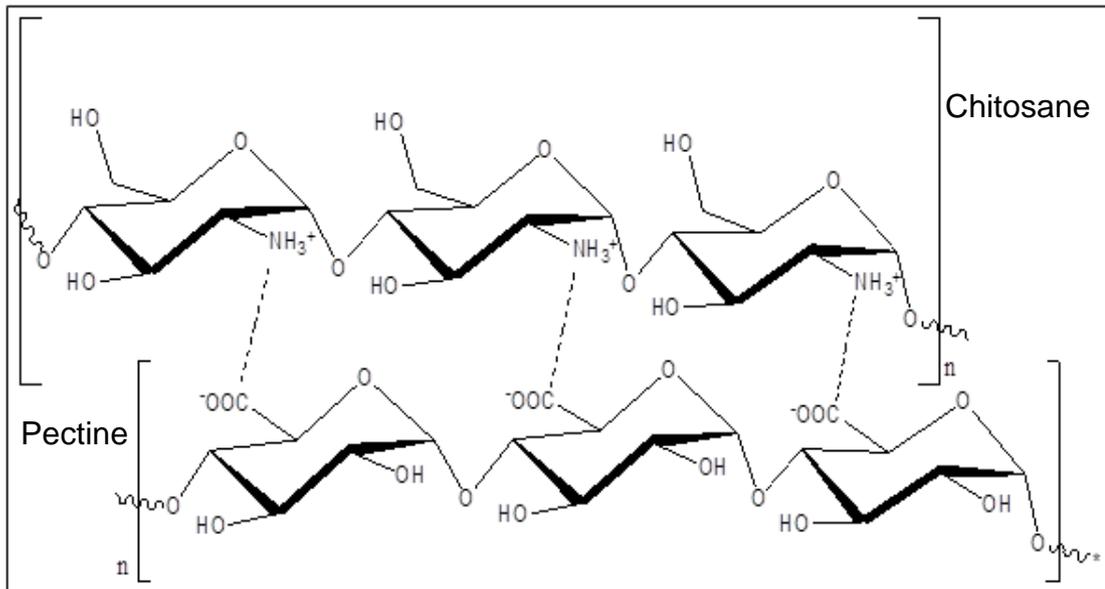


Figure 3. 19: Schéma structural de l'interaction intramoléculaire entre pectine et chitosane.

Nous avons analysé le film pectine/chitosane pour avoir les groupements fonctionnel qui appert dans le spectre FTIR-ATR voie le figure 3.20.

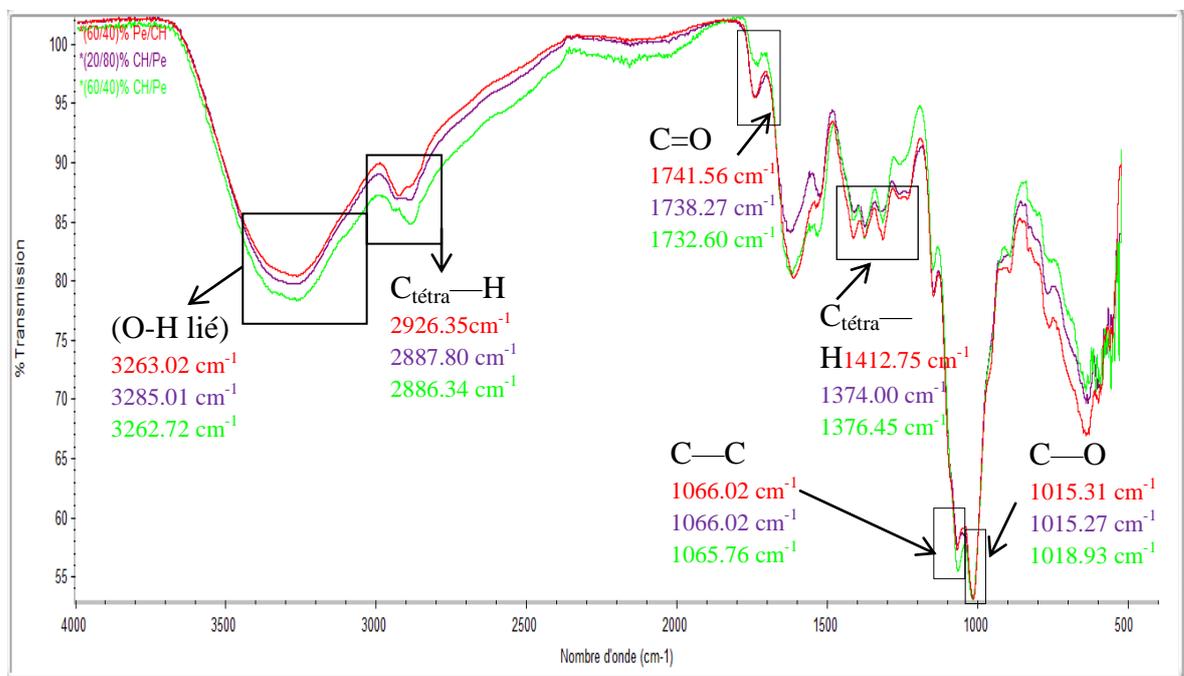


Figure 3. 20 : Spectre FTIR-ATR des films : Pectine (80%) / Chitosane (20%), Pectine (60%) / chitosane (40%), Pectine (40%) / Chitosane (60%).

