REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En Chimie

Spécialité :

Chimie Macromoléculaire

Présenté par :

Lami Hadjer

Thème :

Récupération et caractérisation des substances macromoléculaires à partir des biomasses végétales

Déposé le : 24/07/2021, Devant le jury composé de :

Dr. Maachou Hamida	Grade : MCA	Université de Médéa	Présidente
Dr.Arbia Wassila	Grade : MCB	Université de Médéa	Examinatrice
Dr. Madani Leila	Grade : MCB	Université de Médéa	Encadreur

Année Universitaire 2020/2021

الملخص

هذه الدراسة تهتم باستخلاص البكتين من قرع اليقطين بطريقة التحلل المائي بواسطة الماء الساخن ،الى جانب تغيير بعض الشروط العملية (جزء الفاكهة؛ وقت الاستخلاص) تم استبدال التسخين الكلاسيكي بواسطة الحمام المائي بوسيلتين مبتكرتين للتدفئة (التحريض الكهرومغناطيسي ,و الميكروويف) من أجل فحص تأثيرهما على كمية والخصائص الفيزيوكيميائية للبكتين المستخرجة. كذلك ، وبهدف المساهمة في استكمال تثمين هذه المادة النباتية، تم استخدام جزء من البقايا الناتجة عن عمليات الاستخراج هذه كمصدر لعزل اللينين. أظهرت النتائج أنه نتيجة لتلك التغيرات في الشروط العملية، الاختلافات المسجلة لمردود البكتين (0.3 إلى 3٪) وتلك الخاصة بدرجة الأسترة (31.65 إلى٪53.81) وكذلك معدل مجموعات الميثوكسيل (5.15 إلى 8.78٪) كانت متواضعة مقارنة بالتغيراتالمهمة في الوزن المكافئ لهذه البكتين (50 إلى 300 كيلودالتون). على هذا الأخير، أظهرت وسيلة التسخين وقوتها التأثير الأكبر. مردود البكتين المستخرج من الأجزاء المختلفة لثمار قرع اليقطين المجففة (القشر،اللب) يعتبرمنخفضا مقارنة بتلك المتحصل عليها من مصادر الأخرى. تم الحصول على أفضل مردود (3٪) من اللب باستخدام الحمام المائي لمدة60 دقيقة بينما كان 2.40٪ للتحريض الكهرومغناطيسي لمدة 30 دقيقة. أدى استخدام الميكروويف باستطاعة عالية (1000واط) إلى تقصير وقت الاستخراج بشكل كبيرلأنه بعد دقيقتين يصل مردود البكتين إلى 2.16٪ . أظهرت القشورمردودا أقل مقارنةً باللب،ومردودا منخفضًا من اللينين(0.61٪) مقارنةً بسيقان التمورالتي بلغت 3٪.

الكلمات المفتاحية : البكتين،اللينيين،القرع،التحريض الكهرومغناطيسي،الميكروويف،الاستخراج.

Résumé

Cette étude s'intéresse à l'extraction de la pectine à partir du *Cucurbita.pepo*en utilisant la méthode d'hydrolyse par l'eau à chaud. A côté de la variation de quelques paramètres opératoires (partie du fruit, temps d'extraction), le chauffage classique par Bain-Marie a été remplacé par deux modes de chauffages innovants afin d'examiner leur impact sur la quantité et les caractéristiques physico-chimiques des pectines extraites. En plus ; dans le but de contribuer à compléter la valorisation de cette biomasse ; une partie des résidus de ces extractions a été utilisé comme source pour l'isolation des lignines. Les résultats montrent que par conséquent des variations des conditions opératoires, les variations enregistrées pour le rendement en pectine (0.3 à 3%) et celles du degré d'estérification (31.65 à 53.81%) ainsi que du taux des groupements méthoxyls (5.15 à 8.78%) était modeste par rapport aux fluctuations importantes du poids équivalent de ces pectines (50 à 300kDa). Sur ce dernier, le mode de chauffage et sa puissance manifeste le plus important impact. Les rendements en pectines extraites des différentes parties séchées (écorces, pulpe) du fruit du *Cucurbita.pepo*sont jugées faibles par rapport à celles obtenues d'autres sources. Le meilleur rendement (3%) a été obtenu à partir des pulpes en utilisant le bain-Marie pendant 60min, tandis qu'il était de 2.40% pour l'induction électromagnétique pendant 30min. L'utilisation des micro-ondes avec une puissance forte (1000W) a permis considérablement de réduire le temps d'extraction car au bout de 2min le rendement en pectine atteint 2.16% en pectine. Les écorces ont manifesté un rendement plus faible par rapport à la pulpe, et un rendement faible en lignine (0.61%) comparant à celui des tiges des dattes qui atteint 3%.

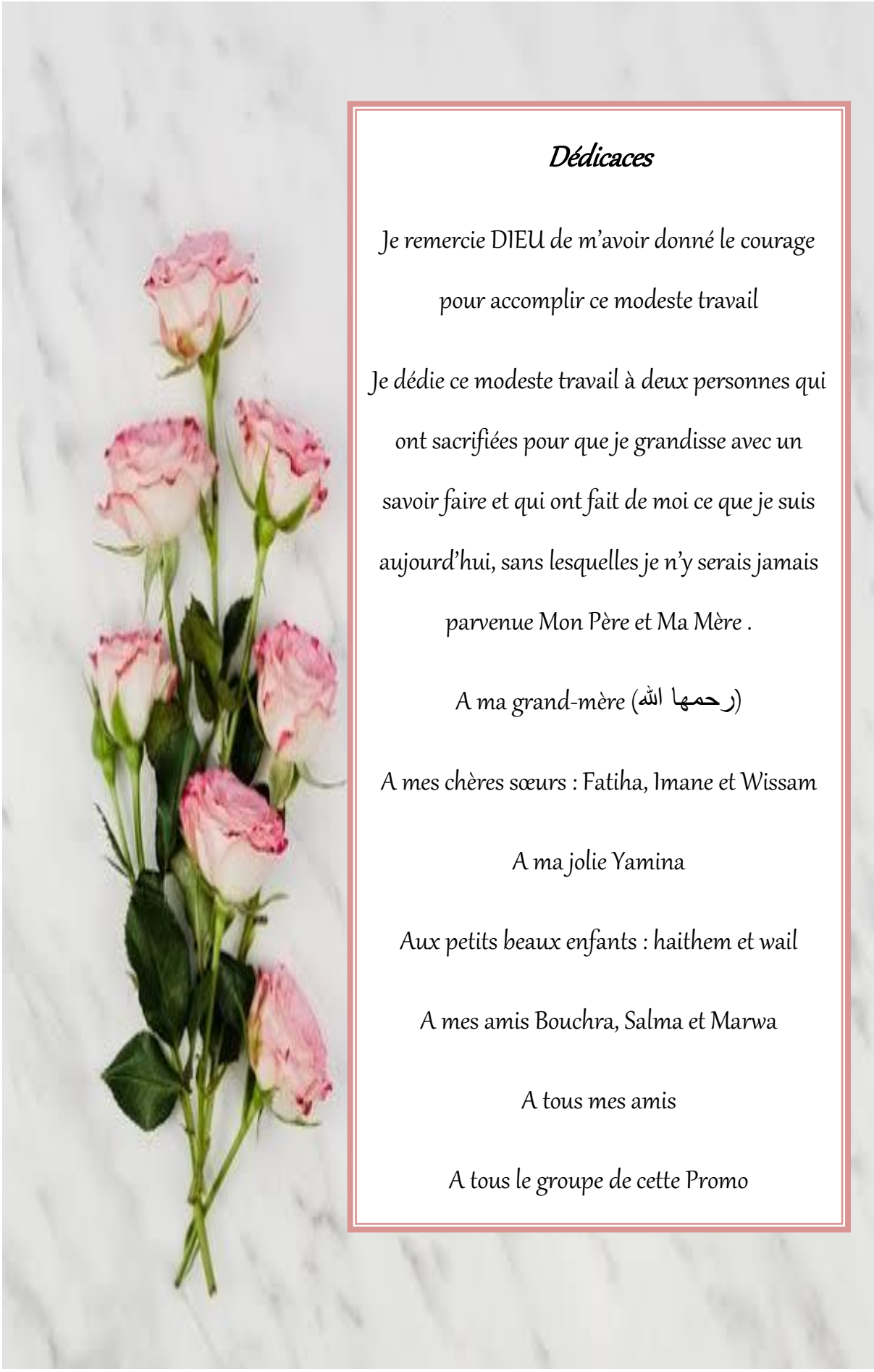
Mots clés : pectine, lignine, *Cucurbita.pepo*, induction électromagnétique, micro-ondes, extraction.

Abstract

This study investigates the extraction of pectin from *Cucurbita.pepo* using the hot water hydrolysis method. Besides the variation of some operating parameters (part of the fruit, extraction time), the classic heating by Bain-Marie has been replaced by two innovativemode of heating in order to examine their impact on the quantity and the physico-chemical characteristics of the extractedpectin. In addition; in order to contribute to complete the valorization of this biomass; part of the residues of these extractions wereused as a source for the isolation of lignin. The results show that as a consequence of the variations in the operating conditions, the variations recorded for the pectin yield (0.3 to 3%) and those for the degree of. esterification (31.65 to 53.81%) as well as of the rate of methoxyl groups (5.15% to 8.78%) wasmodestcompared to the significant fluctuations in the equivalentweight of these pectin (50 to 300kDa). On this latter, the heating mode and its power manifest the most important impact. The yields of pectin extracted from the differentdried parts (peel, pulp) of the *Cucurbita.pepo* fruit are consideredlowcompared to thoseobtained from other sources. The best yield (3%) wasobtained from the pulps using the water bath for 60min, whileitwas 2.40% for the electromagnetic induction for 30min. The use of microwaveswith high power (1000W) has considerablyreduced the extraction time becauseafter 2min the pectin yieldreaches 2.16%. The peelsshowed a loweryieldcompared to the pulp, and a lowyield of lignin (0.61%) compared to that of the stems of dates whichreached 3%.

Key words: pectin, lignin, *Cucurbita.pepo*, electromagnetic induction, microwave, extraction.


Dédicaces



Dédicaces

Je remercie DIEU de m'avoir donné le courage pour accomplir ce modeste travail

Je dédie ce modeste travail à deux personnes qui ont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir faire et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui, sans lesquelles je n'y serais jamais parvenue Mon Père et Ma Mère .

A ma grand-mère (رحمها الله)

A mes chères sœurs : Fatiha, Imane et Wissam

A ma jolie Yamina

Aux petits beaux enfants : haithem et wail

A mes amis Bouchra, Salma et Marwa

A tous mes amis

A tous le groupe de cette Promo



Remerciements

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Mes remerciements à ma promotrice Madame Madani Leila pour sa gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidée pas à pas dans mon travail.

Merci à Dr,Maachou Hamida et Dr,Arbia Wassila d'avoir accepté d'examiner mon travail

Merci à la personne qui a été toujours à mes côtés Yamina

Merci à toute ma famille , mes parents mes soeurs et à mes collègues : Salma,Meriem,Hicham et Sedik de m'avoir aidé

Merci à toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.



Sommaire

ملخص

Résumé

Dédicace

Abstract

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale **1**

Chapitre I : Présentation de la matière végétale

I .1.Les Cucurbitacées **3**

I.1.1.Description générale **3**

I.1.2. Origine **3**

I.1.3. Classification des cucurbitacées **4**

I.1.4. Différentes variétés en Algérie **6**

I.2. *Cucurbita. pepo (citrouilles)* **6**

I.2.1. Description botaniquede*Cucurbita. pepo* (citrouilles) **6**

I.2.2. Classification de Cucurbita pepo. **7**

I.2.3. Composition chimique de *Cucurbita. pepo* **8**

I.3.Les pédicelles des dattes : **10**

I.3.1. Généralités. **10**

I.3.2. Composition chimique des fibres des pédicelles des dattes **11**

I.3.3. Utilisation des tiges des dattes **11**

Chapitre II :Généralités sur les pectines

II.1.Bref historique **12**

II.2. Définition des pectines **12**

II.3.Structure des pectines **12**

II.4.Les substances pectiques **14**

II.5.Types de pectines. **15**

II.6. Sources des substances pectiques. **16**

II.7. Propriétés physico-chimiques. **17**

II.7.1. Solubilité et précipitation. **17**
II.7.2.Stabilité et dégradation. **18**
II.7.3. Viscosité. **18**
II.7.4.Emulsification. **19**
II.7.5.Gélification. **19**
II.7.6. Masse moléculaire. **20**
II.8.Dégradation chimique des pectines. **20**
II.9. Utilisations des pectines. **21**
II.9.1. Pectine dans l'industrie alimentaire. **21**
II.9.2. Pectine dans la médecine et l'industrie pharmaceutique. **22**
II.9.3. Pectine comme matrice d'encapsulation. **22**
II.9.4.Pectine dans le domaine des biomatériaux. **23**
II.9.5. Pectine dans le domaine cosmétique. **23**
II.10.Méthodes extraction des pectines. **23**
II.10.1. Extraction par voie chimique. **23**
II.10.2. Extraction enzymatique. **24**
II.10.3. Extraction physique. **24**
Chapitre III : Généralités sur la lignine
III.1.Historique de la lignine. **26**
III.2.Définition de la lignine. **26**
III.3. La structure de la lignine. **27**
III.3.1 Groupements fonctionnels. **30**
III.4.Rôle de la Lignine dans la Biomasse. **30**
III.5.Méthodes d'extraction de la lignine. **31**
III.5.1.Extraction selon Funaoka et Abe. **31**
III.5.2.Extraction selon la méthode de Klason. **32**
III.5.3. Extraction alcaline de la lignine(procédés kraft). **32**
III.6. Les différents types de lignine. **33**
III.6.1. La protolignine. **33**
III.6.2. Les lignines analytiques. **34**
III.6.3. Les lignines techniques. **34**
III.7. Propriétés des lignines. **34**
III.8.Importance des lignines. **35**

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1.Introduction. **36**

IV.2. Produits et matériels. **36**

IV.3.Préparation du matériel végétal. **37**

IV.4.Détermination de la teneur en eau. **38**

IV.5.Extraction des substances pectique. **38**

IV.5.1. Protocole expérimental d'extraction des pectines. **38**

IV.5.2.Détermination du rendement en pectine. **42**

IV.6. Caractérisation Physico-chimique des pectines extraites. **42**

IV.6.1. Détermination du poids équivalent. **42**

IV.6.2. Détermination de la teneur en méthoxyle (MeO%). **42**

IV.6.3. Détermination du degré d'estérification (DE). **43**

IV.7. Extraction de la lignine. **44**

IV.7.1. Introduction. **44**

IV.7.2.Protocole expérimental d'extraction des lignines. **44**

IV.7.3.Détermination du rendement en lignine. **46**

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Teneur en eau de la matière végétale. **47**

V.2. Extraction des substances pectiques. **48**

V.2.1. Aspect des substances pectiques. **48**

V.2.2. Rendement des pectines. **48**

V.2.2. 1-Influence du temps d'extraction sur le rendement. **49**

V.2.2. 2- Influence du mode de chauffage utilisé sur le rendement. **51**

V.2.1. 3- Influence de la partie du fruit sur le rendement. **52**

V.2.2. 4- Influence de la puissance de M.O sur le rendement. **53**

V.2.3.Caractérisation physico-chimique des pectines extraites. **54**

V.3.Extraction des lignines. **61**

Conclusion **62**

Références bibliographiques

Listes des figures

Chapitre I :Présentation de la matière végétale.

Figure I.1 Quelques fruits de certaines cucurbitacées. ***3***

FigureI.2 Tiges des dattes. ***10***

Chapitre II :Généralités sur les pectines

FigureII.1 Molécule de la pectine. ***13***

Figure II.2 Structure schématique d'une molécule depectine. ***14***

Figure II.3 Pectines hautement méthylées**.** ***15***

FigureII.4 Pectines faiblement méthylées. ***15***

FigureII.5 Substitution de l'acide galacturonique. ***16***

Chapitre III : Généralités sur les lignines.

Figure III.1 Les trois unités précurseur (monolignols) de la lignine. ***28***

Figure III.2 Schéma structural de la lignine. ***28***

Figure III.3 Les liaisons covalentes éther et carbone-carbone majoritairement présentes dans la lignine ***29***

Figure III.4 Localisation de la lignine dans la biomasse ***31***

Figure III.5 Schéma de l'autoclave utilisé pour la cuisson de la lignine. ***33***

Chapitre IV :Matériels et méthodes.

Figure IV.1 Fruit de *Cucurbita.pepo* utilisé. ***37***

Figure IV.2 **(a**) Les écorces séchées en poudre, (**b**) La pulpe séchée en poudre. ***38***

Figure IV.3 Protocole expérimental de l'extraction des pectines par hydrolyse par l'eau à chaud à partir du *Cucurbita.pepo.* ***41***

Figure IV.4 Aspect des tiges des dattes séchées: **a**)avant broyage, **b)**après broyage. ***44***

Figure IV.5 Représentation des étapes du protocole expérimental d'extraction des lignines**.** ***45***

***Chapitre V* :** Résultats et discussions.

Figure V.1 Représentation des résultats de la teneur en eau dans la pulpe du *Cucurbita.pepo.* ***47***

Figure V.2 Aspect des pectines extraites de Cucurbita.pepo: **a)** la pulpe, **b)** les écorces ***48***

Figure V.3 Influence du temps d'extraction sur le rendement de pectine extraite à partir de la pulpe sèche du*Cucurbita.pepo* (I.M : 1/20, T=100°C). ***50***

Figure V.4 Influence du mode de chauffage utilisé sur le rendement en pectines extraites à partir de la pulpe séchée du *Cucurbita.pepo*(m/v : 1/20 ; M.O : 270W, I.M : ***51***

T=100°C, B.M : T=100°C).

Figure V.5 Influence de la partie du fruit*Cucurbita.pepo* sur le rendement de pectine extraite (m/v : 1/20 ; M.O : 270W, I.M : T=100°C, B.M : T=100°C). ***53***

Figure V.6 Influence de la puissance de chauffage par micro-ondes sur le rendement en pectines extraites à partir de la pulpe sèche du *Cucurbita.pepo*(m/v : 1/20 ; t= 2 min). ***54***

Figure V.7 Influence de la partie de la plante sur : **a/** le degré d'éstérification, **b/**le Poids équivalent,**c/** le taux des groupements Méthoxyl (MeO%)de la pectine extraite du *C.pepo* par micro-onde 270W . ***56***

Figure V.8 Influence du mode de chauffage sur : **a/** le degré d'estérification, **b/** le Poids équivalent, **c/** le taux des groupements Méthoxyl (MeO%) de la pectine extraite à partir de la pulpe de *C.pepo.* ***58***

Figure V.9 Influence du temps d'extraction sur : **a/** le degré d'estérification, **b/** le Poids équivalent, **c/** le taux des groupements Méthoxyl (MeO%) de la pectine extraite à partir de la pulpe du*C.pepo*. ***60***

Figure V.10 Rendement en lignines extraites à partir des tiges des dattes et du résidu des écorces du fruit de *Cucurbita.pepo.* ***61***

Listes des Tableaux

Chapitre I :Présentation de la matière végétale.

Tableau I-1 Les principales espèces et variétés du genre Cucurbita. ***5***

Tableau I-2 Description botanique et utilisation de la citrouille (*Cucurbita. pepo*). ***7***

Tableau I-3 Classification de *Cucurbita. Pepo***.** ***8***

Tableau I-4 Composés nutritifs dans les graines et l'écorce de la citrouille. ***9***

Tableau I-5 Composition chimiques des fibres des pédicelles des dattes. ***11***

Chapitre II :Généralités sur les pectines

Tableau II.1 Principale sources de pectines d'intérêt industriel. ***17***

Chapitre IV :Matériels et méthodes

Tableau IV.1 Produits et matériels utilisés. ***37***

Tableau IV.2 Différentes conditions opératoires de l'extraction des pectines à partir de *Cucurbita.pepo.* ***40***

Chapitre V :Résultats et discussions

Tableau V-1 Rendements en pectines issues du *Cucurbita.pepo* dans différentes conditions opératoires. ***49***

Liste des abréviations :

ADN : Acide désoxyribonucléique.

Al : Aluminium.

B.M : Bain Marie.

C.pepo : cucurbita.pepo.

DE : Degré d'estérification.

DM : Degré de méthylation.

H : hydrogène.

HCL : Chlorure d'hydrogène.

HG : homogalacturonanes.

HM : Hautement méthylées.

I.M : Induction électromagnétique.

K : Potassium.

LM : Faiblement méthylées.

M.O : Micro-ondes .

N : Normalité.

Na : Sodium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

NH4 : Ammonium.

R% : Rendement

RG I : Rhamnogalacturonane I.

RG II : Rhamnogalacturonanes II.

T : Température.

TE : Teneur d'eau.

V : Volume .

XGA : xylogalacturonanes.

Introduction

Introduction

Actuellement, toutes les politiques se sont accentuées sur trois grands axes : le respect de l'environnement et de l'être humain, la réduction des déchets et des matières polluantes et le remplacement partiel ou total des dérivés pétrochimiques par des ressources renouvelables.

Les matériaux issus de la biomasse, et particulièrement les biopolymères, ont nonseulement l'avantage d'offrir un nouveau débouché pour gérerles déchets mais manifestent aussi de nombreux autres atouts. Entre autre : utilisation de ressources renouvelables, diminution des rejets de gaz carbonique, le plus souvent sont biodégradables et/ou compostables et/ou biocompatibles.

De part de ses propriétés diverses et intéressantes, la pectine comme biopolymère nativement issue de la biomasse occupe une importance capitale autant que pour les chercheurs que pour les industrielles, portant ainsi une image positive des matériaux biosourcés dans l'opinion publique.La quantité ainsi que la qualité des pectines dépend de la méthode d'extraction et des conditions dans lesquelles était menée cette dernière. Bien que plusieurs tentatives ont été orientées pour améliorer les technologies d'extraction des pectines de la citrouille; une source agricole possédant des caractéristiques médicales et nutritives particulières; le peu de ces tentatives s'orientent vers l'extraction avec de l'eau à chaud qui reste depuis le temps une méthode conventionnelle la plus simple nécessitant beaucoup de temps et une haute température pour isoler toute la pectine disponible. Delà apparait le besoin d'améliorer cette technique pour le développement des procédés plus respectueux de l'environnementet durables ayant des avantages écologiques avérés et un coût compétitif pour l'extraction de la pectine.

