République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Yahia FARES de MEDEA
Faculté des Sciences et de la Technologie



Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Extraction des pectines en utilisant le procédé de chauffage par induction électromagnétique.

Présenté par :

M^{elle} YOUCEF ETTOUMI khadidja

Devant le jury composé de :

M.ANNOUN	**Maître de conférences, Université de Médéa**	**Président**
M. BRADA	**Maître de conférences, CU de Khemis Milliana**	**Examinateur**
H. BOUTOUMI	**Maître de conférences, Université de Blida**	**Examinateur**
M.NEDJHIOUI	**Maître de conférences, Université de Médéa**	**Invité**
M. KREA	**Maître de conférence, Université de Médéa**	**Rapporteur**
N.MOULAI-MOSTEFA	**Professeur, Université de Médéa**	**Co- Rapporteur**

Promotion 2010/2011

ملخص

في هذه الدراسة تم استخلاص البكتينات المحتواة في قشور ثمرة النرنج تحت درجة حرارة مرتفعة و في وسط حمضي، تمت عملية الاستخلاص تحت شروط تجريبية منتقاة من منهج تجريبي (درجة الحرارة 80°، درجة الحموضة 1.2 ولمدة 90 د) ، للحصول على بكتينات ذات مردود و جودة عالية.

مقارنة تأثير نوع التسخين على كمية ونوعية البكتين المستخلصة بين تقنيتين اثنتين الأولى كلاسيكية (حمام مائي) والثانية جديدة معتمدة على التحريض الكهرومغناطيسي بينت أن هذه الأخيرة أعطت مردود مقدر بـ: 24 % *خلال مدة زمنية قصيرة (30 دقيقة)*.

البكتينات المستخلصة خضعت لعدة تحاليل (الأشعة المطيافية، درجة المثيلية...). وفي الأخير تم اختبارها في عملية التنقية من المعادن الثقيلة (وبالتحديد معدن النحاس).

كلمات مفاتيح: بكتين، الاستخلاص، التحريض الكهرومغناطيسي، المنهج التجريبي، الخصائص الفيزيوكيميائية، الإمتصاص الحيوي ، النرنج.

Résumé

Cette étude porte dans un premier temps, à récupérer des pectines contenues dans les albédos du citrange par extraction en solution aqueuse acidifiée à chaud. L'utilisation d'un plan d'expériences nous a permis de déterminer les conditions opératoires optimales (T=80°C, pH 1.2, et un temps d'extraction de 90 min) permettant d'obtenir des pectines avec un rendement et une qualité meilleurs. Ces conditions douces ainsi choisis ont été employées ensuite dans une étude comparative entre deux techniques de chauffage, l'une conventionnelle (bain-marie) et l'autre assistée par induction électromagnétique, cette dernière semble meilleure en terme de rendement 24% pour un temps réduit à 30 mn.

Les pectines extraites ont été soumises à des caractérisations physico-chimiques (FTIR, Dosage colorimétrique, degré d'estérification….). Enfin, ces substances pectiques ont été testées dans la biosorption des métaux lourds notamment le cuivre.

Mots clés : pectines, extraction, induction électromagnétique, plan d'expériences, propriétés pysico-chimiques, biosorption, citrange.

Abstract

This study carries initially; to recovery the pectins contained in the citrange albedos by extraction in hot acidified aqueous solution. using an experimental design in determining the optimal operating conditions (T=80°C, pH 1.2, and extraction time of 90 min) making it possible to obtain pectins with a better yield and quality, these mild conditions are then used in a comparative study between two techniques, the conventional heating (water bath) and that assisted by electromagnetic induction, the latter seems better in term of yield 24 % for an extraction time reduced to 30mn

Extracted pectins subjected to physicochemical characterizations (FTIR, colorimetric determination, degree of esterification....). Finally, these pectic substances were tested in the biosorption of heavy metals specially the copper.

Key words: pectins, extraction, electromagnetic induction, experimental design, physico -chemical properties, biosorption, citrange.

Dédicace

A toi ma tendre Mère, qui m'appris à travers ton Élixir de douceurs, la gentillesse et l'amour d'autrui.

A toi mon cher père, qui m'appris la patience et la persévérance dans la vie.

A la mémoire de mon frère, Billel, que je pris Dieu de l'accepter dans son vaste paradis.

A mes très chers frères et ma sœur et toute ma famille.

A toutes mes amies et plus particulièrement Naila et Aziza.

Remerciements

*M*es plus vifs remerciements vont à tous ceux qui, par leur aide, leur compétence et leur disponibilité, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

*E*n premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à *Dr M.Kréa* maître de conférences à l'université de Médéa, de m'avoir permis de réaliser ce travail sous sa direction, merci pour votre disponibilité, vos précieux conseils notamment pendant les périodes agitées lorsque plus rien ne fonctionne…., j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous.

Je souhaite également remercier Monsieur *N.Moulai Mostefa* professeur à l'université de Médéa. Je vous exprime toute ma gratitude et mon respect.

Un merci tout particulier à *M^elle^Zouambia Karima* qui m'a accompagnée et soutenue quotidiennement, je te remercie de m'avoir fait profiter de tes compétences, merci pour ta disponibilité et ta gentillesse. Ce fut un véritable plaisir de travailler avec toi dans une ambiance chaleureuse où la bonne humeur était toujours présente.

*R*emerciements et profonde gratitude vont également aux membres de jury. J'exprime ainsi toute ma reconnaissance à *M. Announ* pour avoir accepté d'examiner mon travail et de présider mon jury de soutenance.