D'après d'analyse de film pectine/ chitosane à des différents pourcentages nous avons obtenu ces spectre (la figure 1)

Les résultats des spectres sont définir les groupements fonctionnelles qui présent dans les film pectine/chitosane,

En effet, nos observé de trois pic forte et large voisinage à $3285,01\text{cm}^{-1}$, $3262,72\text{ cm}^{-1}$ et $3263,02\text{ cm}^{-1}$; Correspondant la vibration élongation de la fonction hydroxy lié $\bar{\nu}(\text{OH})$ dans les trois spectres de film (%pectine /%chitosane), La présence de trois pic faible l'intensité voisinage à $2887,80\text{ cm}^{-1}$, $2886,34\text{ cm}^{-1}$ et $2926,35\text{ cm}^{-1}$, c'est une vibration élongation de la liaison $\text{C}_{\text{tétr}}\text{—H}$, preuve de la présence de quelques liaisons $\text{C}_{\text{tétr}}\text{—H}$ dans le film qui définit de groupement méthyle ($-\text{CH}_3-$) de l'acide galacturonique, aussi cette liaison présenté dans la structure $(-\text{CH}-)_n$ [120].

Cette liaison ($\text{C}_{\text{tétr}}\text{—H}$) ce trouvé aussi dans la zone de déformation, voisinage de 1374 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} un pic faible l'intensité.

Ainsi, nos observé trois pic voisinage à 1732 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} et 1741 cm^{-1} qui présenté la liaison carbonyle ($\text{C}=\text{O}$). Cependant la possibilité de présence la liaison C—O dans molécule, nos observé un pic intense de C—O dans les trois spectres voisinage à 1015 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} et 1018 cm^{-1} avec un forte l'intensité [120].

San négligeable la présence de la liaison C—C dans le spectre, leur pic dans les trois spectres voisinage à 1065 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} [120].

Ces fonction ce sont trouvé dans la zone élongation bien détecté et dans la zone déformations ce trouvé difficulté pour fait l'interprétation

Toutes ces fonctions sont distribuées dans le domaine d'absorbance [$500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$].

3.2.5.2. Comparaison entre pectine et pectine/chitosane

Nous avons obtenus deux différent spectre FTIR-ATR de pectine et de pectine/chitosane, alors qu'e nous assemblé ces spectre pour avoir les différent entre elles. Voie la figure 3.21.