A la lumière de toutes les composantes de cet état de l'art, on s'est mis ambitieux dans notre étude pour contribuer à approfondir les connaissances sur l'impact de quelques conditions opératoires de l'extraction par hydrolyse par l'eau à chaud sur la quantité et la qualité physico-chimiques des pectines issues d'une source agricole abondante en Algérie le *Cucurbita.pepo.*

Pour ce faire on a opté à balayer principalement les modes de chauffage entre classique et innovants comme les micro-ondes et l'induction électromagnétique qui offrent plusieurs avantages, tels quela consommation réduite d'énergie et le temps réduit d'extraction, etc.

Afin de tirer bénéfice de cette biomasse comme source de pectine et d'autres biopolymères, une bonne pour suite d'extraction de lignine ; polymère complexe aromatique thermoplastique et une des plus abondantes ressources renouvelables ;s'avère nécessaire pour une large cohérence àvaloriser la totalité du fruit dans une approche intégrée de bioraffinage.Cependant, sur la base de ses fonctionnalitéset propriétés intéressantes en bioénergie, la lignine offre des possibilités d'applications à plus hautevaleur ajoutée dans les produits biobasés car il estsimultanément stabilisateur UV et colorant,tensioactif renouvelables à côté de plein d'autres applications.

Dans le cadre de ce deuxième objectif de notre travail, on s'est intéressé à la comparaison de la quantité des lignines extraites des résidus des écorces du *Cucurbita.pepo* par rapport à celles des tiges des dattes. Ce déchet naturel expérimenté qui rentre dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché.

Dans une partie bibliographique de ce manuscrit, nous passons en revue de trois chapitres dans lesquels, il sera détaillé :

- ☞ Quelques généralités sur les sources végétales utilisées : le Cucurbita.pepo et les tiges des dattes, portant sur leurs informations botaniques, leur origine, leur importance…
- ☞ Les pectines dans leur coté historique, structural et ses différents usages et applications.
- ☞ Une rubrique portant une description des lignines.

Pour la partie expérimentale, une présentation du matériel et des méthodes utiles pour entreprendre le côté expérimental de notre travail s'est avéré nécessaire dans un quatrième chapitre. Tous les résultats trouvés et leurs interprétations sont présentés dans le dernier chapitre. Une conclusion générale vient à la fin pour récapituler tout ce qui ressort de ce travail menée de quelques perspectives.

Chapitre I

Présentation de la matièrevégétale

I .1.Les Cucurbitacées :

I.1.1. Description générale :

Les cucurbitacées sont une famille végétale qui offre une incroyable diversité de fruits : la volupté de leur forme, la couleur de leur peau, la multiplicité de leurs usages expliquent que les cucurbitacées comptent parmi les plantes les plus connues et les plus cultivées au monde. La figure I.1 montre les différents fruits de la famille des Cucurbitacées.

Les tiges sont grimpantes et pourvues de vrilles; elles sont herbacées, anguleuses et rudes. Le feuilles sont larges, à pétiole fistuleux, à lobes réniformes, parfois incisées ou déchiquetées. Les fleurs grandes et jaunes, sont unisexuées. Les fruits sont ronds ou allongés, presque toujours côtelés. Ils renferment les graines dans une cavité centrale, entourée de chair généralement épaisse.

I.1.2. Origine :

Ce sont des plantes annuelles, originaires des pays tropicaux. Apparues très tôt sur le continent américain (vers 6 000 av. J.-C.), elles ont eu un rôle majeur dans le développement de l'agriculture naissante en Amérique, d'où leur culture s'est propagée à tous les continents. Un peu partout sur le globe, les cucurbitacées sont aujourd'hui consommées (melon, pastèque, courgette), utilisées comme objets du quotidien (gourde) ou comme médicament (margose)**[1].**



Figure I.1 : Quelques fruits de certaines cucurbitacées

I.1.3.Classification des cucurbitacées :

Dans la grande famille des Cucurbitacées, les botanistes ont identifié environ 130 genres différents, eux-mêmes divisés en plus de 800 espèces environ**[2]**. Parmi eux on distingue le genre *Cucurbita* (Figure I.1). Ce genre comprend treize espèces, dont cinq sont cultivées pour l'alimentation (Tableau I-1):

- *Cucurbita ficifolia* : généralement appelée la courge de siam
- *Cucurbita maxima* : communément appelée potiron
- *Cucurbita mixta* : communément appelée la courge mexicaine
- *Cucurbita moschata* : communément appelée courge musquées ou muscades
- *Cucurbita pepo* : communément appelée citrouille

Tableau I-1: Les principales espèces et variétés du genre Cucurbita **[3] :**

Espèce	Variétés	Photos
Cucurbita.moschata	**Butternut**	
	Muscade de Provence	
Cucurbita. pepo	**Pâtisson**	
	Citrouille	
	Spaghetti	
Cucurbita maxima	**Giraumon**	
	Potimarron	
	Potiron	
Cucurbitaficifolia	**Courge de Siam**	
Cucurbitamixta ou argyrosperma	**Green stripedcushaw**	
	White Cushaw	
Telfairia occidentalis Hook.	**Telfairia occidentalis Hook.**	

I.1.4. Différentes variétés en Algérie :

- Courge Musquée de Provence (*Cucurbita moschata*).
- Potiron rouge vif d'Etampes (*Cucurbita maxima*).
- Potiron marron (*Cucurbita maxima*).
- Butternut (*Cucurbitamoschata*).

I.2. *Cucurbita. pepo (citrouilles) :*

I.2.1. Description botanique de *Cucurbita. pepo* (citrouilles) :

Le terme « citrouille » est d'abord apparu dans la langue en 1256 sous la forme de « citrole », pour prendre sa graphie actuelle en 1549. Il vient de l'italien citruolo, qui l'a emprunté au latin citrus, « citron ». La citrouille est une plante annuelle appartenant au genre Cucurbita et à la famille des Cucurbitacées. C'est aussi le nom de son fruit volumineux. La citrouille est de forme "ronde". Son pédoncule est dur et fibreux, avec 5 côtés anguleux, sans renflements à son point d'attache. Sa chair est filandreuse (Tableau I-2).

Tableau I-2: Description botanique et utilisation de la citrouille (*Cucurbita. pepo*).**[4]**

Déscritption des différentes parties	**Photos**
Nom de la plante : Nom vernaculaire : Calebasse Nom français : citrouille Nom latin : cucurbitapepo Famille : cucurbitacée Nom arabe : اليقطين **Caractères :** Couleur des graines : jaune Forme des feuilles : triangulaire très lobée Type de pilosités : épineux (rugosité) Aspect de sépale : fines Aspect de l'épiderme de fruit : brillant Forme du pédoncule du fruit : anguleux (5 angles) **Utilisation :** Les graines de citrouille sont utilisées comme diurétique, contre les parasites du système digestif, pour traiter la fièvre et les désordres gastro-intestinaux ainsi que les troubles du système urinaire, l'énurésie et l'irritation de la vessie **[5]**	  

I.2.2. Classification de Cucurbita pepo :

La classification de *Cucurbita. pepo* est représentée dans le tableau I-3.

Tableau I-3: Classification de *Cucurbita. Pepo***[3].**

Règne	plantae
Division	Manoliophyta
Subdivision	Spermatophytes
Classe	Magnoliopsida
Superordre	Rosanae
Ordre	Cucurbitales
Famille	Cucurbitaceae
Genre	Cucurbita
Espèce	Cucurbita. pepo

I.2.3. Composition chimique de *Cucurbita. pepo* :

La composition chimique de *Cucurbita.Pepo* se constitue de :

- ✓ composés nutritifs (protéines, fibres, lipides) à des teneurs variables avec la partie de la plante (Tableau I-4),
- ✓ caroténoïdes tel que β-carotène,
- ✓ alcools (cucurbitol, polyalcool),
- ✓ acides carboniques,
- ✓ acides aminés (citrulline et cucurbitine),
- ✓ chlorophylle,
- ✓ glucides
- ✓ minéraux (phosphore, calcium, magnésium, fer, cuivre et sélénium)**[6].**

Les grainessont riches en huile, elles contiennent35 à 55 % d'huile et 30 à 40% de protéines, ainsi que les vitamines tel que : la vitamine E, la vitamine A, les vitamines de groupe B (B_1, B_2, B_6), la vitamine C et la vitamine D **[7].**

Tableau I-4: Composés nutritifs dans les graines et l'écorce de la citrouille.

Composition	Partie du fruit	Quantité en g/kg
Carbohydrates	Chair	62.23 4
	Ecorce	3.76
	Graine	122.20
Protéines	Chair	2.08
	Ecorce	9.25
	Graine	308.83
Matière grasse	Chair	0.55
	Ecorce	4.71
	Graine	439.88
Fibres	Chair	3.72
	Ecorce	12.28
	Graine	148.42
Eau	Chair	967.7
	Ecorce	935.98
	Graine	7.06

I.3. Les pédicelles des dattes :

I.3.1. Généralités :

Le palmier dattier est un arbre rustique s'adaptant aux régions les plus arides du monde, et une monocotylédone arborescente de la famille des palmacées ou phoenicicacées, sous famille des coryphinées, du genre phoenix et de l'espèce phoenixdactylifera L. Il constitue la principale source de vie de la population Saharienne**[8].**

Par définition les tiges de dattes (pédicelle des dattes) (figure I.2) ce sont des sous-produits récupérés après la récolte de la production dattier, elle porte essentiellement les fruits et les grains**[9].**Elles rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché.

En Algérie, la culture du palmier dattier est essentiellement localisée dans les régions sahariennes. L'Algérie occupe la quatrième position parmi les pays producteurs de dattes dans le monde, pour la campagne 2013/2014 ; avec une production de 848 199 tonnes45 % ainsi les sous-produits du palmier dattier tel que les pédicelles de dattes (tige de datte)**[10]**.

Ces déchets sont couramment abandonnés ce qui représente des sources importantes de nuisance. Cette situation conduit à des pollutions qui peuvent avoir des impacts négatifs sur la santé humaine et l'environnement.



FigureI.2: Tiges des dattes.

I.3.2. Composition chimique des fibres des pédicelles des dattes :

Les composants majoritaires des fibres des pédicelles (tige de datte) sont :

- ✓ la cellulose brute,
- ✓ les hémicelluloses,
- ✓ la lignine, **[11]**

Ces fibres sont généralement pauvres en matières azotées (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Composition chimiques des fibres des pédicelles des dattes**[12]**

Composés	%
Matière sèche (%)	93.98
Matière Minérale (%)	8.03
Matière Azotée Totale (%)	3.93
Cellulose Brute (%)	36.55
Lignine (%)	19.58
Hémicellulose(%)	29.06

I.3.3. Utilisation des tiges des dattes :

La valorisation des déchets d'origine végétale comme les tiges des dattes connait plusieurs applications dans divers secteurs **[10]**:

- **Secteur de la construction**: Leurs disponibilités en abondance dans la nature, leurs propriétés physico-mécaniques et thermiques, permettent de les classer parmi les ressources stratégiques des énergies renouvelables qui peuvent être exploitées énormément dans la confection des matériaux destinés à des systèmes constructifs, l'incorporation des tiges de dattiers dans le mortier permet d'avoir un gain de plasticité et d'éviter une ruine brutale des éléments de structure ou de remplissage.
- **Secteur de l'environnement :** comme adsorbant afin de purifier l'eau des polluants organiques et des métaux lourds.
- **Secteur de l'agriculture :** comme aliment de bétail en zones arides. **[10]**

Chapitre II
Généralitéssur les pectines

II.1.Bref historique :

En 1790, la pectine a été découverte par Vauquelin comme composé chimique réel.C'est en 1825 que le chimiste français Bracconot donne le nom de «pectine» du grec pektikos signifiant «prise en gelée» aux substances extraites de fruits et qui gélifient en milieu sucré et acide. Depuis le début du XXème siècle, les pectines sont produites industriellement et sont utilisées comme agent gélifiant des denrées alimentaires. **[13]**

II.2. Définition des pectines :

Les pectines sont des substances d'origine végétale qui sont des biopolymères d'un caractère hydrocolloïde, à savoir des substances capables de piéger l'eau et de former des gels à faible concentration. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des parois cellulairesdes plantes supérieures,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 de la paroi.**[14].**

Dans un premier temps, les pectines sont insolubles et donnent une certaine rigidité aux tissus. Puis, ils sont dégradés en sucres et en acides lorsque le fruit mûrit **[15].**

La pectine est un polysaccharide composé majoritairement d'un enchainement par des liaison α(1-4) d'acide D-galacturoniques qui peuvent être estérifiés par du méthanol ou amidés (Figure II.1). Les degrés d'estérification et d'amidation sont définis comme étant le nombre fonctions carboxyliques méthylées et amidesrespectivement pour 100motifs d'acide galacturonique. La pectine est généralement extraite à partir de sous-produit de fabrication de jus de citron, de marc de pomme, écorces d'orange et de péricarpe de fruit de la passion **[16].**

II.3.Structure des pectines :

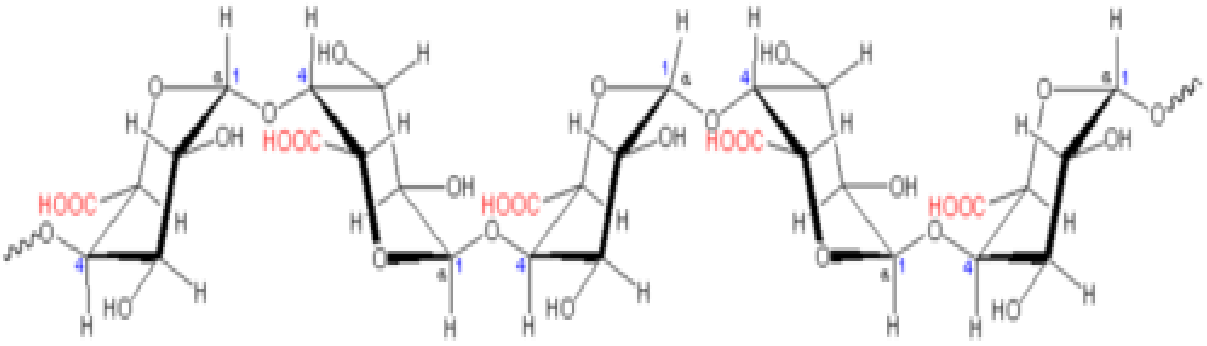
Les Pectines forme la classe la plus complexe de polysaccharide**[17],** composant les parois cellulaires primaires et cellulaires moyennes des plantes **[18].**

La structure des pectines est composée :

- Principalementde chaînes faiblement polymérisées d'acides galacturoniques liés en α(1→4) par une liaison glycosidique, appelée acides polygalaturonique. Cette région homogalacturonique à chaîne droite.La conformation α de ce biopolymère indique

que les enzymes de l'homme, comme l'α -amylase, sont capables de la dégrader, a contrario de la conformation β présente dans la cellulose.

- Dans une faible proportion 1 à 4 %, d'unités L-rhamnose liées en α(1-2) **[19],[20].** Chaque unité rhamnose introduit dans la chaîne un coude et confère donc l'ensemble une configuration en zigzag (FigureII.1). La présence d'une faible proportion de ces résidus est suffisante pour augmenter la flexibilité de la pectine. Cette zone de flexibilité, appelée 'coude pectique', faciliterait la formation d'un réseau tridimensionnel lors de la gélification.
- Des chaînes latérales de natures diverses, arabinane, galactane et arabinogalactane sont aussi greffées sur le squelette rhamnogalacturonique, d'où la grande diversité de ces polymères.



FigureII.1 : Molécule de la pectine **[21].**

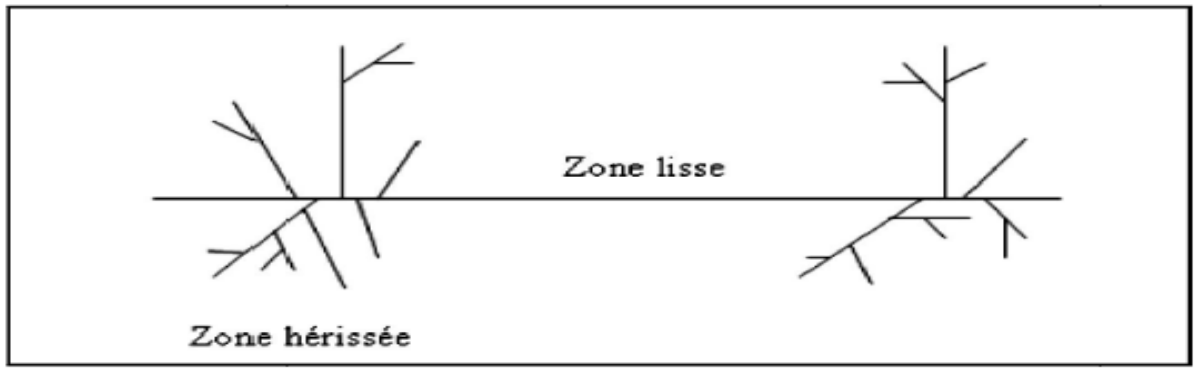
La structure fine des pectines peut varier en fonction de l'espèce végétale considérée, le stade de développement, la localisation pariétale ou tissulaire et la méthode d'extraction**[22,23].**

Typiquement, dans la paroi végétale d'un tissu indifférencié, les homogalacturonanes (HG) sont les plus abondants. Ils représentent 65% des pectines où :

- La proportion de rhamnogalacturonane I (RG I) est comprise entre 20% et 35% **[24].**
- Les rhamnogalacturonanes II (RG II) et xylogalacturonanes (XGA) sont des composés minoritaires qui représentent moins de 10% des pectines**[25,26,24].**

Ces différents domaines interagissent pour former une macromolécule complexe selon plusieurs modèles structuraux :

- ✓ Dans le premier modèle (figure II.2), les HG et XGA forment des zones lisses tandis que les RG I et RG II les zones hérissées **[27].**
- ✓ Dans le second modèle, le squelette principal est uniquement formé par les RG I, toutes les autres sous-structures forment des chaînes latérales**[28].**



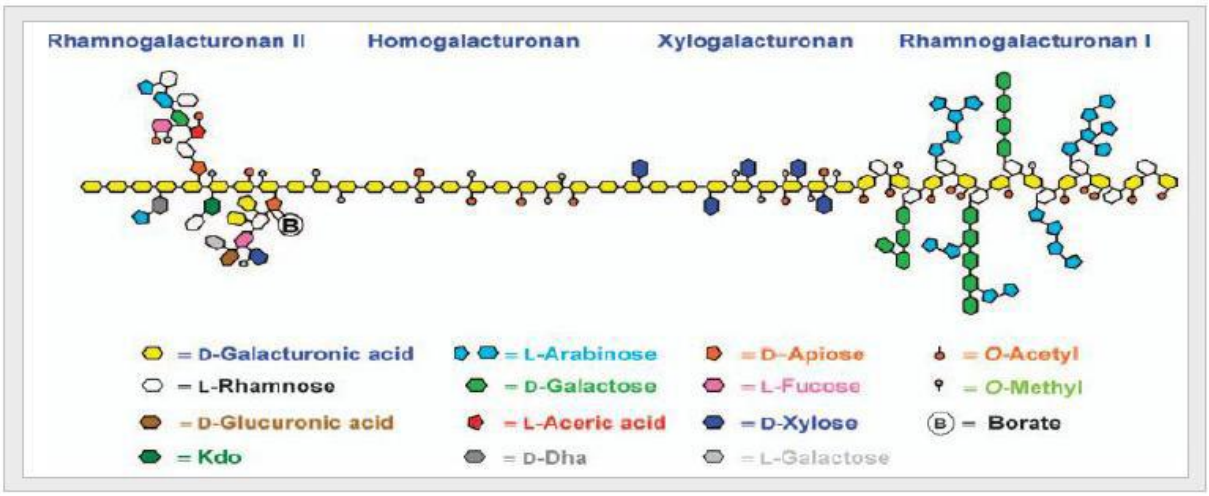


Figure II.2 : Structure schématique d'une molécule de pectine**[29].**

II.4.Les substances pectiques :

Les substances pectiques sont nombreuses **[30]**, on y trouve :

- ☞ **Les protopectines** qui sont des pectines hydrolysées ;insolubles dans l'eau puisqu'elles sont liées aux autres composants, servant à la rigidité des tissus végétaux.

- ☞ **Les pectines** qui sont des acides polygalacturoniques partiellement ou entièrement estérifiés ;
- ☞ **Les pectinates** qui sont des sels de pectines ;

- **Les acides pectiques** qui sont essentiellement des acides polygalacturoniques non estérifiés solublesdans l'eau à froid, cette forme apparaît au cours de mûrissement quand leur dégradation en sucres et en acide ait lieu par voie enzymatique ;
- **Les pectates** qui sont les sels d'acide pectique.

II.5. Types de pectines :

Les pectines sont identifiées à partir de leur degré de méthylation (DM) exprimé en %, qui est défini comme étant le nombre de fonctions carboxyliques méthylées pour cent motifs d'acide galacturonique de la chaîne principale (nombre de résidus méthylés par rapport aux résidus totaux). Selon leur degré de méthylation, on distingue :

- Les pectines « hautement méthylées » ayant un DM > 50% et désignées par HM pour High methoxyl (Figure II.3), elles sont majoritairement présentes dans la nature on retrouve essentiellement de la pectine HM avec un DM qui varie entre 60 et 90% **[31]**
- Les pectines « faiblement méthylées»ayant un DM < 50% et désignées par LM pour Low methoxyl (Figure II.4).Les pectines LM existent à l'état naturel mais sont généralement obtenues par dé-estérificationde la forme HM. Plusieurs méthodes existent pour obtenir cette modification : la déestérificationacide, alcaline à basse température et ou par voie enzymatique.