Je suis très honorée que *M*onsieur. *Brada, M*onsieur. *Boutoumi* et *M*onsieur. *Nedjhioui* aient accepté d'être rapporteurs de ce travail.

C'est avec chaleur et sincérité que je remercie le directeur du Laboratoire Procédés de Traitement et de Recyclage des Rejets (LPTRR) au niveau de l'université de Médéa, pour m'y avoir accueillie, ainsi tous les membres de laboratoire.

Je tiens aussi à remercier aussi les responsables des laboratoires du hall technologique de l'université de Médéa, surtout *M*onsieur *R.Alouaoui,* pour m'avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires à la réalisation de ce travail.

*I*l me serait impossible, enfin, de ne pas saluer mes parents, mes frères et ma sœur ainsi que *M*adame *A.Tassist* de m'avoir soutenu et m'encouragé, Je n'oublie pas non plus la bande de mes amies chacune de son nom vous m'avez soutenu grâce à votre présence, à votre sourire et à votre amitié.

Merci à vous tous !



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

I LES SUBSTANCES PECTIQUES 3

I.1 INTRODUCTION 3

I.2 HISTORIQUE 4

I.3 SOURCES DE PECTINES A USAGES INDUSTRIELS 5

I.4 NOMENCLATURE ET CLASSIFICATION 5

I.5 LOCALISATION DES PECTINES 6

I.6 STRUCTURE CHIMIQUE 7

I.6.1 Les différents domaines pectiques 7

I.6.2 Organisation tridimensionnelle des domaines pectiques 11

I.6.3 Liaisons chimiques des pectines dans la paroi 12

I.7 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES 15

I.7.1 La masse moléculaire 15

I.7.2 Solubilité et précipitation des pectines 15

I.7.3 Viscosité des pectines en solution 17

I.8 PROPRIETES GELIFIANTES ET STABILISANTES 18

I.8.1 Gélification des pectines HM 18

I.8.2 Gélification des pectines LM 19

I.9 DEGRADATION CHIMIQUE DES PECTINES 19

I.10 APPLICATIONS INDUSTRIELLES 21

I.10.1 Industrie Alimentaire 21

I.10.2 Industrie Pharmaceutique 21

I.10.3 Industrie Cosmétique 23

I.11 CONCLUSION 23

II EXTRACTION DES PECTINES 24

II.1 INTRODUCTION : 24

II.2 L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE : 24

II.2.1 Phénomènes intraparticulaires : 25

II.2.2 Facteurs influençant le transfert : 26

II.3 TECHNIQUES EXTRACTIVES : 29

II.3.1 Techniques conventionnelles *29*
II.3.1.1 L'entrainement à la vapeur (hydrodistillation) 29
II.3.1.2 Le Soxhlet : 30
II.3.1.3 L'extraction en mode batch 30
II.3.2 Techniques alternatives (nouvelles) *30*
II.3.2.1 Les ultrasons : 31
II.3.2.2 Les micro-ondes 32
II.3.2.3 Extraction par induction électromagnétique 32
II.3.2.4 Extraction par fluides supercritiques (ESC) 32
II.4 EXTRACTIONS DES PECTINES 33
II.4.1 Les traitements préalables à l'extraction *33*
II.4.1.1 Prétraitements chimiques 34
II.4.1.2 Prétraitements physiques 34
II.4.2 Solubilisation de la pectine *35*
II.4.3 Purification de la pectine *35*
II.4.4 Précipitation de la pectine *35*
II.5 CARACTERISATION GLOBALE DES SUBSTANCES PECTIQUES 37
II.5.1 Dosage des pectines *37*
II.5.2 Mesure du degré de méthylation *37*
II.5.3 Dosage des groupes acétyles *37*
II.5.4 Masse moléculaire *38*
II.5.5 Analyse par spectroscopie infrarouge *38*
II.6 CONCLUSION : 38
III . INDUCTION ELECTROMAGNETIQUE 39
III.1 INTRODUCTION : 39
III.2 PRINCIPE PHYSIQUE DU CHAUFFAGE PAR INDUCTION 39
III.3 COMPOSANTS D'UN SYSTEME TYPIQUE DE CHAUFFAGE PAR INDUCTION 40
III.4 PRINCIPE DE CHAUFFAGE PAR INDUCTION ELECTROMAGNETIQUE DANS LE CAS DES LIQUIDES : 42
III.5 CARACTERISTIQUES DU CHAUFFAGE PAR INDUCTION 42
III.6 TYPES DE CHAUFFAGE PAR INDUCTION ELECTROMAGNETIQUE : 43
III.6.1 Chauffage par induction électromagnétique indirecte : *43*
III.6.2 Chauffage par induction thermomagnétique directe : *44*