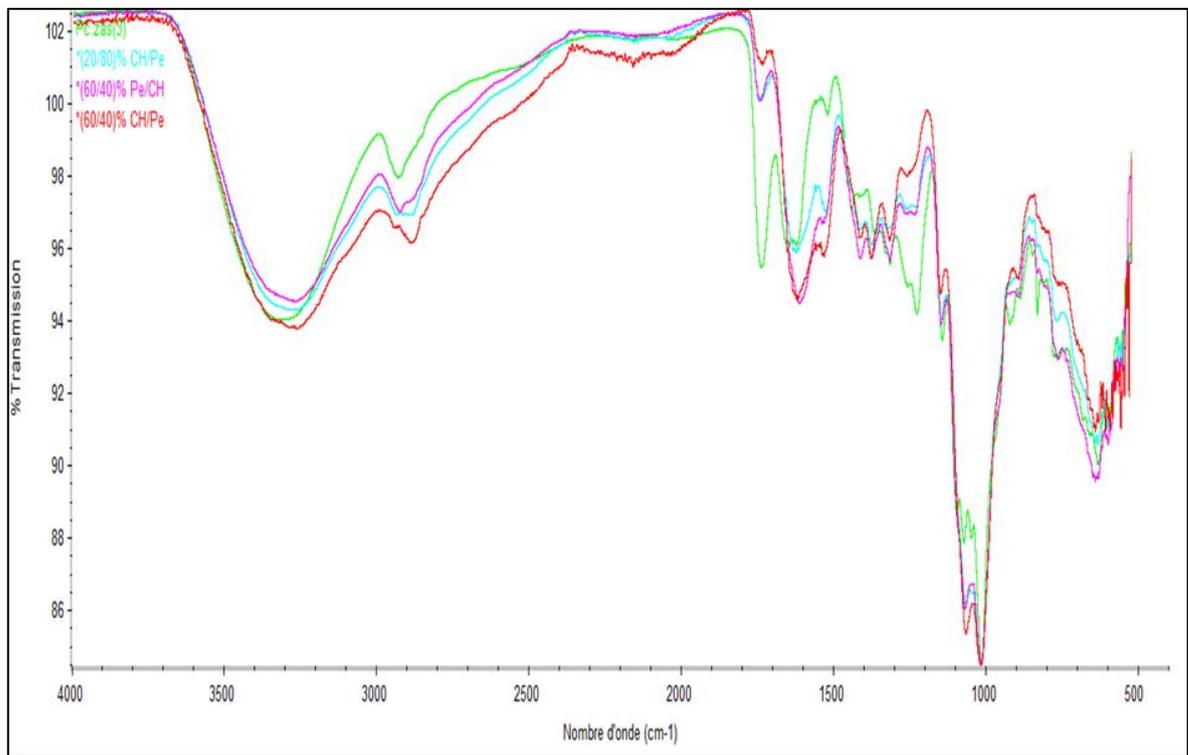
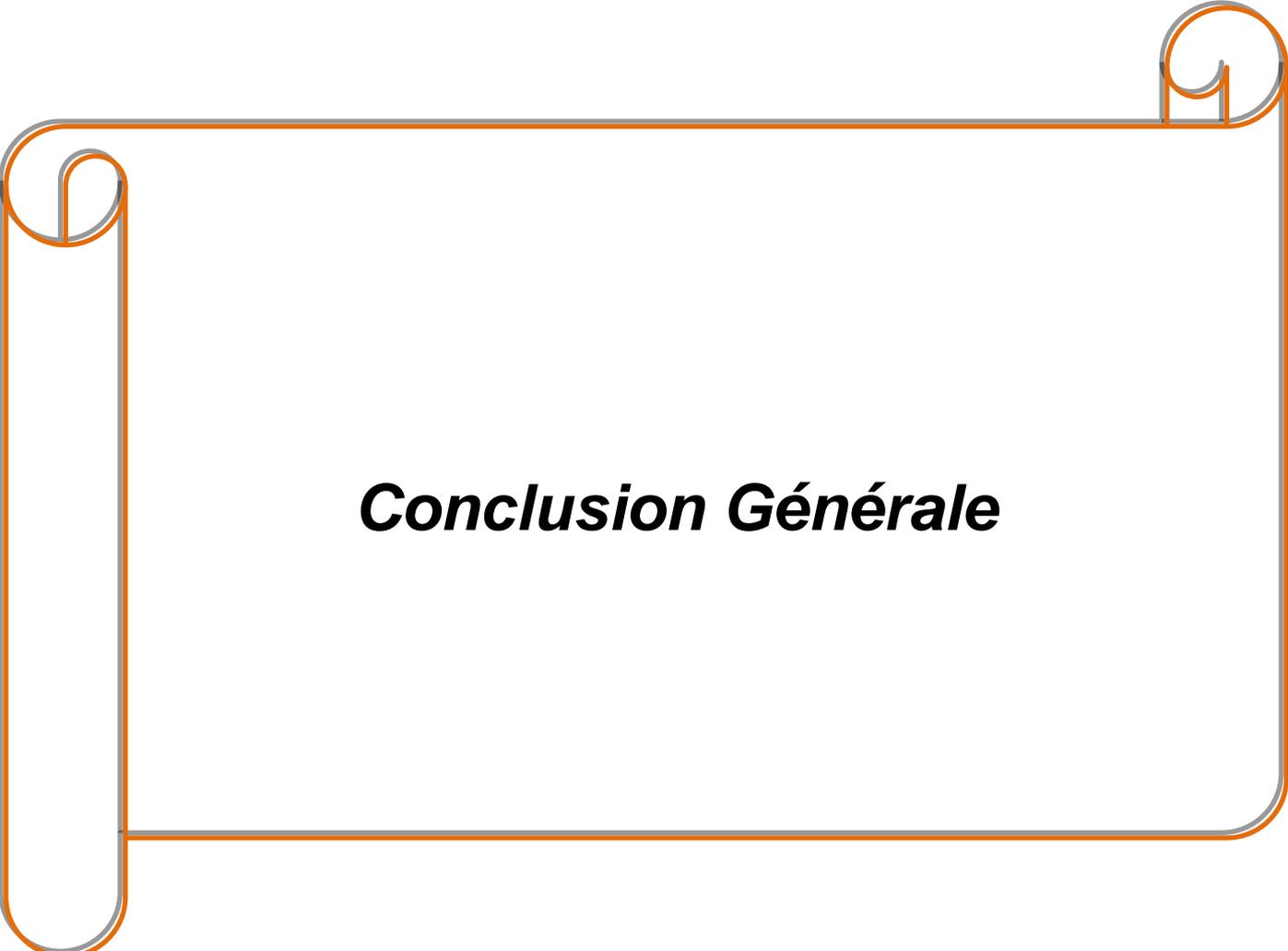


Figure 3. 21 Comparaison entre le film de pectine et les trois films de pectine % / chitosane%.

D'après la figure 3.21, nous avons remarqué diminution dans l'absorbance des liaisons (C_{tétr}-H) et (C-C), ainsi les fonctions carbonyle (C=O).

A decorative border in the shape of a scroll, drawn with a thin orange line. It features a vertical strip on the left side that curls at the top and bottom, and a horizontal strip at the top that curls at the right end. The text is centered within the main rectangular area of the scroll.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'étude que nous avons menée a porté sur la valorisation des déchets des oranges.

- Procéder à l'extraction des pectines à partir d'écorces d'orange, est un processus en quatre étapes impliquant l'extraction, la précipitation, la séparation et séchage; ainsi, il y a quatre paramètres nous avons varié, qui influence sur le pourcentage massique de pectine et leur caractérisation chimique se sont (le pH, la température, le temps et le rapport), pour étudier leur caractéristique physique (la solubilité) et caractéristique structurelle (IR).

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

Tous les extraits de pectine dans ces paramètres ont des valeurs de rendement faibles et élevées allant de 8% à 23%, et la plupart des valeurs de faible rendement sont à un pH supérieur à 1,5 et proche du pH naturel de l'orange.

A d'autres facteurs tels que la température, le temps et le rapport, nous avons obtenu un rendement élevé de 18% à 23%, ainsi que l'effet de ces facteurs sur les propriétés chimiques de la pectine extraite.

Les conditions optimales de l'extraction pectine sont: pH= 1.5, T= 80°C et t= 50 min. Sous ces conditions, la valeur de la réponse (rendement de l'extraction) prédite par le modèle est de 23%.

Les mesures de degré d'estérification qui est entre 20-40% indiquent que la pectine extraite est faiblement méthylée, si mesure dans la majorité des extraits, mais nous extrayons aussi des pectines hautement méthylées à des paramètres de pH naturel égale 4, la température 90°C, le temps 70 min et de rapport 3/50 qui est environ de 57.14 à 85.71%.