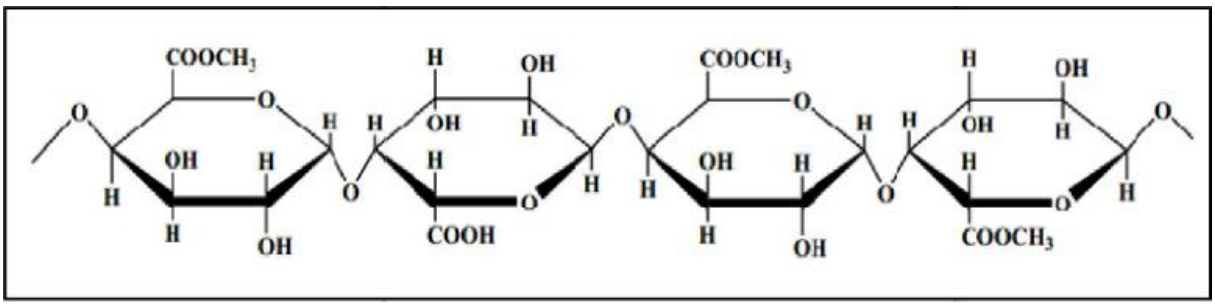
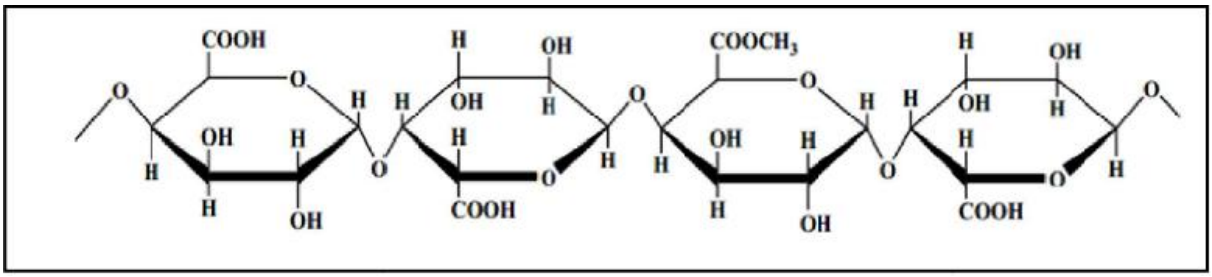


Figure II.3 : Pectines hautement méthylées**[32].**



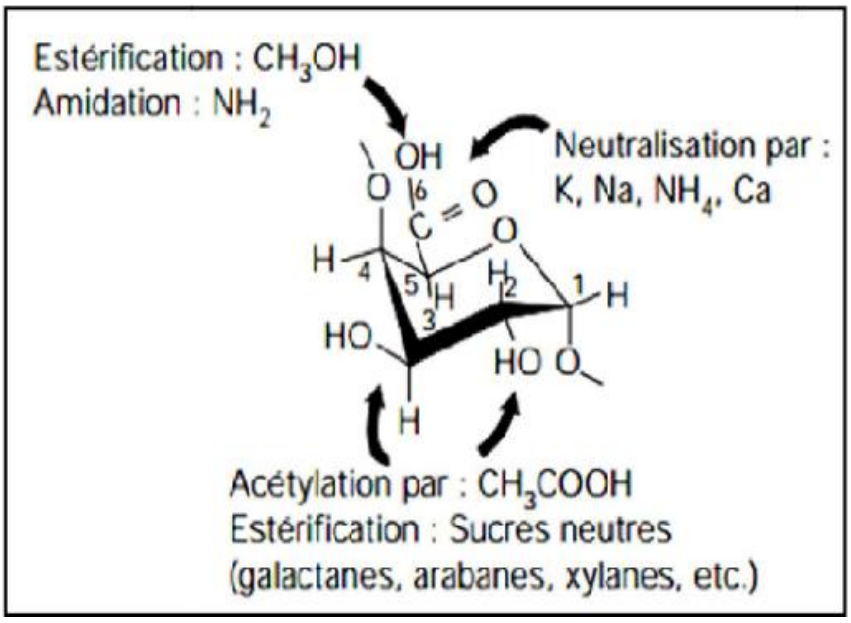
FigureII.4 : Pectines faiblement méthylées **[32]**.

Le DM de la pectine dépend de :

- Son origine végétale,
- Type de tissu
- La maturité de celui-ci.

Il est aussi possiblede modifier chimiquement la structure de la pectine pour lui conférer d'autres propriétés par amidation, en procédant à une dé-estérification des pectines HM en présence d'ammoniaque en suspension alcoolique qui permet de convertir les groupements méthoxyles en groupements amides primaires (-CONH2). Les facteurs influençant la réaction d'amidation sont : le type de chaîne alkyle de l'amine, la basicité du composé aminé (dépend du PH du milieu réactionnel), la polarité et la température du milieu réactionnel **[33].**

Les fonctions acides des pectines sont souvent neutralisées par la présence d'ions mono ou divalents tels que Na+ /K+/NH4+ /Ca++ (figureII.5) **[33].**



FigureII.5 : Substitution de l'acide galacturoniques.

II.6. Sources des substances pectiques :

Les sources industrielles principales des pectines sont le marc de pomme et les écorces d'agrumes (citron, orange) **[34].**La pectine se trouve dans les parois cellulaires d'autre plantes aussi (tableau II-1). Dans les fruits, outre les pommes et les agrumes, les pêches, les abricots, les poires, les goyaves, les coings, les prunes et les groseilles à maquereau sont connus pour

leur haute teneur en pectine. Parmi les légumes, les tomates, les carottes et les pommes de terre sont connues pour leur teneur élevée en pectine**[35].**

Tableau II.1: Principale sources de pectines d'intérêt industriel**[14].**

Fruit	Teneur en substances pectiques
Zeste d'orange	3,5-5,5
Pulpe de citron	2,5-4,0
Pomme	0,5-1,6
Banane	0,7-1,2
Pêche	0,1-0,9
Fraise	0,6-0,7
Tomate	0,2-0,6
Carotte	0,2-0,5
Fruit de passion	0,5
Mangue	0,26-0,42
Ananas	0,04-0,13

II.7. Propriétés physico-chimiques :

Les caractères polymériques et polyélectrolytiques des pectines leur confèrent un certain nombre de caractéristiques physico-chimiques, dont nous citons :

II.7.1. Solubilité et précipitation :

La pectine est soluble dans l'eau,formant une solution colloïdale, opalescente et insoluble dans l'éthanol.Les pectines se comportent comme des poly-électrolytes grâce à la présence degroupements carboxyliques dans leur squelette **[36].**En général,les pectines sont solubles en milieux aqueux (eau, solutions tampons à faible force ionique comme le formamide, le dimethyl-formamide, et le glycérol)**[37].**

Ainsi, un pH supérieur à 5,5 favorise la solubilisation de la pectine. Lors de la solubilisation de la pectine se succèdent 3 étapes : hydratation, gonflement et dissolution. Ce processus se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu.

La solubilité des pectines est conditionnée par un certain nombre de facteurs**[38]** :

- Le solvant, sa nature et sa force ionique,
- La nature de la pectine et sa concentration,
- Température,
- Masse moléculaire, une pectine sera d'autant plus soluble que sa masse moléculaire est faible **[23]**
- Taux de ramification, une structure fortement ramifiée favorise beaucoup plus la solubilisation de la pectine.
- Degré de méthylestérification et répartition des groupements méthyl-esters, la solubilité est d'autant plus importante pour destaux de méthylestérification fort quand ces fonctions carboxyliques sont engagées dans une estérification avec le méthanol **[40]**
- Les contre- ions d'autres polymères existants dans la solution,
- Le degré de polymérisation,
- L'ionisation des groupements carboxyles et leur distribution.

Les pectines peuvent être aisément précipitées en présence de solvants organiques (acétone, éthanol,isopropanol) et de cations mono et multivalents (Na+, Ca2+, H+, Al3+).

II.7.2. Stabilité et dégradation :

Les pectines en solution sont stables à pH 3-4. Pour des PH<3, et à basse température, les groupements acétyles et méthyles sont déstabilisés et les sucres neutres sont hydrolysés. Si la température augmente l'hydrolyse est accélérée.

En milieu alcalin et à basse température, les groupements esters sont saponifiés. En milieu neutre et à température ambiante, la saponification est accompagnée de la réaction de dépolymérisation. Cette dégradation a lieu uniquement dans les liaisons glycosidiques et dans les résidus de l'acide galacturonique méthoxylés. A des températures >60°C, la dégradation n'a lieu qu'à pHlégèrement acide (pH proche de 5) **[41].**

II.7.3. Viscosité :

Les agentsdits viscosifiants ont la capacité de modifier le comportement de la phase continue, sansformer des zones de jonction contrairement aux gélifiants et certains stabilisants. La pectineHM possède cette caractéristique due à son haut poids moléculaire. 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 viscositéintrinsèque des pectines est influencée par :

- Le DM lié à la masse molaire **[42].**
- Des conditions extrinsèques (température, nature de solvant, pH) **[43,44].**

Les pectines de la betterave sucrière ont une faible viscosité par rapport à celles issues du citron ou de la pomme **[41].**

II.7.4. Emulsification :

Le rôle d'un agent émulsifiant est de réduire la tension interfaciale d'une émulsion (eau dans l'huile, huile dans l'eau…) pour lui permettre de se diviser en fines gouttelettes et d'être stable. La plupart des polysaccharides ne sont pas considérés comme des émulsifiants. Néanmoins, les pectines peuvent être utilisées comme agents émulsifiants à condition de réduire leurs interactions avec les ions divalents **[45].**

Le pouvoir émulsifiant des pectines est influencé par les caractéristiques structurelles de celles – ci et les conditions extrinsèques comprenant la concentration en polymère et le pH de la solution **[46].**

Les études réalisées sur les pectines dépolymérisées de citrus ou de pomme ont montré qu'à des poids moléculaires inférieurs à 80 kDa, ces dernières possèdent de bonnes propriétés émulsifiantes avec un taux d'acétylation bas **[47].**

II.7.5. Gélification :

Les molécules gélifiantes sont des macromolécules qui forment un réseau en solvatation. Ce réseau tridimensionnel (système colloïdal) solide contient entre ses mailles une phase liquide**[48].**Les pectines sont capables de former des gels par différents mécanismes, quel que soit leur degré de méthylation :

- Pour le cas des pectines HM, le degré d'estérification (DE) conditionne la rapidité de la prise du gel, plus il est élevé, plus la formation du gel est rapide.Les pectines HM sont capables de former un gel à pH acide (2.20 – 2.80) en présence d'un sucre, par exemple : le saccharose **[13].** Ces deux éléments favorisent les interactions pectine – pectine plutôt que les interactions pectine – eau, ceci suite à la diminution des répulsions

électrostatiques (pH acide) et de l'activité de l'eau (présence de sucre) **[49].** Dans ce cas, le mécanisme de gélification correspond à la formation d'interactions hydrophobes entre les groupements méthyles et les liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyliques des résidus d'acide galacturoniques non estérifiés et les alcools secondaires **[50].**

- Les pectines faiblement méthylées (LM) sont capables de fixer fortement les ions divalents tels que le calcium. La présence de cations avec la pectine entraine la formation d'interactions entre leschaînes, formant des ponts cationiques. Ces associations sont responsables de la formationd'un gel. La force de ces interactions est influencée par desfacteurs intrinsèques (masse molaire, régions ramifiées, distribution des groupementsméthoxylés, DM) et extrinsèques (pH, température et concentration en cation, nature ducation) **[51].** Ces pectines gélifient en présence de cations alcalino-terreux (le calcium pour les gels alimentaires), pour obtenir un gel plutôt qu'un précipité, la réaction entre le Ca2+ et les pectines LM doit être lente **[52].** Pour les pectines LM amidées, la cinétique de gélification est proche de celle des pectines LM classiques, néanmoins, la présence des groupements amides permet la gélification des pectines LM à pH acide inférieur à 3 **[53].** Ce comportement des pectines LM est utilisé dans l'industrie des produits lactés.

II.7.6.Masse moléculaire :

Les propriétés physiques des pectines dépendent fortement de leurs masses moléculaires**[54].**La masse moléculaire des pectines est relativement difficile à évaluer notamment à cause de leur hétérogénéité et leur caractère polyanionique. La masse moléculaire des pectines est comprise entre une dizaine et une centaine de KDa. Basé sur la viscosimétrie, lamasse molaire moyenne de la pectine commerciale varie entre 50,000 et 150,000 daltons. Elle dépend à la fois de l'origine des pectines et de leur mode d'extraction. En effet, certaines méthodes d'extraction, visant à purifier les échantillons, peuvent entraîner des dépolymérisations des chaînes de pectine.

A ce sujet, la technique HPLC d'exclusion stérique couplée au laser light scattering qui améliorerait sensiblement la caractérisation du poids moléculaire des pectines a été développée **[55].**

II.8. Dégradation chimique des pectines :

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

- La désestérification : réaction classique qui libère le méthanol et forme des pectases.
- La dépolymérisation.

Ces deux types de réactions dépendent du pH et de la température :

- ☞ En milieu acide (pH = 1-3), à température inférieure à 10 °C, la désestérification prédomine alors qu'à plus forte température la dépolymérisation a lieu plus rapidement et peut conduire à unedégradation totale des pectines **[13],**
- ☞ En milieu neutre ou alcalin, à basse température, les substances pectiques sont désestérifiées sans incidence notable sur leur degréde polymérisation **[56].**

II.9. Utilisations des pectines :

Les substances pectiques ont fait l'objet de nombreuses recherches portant notamment sur leurs fonctions au sein de la paroi végétale, leur structure chimique et leur caractérisation en tant qu'additifs. Toutes ces recherches ont conduit au développement de nombreuses applications de la pectine dans divers domaines tels que : l'industrie cosmétique et plastique.

D'un point de vue nutritionnel, La pectine peut jouer un rôlebénéfique en nutrition humaine en piégeant un certain nombre d'éléments présents dans lalumière intestinale.Les pectines sont considérées comme des fibres alimentaires qui exercent des effets physiologiques sur le tractus intestinal en réduisant le temps du transit et l'absorption du glucose **[57].**

Les pectines sont aussi utilisées dans le domaine pharmaceutique comme agents anti diarrhée, pour la désintoxication et l'élimination du cholestérol dans le sang **[13].**

II.9.1. Pectine dans l'industrie alimentaire :

La propriété gélifiante des pectines leur donne un grand intérêt dans l'industrie alimentaire.Ces substances pectiques sont essentiellement utilisées comme agents de texture, gélifiants, stabilisants et épaississants **[31,23,44],** elles sont utilisées comme ingrédient dans la préparation des confitures, des marmelades et des gelées.Plusieurs études**[58,59,60],**ont montré que les pectines peuvent être utilisées comme stabilisateur d'émulsion. Ces dernières sont également utilisées comme stabilisateur pour les acides (cas des produits laitiers). Les pectines sont employées dans la fabrication de l'emballage alimentaire comme films comestibles biodégradables, respectant l'environnement **[61].**

II.9.2. Pectine dans la médecine et l'industrie pharmaceutique :

Jusqu'en 2002, les pectines étaient l'un des ingrédients principaux utilisés dans des pastilles pour le mal de gorge comme adoucissant. On leur trouve des applications dans le domaine pharmaceutique où elles sont utilisées comme agents anti diarrhée, pour la désintoxication, régulateurs et protecteurs gastro-intestinaux. Elles ont notamment un effet efficace pour l'élimination du cholestérol dans le sang **[62].** Elles sont employées dans les préparations curatives de blessures et particulièrement et surtout dans les adhésifs médicaux, tels que les dispositifs de colostomie **[63].**

Comme prophylactique naturel, la pectine agit contre l'empoisonnement des cations toxiques,elle s'est montrée efficace dans l'élimination du plomb et du mercure dans l'appareil gastro-intestinal et les organes respiratoires. Lorsqu'elle est injectée par voie intraveineuse, elle réduit le temps de coagulation du sang prélevé. De ce fait, elle est utile dans le contrôle de l'hémorragie ou de saignement local. Les combinaisons de celle-ci avec d'autres colloïdes ont été largement utilisées pour traiter la diarrhée, particulièrement chez les enfants en bas âge **[63].**Elle a une action antimicrobienne in vitro à l'égard de quelques souches bactériennes **[64].** Dans les formulations à libération contrôlée, les hydrogels de pectine se trouvent dans les comprimés comme liant **[58].**La pectine s'est révélée aussi d'une action prometteuse dans les colites ulcéreuses, la maladie de crohn et du cancer du côlon**[63].**

II.9.3. Pectine comme matrice d'encapsulation :

Les pectines sont très utilisées comme matrices d'encapsulation et de vectorisation de molécules d'intérêt (arômes, antioxydants, antimicrobiens, huiles essentielles, principes actifs…) **[30,65]** en raison de leurs propriétés gélifiantes et filmogènes. A ce sujet, différents travaux ont été réalisés. Une technique de mise au point des microsphères à base de prednisone a été développée pour la thérapie ciblée du côlon où la pectine est utilisée comme agent d'enrobage **[66].**

De même, un système multiparticulaire a été mis au point (microsphères pectiques chargées de Tramadol) pour le traitement du syndrome de l'intestin irritable **[67].**La pectine comme agent d'encapsulation a été utilisée pour préparer des microbeads chargées de polyphénols extraits à partir des pelures de grenade**[65].** Elle a été aussi utilisée pour l'encapsulation de l'huile de foie de requin**[68].**

II.9.4. Pectine dans le domaine des biomatériaux :

Parmi les matériaux composites synthétiques similaires à l'os, nous avons le polymère/minéral. Ce composite est constitué d'une hydroxyapatite carbonatée (phase minérale) et du collagène (phase organique). Dans ces composites, le renfort contribue à améliorer la résistance mécanique du matériau **[69].**

II.9.5. Pectine dans le domaine cosmétique :

Les propriétés de la pectine sont utilisées dans une variété d'applications personnelle de soin, y compris des produits de peau et cheveux. Les gels de pectine peuvent être employés pour préparer des pâtes sans utilisation des agents tensioactifs.Dans les produits cosmétiques, elle agit en tant que stabilisateur dans la fabrication des vernis, des huiles et des crèmes. Elle est aussi utilisée comme un agent épaississant et stabilisant dans les gels pour les cheveux, les lotions et les shampooings**[70].**

II.10. Méthodes d'extraction des pectines :

Il n'existe pas à proprement parler de normes d'extraction des pectines. Parmi les pratiques utilisées, beaucoup reposent sur un savoir-faire propre à chaque laboratoire. Nous citons quelques-unes de ces pratiques qui sont données dans la littérature **[71,72,73].**

II.10.1. Extraction par voie chimique :

L'extraction par voie chimique consiste à solubiliser les pectines restant dans la pulpe ou les écorces, à l'aide d'acide dilué (acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou, dans certains cas, l'acide sulfurique), à chaud. Le processus de production de pectine comprend trois étapes principales :

• Préparation de la matière première et solubilisation de la protopectine. Dans cette étapeva transformer lapropectine en acide pectinique

• Précipitation alcoolique des pectines.On peut aussi utilise une précipitation avec des sels insolubles, par l'addition d'un cation polyvalent, habituellement l'aluminium.

• Lavage, séchage, broyage et standardisation des pectines extraites.

Les conditions d'extraction (pH, température, temps et ratio : solide-liquide) doivent être optimisées pour obtenir chaque type de pectine avec des rendements acceptables **[74]**.

II.10.2. Extraction enzymatique :

Les enzymes non pectolytiques sont les cellulases, hémicellulases et protéases. Ces enzymes solubiliseraient les pectines par destruction des réseaux celluloses, hémicelluloses et protéiques.Dans cette méthode, l'enzyme brise les liaisons osidiques de la pectine ce qui diminue la viscosité de la solution, facilitant la filtration et la centrifugation. Cette méthode d'extraction a l'avantage d'être moins polluante que les précédentes. Cependant, la production enzymatique reste coûteuse et la réaction est difficile à contrôler, elle peut entrainer une dégradation de la pectine. De manière générale, les enzymes isolent des fractions pectiques d'une grande diversité, allant du polymère de haute masse molaire à ceux de faibles masses molaires.

Les pectines extraites par voie enzymatique ont un degré d'estérification élevé, ce qui augmente leur solubilité dans l'eau **[73].** En comparaison avec l'extraction acide, l'extraction des pectines par les enzymes non pectolytiques conduit à un rendement plus important **[76,77,78].**

II.10.3. Extraction physique :

De nombreux procédés d'extraction des pectines sont considérés comme physiques (ou mécaniques). Parmi ces procédés on trouve :

• Procédés thermiques,

• Extraction par irradiation micro-onde : elle permet d'obtenir un bon rendement en pectine avec le moindre temps de réaction **[79,80].**De plus, l'extraction par micro-ondes limiterait les phénomènes dedépolymérisation de la pectine qui peuvent être observés lors de l'extraction acide**[81].**Dans cette méthode, lors du chauffage par micro-ondes, la pression s'accumule dans lematériau à extraire. Cette pression modifie la structure cellulaire du résidu et permet unemeilleure pénétration des solvants d'extraction **[82],[83].**

• Irradiation γ : induit principalement à la formation de radicaux hydroxyles libres qui catalysent la dépolymérisation du polysaccharide**[84].**

•Extraction par chauffage assisté par ultrasons :En milieu liquide, le traitement par ultrasons conduit à un phénomène de cavitation, cela entraine la formation de bulles microscopiques instables qui vont imploser. Ce phénomène fait varier la température et la pression à proximité des bulles et dans ces conditions la structure de matière végétale mis en solution est modifié,

ce qui permet une meilleure pénétration des solvants d'extractions.L'extraction à chaud assisté par ultrasons est une méthode ayant l'avantage de diminuer le temps d'extraction et augmenter le rendement par rapport aux méthodes classiques (hydrolyse en milieu acide). Il a été constaté que les ultrasons ont tendance à dégrader les polymères comme la pectine **[85].**Cependant, à une température supérieure à 100 °C des quantités résiduelles de protéines ou de peptides présentes dans l'échantillon peuvent générer des molécules indésirables.

Chapitre III

Généralitéssur la lignine

III.1. Historique de la lignine :

En 1838, le chimiste Français Anselme Payen, en attaquant le bois par de l'acide nitrique, a identifié deux parties chimiquement très distinguées dont il désigna le précipité comme étant de la cellulose et le reste de la « la matière incrustante »**[86,87,88].** Celle-ci prit le nom de lignine pour la première fois en 1857 sous la plume de Franz Ferdinand Schulze **[89].** Ce mot provient du latin « lignum » qui signifie bois.