III.7 APPLICATIONS DE L'INDUCTION ELECTROMAGNETIQUE A L'INDUSTRIE CHIMIQUE 45
III.8 AVANTAGES DU CHAUFFAGE PAR INDUCTION 46
III.9 INCONVENIENTS DU CHAUFFAGE PAR INDUCTION 46
III.10 CONCLUSION 46
IV ÉTUDE EXPERIMENTALE 47
IV.1 INTRODUCTION 47
IV.2 PRODUITS ET MATERIELS UTILISES 49
IV.2.1 Produits chimiques utilisés 49
IV.2.2 Matériels utilisés 50
IV.2.3 Matière première végétale : 50
IV.3 PRETRAITEMENTS CHIMIQUES 51
IV.4 PROTOCOLE D'EXTRACTION DE LA PECTINE A PARTIR DES ECORCES (ALBEDOS) DU CITRANGE : 54
IV.4.1 Extraction traditionnelle : 54
IV.4.2 Plan d'expériences : 55
IV.4.2.1 Principe du plan en Minitab : 55
IV.4.2.2 Mise au point du domaine expérimental : 55
IV.4.2.3 Mise en œuvre du plan d'expérience : 56
IV.4.2.4 Analyse des résultats : 59
(a) Influence de la température : 63
(b) Influence de pH : 64
(c) Influence de temps d'extraction : 64
IV.4.2.5 Conclusion : 64
IV.4.3 Extraction assistée par induction électromagnétique : 65
IV.4.3.1 Extraction par induction électromagnétique à puissance fixe : 65
IV.4.3.2 L'influence de l'intensité de puissance sur l'extraction par IM : 67
IV.4.4 Résultats et discussion : 68
IV.5 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA PECTINE EXTRAITE : 69
IV.5.1 Aspect général 69
IV.5.2 Analyse par spectroscopie FTIR 69
IV.5.3 Taux d'humidité 71
IV.5.4 Taux de cendre 72
IV.5.5 Poids équivalent : 72

IV.5.6 Mesures viscosimétriques, estimation de la masse moléculaire : *73*
IV.5.7 Caractérisation des contenus saccharidiques : *76*
IV.6 CONCLUSION: 80
IV.7 UTILISATION DES PECTINES AUTANT QUE BIOSORBANT: 81
IV.7.1 Introduction: *81*
IV.7.2 Protocole expérimental d'adsorption : *81*
IV.7.2.1 Cinétique d'adsorption de cuivre 81
IV.7.2.2 La capacité d'élimination de cuivre 83
IV.7.2.3 Effet de pH sur la biosorption 84
IV.7.2.4 Effet du degré d'estérification sur la biosorption 85
IV.7.3 Conclusion *86*
CONLUSION GENERALE. 87

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : LES SUBSTANCES PECTIQUES

Figure I-1: Représentation schématique de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire 7
Figure I-2: Modèle moléculaire de la structure primaire des pectines 8
Figure I-3: Structure de l'homogalacturonane (HG et ponts Ca^{2+} entre deux chaines d'HG..... 8
Figure I-4: Structure des galacturonanes substitués 9
Figure I-5: Structure de rhamnogalacturonane I 10
Figure I-6: Structure du rhamonogalacturonane II..... 11
Figure I-7: Modèle moléculaire de la structure primaire des pectines. 12
Figure I-8: "La boite à œuf" 13
Figure I-9: Liaisons chimiques des pectines au sein de la paroi cellulaire végétale 14
Figure I-10: La dé -estérification des pectines 20
Figure I-11: La dépolymérisation des pectines par β- élimination..... 20

CHAPITRE II : EXTRACTION DES PECTINES.

Figure II-1: Etapes principales d'extraction des pectines. 36

CHAPITRE III : INDUCTION ELECTROMAGNETIQUE.

Figure III-1: Chauffage par induction d'un cylindre. 39
Figure III-2: Inducteurs multispires 41
Figure III-3 : Le réacteur à induction de troisième génération 44
Figure III-4 : Schéma de principe du thermoplongeur inductif moyenne fréquence 45

CHAPITRE IV : ETUDE EXPEIMANTALE.

Figure IV-1:L'arbre de citrange. 51
Figure IV-2: Procédure de la préparation de la matière première. 53
Figure IV-3: Protocole d'extraction de la pectine..... 54
Figure IV-4: Représentation du plan d'expérience sous forme d'un cube virtuel. 57
Figure IV-5: Diagrammes de surface de rendements. 60
Figure IV-6: Diagrammes de surface de degré d'estérification. 60
Figure IV-7: diagramme d'interaction pour rendement. 61
Figure IV-8: Diagramme d'interaction pour degré d'estérification. 61

Figure IV-9: Spectre représentatif de l'influence de température sur la qualité de pectine. 62
Figure IV-10: Spectre représentatif de l'influence de pH sur la qualité de pectine. 62
Figure IV-11: Spectre représentatif de l'influence de temps d'extraction sur la qualité de pectine. 63
Figure IV-12: Extraction assistée par induction électromagnétique. 65
Figure IV-13: La cinétique d'extraction de pectine par induction. 66
Figure IV-14: L'effet de puissance sur l'extraction de pectine. 67
Figure IV-15: la spectroscopie FTIR des pectines extraites. 69
Figure IV-16: viscosimètre Ubbelohde 75
Figure IV-17: Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration. 75
Figure IV-18 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Glucose. 77
Figure IV-19: Courbe d'étalonnage pour le dosage de Xylose. 77
Figure IV-20: Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'acide galacturonique. 78
Figure IV-21: Cinétique de biosorption de cuivre en fonction de la concentration des biosorbants. 82
Figure IV-22: La capacité d'élimination de Cu(II) par la pectine. 83
Figure IV-23: L'effet de pH sur la biosorption de Cu(II). 84
Figure IV-24: L'effet de degré d'estérification sur la biosorption de Cu(II). 85

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : LES SUBSTANCES PECTIQUES.

Tableau I-1: Historique des substances pectiques. 4
Tableau I-2: Principales sources d'intérêt industriel 5
Tableau I-3 : Plantes et structures pectiques à activité immunostimulantes…...……..…...22

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIEMENTALE.