Tous les types de pectines sont classées dans la catégorie des pectines faiblement méthylées (DE \leq 50 %).

La teneur de méthoxyle son mesuré par dosages des groupements carbonyles et carboxyles montre leur faible de leur présence dans la pectine. Nos

renforce ces remarque par le dosage de poids d'équivalent qui indique la faible présence de acide galacturonique qui environs de 555% jusqu'à 666%.

L'insolubilité de la pectine dans les solvants polaires et faiblement polaires indique la capacité de ces solvants à précipiter la pectine.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a permis, selon les études ciblées, d'identifier les groupements fonctionnels nouvellement formés par les positions et intensités des différentes bandes d'absorption présentes sur les différents spectres enregistrés.

La formation de membrane (% pectine/% chitosan) a entraîné une absorption plus faible de certains groupes fonctionnels par rapport à la pectine seule; tel la fonction carbonyle (C=O), la liaison C_{tétra}—H.

Enfin, ce modeste travail consiste encore à connaître d'une part la qualité de la pectine d'orange de Wilaya de Blida, dans la région Bouinan, et ses propriétés chimiques, d'autre part la formation d'un film mince avec le chitosane pour améliorer ses propriétés et bienfaits médicaux, afin qu'elle puisse être utilisée pour transporter des médicaments.

Les références

- [1] Mahé Joaquim. "Applications d'un polymère biodégradable dans le domaine de la santé.", Thèse pour Diplôme d'État de Docteur en Pharmacie, UNIVERSITE D'ANGERS (2018): 19.
- [2] Mekli K, Kefif Y .,"Extraction des substances pectiques à partir des écorces d'orange et leurs applications comme texturant dans la boisson HamoudBoualem ", mémoire MasterGENIE DES PROCÉDES, (2017).
- [3] Bicu I., Mustata F., "Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestionreagents", *BioresourceTechnol*, (2011),102 (21), 10013-10019.
- [4] Thu Dao, T.A., Webb, H.K., Malherbe, F., "Optimisation of pectin extraction from fruit peels by response surface method: conventional versus microwave-assisted heating"., *Food Hydrocolloids*, (2020),pp 5
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106475>
- [5] Walstra P., *Physical Chemistry of Foods*. Marcel Dekker, Inc. (Edt). NY.,(2003). 788p
- [6] Z.I.Kertesz., "Pectic substances", Interscience Publishers, Inc.; New York, (1951).
- [7] GlicksmanM.,*Gum"technology in the Food Industry"*. ACADEMIC PRESS (Ed).New York San Francisco London,(1969),pp159-189.
- [8] Kravtchenko, TP, AGJ Voragen et W. Pilnik, "comparaison analytique des préparatifsTrois pectine industrielle", *Carbohydrate Polymers*, (1992),18, 17-25
- [9] Bagde, Prashansa P., SumitDhenge, and SwapnilBhivgade,."EXTRACTION OF PECTIN FROM ORANGE PEEL AND LEMON PEEL" (2017).
- [10] Thakur, Beli R.,."Chemistry and uses of pectin—a review." *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, (1997), 37.1 47-73.

- [11] Clément J.M., "Dictionnaire des industries alimentaires". MASSON (Ed). Paris, (1978), 219p.
- [12] Alkorta I., Garbisu C., Liama M.J. & Serra J.L., "Industrial applications of pecticenzymes".a review. *Process.Biochem.*, (1998), 33(1), 21-28.
- [13] Blanco P., Sieiro C. & Villa G.T., "Production of pectic enzymes in yeasts". *FEMS Microbiol. Lett.*, (1999), 175, 1-9.
- [14] Donato L., "Gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques". Thèse Doctorat de l'École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires (2004).
- [15] Daas P.J.H. et al., "Investigation of the non-esterified galacturonic acid distribution in pectin with endopolygalacturonase". *Carbohydr. Res.*, (1999), 318, 135-145.
- [16] Ranveer S.J., Shivalika S. &Reena G., "Microbial pectinolytic enzymes", Areview.*Process Biochemistry*, (2005), 40 (9): 2931–2944.
- [17] Shuryo N., "Pectins and their Manipulation" - Book review - Food Research International, (2003), 36 (6): 643.
- [18] O'Neill M.,Alhersheim P.,Darv'ill A., "The pecticpolysaceharides of primary cellwalls", - *In Methods in Piant Biochemistry* (1990),415-441.
- [19] Schols H.A. &Voragen A.G.J., "The chemical structure of pectins. In :Pectins andtheir Manipulation". Blackwell Publishing Ltd (Ed). UK. (2002), Chapter 1 :pp 1-29.
- [20] Wang, W.; Chen, W.; Zou, M.; Lv, R.; Wang, D.; Hou, F.; Feng, H.; Ma, X.; Zhong, J.; Ding, T.; et al. "Applications of Power Ultrasound in Oriented Modification and Degradation of Pectin: A Review". *J. Food Eng.* 2018, 234, 98–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.04.016>

[21] Vincken, J.P., "If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan. Implications for cell wall architecture". *Plant Physiology*(2003), 132, 1781 - 1789.

[22] Bekhouche F.; "Bactéries lactiques du lait cru de vache et Microorganismes pectinolytiques des olives noires et vertes : 1. Isolement et Identification biochimique. 2. Evaluation et Optimisation de la production d'enzyme polygalacturonase". *Thèse de Doctorat*. Université Mentouri de Constantine. Algérie (2006).