En 1897, le scientifique suédois P. Klason déclare la lignine non cellulosique et pourvue d'un caractère aromatique. Par la suite, il a montré que la lignine était reliée structurellement à l'alcool conifférylique **[90].**Il a proposé une méthode de détermination quantitative de la lignine à l'aide de l'acide sulfurique à 72% en 1908. La lignine acide insoluble est toujours déterminée quantitativement par ce procédé et appelée la lignine de Klason **[91].**

Cependant, toutes les lignines isolées par les différentes méthodes d'extraction **[92,93].** Sont structurellement différentes de la lignine présente à l'origine dans le bois. La lignine MWL de Björkman obtenue par extraction du bois à l'aide de solvants organiques après une dégradation mécanique de celui-ci, est considérée à cette époque comme la lignine la plus proche structurellement parlant de la lignine originelle du bois**[94,95,96].**

En 1950, des enzymes ont été utilisées pour isoler une lignine **[97].** Ces techniques utilisant des micro-organismes vivants ont aussi montré des similitudes intéressantes avec la lignine native**[98].** La première structure proposée de la lignine fût celle du bois d'épicéa par Freudenberg en 1950. Par la suite, d'autres scientifiques continuent à proposer des modèles pour la structure de la lignine citons par exemplela lignine de l'épinette **[99].**

III.2. Définition de la lignine :

Les lignines sont des polyphénols, macromolécules tridimensionnelles partiellement hydrophobe ayant une masse moléculaire variable et pouvant être très élevée**[100].** Ils sont des polymères qui représentent le deuxième constituant le plus abondant dans les végétaux après la cellulose. Ellessont toujours associées à la cellulose, se déposant sur celle-ci. En effet le dépôt de lignine occupe tout l'espace laissé libre par la cellulose et les polymères de la matrice. Les lignines sont des molécules non glucidiques caractéristiques du bois présentes au niveau de certains tissus particuliers de la plante et renforcent ainsi leur rigidité et leur résistance mécanique à la compression, pour permettre la formation d'arbre. Les lignines sont des molécules hydrophobes qui restent mouillable mais qui sont imperméable à l'eau.

La lignine est indispensable à la formation des vaisseaux et ainsi au transport de l'eau dans les végétaux supérieurs. Ce sont des substances amorphes de nature partiellement aromatique dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques précurseurs(figure III.1)**[101]** :

- L'alcool coumarique,
- L'alcool conifférylique unité guaïacol,
- L'alcool sinapyliqueou encore appelé l'unité syringole.

La lignine est principalement présente dans les arbres à hauteur de 20-25% en masse. Tandis qu'on la retrouve en quantité moyennement inférieure dans les plantes saisonnières utilisées dans l'agriculture. Sa présence n'est pas répartie de manière égale dans les végétaux ; on la retrouve majoritairement dans le tronc pour les arbres et dans la tige ou les coques entourant les graines ou les fruits. La lignine fait preuve d'une grande variabilité et complexité.

Le caractère hydrophobe de la lignine permet d'éviter l'absorption incontrôlée de l'eau dans la paroi végétale. La lignine joue aussi le rôle de barrière aux attaques fongiques et bactériennes des fractions glucidiques**[102]**.

III.3. La structure de la lignine :

Il s'agit d'un polymère réticulé in situ ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce, de l'âge du végétal, et des conditions climatiques environnantes, etc.Les trois alcools précurseurs polyfonctionnels constituants les unités phénylpropanoïquessont copolymérisés dans une structure tridimensionnelleet forment des structures hétérogènes aléatoiresvastes et amorphes (figureIII.2), la teneur de ces composants est différente selon l'origine végétale des lignines**[103].**

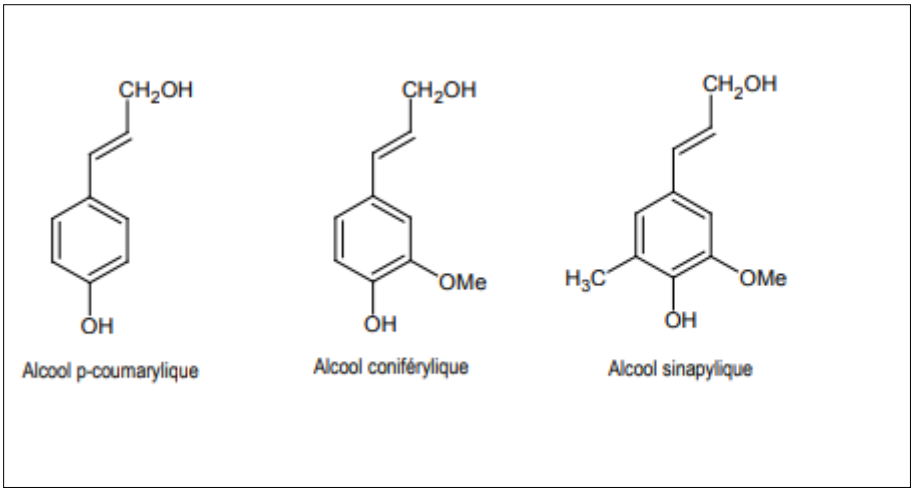


Figure III.1 : Les trois unités précurseur (monolignols) de la lignine**[104].**

La différence entre ces trois unités est due au nombre de groupements méthoxyles substitués sur le noyau aromatique. Effectivement, la position 3 du noyau aromatique de l'unité conifférylique est occupée par un groupement méthoxyle; pour l'unité sinapylique, ce sont les positions 3 et 5 qui sont occupées par ces groupements, alors que l'unité p-coumarylique n'est pas substituée par des groupements méthoxyle.

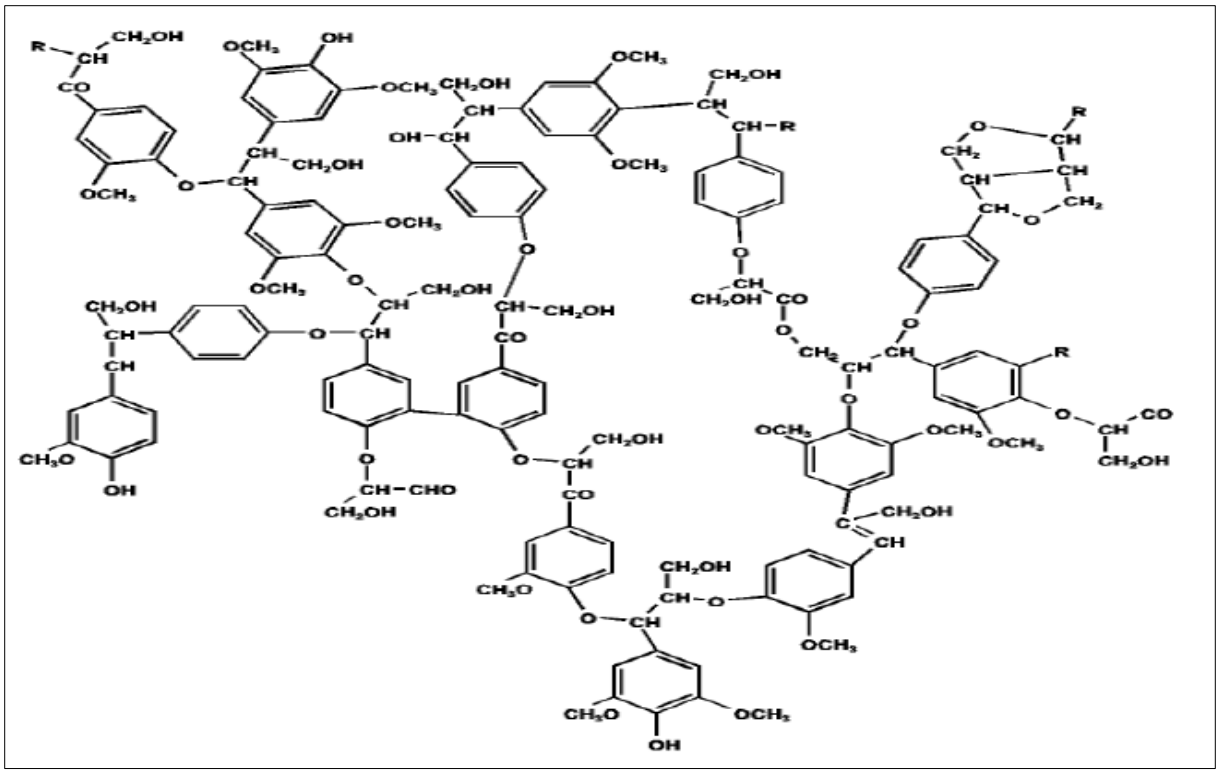


Figure III.2: Schéma structural de la lignine**[104].**

Selon l'espèce de la plante, le rapport entre ces trois unités phénylpropanoides varie, par exemple, dans les gymnospermes, la majorité des unités provient du précurseur guaïacyle alors que dans les angiospermes, le rapport est équilibré entre les unités provenant des précurseurs syringyles et celles des guaïacyles **[105].**Dans ces deux espèces, le troisième monolignol p-coumarylique s'avère peu présent. Son observation s'effectue plutôt avec les deux autres unités guaïacyle et syringyle dans les plantes herbacées.

Dans la macromolécule de la lignine, il a été identifié une variété de liaisons inter-unités (figure III.3). Il existe majoritairement des liaisons éther (C - O - C) dont la liaison β-O-4' qui est la plus importante dans les lignines. Cependant d'autres liaisons éther et carbone-carbone sont observables en moindre quantité. La quantité des différentes liaisons covalentes peuvent aussi varier en accord avec l'origine de la biomasse **[106].**

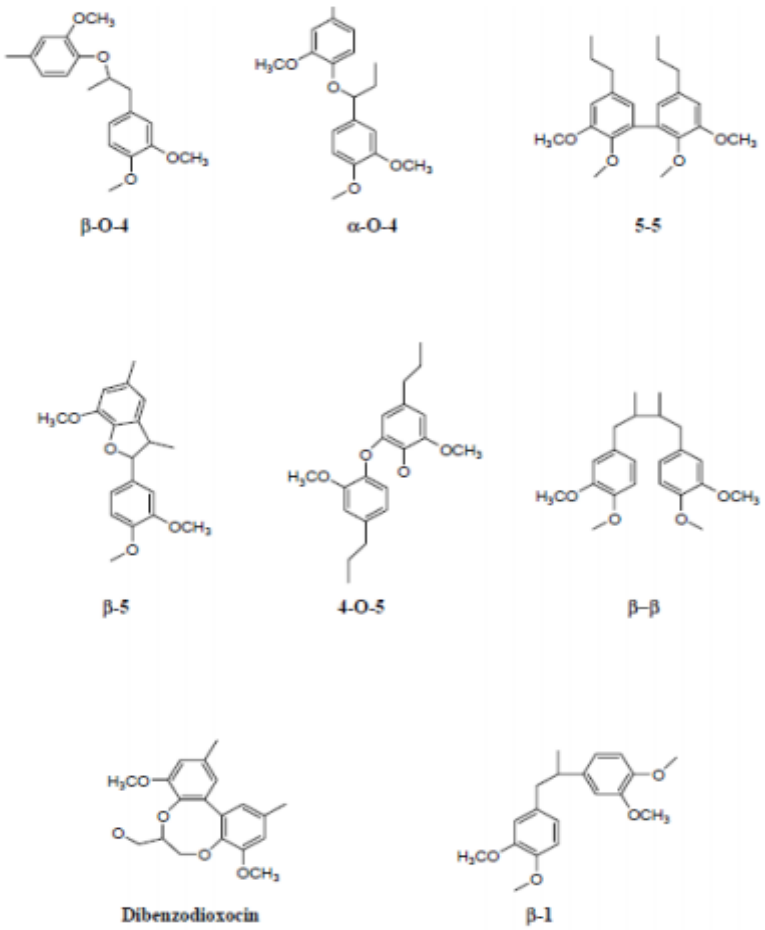


Figure III.3 : Les liaisons covalentes éther et carbone-carbone majoritairement présentes dans la lignine **[107].**

III.3.1. Groupements fonctionnels :

La lignine est composée d'un grand nombre de noyaux aromatiques, mais aussi de groupements fonctionnels dont la teneur varie selon l'espèce de la plante et le procédé utilisé pour l'extraction de la lignine, il s'agit :

- ☞ des groupements hydroxyles phénoliques et aliphatiques,
- ☞ des fonctions méthoxyles,
- ☞ des fonctions carboxyles et carbonyles.

La haute variabilité de la lignine est liée à des paramètres tels que la famille des végétaux, l'espèce, la région géographique déterminant la composition du sol et les conditions climatiques, l'âge (principalement pour les arbres), la saison de l'année, la partie de la plante, etc**[99,108,109,110].**

Comme un code ADN chez l'être humain, on peut alors imaginer que chaque végétal possède une structure unique de lignine. Toutefois, comme pour les hommes, il existe de fortes similitudes entre les différentes lignines dans la nature. Depuis une centaine d'années, la ligninea été étudiée afin de pouvoir être modélisée par une représentation simplifiée, largement acceptée par la communauté scientifique**[111]**.

III.4. Rôle de la Lignine dans la Biomasse :

Comme l'indique la Figure III.4, la lignine compose la matière végétale, au même titre que la cellulose, les hémicelluloses et les extractibles. À l'état naturel, la lignine joue quatre rôles vitaux au végétal **[109,113,114,115,96]:**

1. colmate les espaces entre les micro-fibrilles et agit comme matière de cimentation en conférant au bois sa résistance et sa compacité ;

2.joue un rôle important dans la résistance aux maladies et autres adversités dela plupart des stress biotiques et abiotiques ;c'est une barrière microbienne défensive envers les agressions du milieu extérieur ;

3.charpente tridimensionnelle apportant de la rigidité à la paroi végétale ;

4.régulateur de la rétention d'eau grâce à ses propriétés hydrophobes.

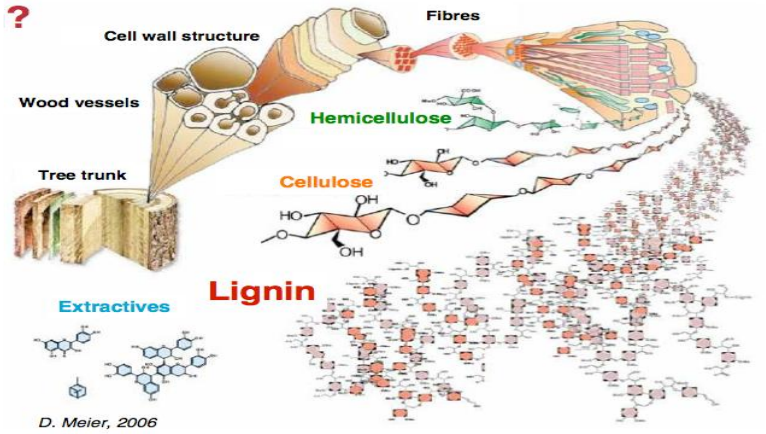


Figure III.4 : Localisation de la lignine dans la biomasse**[116].**

III.5. Méthodes d'extraction de la lignine :

Tous les procédés chimiques papetiers procèdent en deux étapes pour la séparation des polymères ligno-cellulosiques :

- Libération et solubilisation des hémicelluloses et de la lignine sous forme de liqueur noire;
- Filtration de la cellulose restée insoluble, et concentration du filtrat (liqueur noire).

III.5.1. Extraction selon Funaoka et Abe :

La méthode proposée par Funaoka et Abe **[117]** présente de grands avantages, parmi lesquels la facilité d'extraction de la lignine et l'utilisation d'un minimum d'équipement. Suivant les étapes :

1. La biomasse ligno-cellulosique broyée est mélangée avec l'ortho-crésol dans un mortier afin d'obtenir un mélange homogène.
2. La cellulose et les hémicelluloses contenues dans la biomasse sont hydrolysées à l'aide de l'ajout progressif d'acide sulfurique sous agitation constante, jusqu'à obtenir un liquide visqueux de couleur variant de beige à vert foncé.
3. Par centrifugation, on obtient la séparation de deux phases visqueuses. En partie supérieure, on trouve la lignine dissoute dans l'ortho-crésol, et en partie inférieure, la solution d'acide sulfurique incluant la cellulose et les hémicelluloses hydrolysées. Il est également possible de visualiser une troisième phase, à l'interface des deux autres, composée d'acides gras, de résines et de lipides.

4. La phase supérieure est recueillie puis extraite afin de séparer l'ortho-crésol de la lignine.

L'extraction de la lignine étant très incomplète, certaines variantes utilisant d'autres solvants phénoliques d'extraction (méta-crésol, para-crésol), visant à augmenter le rendement d'extraction, ont été tentées mais sans succès.

III.5.2. Extraction selon la méthode de Klason :

La biomasse broyée et tamisée doit être préalablement traitée par un mélange composé d'alcool-benzène ou d'acétone afin d'éliminer les extractibles lipophiles tels que les cires, les graisses, certaines résines et les gommes du bois cette étape est une pré-extraction.Cette opération est suivie d'une première hydrolyse des polysaccharides en utilisant de l'acide sulfurique. L'hydrolyse est poursuivie par chauffage sous reflux en milieu acide dilué.

L'ensemble est ensuite filtré, lavé et séché à l'étuve. Cette procédure est une méthode de référence pour la détermination de la lignine dans le bois et dans les autres matières végétales.

Cependant, l'hydrolyse en milieu acide fort modifie considérablement la structure de la lignine **[118,119].**

III.5.3. Extraction alcaline de la lignine(procédés kraft) :

Le procédé Kraft est le procédé le plus utilisé avec environ 80% de la productionmondiale de pâte à papier. Seule une faible quantité de lignine peut être extraite du bois par traitement alcalin à froid en solution diluée. Par un traitement alcalin,une délignification significative ne peut être obtenue qu'à haute température sous agitation àla pression de 5,4 bars (figure III.5). Après refroidissement du mélange toujours à l'intérieur de l'autoclave,la liqueur noire est ensuite récupérée avec la cellulose. Le tout est filtré et lavé à l'eau distillée. La liqueur noire recueillie dans le filtrat est ensuite évaporée sur un évaporateur rotatif afin d'éliminer le plus d'eau possible. Le concentrât de liqueur noire ainsi obtenu contient la lignine alcaline**[120].** La lignine contenue dans la liqueur noire est purifiée par précipitation en milieu acide selon la méthode décrite par **[121].**La délignification d'une masse végétale s'effectuerait en 3 étapes**[122]** :

- La première étape dite délignification initiale : rapide mais limitée par diffusion, correspond à la solubilisation d'environ 20% de la lignine. Durant cette étape, la

structure macromoléculaire subit une réticulation partielle, laquelle facilite la pénétration des réactifs.

- La deuxième étape dite délignification principale est caractérisée par la dissolution de la majeure partie de la lignine (70% environ) et correspond à la rupture des liaisons β-O-4.
- L'étape finale correspond à l'élimination des quelques pourcents de lignine restante. Elle est peu sélective et fortement dégradante des polysaccharides. L'extraction totale ne peut être obtenue qu'au prix de conditions draconiennes induisant une forte dégradation des polysaccharides et une forte baisse de rendement en végétal.

Des rendements en lignine de l'ordre de 10 à 12 % ont été ainsi obtenus sur des cuissons alcalines d'épinette noire. D'autres méthodes d'extraction de la lignine ont été décrites dans la littérature, parmi lesquelles l'emploi de micro-ondes**[123]** et de l'ultrafiltration **[124].**

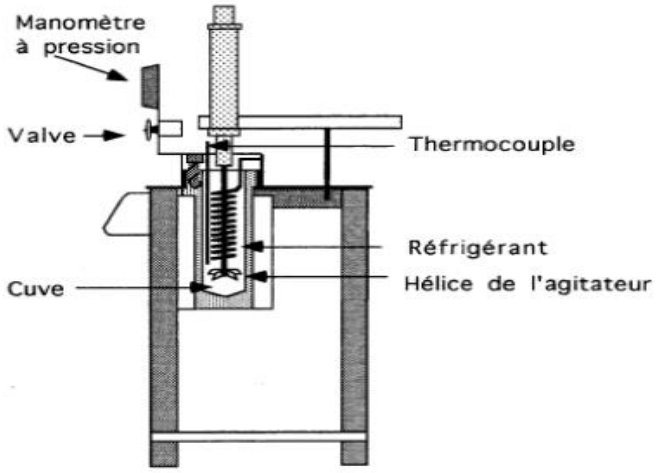


Figure III.5 : Schéma de l'autoclave utilisé pour la cuisson de la lignine **[120].**

III.6. Les différents types de lignine :

III.6.1. La protolignine :

La protolignine est le terme désignant la matrice macromoléculaire de lignine dans son environnement chimique natif de la biomasse ligno-cellulosique. Il s'agit d'un composé chimique encore mal défini dont les connaissances moléculaires sont toujours en évolution **[125 ,126].**

III.6.2. Les lignines analytiques :

L'avantage de ces lignines analytiques est l'abondance des données structurales publiées dans la littérature car elles servent de composés d'étude pour représenter la protolignine. Cependant, ces composés ne sont pas disponibles dans le commerce et leur obtention nécessite du matériel expérimental spécifique et s'accompagne de très faible productivité. Leslignines analytiques sont extraites par des procédés lents et peu dénaturant**[127].**

III.6.3. Les lignines techniques :

Les lignines techniques sont des préparations industrielles provenant de l'industrie du bois. Elles sont donc disponibles commercialement en grandes quantités. Les modes d'extraction étant fortement dénaturants, la structure chimique originale de la lignine est fortement modifiée et altérée. Parmi les principales lignines techniques, se distinguent les lignines Kraft, les ligno-sulfonâtes, les lignines alcalines, les lignines organosolves et les lignines explosées à la vapeur **[128].**

III.7. Propriétés des lignines :

- Les lignines isolées ont généralement un poids moléculaire voisin de 2.000 à 5.000 **[129].**
- Les lignines sont difficilement dégradées, très résistantes à de nombreux agents chimiques et biochimiques ; seules certaines bactéries et champignons, comme les Polyphores sont capables d'assurer la lignolyse.
- Elles sont très réactives parce qu'elles contiennent entre autres des fonctions phénoliques et hydroxyles **[87].**
- Les lignines sont insolubles dans l'eau, les acides et les solvants organiques communs du fait qu'elles constituent un réseau infini, mais partiellement solubles dans les solutions alcalines.
- Les lignines sont des polymères amorphes tridimensionnels, thermoplastiques, qui peuvent être mélangés avec la plupart des thermoplastiques pour produire des composites.
- Généralement, les lignines de bois tendre ont un Tg (température de transition vitreuse) légèrement supérieur aux lignines de bois dur, ce qui est probablement dû à une structure plus réticulée dans les bois tendres ou à une association avec des polysaccharides.
- La lignine native dans le bois a le Tg le plus bas (65-105°C) et les lignines modifiées sont connues pour avoir un Tg supérieur : 110-160°C pour la lignine du bois broyé et 124-174°C pour la lignine Kraft soufrée **[130].**

III.8. Importance des lignines:

Bien que la lignine soit une ressource abondante qui suscite l'intérêt de la communauté scientifique à hauteur de 6 000 – 8 000 publications par an, elle est très peu valorisée dans des produits manufacturés à l'échelle industrielle.La majorité des lignines produites est utilisée comme source d'énergie dans les usinesde pâtes à papier où elles sont extraites. Le pouvoir calorifique moyen des lignines (26,6MJ/kg) est en effet plus important que celui de la cellulose et des hémicelluloses (17,5 MJ/kg)et ce du fait de sa plus grande teneur en carbone.En plus de servir de source d'énergie, les lignines techniques sont utilisées dans les secteurs suivants **[114,131,132]**:

• **Agriculture :** alimentation animale, fertilisants, pesticides, séquestration de métaux,

• **Bâtiment :** additifs pour l'asphalte, retardateur de prise ou agent de rhéologie dans les ciments,

• **Industrie chimique :** émulsifiant, précurseur de polymère, résines échangeuses d'ions, adhésif ; la fragmentation de la lignine permet laproduction de petite molécule telle que la vanilline ou le benzène,

• **Electronique :** carbone activé, circuits imprimés, stockage d'énergie, batteries,

• **Transport :** précurseur de résines polymères, fibres de carbone,

• **Textile :** dispersant de teintures.