Tableau IV-1: Produits chimiques utilisés. 49
Tableau IV-2: Définition des facteurs et leurs niveaux. 55
Tableau IV-3: Plan d'expérience utilisé pour l'extraction de pectine. 56
Tableau IV-4: Tableau récapitulatif des expériences et résultats du plan d'expérience. 59
Tableau IV-5: Résultats des rendements de l'extraction par induction électromagnétique. 66
Tableau IV-6: Rendement en pectine extraite par induction aux différents niveaux de la puissance (T=80°C). 67
Tableau IV-7: Principale fréquences observées sur les spectres IR pour la pectine. 70
Tableau IV-8: Teneur en humidité. 71
Tableau IV-9: Taux de cendre. 72
Tableau IV-10: Le poids équivalent des pectines. 73
Tableau IV-11: Viscosité intrinsèque et masse moléculaire 76
Tableau IV-12: Composition massiques ($mg.g^{-1}$) en sucres. 79

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

symbole	***Signification***
Ara	Arabinose
Arg	Arginine
CC	Chauffage classique
DE	Degré d'estérification
DO	Densité optique
DM	degré de méthylestérification
FM (LM)	Pectine faiblement méthylée
Fuc	Fucose
GalA	Acide galacturonique
Glc	Glucose
GlcA	Acide glucuronique
HGA	HomogalacturonaneGalA
HG	Homogalacturonane
HM	Pectine hautement méthylée
IM	Induction électromagnétique
P_C	Pectine de pomme commerciale
P_{CC}	Pectine de citrange extraite par chauffage classique
P_{IM}	Pectine de citrange extraite par chauffage assistée par induction électromagnétique
Rha	Rhamnose
RG I	Rhamnogalacturonane de type I
RG II	Rhamnogalacturonane de type II
T	Température
t	Temps
Xyl	Xylose
η_{sp}	Viscosité spécifique
η_{red}	Viscosité réduite

Introduction Générale

Introduction générale

Orienter l'industrie vers l'utilisation des matières premières végétales renouvelables constitue un enjeu majeur. Les ressources renouvelables offrent de nouvelles stratégies énergétiques, apportent des solutions originales face aux risques écologiques en permettant de diminuer l'effet de serre et la pollution.

Dans ce cadre et pour une stratégie de développement durable de l'environnement, nous nous sommes intéressés à la valorisation d'un biopolymère végétal qui est la pectine très largement utilisée comme matière première dans les industries agroalimentaires. Les pectines, polymères hydrosolubles, établissent des interactions spécifiques avec l'eau et peuvent épaissir, stabiliser ou gélifier une solution, même à faible concentration. L'intérêt des polysaccharides ne se limite pas à leurs propriétés rhéologiques : le rôle biologique de certains d'entre eux les désigne comme des molécules à forte valeur ajoutée, dans un large champ d'application (cosmétiques, pharmaceutiques, additifs nutritionnels...).

Ces dernières années, avec les développements technologiques, l'industrie chimique est toujours à la recherche de nouvelles technologies de séparation, plus efficaces de point de vue de productivité, rendement et sélectivité, liée aux exigences pour la protection de l'environnement, le chauffage par induction électromagnétique, par exemple, participe à cette maitrise.

Ce travail constitue une suite logique des travaux antérieurs réalisés dans le laboratoire Matéraiux et Environnement sur la valorisation des biomasses par extraction et fonctionnalisation des biopolymères. Il consiste à étudier la possibilité d'améliorer le procédé d'extraction des biopolymères et en particulier des substances pectiques. C'est une étude comparative en terme de rendement, de cinétique d'extraction et de composition chimique des pectines obtenues par l'extraction par chauffage classique et celle basée sur un chauffage par induction électromagnétique.

Le principal objectif de ce travail était d'une part, d'établir un protocole d'extraction permettant de produire des pectines avec un meilleur rendement et de bonne qualité, et d'autre part d'étudier l'impact d'une nouvelle technique assistée par induction électromagnétique sur les propriétés caractéristiques du polysaccharide extrait. Pour ce faire, nous avons subdivisé notre travail en quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une description détaillée des substances pectiques : leurs structures, l'origine biologique, leur caractérisation chimique, leur organisation tridimensionnelle et enfin leur valorisation dans le domaine thérapeutique et cosmétique.

Dans le second chapitre, nous présenterons un bilan bibliographique des connaissances sur les différentes méthodes d'extraction solide/liquide des polysaccharides notamment la pectine.

Le troisième chapitre décrit le principe physique du chauffage par induction, ses caractéristiques et ses applications dans le domaine de chimie fine.

Le dernier chapitre représente l'étude expérimentale de ce travail, il regroupe les principaux résultats relatifs premièrement à l'exploitation du plan d'expérience dans la détermination des conditions opératoires optimales pour l'extraction de pectine à partir des albédos de citrange, puis à l'étude comparative entre les deux modes de chauffages (classique et nouvelle). Un soin particulier a été donné aux caractérisations physicochimiques des pectines extraites par les deux modes de chauffage, et en dernier à la valorisation des pectines extraites dans la biosorption des métaux lourds (Cuivre).