[23] Voragen F., Schols H., Visser R., "Advances in Pectin and Pectinase Research". *Kluwer Academic Publishers*. The Netherlands (2003), pp. 76.

[24] Jackson C.L., "Pectin induces apoptosis in human prostate cancer cells", correlation of apoptotic function with pectin structure. *Glycobiology*(2007), 17: 805-819.

[25] Renard D., Lefebvre J., Griffin M.C.A., Griffin, W.G., "Effects of pH and salt environment on the association of β -lactoglobulin revealed by intrinsic fluorescence studies". *International Journal of Biological Macromolecules* (1998), 22 : 41-49.

[26] Ishii T., "O-acetylated oligosaccharides from pectins of potato tuber cell walls". *Plant Physiology*(1997). 113 : 1265-1272.

[27] Benjamin Petera. "Extraction et caractérisations (structurale et physico-chimique) de polysaccharides hydrosolubles issus de cladoces de *Cereus triangularis*", Alimentation et Nutrition. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, (juin 2017), 29 :1-206.

[28] Brent L. Ridley, Malcolm A. O'Neill, Debra Mohnen.; "Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related" signaling *Phytochemistry* (2001), 931:929–967.

[29] Schols H.A., Voragen A.G.J., "Occurrence of pectic hairy regions in various plant cellwall materials and their degradability by RGase". *Carbohydrate Research* (1994), 256 : 93–95.

- [30] Dumville J.C. & Fry S.C., "Uronic acid-containing oligosaccharins: their biosynthesis, degradation and signalling roles in non-diseased plant tissues". *Plant Physiol. Biochem*, (2000), 38(1/2), 125-140
- [31] Perrone P. et al., "Patterns of methyl and O-acetyl esterification in spinach pectins": new complexity. *Phytochemistry*, (2002), 60, 67-77.
- [32] OBro J, Harholt J, Scheller HV and OrfilaC., "Rhamnogalacturonan I in Solanumtuberosum tubers contains complex arabinogalactan structures", *Phytochemistry*, (2004), 65: 1429-1438
- [33] O'Neill, M.A, Ishii, T., Albersheim, P., Darvill A.G. "Rhamnogalacturonan II: structure and function of a borate cross-linked cell wall pectic polysaccharide", *Annual Review of Plant Biology*, (2004). 55, 109 - 139.
- [34] 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., "Identification of a Xylogalacturonan Xylosyltransferase Involved in Pectin Biosynthesis in Arabidopsis", *The Plant Cell*, (2008), 20: 1289–1302.
- [35] Bonnin, E., Renard, C.M.J.C., Thibault, J.F., Ducro, P. "Les enzymes de dégradation des parois végétales: mode d'action et utilisation alimentaires. Enzymes en Agroalimentaire". Larreta-Garde V., Eds. Techniques et Documentations Lavoisier. (1997). 6, 168 – 200
- [36] Thibault, J.F., Ralet, M.C. "Pectins: Their origin, structure and functions. Dans: Advanced Dietary Fibres". Mc Cleary, B.V. and Prosky L., Eds. Oxford Blackwell Science, (2001), 32, 369 - 378.
- [37] Kashyap, D.R., Vohra, P.K., Chopra, S., Tewari, R. "Applications of pectinases in the commercial sector: a review". *Bioresour. Technol.* (2001), 77, 215 - 227.
- [38] Iwasaki, K., Inoue, M., Matsubara, Y., "Continuous hydrolysis of pectate by immobilized endopolygalacturonase in a continuously stirred tank reactor". *Biosci. Biotechnol. Biochem*, (1998), 62, 262 – 276

- [39] Willats, W.G.T., McCartney, L., Mackie, W., Knox, J.P. "Pectin: cell biology and prospects for functional analysis". *Plant MolBiol*,(2001), 47, 9 – 27
- [40] M. Ochoa-Villarreal, E. Aispuro-Hernández, I. Vargas-Arispuro, M.Á. Martínez-Téllez," Plant cell wall polymers: function, structure and biological activity of their derivatives, in: *Polymerization*", InTech, (2012.)
- [41] G.M. Cooper, "La cellule: une approche moléculaire", De Boeck Supérieur, (1999).
- [42] J. Harholt, A. Suttangkakul, H.V. Scheller," Biosynthesis of pectin", *Plant physiology*, (2010) . 110.156588.
- [43] McCann, M.C, and Roberts, K., "Architecture of the primary cell wall. In: *The Cytoskeletal Basis of Plant Growth and Form*", Llod, C.W., Ed, Academic Press, London, (1991), 109-129.
- [44] Brudieux, Véronique., "Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques : application de la relation structure/activité à la dermocosmétique." , Thèse de doctorat : Chimie. Université de Limoges. Faculté des Sciences et Techniques de Limoges (2007): 26.
- [45] Raven P. H., Evert R. F. et Eichhorn S. "Biologie végétale.", De Boeck, Bruxelles (2008): 733.
- [46] Bidlack J., Malone M., Benson R., "Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants.", *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science* ,(1992): 72, 51-56.
- [47] May HIJAZI, "Caractérisation structurale et fonctionnelle d'AGP31, une glycoprotéine atypique de la paroi chez *Arabidopsis thaliana*." , Thèse de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, spécialité : Biosciences végétales, (15 Décembre 2011), 12.
- [48] Mohammed Essadaoui, Hicham Boutracheh., "Bulletin d'Information Technologique - Industrie Agroalimentaire." ,*INDUSTRIE AGROALIMENTAIRE* (2008): 15, 16.