La lignine est considérée depuis ces dernières décennies comme l'une des matières premières naturelles les plus intéressantes capables de substituer en partie les matériaux issus de la pétrochimie **[133,134,135].**Contrairement aux polymères synthétiques, elle présente une bonne compatibilité avec d'autres polymères bio-sourcés ou avec les fibres naturelles pour l'obtention de composites.

Chapitre IV
Matériels et Méthodes

IV. MATERIELS ET METHODES

IV.1. Introduction :

Dans l'ordre des préoccupations qui attribuent à cette étude sa substance, des expérimentations ont été réalisé au niveau des laboratoires de chimie et de biologie de la faculté des science de l'université Dr,Yahia Fares de Médéa. Dans ce cadre on a visé :

- L'extraction des substances pectiques résidantes dansle fruit d'une variété du genre *Cucurbita.* Le choix a été retenu sur l'espèce de la C*ucurbita.pepo* cultivée à Ghardaïa sud d'Algérie. L'extraction en utilisant l'eau distillée à chaud en utilisant deux méthodes innovantespar le chauffage par Micro-Onde et par induction électromagnétique, en plus d'un chauffage conventionnel par Bain Marie.
- L'extraction de la lignine à partir des résidus des écorces obtenues après l'extraction des pectinesdans l'objectif de valoriser les déchets du procédés d'extraction des pectines. Le contenu en lignines a été comparé à celui obtenu des tiges des dattes considérées comme source appréciable des lignines.
- La caractérisation physico-chimique des pectines extraites en terme de poids équivalent, degré d'estérification et de taux des groupements Méthoxyl, et cela dans le but d'approfondir les connaissances concernant la corrélation entre quelques conditions opératoires de l'extraction des pectines avec sa qualité physico-chimique.

Dans cette partie, on décrit tout le matériel et les produits utilisés ainsi que les différents modes opératoires suivis pour réaliser toutes les expériences de ce travail.

IV.2. Produits et matériels :

Les produits chimiques et le matériel utilisé dans ce travail, sont représentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Produits et matériels utilisés.

Produits	***Matériels***
Acétone	Etuve
Ethanol	Plaque Chauffante par induction électromagnétique
NaOH	Four micro-Onde
HCl	Balance
Phénol-Phtaléine	Thermomètre
Acide Acétique	Moulinette électrique
NaCl	Agitateur magnétique
	Bain-marie
	Rota-évaporateur

IV.3. Préparation du matériel végétal :

Dans cette étude la matière végétale utilisée est la chair et les écorces du fruit de *Cucurbita.pepo* récolté en une période correspondant à la fin de maturité (figureIV.1).



Figure IV.1: Fruit de *Cucurbita.pepo* utilisé.

La pulpe et les écorces ont été bien lavées à l'eau de robinet et séchées à l'air libre à température ambiante. Une fois bien séchées, elles ont été broyées avec une moulinette électrique pour obtenir une poudre (figure IV.2). Les poudres obtenues sont bien stockées dans des flacons fermés jusqu'à une ultérieure utilisation.

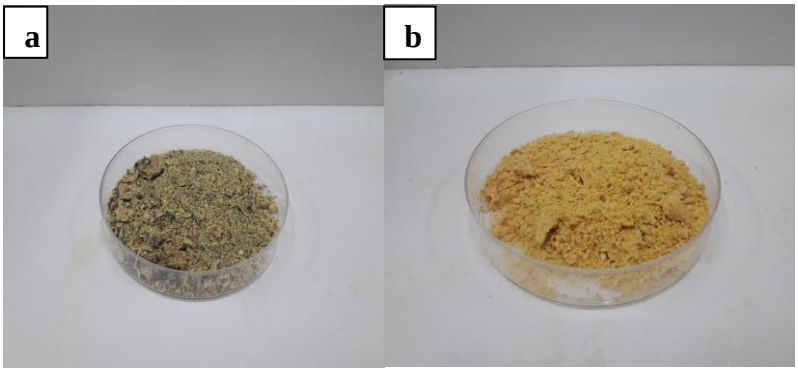


Figure IV.2 :(a) Les écorces séchées en poudre, (**b**) La pulpe séchée en poudre.

IV.4. Détermination de la teneur en eau :

La teneur en eau est déterminée comme étant la quantité d'eau en grammes contenue dans 100g de la matière végétale fraiche. La teneur en eau des chairs fraiches a été déterminée par le procédés d'élimination d'eau par le séchage de ces chairs à l'air libre jusqu'à obtention d'un poids constant.

Le pourcentage en eau contenue dans la matière végétal est déterminé par formule suivante :

$$\mathbf{TE(\%)= [(m_f - m_i)/ m_i] \times 100}$$

avec:

TE(%) : teneur en eau en pourcentage.

m_f : masse finale de la matière végétale après séchage.

m_i : masse initiale de la matière végétale fraiche.

IV.5. Extraction des substances pectique :

IV.5.1. Protocole expérimental d'extraction des pectines :

La pectine a été extraite de la pulpe et de l'écorce du *Cucurbita.pepo* par l'hydrolyse par l'eau distillée à chaud en utilisant trois modes de chauffage :

- Induction électromagnétique,
- Bain marie,
- Micro-Onde.

Les étapes d'extraction de la pectine dans ce travail sont représentées dans la figures IV.3, principalement elles peuvent être résumées en trois grandes étapes :

a. Solubilisation :Mélange de 10g de l'échantillon et un volume de l'eau distillée, le mélange est chauffé pendant un certain temps t (min).

b. Filtration :Après la solubilisation, le jus pectique est filtré puis refroidi pour éviter d'éventuelle augmentation de la viscosité et la dégradation de la pectine.

c. Précipitation : pour chaque volume de jus pectique on ajoute un volumedouble d'éthanol qui va permettre la précipitation pendant 24h à la température ambiante.

d. Séchage :la pectine filtrée après précipitation doit être séchée à une température de 45°C dans une étuve pendant 24H.

Les extractions des pectines par l'eau à chaud (pH=7) ont été menée dans différentes conditions opératoires mentionnées sur le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Différentes conditions opératoires de l'extraction des pectines à partir de *Cucurbita.pepo*

Matière végétale	Mode de chauffage	Temps d'extraction (min)	Rapport Matière végétale/eau (m/v)
Pulpes sèches	Induction magnétique (T=100°C)	15	1/20
		30	1/20
	Bain-marie (T=100°C)	45	1/20
		60	1/20
	Micro-ondes :		
	Puissance 270W	2	1/20
		5	1/20
		10	1/20
		15	1/20
	Puissance 440W	2	1/20
	Puissance 1000W	2	1/20
Ecorces sèches	Induction magnétique	30	1/20
	Bain marie	60	1/20
	Micro-ondes :		
	Puissance 270W	2	1/20
		10	1/20
		15	1/20

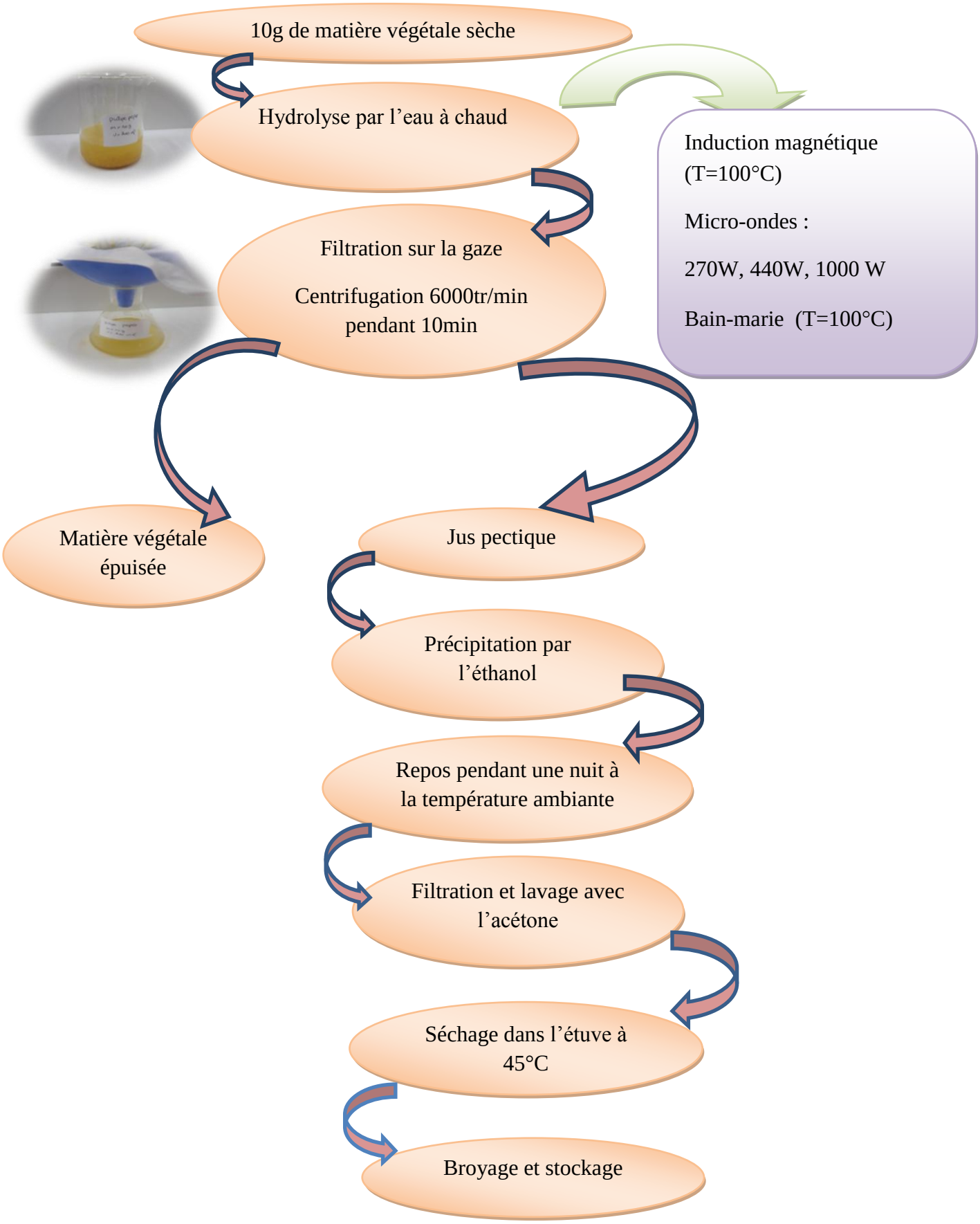


Figure IV.3 : Protocole expérimental de l'extraction des pectines par hydrolyse par l'eau à chaud à partir du *Cucurbita.pepo*

IV.5.2. Détermination du rendement en pectine :

Les rendements en pectines sont exprimés en pourcentage et ils ont été calculés par rapport à la masse initiale traitée (masse des chairs et écorces sèches) selon l'équation suivante :

$$R(\%) = (m_p/m_0) \times 100$$

avec :

$\mathbf{m_p}$: La masse de la pectine obtenue (g).

$\mathbf{m_0}$:La masse de l'échantillon sec traité (g).

IV.6. Caractérisation Physico-chimique des pectines extraites :

IV.6.1. Détermination dupoidséquivalent :

Le poids équivalent a été déterminé selon la méthode décrite par S. Ranganne**[136]** :

Prendre une masse de 0,12g de la pectine obtenue dans un flacon de 250 ml vide,

- Préparer une solution de 2,5 ml d'éthanol, 0,25g de NaCl et 50 ml d'eau distillée,
- Ajouter la solution au flacon qui contient la masse de la pectine,
- Mettre dans un agitateur et laissé jusqu'à la solubilisation de la pectine dans la solution.
- Titrer la solution après la solubilisation et l'ajout de 3 gouttes de phénolphtaléine avecune solution de NaOH(0,1N) jusqu'à changement de couleur (couleur violet).
- Relever le volume de NaOH de la neutralisation.
- Cette solutionde neutralisation a été stockée pour la détermination de la teneur en méthoxyle.

Le poids équivalent est calculé comme suit :

$$\text{Poids équivalent} = (\text{masse pectine} \times 100)/(V_{NaOH} \times N_{NaOH})$$

IV.6.2. Détermination de la teneur en Méthoxyle (MeO%) :

La détermination de la teneur en méthoxyle a été réaliséeselon les étapes suivantes :

- Prendre la solution neutre (de la mesure du poids équivalent),
- Ajouter un volume de 6,25 ml de NaOH (0,25N),

- Agiter pendant 30 minutes avec un agitateur magnétique, ensuite ajouter un volume de 6,25ml de HCl (0,25N) et 3 gouttes de phénolphtaléine,
- Titrer avec la solution de NaOH(0,1N).
- Mesurer le volume de NaOH(0,1N) nécessaire à la neutralisation.

Le calcul de la teneur en méthoxyle se fait par la formule :

$MeO\% = (V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times 3{,}1) /$ masse de la pectine.

IV.6.3. Détermination du degré d'estérification (DE) :

Le degré d'estérification des pectines est déterminé par titrimétrie selon les étapes :

- Dissoudre dans 100 ml d'eau distillée un échantillon de 250mg pectine qui a été déjà humidifié avec 2 ml d'éthanol,
- Après la dissolution complète, ajouter 5 gouttes de phénophtaléine,
- Titrer la solution avec une solution de NaOH (0.5M),
- Relever le volume de NaOH nécessaire à la neutralisation, il est enregistré comme titre initial.
- Ajouter 10 ml de NaOH (0.5M), et agiter vigoureusement lemélange puis laissé reposer 15 min.
- Ajouter à ce dernier mélange, 10 ml d'HCl (0.5M) puis agiter jusqu'à disparition de la couleur rose.
- Ajouter deux gouttes de phénophtaléine au dernier mélangepour le titrer avec une solution NaOH (0.5M) jusqu'à l'apparition d'une couleur rose clair. Ce volume de titrage est enregistré comme le titre final.

Le degré d'estérification (DE) est calculé à partir de la formule suivante :

DE (%)= [Titre final / (Titre initial + titre final)] × 100

IV.7. Extraction de la lignine :

IV.7.1. Introduction :

Cette partie réalisée au niveau du hall de technologie de l'université de Dr,Yahia Fares Médéa,a été accentuée sur l'isolation des lignines à partir des :

- Résidus des écorces obtenus après avoir été épuisés des pectines,
- Tiges des dattes qui sont aussi des résidus de l'agriculture appartenant à la famille des matériaux ligno-cellulosique. Tel le bois, elles sont constituées principalement de cellulose, hémicellulose et lignine.

L'utilisation de ces deux sources végétales dans cette partie revête un double intérêt :

- **Pour les écorces épuisées :**notre but était de compléter la valorisation de toute la matrice végétale en étendant la récupération des pectines à celle d'autre composants d'intérêt comme la lignine.
- **Pour les tiges des dattes :** par cette source on a ciblé premièrement la valorisation de ce déchet agricole très abondant en Algérie ainsi qu'en deuxième lieu la comparaison de ses réserves en lignines avec celles des écorces du *Cucurbita.pepo*.

Pour ce faire, les tiges des dattes préalablement lavées avec de l'eau de robinet afin d'éliminer les impuretés et les poussières puis séchée à l'air libre, ont été découpées en petits morceaux puis broyéesavec une moulinette électrique pour avoir un aspect des fibres plus fines(figure IV.4).

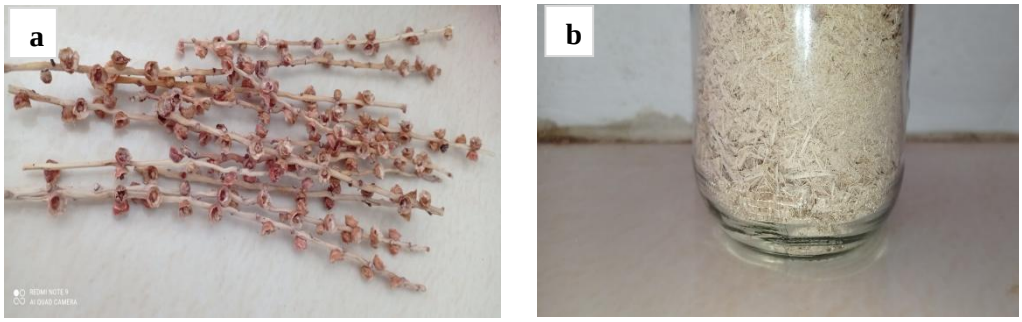


Figure IV.4 : Aspect des tiges des dattes séchées: **a**)avant broyage, **b)**après broyage.

IV.7.2. Protocole expérimental d'extraction des lignines :

Les étapes d'extraction de la lignine dans cette partie sont représentées dans la (figure IV.5)



Cuisson (Tiges de dattes+NaOH(5%)) 1h, 150°C



Filtration



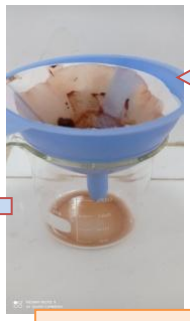
Elimination d'eau de résidu par rota-évaporateur



Acidification avec l'acide Sulfurique concentré jusqu'à PH=1,5



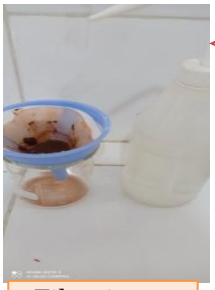
Chauffage 1h 90°C



Filtration



Re-Acidification avec l'acide Sulfurique concentrée jusqu'à PH=3



Filtration et lavage avec l'eau distillée



Séchage de la pâte de lignine



Broyage pour l'obtention de la lignine en poudre

Figure IV.5 : Représentation des étapes du protocole expérimental d'extraction des lignines.

IV.7.3. Détermination du rendement en lignine :

Les rendements en lignine ont été calculés par rapport à la masse initiale traitée et exprimés en pourcentage selon l'équation suivante :

$$\mathbf{R(\%)= (m_L/m_0)x\ 100}$$

On a :

m_L: La masse de la lignine obtenue (g).

m_0 :La masse de l'échantillon sec traité (g).

Chapitre V

Résultats et Discussions

V. Résultats et discussions :

V.1. Teneur en eau de la matière végétale :

D'après les résultats des mesures des teneurs en eau ; après séchage jusqu'à obtention d'un poids constant à l'air libre d'un échantillon de la pulpe; représentées sur la (figureV.1), il révèle que :

- La pulpe du *Cucurbita.pepo*manifeste une richesse en eau où la présence de l'eau règne presque la totalité de la masse dela pulpeavec un contenu en eau estimé à un taux atteignant (94,5%)
- L'eau qui est un composé de base, constitue la majorité de la masse du fruit du *Cucurbita.pepo* étant donné que la pulpe constitue elle-même la majorité de ce fruit.
- Les résultats trouvés sont comparables par rapport à ceux trouvé par Polèse J.M **[137],** d'autres travaux ont montré que la pulpe c'est la partie du fruit qui peut emmagasiner une importante quantité d'eau où les teneurs en eau de la pulpe du *Cucurbita.pepo* peuvent varier de 75.8% à 91.33%**. [138,139]**

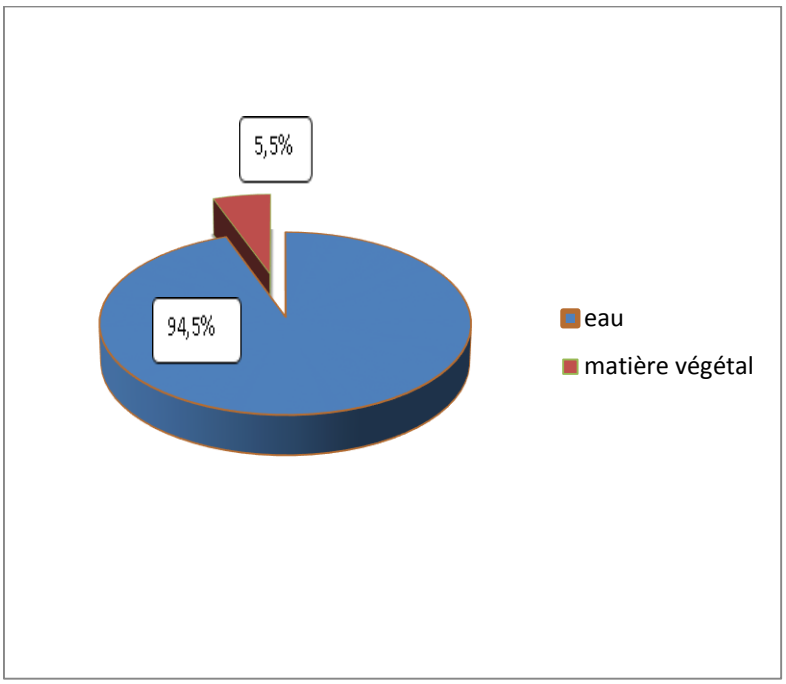


Figure V.1 : Représentation des résultats de la teneur en eau dans la pulpe du *Cucurbita.pepo*.