Chapitre I

Les substances pectiques

I Les substances pectiques

I.1 Introduction :

Le terme de pectines désigne un groupe d'hétéropolysaccharides acides qui comporte des domaines structuraux distincts entrant dans la composition des parois cellulaires végétales (représentent environ 30% de la masse des parois primaires). Ces molécules sont très utilisées par les industries agro-alimentaires et on estime à environ 5 grammes, la quantité de pectines consommées chaque jour dans un régime alimentaire occidental moyen **[1]**. La consommation annuelle mondiale de pectines est estimée à 45 millions de kg avec un marché situé aux environs de 400 millions d'euros **[2]**. Les pectines sont considérées comme des additifs alimentaires et, à ce titre, sont enregistrées sous le n° E440. Bien plus que de simples additifs alimentaires, les propriétés biologiques des pectines tant dans le domaine thérapeutique en santé humaine que dans celui de l'organisation et de l'évolution des structures pariétales en physiologie végétale, font d'elles une classe de molécules remarquables. La relation étroite entre leur structure et leur fonction a motivé de nombreuses études et explique le nombre considérable de références bibliographiques à leur sujet **[3].**

En effet, la composition des pectines varie bien évidemment en fonction de l'espèce végétale qui est à l'origine de leur synthèse, des procédés d'extraction et de purification mis en œuvre pour les extraire ainsi que d'un certain nombre de caractéristiques écologiques et physico-chimiques de l'environnement **[4].**C'est pourquoi, la détection de grandes quantités de pectines dans une source végétale n'est pas un argument suffisant pour que ces dernières puissent être valorisées à une échelle industrielle **[3,5, 6].**

Il convient donc dans un premier temps de dresser le bilan des données actuellement disponibles dans la littérature sur les pectines en considérant plusieurs aspects complémentaires : leur localisation, et leur caractérisation chimique, leur structure fine, leur organisation tridimensionnelle et enfin leur valorisation dans le domaine thérapeutique et cosmétique.

I.2 Historique :

Les principales dates relatives aux substances pectiques sont résumées dans le tableau I-1.

Tableau 0-1: Historique des substances pectiques**. [7]**

Date	**Évènement**
1790	La découverte d'un composé chimique appelé « Pectine » a été faite par **Vauquelin**,
1824	**Braconnot,** le premier qui a caractérisé la pectine comme composant actif de fruits responsable de la formation de gel, et celui qui a suggéré le nom « Pectine » provient de grec « Pectos », signifiant le « coagulât ».
1848	**Fremy,** découvrait la protopectine chez les végétaux jeunes.
1922	**Ghrre et Hammes,** ont mis au point une méthode d'estimation des pectines basée sur l'insolubilité des pectates de calcium.
1923	**Smolenski,** le premier qui a suggéré la pectine comme un polymère complexe en comparant sa structure à celle de l'amidon.
1930	**Meyer et Mark** ont découvert la formation des chaines de la molécule de pectine.
1937	**Schneider et Bock,** ont établi la formule chimique de la pectine.
1951	**Kertesz,** a étudié en détail la chaîne, l'état naturel et l'emploi des substances pectiques.
1965	La pectine a été utilisée dans l'industrie en tant qu'agent gélifiant dans les confitures ou les gelées

I.3 Sources de pectines à usages industriels :

Comme l'amidon et la cellulose, la pectine est un carbohydrate structural présent dans toutes les plantes. Seules les céréales n'en comportent pas. Les substances pectiques sont les composants intégraux des structures de cellules et jouent un rôle important en tant que matériel de cimentage dans les lamelles moyennes des parois des cellules primaires. Les substances pectiques sont abondantes dans les fruits et les légumes et largement responsables de leur fermeté et forment la rétention de leur tissu. Le processus de la maturation implique l'hydrolyse enzymatique et la dépolymérisation des substances pectiques mères, pour rapporter en partie des pectines solubles. La teneur en pectines d'un tissu végétal varie selon son origine botanique et anatomique [**8**,**9**].

Tableau I-2: Principales sources d'intérêt industriel **[10], [12]**

Fruits	**% de pectines (% massique)[10]**	**Teneur en pectines (% de la matière sèche)[12]**
Pomme (*Malus spp*.)	*0.5-1.6*	*4-7*
Marc de pommes	*1.5-2.5*	*15-20*
Banane (*Musa acuminata*L.)	*0.7-1.2*	-
Pulpe de betterave (*Beta vulgaris*L.)	*1.0*	-
Marc de betterave	-	*15-20*
Mangue (*Mangiferaindica*L.)	*0.26-0.42*	-
Carotte (*Daucus carota*L.)	*0.2-0.5*	*10*
Zeste d'orange (*Citrus sinesis*)	*3.5-5.5*	-
Albédos des agrumes	-	*30-35*
Pulpe de citron (*Citrus lemon*L.)	*2.5-4.0*	*25*
Fruit de la passion (*Passifloraedulis*S.)	*0.5*	-
Pêches (*Prunus persica*)	*0.1-0.9*	-
Fraise (*Fragariaananassa*)	*0.6-0.7*	-
Tomate (*Lycopersiconesculentum*)	*0.2-0.6*	*3*

I.4 Nomenclature et classification :

La pectine occupe une place particulière parmi les polysaccarides des membranes cellulaires végétales et se différencie surtout par sa structure et ses propriétés des autres polysaccharides constitutifs des membranes cellulaires [**11**].