- [49] Guillotin S., Studies on the intra-and intermolecular distribution of substituents in commercial pectins. PhD. thesis Wageningen University, (2005), ISBN 90-8504-265-8.
- [50] CONSTENLA D. & LOZANO J.E, "Kinetic model of pectin demethylation. Latin American Applied Research", (2003), 33, 91-96.
- [51] Constenla D., Ponce A.G. & Lozano J.E., "Effect of pomace drying on apple pectin", *LebensmittelWissenschaft und Technologie*, (2002), 35 (3): 216-221.
- [52] Yoo, S.H., Fishman, M.L., Hotchkiss, J., Arland, T., Lee, H.G., "Viscometric behavior of high-methoxy and low-methoxy pectin solutions" *Food Hydrocolloids*. (2006), 20 (1), 62 -67.
- [53] Mesbahi, G., Jamalian, J., Farahnaky, A., "A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids*", (2005), 19, 731 - 738.
- [54] LOPES DA SILVA J. A. & RAOM.A., "Pectins: structure, functionality, and uses. In food polysaccharides and their applications", Taylor & Francis Group, 2nd Ed., (2006), 353-411.
- [55] Yokoi H., Obita T., Hirose J., Hayashi S. & Takasaki Y., "Flocculation properties of pectin in various suspensions. *Bioresource Technology* ", (2002), 84 (3): 287–290.
- [56] Visser J. & Voragen A.G.J., "Pectins and pectinases .In Progress in Biotechnology ", Vol. 14. Elsevier Science B.V. Amsterdam –Lausanne –New York –Oxford–Shanghai–Tokyo, (1996), pp 715.
- [57] Thibault, J.F., Saulnier, L., Axelos, M.A.V., "Renard, C.M.G.C., Difficultés expérimentales de l'étude des macromolécules pectiques". *Bull. Soc. bot. Fr.*, 138, Actual. Bot, (1991), 138, 319 - 337.
- [58] Oosterveld A., Beldman G. B., Schols H. A., Voragen A. J., "Arabinose and ferulic acid rich pectic polysaccharides extracted from sugar beet pulp". *Carbohydrate Research*, (1996), 288(19), pp. 143-153

- [59] Renard C., "Les pectines dans la paroi végétale", Université Avignon. France, (2010).
- [60] Bonnin E., Le Goff A., Körner R., Vigouroux J., Roepstorff P. & Thibault J.-F., "Hydrolysis of pectins with different degrees and patterns of methylation by the endopolygalacturonase of *Fusarium moniliforme*". *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, (2002), 1596 (1): 83-94.
- [61] Levigne S., Thomas M., Ralet M.-C., Quemner B. & Thibault J.-F., "Determination of the degrees of methylation and acetylation of pectins using a C18 column and internal standards.", *Food Hydrocolloids*, (2002), 16 (6): 547-550
- [62] Agnan Marie Michel Combo, Mario Aguedo, Michel Paquot., "Les oligosaccharides pectiques : production et applications possibles.", *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* (2011), 15(1), 153-164.
- [63] Serguschenko, I., Kolenchenko, E., Khotimchenko, M., " Low esterified pectin accelerates removal of lead ions in rats.", *Nutrition Research*. 27 (10), (2007)., 633 - 639.
- [64] Sharma B.R., Naresh L., Dhuldhoya N.C., Merchant S.U. & Merchant U.C., An overview on pectins. *Times Food Processing Journal*, India, (2006), pp 44-51.
- [65] Ouiza, Melle SEBAOUI., "Modélisation et optimisation de l'extraction de la pectine à partir du zeste de citron et de son utilisation dans l'encapsulation des composés phénoliques des margines de l'industrie oléicole. ", THESE DE DOCTORAT LMD, Spécialité : Chimie, Option : Chimie des Matériaux et de l'Environnement, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU 16, (2018): 16,.
- [66] Capel, F., Nicolai, T., Durand, D., Boulenguer, P., Langendorff, V., " Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxy pectin.", *Food Hydrocolloids*, (2006), 20, 901 - 907.
- [67] Herbstrieth & Fox (a)., "Chances and limits for the use of pectin as emulsifier." , Corporate Group. Turnstraße 37. 75305 Neuenbürg/Württ. Germany, (1998), 1-14.

- [68] Yapo B., 'Etude de la variabilité structurale des pectines. ', Thèse de doctorat .France,(2007).
- [69] Sriamonrnsak P., "Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: areview,",(2003),206-228.
- [70] Axelos, M.A.V., Thibault, J.F., "The chemistry of low-methoxyl pectin gelation. TheChemistry and Technology of Pectin.Editeur: Walter, R.H.", New York, Academic Press, (1991),109- 118.
- [71] Akhtar, M., Dickinson, E.,Mazoyer, J.,Langendorff, V.," Emulsion stabilizingproperties of depolymerized pectin. Food Hydrocolloids."(2002),16, 249 – 256.
- [72] LEROUX J., LANGENDORFF V., SCHIK G., VAISHNAV V. & MAZYER J. "Emulsion stabilising properties of pectin.",Food Hydrocolloids, (2003), 17, 455-462.
- [73] Ptichkina N.M., Markina O.A. &Rumyantseva G.N.,"Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes", *Food Hydrocolloids*, (2008), **22**:192-195.
- [74] BAISSISSE SALIMA., "Extraction et appréciation des pectines à partir d'écorces d'oranges, des pulpes d'abricots et pommes", Mémoire magistère en science agronomique, 10/01/2009.
- [75] Methacanon, P., Krongsin, J., &Gamonpilas, C., "Pomelo (*Citrus maxima*) pectin: Effects of extraction parameters and its properties. ", *Food Hydrocolloids* (2014).
- [76] Jiefen Cui a, Chengying Zhao a, LipingFeng a, Yanhui Han b, Hengjun Du b, Hang Xiao b,**, JinkaiZheng a,*., "Pectins from fruits: Relationships between extraction methods, structural characteristics, and functional properties.", *Trends in Food Science & Technology* 110 (2021): 39-59.
- [77] Khedmat, L., Izadi, A., Mofid, V., &Mojtahedi, S. Y., "Recent advances in extracting pectin by single and combined ultrasound techniques: A review of