V.2. Extraction des substances pectiques :

V.2.1. Aspect des substances pectiques :

La pectine issue de la pulpe de *Cucurbita.pepo,* a une couleur qui tend vers l'orange miel quand il s'agit (Figure V.2). La pectine issue des écorces tend vers le marron foncé.Une couleur qui tend vers lemarron pour des pectines extraites à partir des écorces de citrouille a été reportée par Charity U. et al **[140].**

La contamination de surface, lematériel agricole utilisé et la pureté de la pectine sont les majeurs facteurs qui peuvent contribué à la variation de la couleur des pectines**[141].**

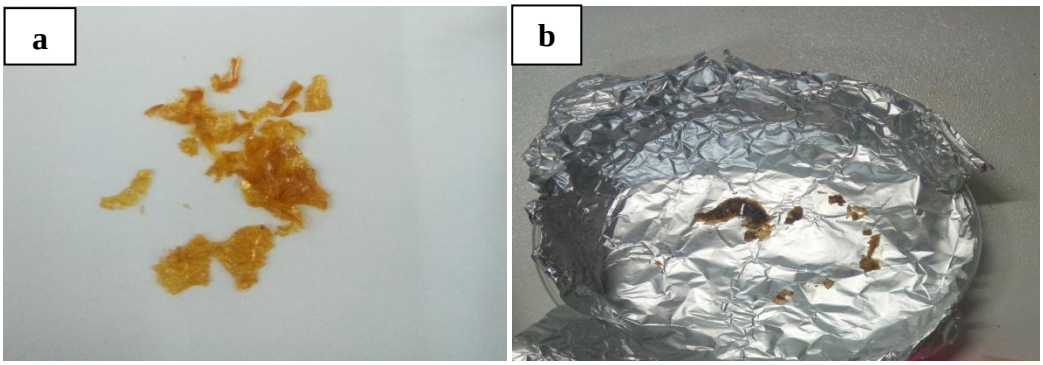


Figure V.2 : Aspect des pectines extraites du *Cucurbita.pepo*: **a)** la pulpe, **b)** les écorces

V.2.2. Rendement des pectines :

L'examen des résultats des rendements en pectines extraites aux différentes conditions opératoires indiquées sur le (tableau V-1) a permis de noter que :

- Sans considération de la différence des conditions opératoires utilisées pour chacun des trois modes de chauffage utilisés (induction électromagnétique, micro-onde, bain-marie) dans l'extraction des pectines à l'eau chaude, les rendements en pectines extraites des différentes parties séchées à l'air libre (écorces, pulpe) du fruit du *Cucurbita.pepo* varient de 0.3% à 3%.
- Les valeurs trouvées sont voisines à celles rapportées par Torkova A.A et al **[39] :** qui ont enregistré; en utilisant l'extraction par micro-ondes ; un rendement allant de 0,76% à 2,16%, pour la pulpe du *Cucurbita.pepo*. Dans le même travail, pour cette dernière variété les rendements en pectines avoisinent les 10% en utilisant une méthode innovante de cavitation facilitée**.** Pour l'utilisation de l'eau comme solvant, le rendement en pectine trouvé dans notre étude est aussi en cohérence avec le rendement trouvé par Ramachandran et al **[112]** qui ont trouvé un rendement en pectine de 3.56% en utilisant l'extraction à l'eau chaude à ($T=95^0C$, t=60min) En utilisant l'hydrolyse par acide à chaud on enregistre des rendements de 5% **[142]**

et 7.30 %.Ces différences en rendement varient car la quantité de pectine extraite dépend nettement de la méthode d'extraction et des conditions opératoires tel que le pH, le temps d'extraction, le mode de chauffage…etc., de la partie de la plante, la teneur en eau de la matière végétale,

- Le meilleur rendement avoisinant 3% est celui obtenu après 60minutes d'extraction par bain-marie en utilisant un rapport masse végétale/eau égal à 1/20 et une température de 100°C.

Tableau V-1 : Rendements en pectines issues du *Cucurbita.pepo* dans différentes conditions opératoires.

Matière végétale	Mode de chauffage	Temps d'extraction (min)	Rapport Matière végétale/eau (m/v)	Rendement (%)
Pulpes sèches	Induction magnétique (T=100°C)	15	1/20	2.04%
		30	1/20	2.40%
	Bain-marie(T=100°C)	45	1/20	2.70%
		60	1/20	3%
	Micro-ondes :			
	Puissance 270W	2	1/20	0.76%
		5	1/20	1.169%
		10	1/20	1.084%
		15	1/20	1.982%
	Puissance 440W	2	1/20	1.23%
	Puissance 1000W	2	1/20	2.16%
Ecorces sèches	Induction magnétique	30	1/20	0.53%
	Bain marie	60	1/20	0.3%
	Micro-ondes :			
	Puissance 270W	2	1/20	1.83%
		10	1/20	1.20%
		15	1/20	1.995%

Les résultats expérimentaux de l'effet des différentes conditions opératoires sur la quantité et la qualité de la pectine extraite de la *C. pepo*sont présentés dans la partie qui suit.

V.2.2. 1-Influence du temps d'extraction sur le rendement :

A la lumière des résultats présentés sur la figure V.3, l'influence du temps d'extraction sur le rendement des pectines extraites à partir de la pulpe et des écorces du *Cucurbita.pepo*parait

faible et suit une évolution similaire pour ces deux parties étudiées. Un impact de temps plus important est observé dans le cas du chauffage par micro-ondes comparant à celui par induction électromagnétiquede la pulpe. Pour les deux modes de chauffage, le rendement de pectine augmente avec une prolongation du temps d'extraction.

Pour les écorces le rendement obtenu en utilisant les micro-ondes devient plus sensible au temps après une durée d'extraction de 10 min et il atteint son maximum (1,995%) qui s'éloigne faiblement de ceux obtenus à 2 min et 10min (1,183% et 1,209%) respectivement, pour la pulpe l'évolution du rendement avec une variation du temps dans l'intervalle [2min-10min] est de 0.04% par minute qui est plus faible comparant à celle dans l'intervalle [10min-15min] qui peut atteindre 0.18% par minute. La sensibilité du rendement à la variation du temps reste toujours modérée pour les deux modes de chauffage Induction électromagnétique et Micro-ondes avec une faiblesse enregistrée pour l'induction magnétique qui ne peut faire augmenter le rendement qu'avec 0.024% par minute dans l'intervalle [15min-30min].

Cet effet favorable du temps favorise les contacts prolongés du solvant- particules engendrant ainsi une solubilisation importante de la pectine dans l'eau. Néanmoins, d'après la littérature, une durée plus longue expose le tissu végétalplus longtemps à la chaleur ce qui provoque la dégradation thermique de la pectine. Cette dégradationthermique de la pectine a été décelée dans les travaux de Ramanchandran et al.**[143 ,144],** il a remarqué une forte diminution de rendement en pectine enprolongeant le temps d'extraction, la même remarque a été relevé par Chandel et al.**[145].**

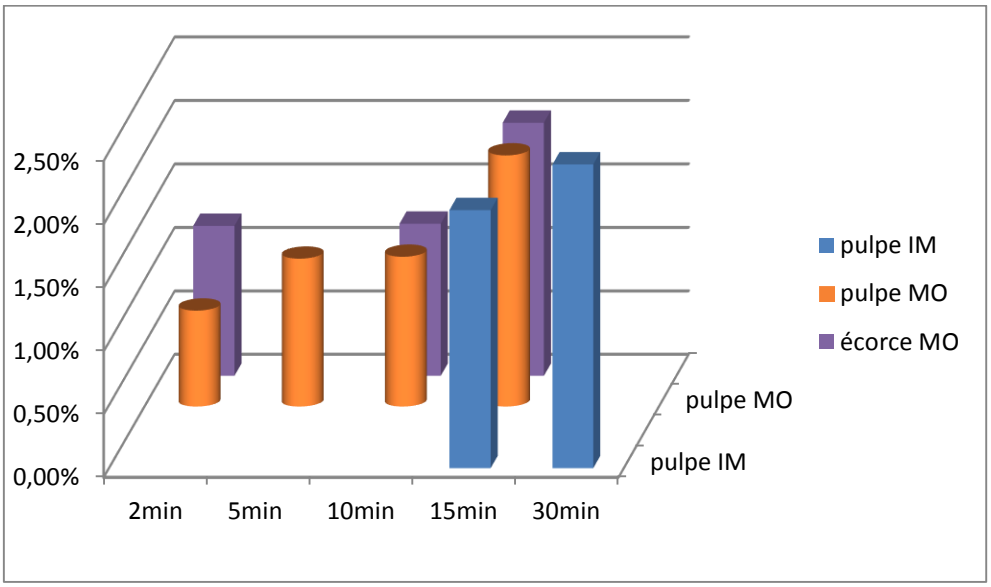


Figure V.3 : Influence du temps d'extraction sur le rendement de pectine extraite à partir de la pulpe sèche du*Cucurbita.pepo* (I.M : 1/20, T=100°C).

V.2.2. 2- Influence du mode de chauffage utilisé sur le rendement :

Sur la figure V.4 représentant les résultats qui traduisent l'effet de la méthode de chauffage sur le rendement en pectines extraites du *Cucurbita.pepo*, il est clair que l'extraction hydrique conventionnelle utilisant le Bain-Marie donne une légère amélioration du rendement. Celui-ci peut atteindre 2.70% après un temps de 45min d'extraction. Néanmoins l'utilisation des radiations micro-ondes (M.O) pour chauffer le milieu réactionnel (matière végétal+ eau) ainsi que l'utilisation du chauffage par induction électromagnétique ont manifesté en un temps réduitune efficacité similaire en terme de rendement par rapport au chauffage classique. Les micro-ondes pouvaient véhiculer uneénergie substantielle, il s'agit d'un chauffage envolume et non en surface. Ainsi, la matrice traitée absorbe l'énergie directement ets'échauffe rapidement, devenant elle-même source de chaleur. Plusieurs auteurs ont relaté les avantages des micro-ondes ainsi que de l'induction électromagnétique dans diversprocédés physiques et/ou chimiques et aussi dans l'extraction des pectines car elles offrent plusieurs avantages, tels quela consommation réduite d'énergie, de faibles quantités de solvants organiques, ce qui permet d'obtenir de meilleur rendement par rapport auxméthodes classiques d'extraction **[146].**

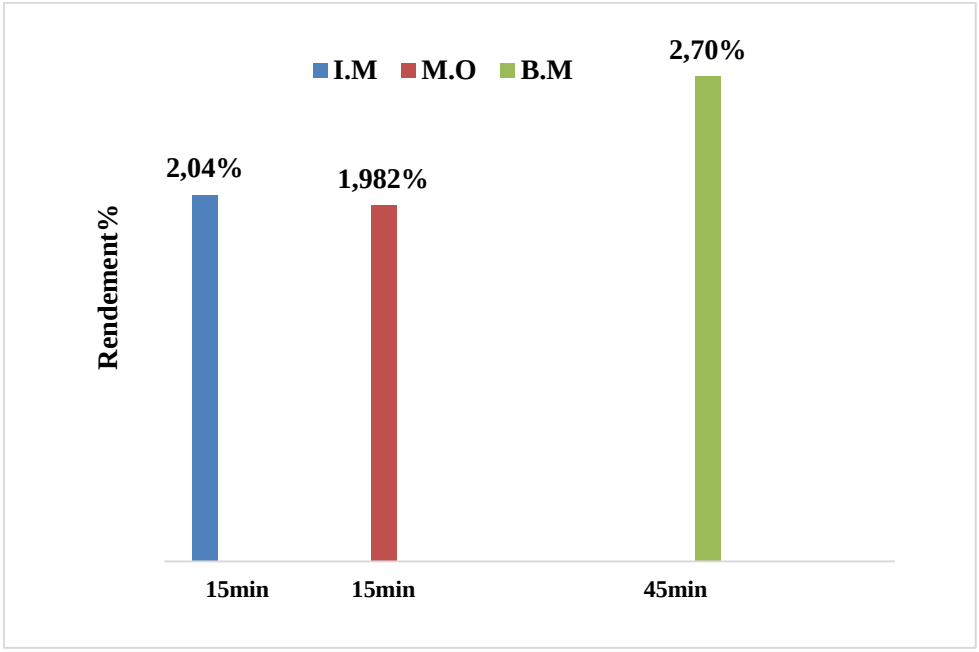


Figure V.4 : Influence du mode de chauffage utilisé sur le rendement en pectines extraites à partir de la pulpe séchée du *Cucurbita.pepo*(m/v : 1/20 ; M.O : 270W, I.M : T=100°C, B.M : T=100°C).

V.2.1. 3- Influence de la partie du fruit sur le rendement :

La (figure V.5) représente les rendements en pectine pour les différentes parties (écorce, pulpe) du fruit *Cucurbita.pepo,* on peut constater que :

- Le contenu en pectine dans les écorces diffère de celui dans la pulpe.
- Les quantités des pectines extraites par M.O à partir de la pulpe peut avoisiner celles extraites à partir des écorces variant de 0,76% à 1,982% pour la pulpe et de 0,1183% à 1,995% pour les écorces. Tandis que par l'Induction électromagnétique et Bain marie, une supériorité en rendement des pectines se manifeste dans le cas de la pulpe.
- L'écart en pectine extraite entre les écorces et la pulpe est plus important dans le cas d'utilisation des modes de chauffage plus doux(cas de bain-marie) suivi de l'induction magnétique et en dernier lieu le chauffage par micro-ondes.
- En utilisant le chauffage par bain-marie, on peut extraire de la pulpe une quantité de pectine 10 fois supérieur à celle issue des écorces, celle-ci peut juste atteindre 0.3%.
- La pulpe peut permettre d'extraire par le chauffage assisté par induction électromagnétique une quantité de pectine de 4.5 fois plus importante que les écorces pour lesquelles on a enregistré un rendement de 0.53% en pectine.
- Pour le chauffage utilisant les micro-ondes, le sens de l'écart enregistré entre les pectines extraites à partir des écorces et de la pulpe s'inverse et ne peut être clair qu'à un temps d'extraction faible (2 min) où les écorces peuvent libérer avec ce mode une quantité de pectine dépassant seulement une fois et demi celle libérée par la pulpe qui est estimée à 0.76%. Ce qui peut être témoin des interactions entre les effets de la non uniformité de la localisation des pectines dans le tissu végétal de ce fruit et les effets de mode de chauffage ainsi que celui du temps d'extraction où le rendement en pectine est contrebalancé par la dénaturation des pectines.

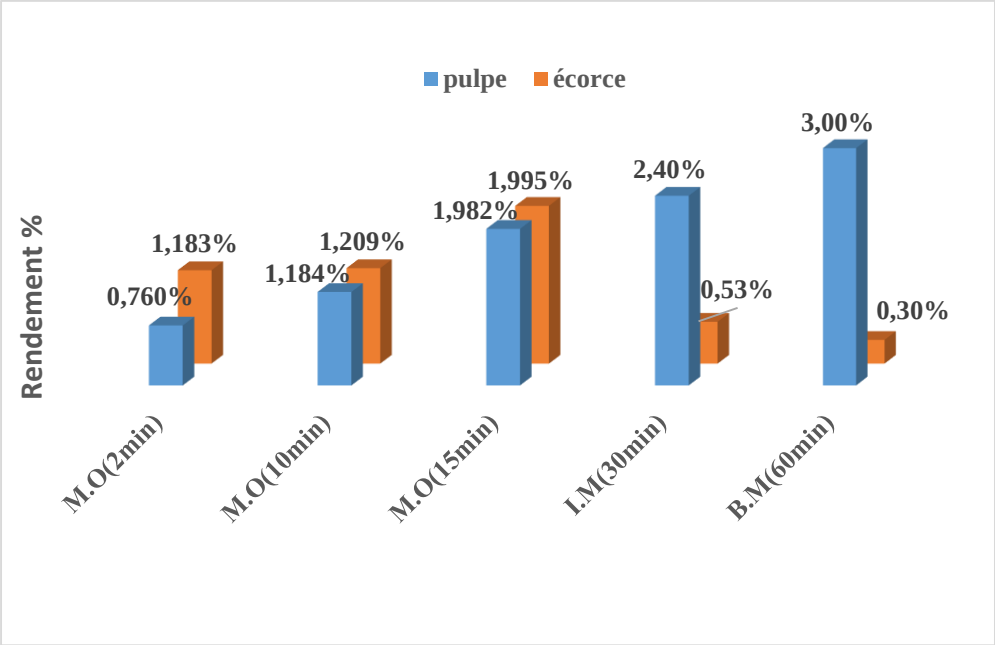


Figure V.5 : Influence de la partie du fruit du *Cucurbita.pepo* sur le rendement de pectine extraite (m/v : 1/20 ; M.O : 270W, I.M : T=100°C, B.M : T=100°C).

V.2.2. 4- Influence de la puissance de M.O sur le rendement :

L'impact de la puissance sur le rendement comme montré sur la figure V.6 suit uneévolution croissante.Il paraît que le rendement en pectines extraites de la pulpe sèche du *Cucurbita.pepo* peut corréler positivement avec une augmentation de la puissance car une puissance forte(1000W) peut donner le meilleur rendement après 2 minutes d'extraction. La quantité de pectine extraite peut augmenter avec plus de 60%et 70% du rendement dans les deux intervalles d'augmentation des puissances : [270-440W] et [440-1000W] respectivement mais avec un taux de croissance par 1 Watt de puissance de 0.36% en rendement pour le premier intervalle contre 0.13% en rendement pour le deuxième intervalle. Ceci peut témoigner deux significations possibles :

- ☞ La faible teneur du contenu en pectine dans la pulpe dû au stade de vie du fruit ou bien de sa provenance.
- ☞ La libération de la pectine à cause de la forte puissance qui peut générer une forte chaleur dans le tissu végétal ne compense pas la dégradation thermique de la pectine qui est dû à l'exposition de ce tissu végétal aux fortes puissance.

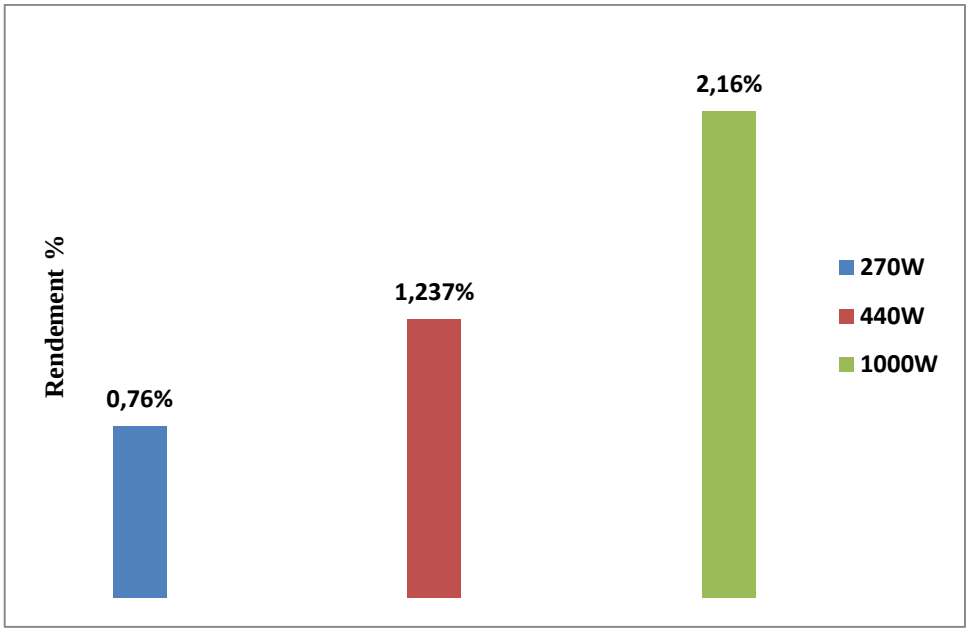


Figure V.6 : Influence de la puissance de chauffage par micro-ondes sur le rendement en pectines extraites à partir de la pulpe sèche du *Cucurbita.pepo*(m/v : 1/20 ; t= 2 min)

V.2.3. Caractérisation physico-chimique des pectines extraites :

La caractérisation physico-chimique des pectines extraites en utilisant les trois modes de chauffage (Bain-marie, induction magnétique, micro-ondes) a été basée sur la détermination des :

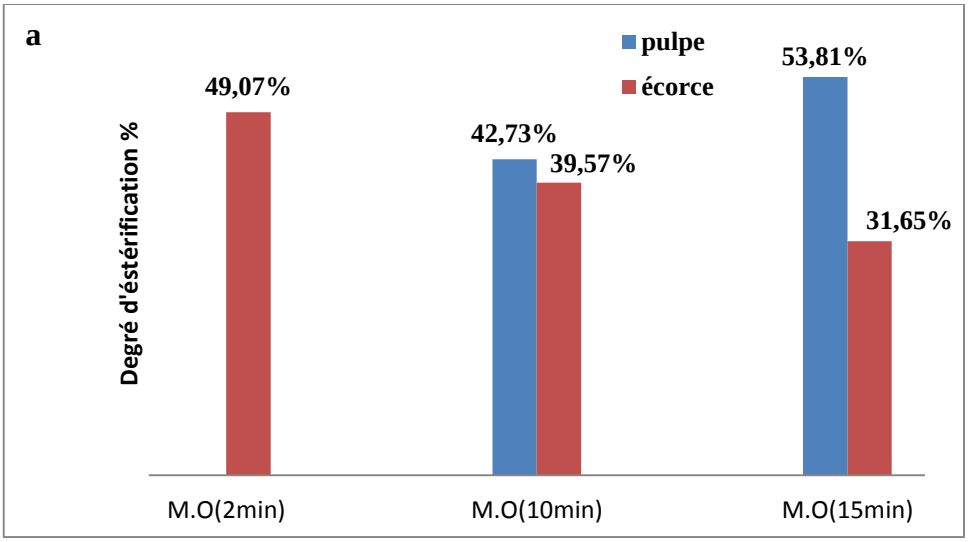
- Degré d'estérification.
- Taux des groupements Méthoxyle.
- Poids équivalent.