D'après le rapport du comité américain de nomenclature officielle des pectines en 1944, approuvé par la société chimique des états unis, et rapporté par KERTESZ en 1951, on distingue les catégories suivantes[**12**] :

I.4.1 Protopectines :

Ce sont des hauts polymères insolubles dans l'eau, liés au tissu végétal. Par hydrolyse, les protopectines, donnent des pectines ou acides pectiniques **[12,13].**

I.4.2 Acides pectiniques :

Ce sont des acides polygalacturoniques colloïdaux contenant des proportions non négligeables de groupes méthyle-ester.

- Pectines hautement méthoxylées (PHM) >50% d'acide méthoxylé.
- Pectines faiblement méthoxylées (PFM) <50% d'acide méthoxylé**[11].**

Les acides pectiniques dans des conditions appropriées, sont capables de former des gels dans l'eau **[13]** :

- En milieu acide et en présence du sucre, s'il s'agit de pectines hautement méthylées.
- Avec certains ions, dans ce cas les pectines sont faiblement méthylées.

I.4.3 Acides pectiques :

Un terme appliqué aux substances pectiques composées essentiellement d'acides galacturoniques colloïdaux et contenant des groupes méthyle-esters libres. Ils sont insolubles dans l'eau mais solubles dans une solution d'oxalate d'ammonium à 0.75%, les sels des acides pectiques sont les pectates. **[14]**

I.4.4 Pectinates :

Il s'agit d'acides pectiniques liés partiellement à des ions métalliques [**15**].

I.5 Localisation des pectines :

La paroi cellulaire végétale est formée majoritairement de polysaccharides dont la structure et les relations intermoléculaires peuvent expliquer cinq grandes fonctions **[32]**:

(1) elle assure l'extension du réseau intercellulaire

(2) elle contribue à l'adhésion des cellules dans la lamelle moyenne

(3) elle limite la porosité de la paroi cellulaire

(4) elle contribue au maintien de l'équilibre physico-chimique du symplaste (eau et ions)
(5) elle assure la transduction de signaux extracellulaires vers le milieu intra-cellulaire au travers de la libération d'oligosaccharides bioactifs.

La paroi cellulaire est composée donc de cellulose, d'hémicelluloses, de pectines et de lignine, et dans une moindre proportion de protéines.
Alors que les pectines sont les constituants essentiels de la lamelle moyenne à la base du « ciment » qui réunit les cellules entre elles **[3]**. Elles sont généralement produites pendant les étapes initiales de la croissance de cellules primaires et constituent d'environ un tiers des substances sèches des parois de la cellule **[16].**

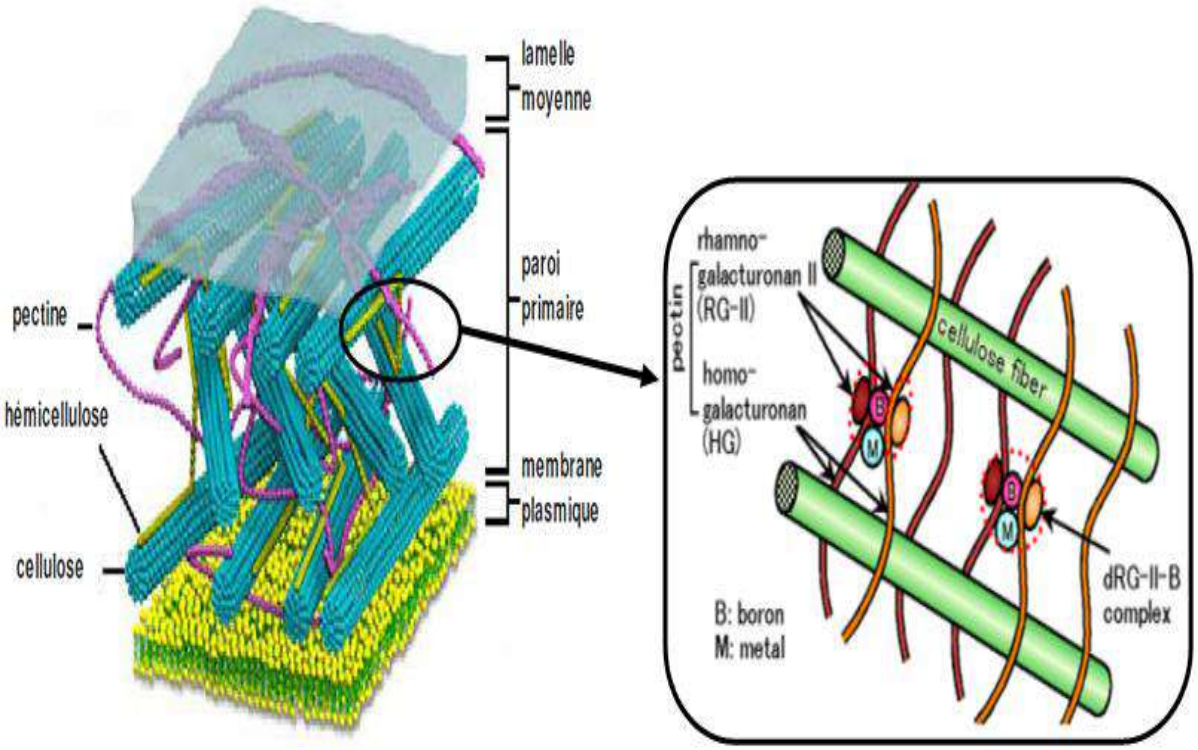


Figure I-1:Représentation schématique de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire **[15,17].**

I.6 Structure chimique :

I.6.1 Les différents domaines pectiques :

En dépit de la grande diversité de la pectine vis-à-vis de l'espèce végétale qui est à l'origine de leur synthèse, des procédés d'extraction et de purification sont mis en œuvre pour les extraire ; trois familles de polysaccharides pectiques ont été isolées des parois primaires :

l'homogalacturonane, les galacturonanes substitués, les rhamnogalacturonanes **[4].** Les motifs structuraux caractéristiques sont présentés dans la figure I-2.