techno functional and bioactive health-promoting aspects"., *Carbohydrate Polymers* 229, 115474 (2020).

[78] Marić, M., Grassino, A. N., Zhu, Z., Barba, F. J., Brnčić, M., & Rimac Brnčić, S., "An overview of the traditional and innovative approaches for pectin extraction from plant food wastes and by-products: Ultrasound-, microwaves-, and enzyme-assisted extraction. ", *Trends in Food Science & Technology* 76 (2018): 28–37.

[79] Morales-Contreras, B. E., Wicker, L., Rosas-Flores, W., Contreras-Esquivel, J. C., Gallegos Infante, J. A., Reyes-Jaquez, D., et al. , "Apple pomace from variety "Blanca de Asturias" as sustainable source of pectin: Composition, rheological, and thermal properties.", *LWT-Food Science and Technology* (2020): 117.

[80] El-Nawawi, S.A., Shehata, F.R., "Extraction of pectin from egyptian orange peel." , *Factors affecting the extraction. Biol. Wastes* 20 (1987): 281-290.

[81] Dranca F., Oroian M., "Extraction, Purification and Characterization of Pectin from Alternative Sources with Potential Technological Applications.", *Food Research International* 113 (2018), 327-350.

[82] Dranca, F., Vargas, M., & Oroian, M., "Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* "Faticeni" apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques.", *Food Hydrocolloids*, (2020), 100, 105383.

[83] Cui, J., Zhao, C., Zhao, S., Tian, G., Wang, F., Li, C., et al., "Alkali + cellulase extracted citrus pectins exhibit compact conformation and good fermentation properties.", *Food Hydrocolloids* (2020), 108.

[84] Cui, J., Ren, W., Zhao, C., Gao, W., Tian, G., Bao, Y., et al., "The structure–property relationships of acid- and alkali-extracted grapefruit peel pectins." , *Carbohydrate Polymers* (2020), 229.

[85] Zhang, H., Chen, J., Li, J., Yan, L., Li, S., Ye, X., et al., "Extraction and characterization of RG-I enriched pectic polysaccharides from Mandarin citrus peel.", *Food Hydrocolloids* 79 (2018), 579-586.

- [86] Wandee, Y., Uttapap, D., & Mischnick, P., "Yield and structural composition of pomelo peel pectins extracted under acidic and alkaline conditions.", *Food Hydrocolloids* 87 (2019), 237-244.
- [87] Liu, Y., Shi, J., Langrish, T.A.G., "Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels." , *Chemical Engineering* 120 (2006): 203-209.
- [88] Wang, S., Chen, F., Wu, J., Wang, Z., Liao, X., Hu, X., "Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology"., *Journal of Food Engineering* 78 (2007).
- [89] Maran, P.J., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., Sridhar, R., "Microwave assisted extraction of pectin from waste *Citrullus lanatus* fruit rinds.", *Carbohydrate Polymers* 101 (2014), 786 - 791.
- [90] Fishman, M.L., Chau, H.K., Hoagland, P., Ayyad, K., "Characterization of pectin, flash extracted from orange albedo by microwave heating, under pressure.", *Carbohydr. Res* 323 (2000), 126 – 138.
- [91] Srivastava P. et Malviya R.. " Sources of Pectin, Extraction and Its Applications in Pharmaceutical Industry – An Overview". *Indian Journal of Natural Products and Resources* 2(1),(2011), 10-18.
- [92] Marie Carene Nancy Picot-Allain a, b, Brinda Ramasawmy b, and Mohammad Naushad Emmambux a., "Extraction, Characterisation, and Application of Pectin from Tropical and Sub-Tropical Fruits: A Review.", *Food Reviews International* (2020), 8.
- [93] Misra, N. N., Martynenko, A., Chemat, F., Paniwnyk, L., Barba, F. J., & Jambrak, A. R., "Thermodynamics, transport phenomena and electrochemistry of external field assisted non-thermal food technologies.", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 11.58 (2018).
- [94] Munarin F., Tanzi M.C. et Petrini P., "Advances in Biomedical Applications of Pectin Gels.", *International Journal of Biological Macromolecules* 4.51 (2012), 681-689.