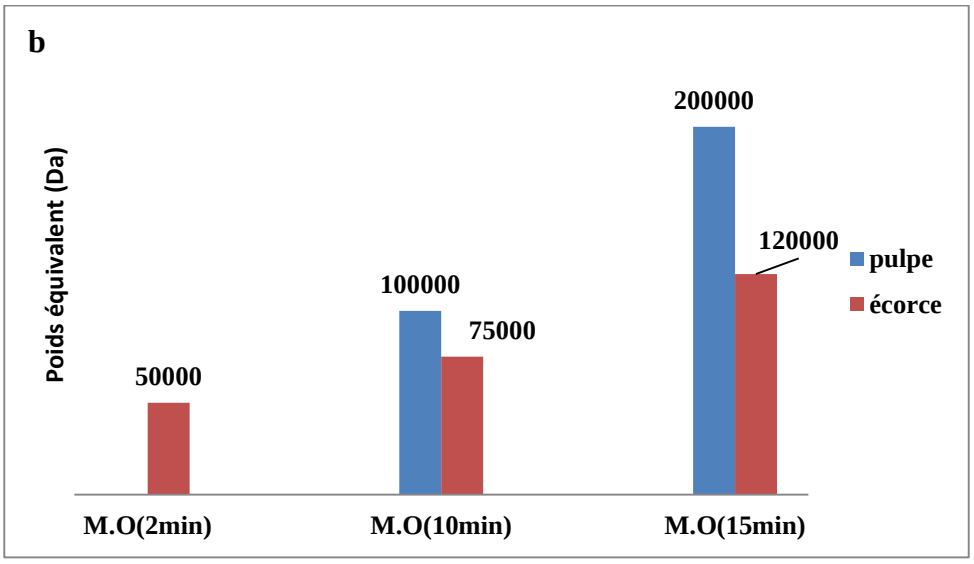
D'après les résultats obtenus, il est à remarquer qu'avec une variation de:

- **La partie du fruit :**
  - ✓ En utilisant le chauffage par micro-ondes, la pectine extraite des écorces de cucurbita pepo est faiblement méthylée avec un D.E qui peut atteindre 49.07%, tandis que celle extraite de la pulpe est hautement méthylées exceptionnellement pour le temps 15 minutes d'extraction avec un D.E 53.81% (figure V.7. a). Il est à remarquer que pour les écorces, le D.E diminue avec l'augmentation du temps d'extraction de 49.05% à 31.65%.
  - ✓ Le poids équivalent est le plus élevé quand il s'agit de la pectine extraite par micro-ondes de la pulpe de *C.pepo*, ilpeut atteindre pour une puissance 270W et un temps d'extraction 15min une valeur de 200 kDa, par contre celui des pectines extraites des écorces est plus faible de 120kDa comme valeur

maximale (figure V.7.b).Ramachadran et al **[112]** donne des poids équivalents entre 854- 616 g/mole. **[147]** , ont enregistrés des valeurs entre 783 et 1044 mg/mol pour la pectine de citron.

- ✓ Le taux des groupements Méthoxyls est plus faible pour les écorces de *C.pepo* (5.15-8.01%), par contre pour la pulpe il est plus élevée allant de 6.98% à 8.78%(figureV.7.c). Pour les deux parties les taux MeO% deviennent très voisins au temps de 10minutes.
- ✓ En changeant la partie de la plante, la pectine extraite peut avoir des propriétés physico-chimiques différentes surtout concernant le poids équivalent.





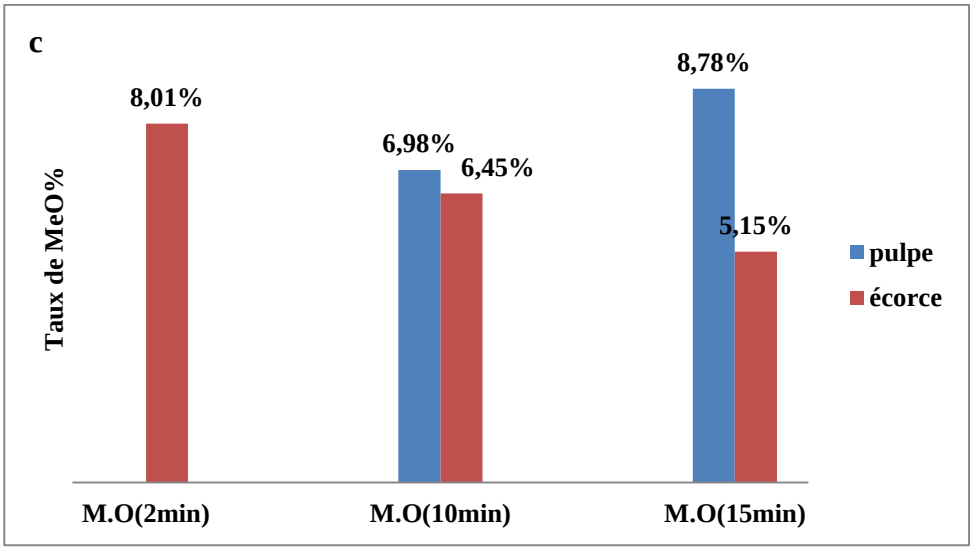


Figure V.7 : Influence de la partie de la plante sur : **a/** le degré d'éstérification, **b/**le Poids équivalent,**c/** le taux des groupements Méthoxyl (MeO%)de la pectine extraite du *C.pepo* par micro-onde 270W

- **Le mode de chauffage :**
  - ✓ Toutes les pectines sont faiblement méthylées même si on change le mode de chauffage. Le degré de méthylation est modérément affecté par le mode de chauffage, il est plus élevé pour le chauffage par M.O (53.81%) cette valeur est exceptionnelle pour le temps de 15min et diffère de celle des autres temps suivi de celui des pectines issues du chauffage assisté par induction électromagnétique (45.90%). Le plus faible D.E a été enregistré dans le cas de l'utilisation du Bain-Marie(figure V.8.a).
  - ✓ Un chauffage plus doux peut donner des pectines d'un poids équivalent plus faible. Il peut atteindre 85.71 kDa par Bain-Marie. Tandis qu'il devient plus important en utilisant le chauffage par induction électromagnétique atteignant une valeur de 200kDa. Ce poids peut augmenter par micro-ondes jusqu'à 300kDa (figure V.8.b).
  - ✓ Le taux des groupements méthoxylevarie avec le mode de chauffage(figure V.8.c),il devient plus faible avec l'utilisation du Bain-Marie (5.65%). Pour le chauffage par M.O et I.M les taux sont un plus important et s'avoisinent,il est le plus élevé pour les pectines extraites par micro-ondes (8.783%)contre 7.49%pour les pectines obtenues par I.M.
  - ✓ Parmi les trois caractéristiques physico-chimiques déterminés, le poids équivalent est la propriété la plus affectée par le type de chauffage utilisé.

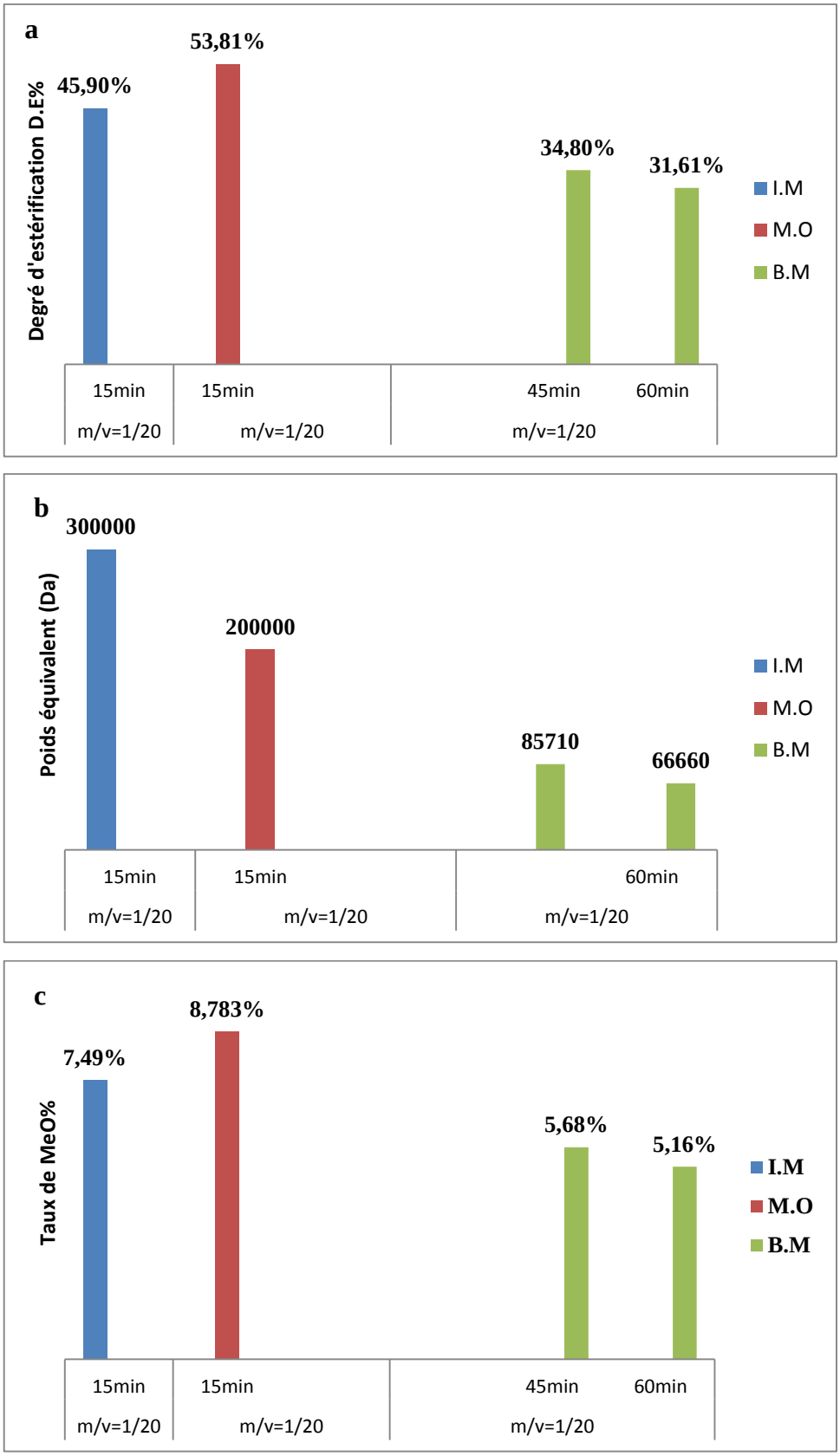


Figure V.8 : Influence du mode de chauffage sur : **a/** le degré d'estérification, **b/** le Poids équivalent, **c/** le taux des groupements Méthoxyle (MeO%) de la pectine extraite à partir de la pulpe de *C.pepo*.

- **Le temps d'extraction** :
  - ✓ Le temps d'extraction par M.O influe peu le D.E et le MeO% des pectines extraites à partir de la pulpe et des écorces du *Cucurbita.pepo* (figure V.9. a et V.9. c). Inversement aux pectines extraites des écorces le D.E des pectines extraites de la pulpe augmente avec la prolongation du temps d'extraction par M.O, tandis que par l'utilisation de l'I.M le D.E des pectines issues de la pulpe diminue avec le temps prolongé.
  - ✓ Le poids équivalent est plus sensible à la variation du temps d'extraction(figure V.9.b). Pour le chauffage par M.O une augmentation du temps d'extraction engendre une augmentation du poids équivalent despectines obtenues des écorces ainsi que celles de la pulpe avec 50kDa à 120kDa dans l'intervalle de temps de [2-15min] et 100kDa à 200kDa dans l'intervalle de temps [10-15min] pour les pectines issues des écorces et celles de la pulpe respectivement. En revanche, pour cette dernière l'utilisation de l'I.M fait diminuer le poids équivalent de 300kDa jusqu'à 120kDa quand le temps passe de 15min à 30min.

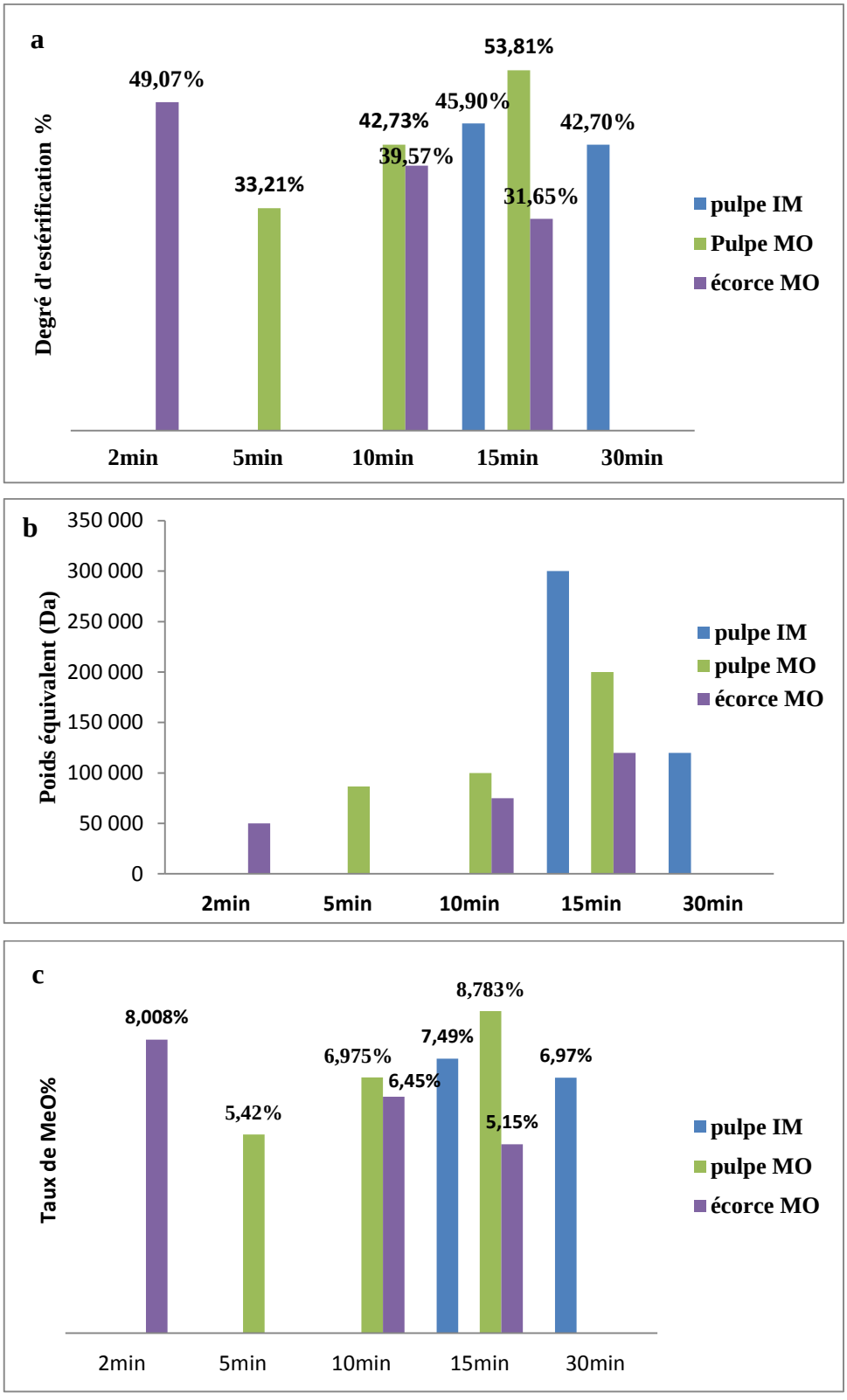


Figure V.9: Influence du temps d'extraction sur : **a/** le degré d'estérification, **b/** le Poids équivalent, **c/** le taux des groupements Méthoxyle (MeO%) de la pectine extraite à partir de la pulpe du *C.pepo*.

V.3. Extraction des lignines :

Les résultats des rendements en lignines extraites des deux matrices végétales (tiges des dattes, résidus des écorces du *C.pepo*) sont représentés sur la (figure V.10). il est à noter que par la méthode d'extraction utilisée, la quantité des lignines extraite des résidus des écorces est plus faible que celle obtenues des tiges des dattes. Un rendement de 0.61% est enregistré pour les résidus des écorces qui représente 2% du rendement en lignines issues des tiges des dattes. Cela peut signifier une faible teneur en lignines natives dans les écorces ou bien l'inefficacité de la méthode utiliséepour l'extraction des lignines.

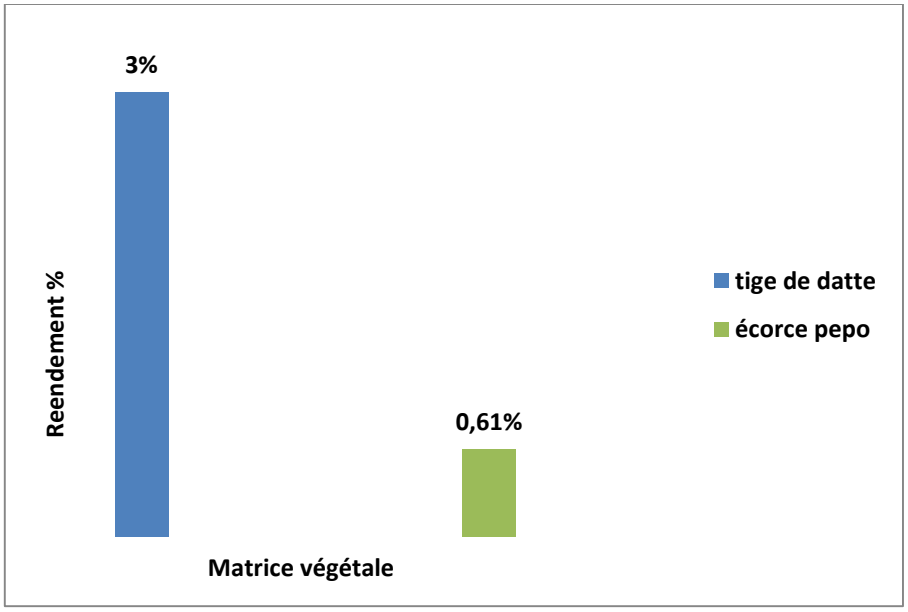


Figure V.10 : Rendement en lignines extraites à partir des tiges des dattes et du résidu des écorces du fruit de *Cucurbita.pepo.*

Conclusion générale

Conclusion Générale

A travers cette étude, notre ambition revêt des objectifs multiples:

- ☞ Une valorisation d'espèce de biomasse végétale le *Cucurbita.pepo* qui est une variété du genre Cucurbita appartenant à la famille des Cucurbitacées cultivée abondamment en Algérie.
- ☞ L'amélioration du pouvoir extractif de l'hydrolyse conventionnelle par l'eau à chauddes pectines qui reste depuis le temps limité par sa nécessité à un temps prolongé pour isoler la pectine et àune haute température.
- ☞ Connaître l'impact de quelques conditions opératoires de l'extraction par hydrolyse par l'eau à chaud sur la quantité et la qualité physico-chimiques des pectines issues.
- ☞ L'extraction de la lignine à partir des résidus de l'extraction des pectines à partir des écorcesdu *Cucurbita.pepo.*En effet sous cet aspect résidait d'autres intérêts :la contribution à valoriser les déchets du procédés d'extraction des pectines et delà valoriser la totalité du fruit dans une approche intégrée de bioraffinage, déceler le contenu en lignines des tiges des dattes comme étant un déchet et une ressource renouvelable et abondante.

Au terme de notre étude nous avons constaté que :

- ➢ Les résultats concernant la pulpe *du Cucurbita.pepo*ont révélé une richesse en eau avec un contenu en eau estimé de (94.5%).
- ➢ Le rendement de pectine extraite par l'eau à chaud à partir des différentes parties de *Cucurbita.pepo* (pulpes, écorces) varie de 0.3% à 3% en utilisant les trois modes de chauffage : bain marie, induction électromagnétique et micro-onde indiquant peut être leur faible réserves en pectines ou bien la limitations des méthodes utilisées et des conditions opératoires choisies.
- ➢ La libération des pectines de leur localisation native dans le tissu végétal parait sensible à la méthode d'extraction et de la nature du tissu végétal au temps d'extraction, en effet une quantité de pectine s'est facilement libérée de la pulpe pour le chauffage par bain-Marie avec un meilleur rendement avoisinant 3%obtenu après 60minutes d'extraction en utilisant un rapport masse végétale/eau égal à 1/20 et une température de100°C.

- Inversement au chauffage classique et celui par induction électromagnétique, le chauffage par micro-ondes peut libérer légèrement plus de pectines à partir des écorces surtout au temps réduit (2min).
- Le chauffage par micro-ondes peut réduire considérablement le temps d'extraction des pectines par rapport aux deux autres modes utilisés. En ce sujet de réduction du temps l'induction électromagnétique est meilleure que le chauffage classique.
- Malgré que le prolongement du temps peut être corrélé positivement avec la croissance du rendement, mais son influence reste modérée.
- En changeant la variété et la partie de la plante, la pectine extraite est de propriétés physico-chimiques différentes.
- Indépendamment de la méthode de chauffage utilisée et les conditions opératoires les variations enregistrées le degré d'estérification varient de 31.65% à 53.81% indiquant que toute les pectines extraites sont faiblement méthylées sauf pour le temps 15min d'extraction par micro-ondes ainsi que celles du taux des groupements méthoxyle qui varient de 5.15 à 8.78%. Ces modestesvariations signifient que les pectines obtenues dans ces conditions peuvent préserver leur degré d'estérification et leur taux des groupements méthoxyle.
- Le poids équivalent est plus sensibles aux variations des conditions opératoires il enregistre des fluctuations importantes variant de 50 à 300kDa. Le plus haut poids équivalentest obtenu des pulpes dans le cas du chauffage par induction électromagnétique pendant 15min.
- Comme source de lignine, les résidus des écorces sont pauvres en lignine car elles renferment 2% des réserves contenues dans les tiges des dattes.

Plusieurs pistes peuvent être investiguées pour accomplir ce qui a été visé comme objectif de cette étude on propose :

- ✓ Optimisation des conditions opératoires de l'extraction des pectines en utilisant l'hydrolyse par l'eau à chaud assisté par le chauffage par induction magnétique et par micro-onde par voie d'une planification factorielle.
- ✓ Elargir la caractérisation physico-chimique sur d'autres propriétés des pectines.

- ✓ Expertiser l'interaction des effets engendrés par la variation des conditions opératoires de l'extraction par hydrolyse par l'eau à chaud utilisant ces deux méthodes de chauffage sur les propriétés des pectines.
- ✓ Investiguer les meilleurs moyens pour déceler le contenu en lignines et d'autres macromolécules dans les différentes parties de *Cucurbita.pepo*.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : Marchenay, P., Barrau, J., & Bérard, L. (2000). Polenta, cassoulet et piperade, l'introduction des plantes du Nouveau Monde dans les cuisines régionales. *Journal d'agriculture traditionnelle et de botanique appliquée*, *42*(1), 65-80.

[2] : Prades, J.-B., N. Prades et V. Renaud. 1995. Le grand livre des courges. Éditions Rustica. Paris. 183 pages.

[3] : Vanier P.(2007). La citrouille au fil du temps, Usage culinaire, conservation, Jardinage biologique, Ecologie et environnement.

[4] : Thèse de doctorat «Etude de la fraction lipidique de quelques graines de cucurbitacées » Mohamed BENALIA.