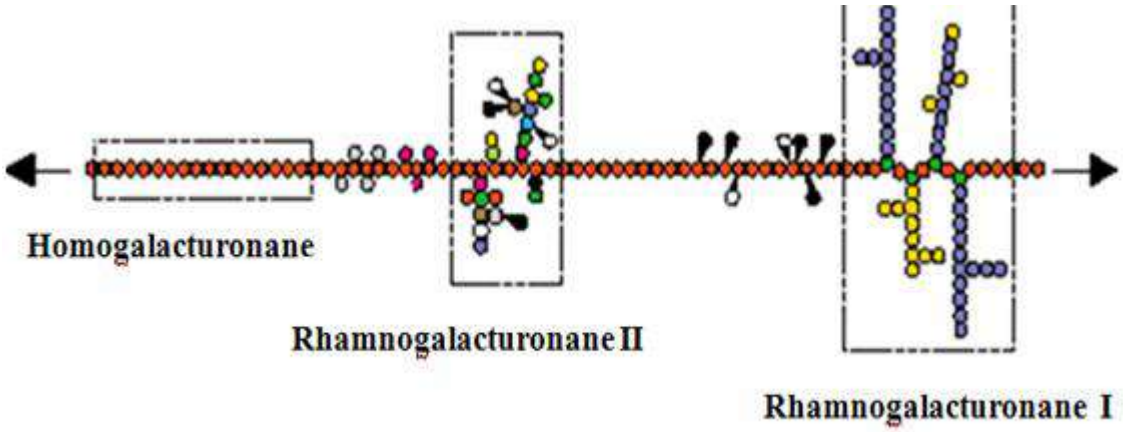


Figure I-2: Modèle moléculaire de la structure primaire des pectines **[31]**.

I.6.1.1 L'homogalacturonane ou acide homogalacturonique (HGA) :

L'homogalacturonane est une chaîne linéaire d'acides α-D-galacturoniques liés en 1-4 dont certains sont méthylestérifiés ou acétylés (figure I-3). En fonction de son taux de méthylestérification, l'HGA pourra être désigné par pectine (taux de méthylesterification élevé) ou acide pectique (taux de méthylesterification faible). L'HGA peut représenter jusqu'à 60% des pectines de la paroi primaire. Ses propriétés et ses fonctions biologiques sont souvent corrélées à sa capacité à établir des interactions électrostatiques. La présence de HGA pur a été rarement mise en évidence. Cela a été le cas dans les capitules de tournesol, le sisal, le fruit de Jacquier, l'écorce de sapin et l'ail **[8]**.

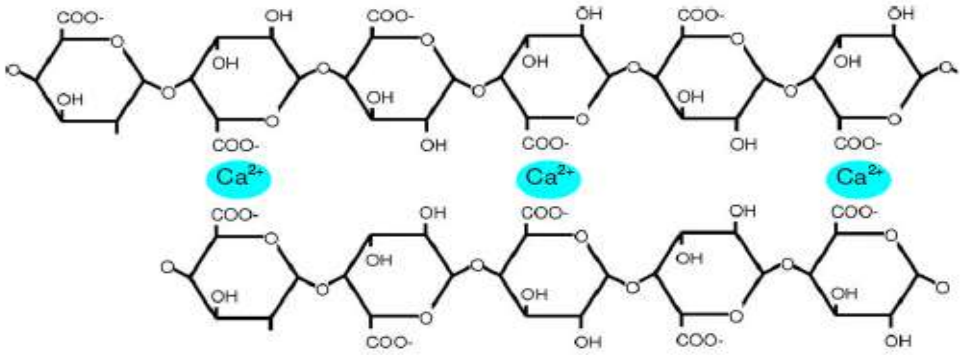


Figure I-3: Structure de l'homogalacturonane (HG et ponts Ca^{2+} entre deux chaines d'HG **[18].**

I.6.1.2 Les galacturonanes substitués :

Par substitution de l'homogalacturonane par des résidus de D-Xyl*p*ou de D-Api*f*, deux polysaccharides pectiques ont été isolés et partiellement caractérisés. Il s'agit respectivement du xylogalacturonane et de l'apiogalacturonane. Ils constituent la famille des galacturonanes substitués (figure I-4).

Les xylogalacturonanes sont obtenus par substitution de la chaîne principale de galacturonane par des résidus de β-D-Xyl*p*liés en C-3 des résidus de GalA **[19]**. Les xylogalacturonanes ont été principalement obtenus à partir de tissus reproducteurs (graines de soja, pépins de pomme, pollen de pin). Plus récemment, des motifs xylooligogalacturonides ont été isolés et caractérisés à partir de différents tissus et organes d'*Arabidopsisthaliana* **[20]**. Leur fonction biologique n'est pas connue. Les apiogalacturonanes ont été décrits uniquement dans les parois de monocotylédones aquatiques des genres *Lemna* et *Zostera* **[21]**. La chaîne principale de type galacturonane est substituée par des chaînes latérales de β-D-Api*f* et de β-D-Api*f*-(1,3')-β-D-Api*f*-(1,. La fonction biologique des apiogalacturonanes n'est pas connue.