- [95] Yang, Y., et al., "Efficient Extraction of Pectin from Sisal Waste by Combined Enzymatic and Ultrasonic Process.", *Food Hydrocolloids* 79 (2018), 189-196.
- [96] Wang, W., Ma, X., Xu, Y., Cao, Y., Jiang, Z., Ding, T., et al., "Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method.", *Food Chemistry*, 178, (2015), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.080>
- [97] Dranca, F., & Oroian, M., "Optimization of pectin enzymatic extraction from *Malus domestica* "falticeni" apple pomace with Celluclast 1.5L.", *Molecules* 11. 24 (2019), 2158.
- [98] Liew, S. Q., Ngoh, G. C., Yusoff, R., & Teoh, W. H., "Sequential ultrasound-microwave assisted acid extraction (UMAE) of pectin from pomelo peels.", *International Journal of Biological Macromolecules*, (2016), 93, 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.065>
- [99] Gharibzahedi, S. M. T., Smith, B., & Guo, Y., "Ultrasound-microwave assisted extraction of pectin from fig (*Ficus carica* L.) skin: Optimization, characterization and bioactivity.", *Carbohydrate Polymers*, (2019), 222, 114992, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114992>
- [100] Meziti. H., *Biochimie appliquée, L3biochimie, UNIVERSITE de Setif*, (2019), [Biochimie appliquée - FSNV](#)
- [101] Watanabe K., Reddy B. S., Weisburger J. H., et al., "Effect of Dietary Alfalfa, Pectin, and Wheat Bran on Azoxymethane-or Methylnitrosourea-Induced Colon Carcinogenesis in F344 Rats.", *Journal of the National Cancer Institute* 63 (1), (1979), 141-145.
- [102] Heitman D. W., Hardman W. E. et Cameron I. L., "Dietary Supplementation with Pectin and Guar Gum on 1,2-Dimethylhydrazine-Induced Colon Carcinogenesis in Rats"., *Carcinogenesis*, (1992), 13 (5), 815-818.
- [103] Ohkami H., Tazawa K., Yamashita I., et al., "Effects of Apple Pectin on Fecal Bacterial Enzymes in Azoxymethane-Induced Rat Colon Carcinogenesis.", *Japanese Journal of Cancer Research: Gann* 86 (6), (1995), 523-529.

[104] Chomto, P.; Nunthanid, J., "Physicochemical and Powder Characteristics of Various Citrus Pectins and Their Application for Oral Pharmaceutical Tablets" ,*Carbohydr. Polym.*,(2017), 174, 25–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.049>

[105] V. Dubey, P. Mohan, J. Singh Dangi, K. Kesavan, Brinzolamide Loaded., "ChitosanPectin MucoadhesiveNanocapsules for Management of Glaucoma: Formulation, Characterization and Pharmacodynamic Study.", *International Journal of Biological Macromolecules* (2019),doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.219>

[106] NazilaKakoui , Maryam Nikzad* , Ali AsgharGhoreyshi, MaedehMohammadi, "Optimization of pectin extraction from sour orange and evaluation of the extracted pectin quality", *Faculty of Chemical Engineering, Noushirvani University of Technology, Babol, Iran*, (2015).

[107] Bochek, A.M., Zabivalova, N.M., and Petropavlovskii, G.A. , " Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid", *Russian Journal of Applied Chemistry*, (2001), 74, 796-799.

[108] Ranganna, S. , "Hand book of analysis and quality control for fruits and vegetable products, 2 rd ed.", *New Delhi McGraw Hill publishing Co*, (1995).

[109] CHETOUANI Asma,"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.",*Thèse de doctora en Sciences, Option : Génie des procédés pharmaceutiques, UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF-1*, (04/2015), 31-32.

[110] Zanelle K., Taranto O.P., "Influence of the drying operating conditions on the chemical characteristics of citric acid extracted pectins from pera sweet orange (*Citrus Sinensis L. Osbeck*) albedo and flavedo.",*Journal of Food Engineering*, 2015, 166 :111-118.

- [111] Tang P. Y., Wong C. J., Woo K. K., "Optimization of pectin extraction from peel of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*). ", *Asian Journal of Biological Sciences*, 2011,4 (2) : 189 - 195.
- [112] Marcon M. V. et al, 2005, "Pectins from apple pomace", *Ciência e Tecnologia*, 15(2), 127-129.
- [113] Ashford M., Fell J., Attwood D. et al., " An Evaluation of Pectin as a Carrier for Drug Targeting to the Colon"., *Journal of Controlled Release*, (1993),.26: 213-220.
- [114] Wakerlya Z., Fell J. T., Attwood D., et al., " In Vitro Evaluation of Pectin-Based Colonic Drug Delivery Systems"., *International Journal of Pharmaceutics*, (1996), 129: 73-77.
- [115] Combo A. M. M., Aguedo M., Paquot M., "Les oligosaccharides pectiques:production et applications possibles.", *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*,(2011),**15**(1):153-164.
- [116] Willats W.G. T., Knox J. P., Mikkelsen J. D., "Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel.", *Trends in Food Science & Technology*, (2006), 17: 97–104.
- [117] Liu L., Cao J., Huang J., Cai Y., Yao J., " Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark", *Bioresource Technology*,(2010),101 :3268–3273.
- [118] WU Y., CUI S. W., TANG J., Wang Q. & GU X. "Preparation, partial characterization and bioactivity of water-soluble polysaccharides from boat-fruited sterculia seeds", *Carbohydrate polymers*, (2007), 70, 437-443.
- [119] Thibault J.-F., Renard C.MG.C., Axelos M.A.V. & Bonnin E. "Les pectines. INRA, Centre de Recherché Agro-alimentaire, B.P.", (2000), 71627,44316 Nante Cedex 03.
- [120] <https://phychim.ac-versailles.fr/IMG/pdf/Documents-formation-spectroscopies.pdf>