[5] : Musset et Grange., (2000). « Espèces de courges :culture et usages des cucurbitacées/ » Livre ; Edité par Equinoxe.Barbentane-200

[6] : Wichtl et Anton, 2003. Plantes thérapeutiques tradition, pratique officinale, science et thérapeutique.

[7] : DeimelT, 2007. Important facts about award-winning styrian pumpkin seed oil and Yourhealth. Retrievedfrom: www.deimel.biz/_biz/info/pumpkinoil.htm

[8] : Giffard P L ,1967. Le palmier Ronier Borassus AethiopumMart, Revus Bois et Foréls des Tropiques, N°116

[9] : Sedra M H,2003. Le Palmier Dattier base de la mise en Valeur des oasis au Maroc ,INRA-Editions, BP. 6512 Rabat-Instituts Maroc.

[10] : Chehma A , 2001. Valorisation des Sous- Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail , Production et Valorisation –Biomasse , 59-64(14 II).

[11] : Reguant J , Rinaudo M , 1999. Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, CERMAV-CNRS, BP 53,38041 Grenoble Cedex 9.

[12] :Bamba D, Donogui B, Trokourey A, ElogneZoro G, Athéba G P, Didier R, Wéber J V, 2009. Etude compares des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron.J. Soc.Ouest-afr. Chim.028.

[13] : Voragen, A et al, 1995 , « Thibault, J.F., Pilnik, W., Axelos, M.A.V. & Renard, C.M.G.C.). Pectins. Dans Food polysaccharides and their applications. Editeur: Stephen, A.M., New York, Marcel Dekker: 287-339. »

[14] :Paquot et al., 2010. « Philosophie de l'envirannement et milieux urbains . »

[15] :Bruneton J. - 2016 . « Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales - 5ème Ed. Tec & Doc / Lavoisier). »

[16] : Gharsallaoui, 2008. Thèse « Microencapsulation d'un système lipidique par des macromolécules végétales (protiéne de pois + pectine).

[17] : Bayar, N., Friji, M., &Kammoun, R. (2018). « Optimization of enzymatic extraction of pectinfrom Opuntia ficus indica cladodes after mucilage removal. Food chemistry, 241, 127-134. »

[18] : Chen, X., Qi, Y., Zhu, C., & Wang, Q. (2019). « Effect of ultrasound on the properties and antioxidantactivity of hawthornpectin. International journal of biologicalmacromolecules, 131, 273-281.) »

[19] : goycoolea et cardenas,2003 . « Pectins from Opuntia spp.: A short Review," Journal of the Professional Association for cactus Development, vol.2,2003, pp. 152-159. »

[20] : sharma et al., 2006. « Chemical composition and in sacco degradibility of some fodder tree leaves and herbaceous plants. Indian J. Anim. Sci., 76 (7): 538-541 »

[21] : Fishman et Joseph Jen, 1986. « Chemistry and Function of Pectins . »

[22] : Ridley et al., 2001 ; « Pectins : structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling »

[23] :Thakur et al., 1997 . « Chemistry and uses of pectin—A review Food Science and Nutrition, 37 (1997), pp. 47-73 »

[24] :Mohnen, D.(2008). « Pectin structure and biosynthesis. Current Opinion in Plant Biology, 11, 266-277. »

[25] :O'Neill et al., 2004 ; Annu Rev Plant Biol 55(1):109.

doi:10.1146/annurev.arplant.55.031903.141750

[26] : Zandleven et al., 2007; « Xylogalacturonan exists in cell walls from various tissues of Arabidopsis thaliana » ; Phytochem.68(8):1219-26

[27] : Schols H. A., Bakx, E. J., Schipper, D., & Voragen, A. G. J. (1995a). « A xylogalacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin. »

[28] :Vincken, 2003. « Enzymes degrading rhamnogalacturonan and xylogalacturonan »

[29] : HENRIK V.S., JAKOB K.J., SUSANNE O.S., JESPER H. & NAOMI G. (2007) . « Biosynthesis of pectin. PhysiologiaPlantaru, 129, 283-295.) »

[30] : Liu L.S., Fishman, M.L., Kost, J., Hicks, K.B. (2003). « Pectin - based systems for colonspecific drugdelivery via oral route. Biomaterials. 24, 3333 – 3343 »

[31] : May C.D. (1990). « Industrial Pectins : Sources, Productions and applications. Carbohydrate Polymens. 12, 79 – 99. »

[32] : Serguschenko *et al*., 2007. « Low esterifeid pectin accelerates removal of lead ions in rats » ; Nutrition Research 27(10) :633-639.a

[33] : Tilly G, 2010. « Pectines ». Techniques de l'ingénieur 1-11.

[34] : Donato L., 2004. « 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. »

[35] : Michel B., (2002). « Conservation par les sucres : confitures, gelées, fruits sur sucre. In : Technologies de transformation des fruits. Technique et documentation-Lavoisier (Ed). Paris, pp 421-425. »

[36] : LOPES DA SILVA J. A. & RAO M.A. (2006). « Pectins: structure, functionality, and uses. In food polysaccharides and their applications. Taylor & Francis Group, 2nd Ed., 353-411. »

[37] : VORAGEN A.G. & VISSER J. (1996). « Pectins and pectinas .In Progress in Biotechnology. Elsevier Science B.V., 14, 715- 725. »

[38] : Thibault G et al.,1991.

[39] : Torkova A.A et al 2018. « Physicochemical and functional properties of Cucurbita maxima pumpkin pectin and commercial citrus and apple pectins :A comparative evaluation ; PloS ONE 13(9) :e0204261 »

[40] : Chen J., Liu W., Liu C-M., et al. 2015. « Pectin Modifications: A Review ». Critical Reviews in Food Science and Nutrition 55 (12): 1684-1698.

[41] : Oosterveld , 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.

[42] : Yoo , S.H., Fishman, M.L., Hotchkiss, J., Arland, T., Lee, H.G. (2006).
« Viscometric behavior of high-methoxy and low-methoxy pectin solutions »

[43] : Hotchkiss et al., 2002. « Depletion of dendritic cells, but not macrophages, in partients with sepsis. J Immunol 2002;168:2493-500

[44] : Mesbahi et al., 2005. Article « A compative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems »

[45] : Akhtar et al., 2002. « Ciradian cycling of the mouse liver transcriptome, as related by cDNA microarray, is driven by the suprachiasmatic nucleus. Curr Biol 2002;289:2344-2347 »

[46] : Ngouemazong et al., 2015. « The Emulsifying and Emulsion-Stabilizing Properties of Pectin : A Review . »

[47] : Mazoyer et al., 1999. « FEMRI and PET of self-paced finger movement: comparison of intersubject stereotaxic averaged data . »

[48] : Mahé Joaquim,2018. « Thèse de diplôme d'état docteur en pharmacie la pectine app d'un polymère biodégradable dans le domaine de santé».Diplome d'etat de Docteur en pharmacie. Université d'Anges.

[49] : Sato et Miyawaki, 2008. « Visual image reconstruction from human brain activity using a combination of multiscale local image decoders »

[50] : Oakenfull et Scott, 1984. « Hydrophobic Interaction in the Gelation of High Methoxyl Pectins »

[51] : Capel F., Nicolai T. et Durand D. 2005. « Influence of Chain Length and Polymer Concentrationon the Gelation of (Amidated) Low-Methoxyl PectinInduced by Calcium ».Biomacromolecules 6 (6): 2954-2960.).

[52] : Thibault J.F., « Les pectines, Dans :les polymères végétaux,polymères pariétaux et alimentaires non azotés, Ed Gauthier-Villars, Paris, 1980, 232-251). »

[53]: Capel et al., 2006.

[54] : GUILLOTIN S. (2005). « Studies on the intra-and intermolecular distribution ofsubstituents in commercial pectins. PhD. thesis Wageningen University, ISBN 90-8504-265-8.). »

[55] : Ralet , M.C., Bonnin, E. and Thibault, J.F. « Pectins. In: Biopolymers vol.8, Polysaccharides II", Steinbüchel, A., Ed, Wiley-VCH VerlagGmbh, Weinheim, (2002), 345-380. »

[56]: Kim, W.J., Rao, V.N.M. & Smit, C.J.B (1978). « Demethylation of pectinusingacid and ammonia." Journal of Food Science 43: 74-7850. »

[57] : Olano-Martin et al., 2002. « Comparison of the in vitro bifidogenic properties of pectins and pectic-oligosaccharides »

[58] : Sriamornsak, 2003; « Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses : A review (Silpakorn University International Journal 3 (1,2), 206-228, 2003) »

[59] : Voragen et al., 1996, « Rhamnogalacturonase B from Aspergillus aculeatus Is a Rhamnogalacturonan α-L-Rhamnopyranosyl-(1→4)-α-D-Galactopyranosyluronide Lyase »

[60] : Visser et Voragen,1996. « Pectins and Pectinases, Volume 14 »

[61] : Espitia et al., 2014. « Edible films from pectin : Physical-mechanical and antimicrobial properties – A review»

[62] : Garcia-Diez F et al., 1996. «

[63] : Pranati S., Rishabha M. «Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry– an overview». Indian Journal of Natural Products and Resources, (2011), 2(1), pp.10-18.

[64] : Ziad et al., 2013. « First result of the PML monitor of atmospheric profile with high vertical resolution – Letter To The Editor »

[65] : Zam et al., 2013. « Formulation and in-vitro release of pomegranate peels' polyphénols microbeads. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. 4 (9), 3536 - 3540. »

[66] :Dashora et Jain, 2009. « Development and characterization of pectin prednisolone microspheres for colon targeted delivery. International Journal of ChemTech Research. 1, 751- 757. »

[67] : Kushwaha et al., 2011. « Design and Fabrication of Tramadol HCl loaded Multiparticulate Colon Targeted Drug Delivery System. J. Chem. Pharm. Res. 3(5), 584 – 595 »

[68] :Dıaz-Rojasa et al., 2004. « Linseed pectin :Gelling properties and performance as an encapsulation matrix for shark liver oil ; Food Hydrocolloids 18(2) :293-304 »

[69] : Véronique.B,2007. « Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques. Application de la relation structure / activité à la dermocosmétique ».thèse de Doctorat. Université de Limoges.

[70] : Novosel'skaya I. L., 2000 Voropaeva N. L., Semenova L. N., et al. 2000. « Trends in the scienceand applications of pectins ». Chemistry of Natural Compounds 36 (1): 1–10.

[71] : Jittra S et al., 2005 ; « Extraction and physicochemical characterization of krueo Ma Noy pectin

[72] : Manel M et al., 2010. «

[73] : M .T. Turakhozhaev et al., 1993. « Plant pectin substances. Methodes of isolating pectin substances. Chemistry of Natural Compounds, 29(5) :558-56 »

[74] : Erika K et al, 2009.

[76] : Panouillé et al., 2006. « Cellulase and Protease Preparations can extract pectins from various plant byproducts ; Journal of Agricultural and food chemistry. 54(23):8926-35 »

[77] : Zykwinska et al., 2008. « Extraction of green labeled pectins and pectics oligosaccharides from plant byproducts ; Journal of Agricultural and food Chemistry. 56(19):8926-35 »

[78] : Mahsa et al., 2012.

[79] : Fishman et al., 2000. « Extrusion of pectin/strach blends plasticized with glycerol ; Carbohydrate Polymers 41(4):317-325».

[80] : Zhongdong et al., 2005. « The technology of molecular manipulation and modification assisted by microwaves as applied to strach granules ; 2005. Carbohydrate Polymers 61(3):375-378».

[81] : Fishman M. L., Chau H. K., Hoagland P., et al. 1999. « Characterization of pectin, flashextractedfrom orange albedo by microwaveheating, under pressure ». carbohydrateresearch 323: 126–138.

[82] : Srivastava P. et Malviya R. 2011. « Sources of Pectin, Extraction and Its Applications inPharmaceutical Industry − An Overview ». Indian Journal of Natural Products andResources 2(1): 10-18.

[83]: Dranca F., Oroian M. 2018. « Extraction, Purification and Characterization of PectinfromAlternative Sources withPotentialTechnological Applications ». Food Research International 113: 327-350

[84] : Anna-Maija Sjoberg, 1987. « Elintarvikkeiden sateilytyksen valvonta »

[85] : Wang W , Ma X., Xu Y., et al. 2015. « Ultrasound-AssistedHeating Extraction of Pectinfrom Grapefruit Peel: Optimization and Comparisonwith the Conventional Method ». Food Chemistry178 : 106-114.

[86] : Payen, 1838a . « Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sci-ences, 7, 7.

[87] : Payen, 1838b,

[88] : Mc Carthy and Islam, 1999.

[89]: **Schulze, 1857.**

[90] : Klason, 1897. « Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft/ volume30,Issue 3/ p. 3227-3241 »

[91] : Klason, 1908. « Bericht über die Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, p. 52 »

[92] :Willstatter, R. and Zechmeister, L. (1913). « Zur Kenntnis der hydrolyse von cellose l; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 46 (2), 2401-2412, 1913 »

[93] :Freudenberg et al., 1929. « Aromatic nature of lignin . Ber-62B: 1554-1361 »

[94] : Björkman, A. 1956. Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. Svensk Papperstidn. 59:477-85, 1956.

[95] : Björkman, A. 1957a . Studies on finely divided wood. Part 3. Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvents

[96] : Björkman, A. 1957b. Studies on finely divided wood. Part 3. Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvents

[97] : Schubert and Nord, 1950. « A Methoxyl-containing Lignin-like Component of the Mold Trametes Pini - Article »

[98] : Freudenberg, K. and Neish,A.C.(1968). « Constitution and biosynthesis of lignin. Springer-Verlag, Berlin, 129. (http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-8598-1) »

[99] : Adler, S. 1977. « Maslow's Need Hierarchy and the Adjustment of Immigrants. The international Migration Review, 11, 444-451.

http://doi.org/10.2307/2545398 »

[100] : Charlotte, M., « Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hémicelluloses du bois (obtention de matériaux plastiques par modification des xylanes)″. Thèse de Doctorat. Université de Limgoes. (2005). 284p.). »

[101] : Chanliaud, E., « Extraction, caractérisation et propriétés fonctionnelles des hétéroxylanes de son de maïs″. Thèse de Doctorat de l'Unversité de Paris VII, Paris IX, et E.N.S.I.A. (1995). 129 p. »

[102] : Woldemichael Sebhat ; « Thèse Valorisation de la lignine par catalyse hétérogène en condition sous-critique en milieu aqueux et eau/alcool ; de l'université de lyon pour obtenir le diplôme de doctorat de l'école doctorale de chimie de l'université de lyon spécialité : procédés 2006. »

[103] : Thèse Caractérisation et modification des lignines industrielles ;Diane Schorr ;Doctorat en sciences du bois ;Diane Schorr, 2014

[104] : Monties, B., « Les lignines″. In : ″les polymères végétaux″. Gautier Villars (Éd).1980. Paris. 122-155p. »

[105] : Stevanovic and Perrin, 2009. « chimie du bois ; 242 pages, parution le 04/06/2009) »

[106] : Henriksson, 2009. « Wood chemistry and wood biotechnology »

[107] : Chakar and Ragauskas, 2004. « Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Cemistry (2004) . Industrial Corps and Products 20(2):131-141 »

[108] : Gosselink, Abacherli et al. 2004; « Co-ordination network for lignin Standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN) ; . Industrial Corps and Products 20(2):121-129 »

[109] : Ek, Gellerstedt et al. 2009; «Wood chemistry and wood biotechnology

[110] : Wertz 2012. « De nouveaux débouchés pour petits bois et rémanents ? ; http://hdl.handle.net/2268/122210 »

[111] : Ragauskas 2013. « Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments »

[112] : Ramachandran et al 2017. « Transcription and Remodeling Produce Asymmetrically Unwrapped Nucleosomal Intermediates. Mol. Cell 68(6):1038—1053e4 »

[113] : Zakzeski, Bruijnincx et al. 2009; The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals; Chemical Reviews 110(6):3552-99

[114] : Doherty, Mousavioun et al. 2011; Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers**,** Industrial Crops and Products 33(2):259-276

[115] : Maziero, Neto et al. 2012; « The osr1 and osr2 genes act in the pronephric anlage downstream of retinoic acid signaling and upstream of wnt2b to maintain pectoral fin development. Development (Cambridge, England). 139(2):301-11. »

[116] : de Wild, van der Laan et al. 2010. « Lignin valorisation for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation. Envirenmental Progress and Sustainable Energy, 28(3), 461-469 ».

[117] : Funaoka et Abe, 1989. « Rapid separation of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system »

[118] : Stenius, 2000 ; « Immediate and long term effects of weight reduction in obese people with asthma: randomised controlled study **;** 2000 Mar 25;320(7238):827-32.

doi: 10.1136/bmj.320.7238.827 ».

[119] : López et al., 2010. « The role of experiential avoidance in the performance on a high cognitive demand task. *International Journal of Psychology and Psychological Therapy, 10*, 475-488. »

[120] : Browning,B,L. (1967). « Methods of wood chemistry. Vol. I. Wiley & Sons, Interscience Publishers, New York »

[121] : Mansour et al. (1984). « Structure of alkali lignin fractionated from racinus communis and Bagasse, IR spectra J.Macromol. SCI.-CHEM.,A21(6&7), 801-823. »

[122] : Labidi et al. (1993). « Alkaline Delignification of hardwoods in a flow-through reactor working at a low residence time. Part VI. Characterization of kraft poplar lignins by 13C NMR. Holzforschung 47:213–218 »

[123] :Monteil-Rivera et al., 2013. « Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials . Article ;Industrial Crops and Products 41(1):356–364 »

[124] : Toledano et al., 2010.

[125] :Davin, L. B., Patten, A. M., Jourdes, M., Lewis, N. G., 2008. « Lignins: A twenty-first century challenge″. In: ″BiomassRecalcitrance″, Himmel, M. E., J. BlackwellPublishing. Oxford. UK. »

[126] : Zakzeski, J., Bruijnincx, P. C. A., Jongerius, A. L., Weckhuysen, B. M., 2010. « The CatalyticValorization of Lignin for the Production of RenewableChemicals J.Chemical, 110: 3552-3599. »

[127] :Jérémie, B., « Relation structure / réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose″. Thèse de Doctorat. Université Bordeaux 1. Bordeaux. (2010). 313p. »

[128] :Saake, B., Lehnen R., 2007. « Lignin″ In: ″Ullmann'sEncyclopedia of IndustrialChemistry″ John, W., et Sons, on line: www.interscience.wiley.com/ullmanns. »

[129] : Wageningen UR, 2010 « disponible sur http://www.biobasedproducts.wur.nl/UK/projects/fibres. »

[130] : J.E. HOLLADAY, J.F. WHITE, J.J. BOZELL, D. JOHNSON, « Pacific Northwest National Laboratory, Top Value AddedChemicalsfromBiomass – Volume II: Results of screening for Potential Candidates fromBiorefineryLignin, 2007 disponible sur http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/pnnl-16983.pdf. »

[131] : Garguiak et Lebo, 1999 ; « Commercial Use of Lignin-Based Materials. In *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1999; Volume 742, pp. 304–320 »

[132] : Xu et Ferdosian, 2017. « Utilization of Lignosulfonate as Dispersants or Surfactants. In *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials*; Xu, C., Ferdosian, F., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017; pp. 81–90. »

[133] :Mandlekar et al., 2018 ; «Fire retardant action of zinc phosphinate and polyamide 11 blend containing lignin as a carbon source. *Polym. Degrad. Stabil.* 153: 63–74, https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.019. Search in Google Scholar »

[134] : Ragauskas et al., 2014 ; « Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science* 344:1246843. doi: 10.1126/science.1246843 »

[135] : Wang et al., 2019. « Rapid depletion of ESCRT protein Vps4 underlies injury-induced autophagic impediment and Wallerian degeneration. Sci. Adv. 5(2): eaav4971.»

[136] : S Ranganne,1995. « Hand Book of Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products," Tata McGraw-Hills Publishing Company Limited, New Delhi, 1995. »

[137] : Polèse J.M (2006). La culture des courges. Editions artemis 10-76p.

[138] : Chigwe CB, Saka VW. Collection and Characterization of Malawi PumpkinGermplasm. Zim. J. Agric. Res. 1994; 32(2):139-149.

[139] : Aamir Hussain Dar, SA Sofi, Shafiyarafiq (2017). « Pumpkin the functional and therapeuticingredient: A review . International Journal of Food Science and Nutrition Volume 2 :6 Page No. 165-170 »

[140] : Charity U. Ogunka-Nnoka and Mary F. Atinlikou. (2016). « Extraction and Characterization of Pectinfromsomeselected non-citrus agricultural foodwastes, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 8(5):283-290. »

[141] : V.O. Aina, Mustapha M. Barau, O.A. Mamman, Amina Zakari, HauwaHaruna, M.S. Hauwa Umar and Yagana Baba Abba.(2012) Extraction and Characterization of PectinfromPeels of Lemon (Citrus limon). British Journal of Pharmacology and Toxicology 3(6): 259-262, Grape Fruit (Citrus paradisi) and Sweet Orange (Citrus sinensis).

[142] : Yoo sh 2012. « Structuralcharacteristics of pumpkinpectinextracted by microwaveheating. J Food Sci.; 77: C1169-C1173. »

[143] : Preethi Ramachandran, anjuK.Dhiman and SurekhaAttri . (2017) « Extraction of Pectinfrom Ripe Pumpkin (Cucurbita moschataDuchex.Poir) usingeco-freindly technique'' Indian journal of ecology 44:685-689. »

[144] : Preethi Ramachandran, Anju K Dhiman, SurekhaAttri and Tejpreet Kaur.(2020) « Influence of Various Factors on Yield and Quality of Pumpkin Pectin Extracted with Water).ChemSciRevLett 9 (34), 388-397 »

[145] : Chandel V, Vaidya D, Kaushal M, Gupta A and Verma AK; (2016) .
« Standardization of eco-friendly technique for extraction of pectinfromapplepomace. Indian Journal of Natural ProductsandResources7(1): 69-73. »

[146] : Grigonis D., Venskutonis PR., Sivik B., Sandahl M., Eskilsson CS. « Comparison of differentextraction techniques for isolation of antioxidants from sweet grass (Hierochloë

odorata). (2005) Journal of Supercritical Fluids, 33 (3) 223-233. »

[147] : Rehman Z and Salariya AM; (2005). « Comparative aspects of pectin extraction from peels of different varieties of citrus fruit. *Pakistan Journal of Food Sciences* **15**: 21-23. »