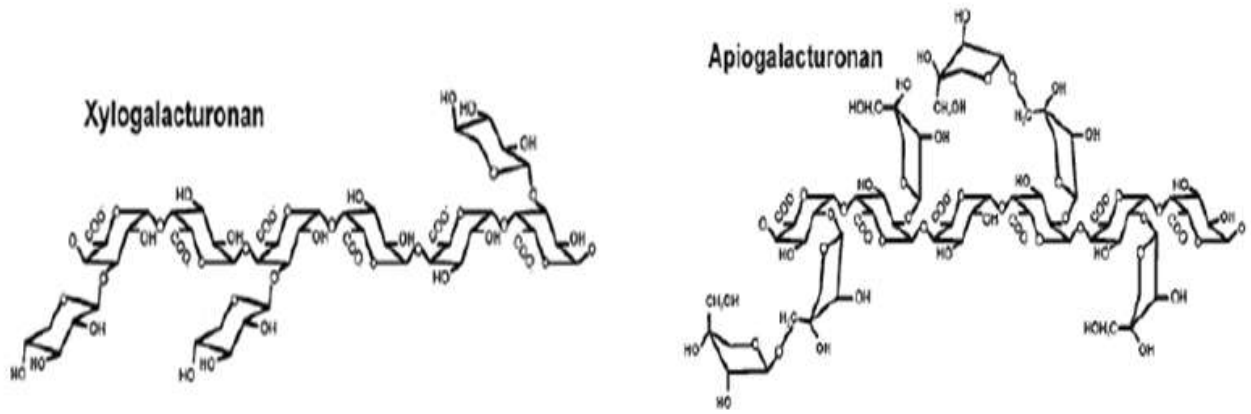


Figure I-4: Structure des galacturonanes substitués **[19,21]**

I.6.1.3 Les rhamnogalacturonanes :

Ce groupe comporte deux représentants : les rhamnogalacturonanes de type I (RG-I) et de type II (RG-II).

- ***Les rhamnogalacturonanes I*** ont été décrits pour la première fois par le groupe d'Albersheim **[22]** et sont associés à un groupe de polysaccharides pectiques qui contiennent une chaîne principale formée de la répétition du motif disaccharidique-4)-α-D-Gal*p*A-(1,2)-α-L-Rha*p*-(**1-** . Entre 20 et 80 % des résidus de Rha*p* sont substitués sur leur C-4 par des oligosaccharides acides ou neutres.

Ces oligosaccharides contiennent des chaînes linéaires ou branchées de résidus α-L-Ara*f* et β-D-Gal*p*. Il s'agit notamment d'arabinanes et/ou de galactanes et d'arabinogalactanes de type I (arabino - 4 - galactane) ou de type II (arabino - 3,6 - galactane) - (figure I-5), **[23,24, 37].** Quelques unes de ces chaînes latérales pourront être substituées sur leur extrémité terminale par des résidus α-L-Fuc*p*, β-D-Glc*p*A, et 4-O-methyl β-D-Glc*p*A. Peu d'information sont disponibles sur les fonctions biologiques des rhamnogalacturonanes .

Toutefois, des données convergentes semblent indiquer que l'évolution de la structure des chaînes latérales d'arabinanes et de galactanes est corrélée à différents stades de développement cellulaire et tissulaire.

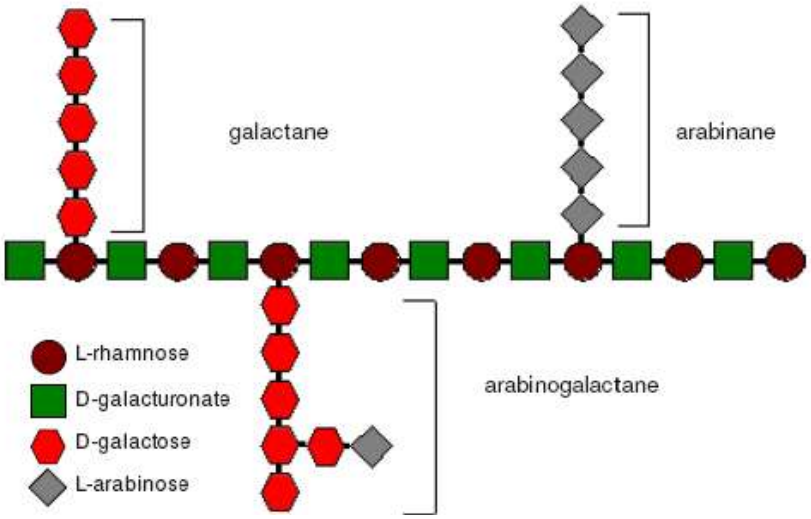


Figure I-5: Structure de rhamnogalacturonane I **[18]**

- ***Le rhamnogalacturonane II*** a été décrit pour la première fois en 1978 **[25]**. La masse moléculaire du RG-II est faible (5 à 10 KDa). Sa structure qui repose sur l'association de 11 résidus mono saccharidiques différents est proposée en Figure I.6. La chaîne principale du RG-II est constituée par au moins 8 résidus d'acide galacturonique liés en α 1,4. La chaîne principale d'acide galacturonique est substituée en C-3 par deux disaccharides distincts (C et D) et en C-2 par deux oligosaccharides distincts (A et B) **[26].** Le type et la taille des substitutions des RG-I sont variables chez les espèces monocotylédones et dicotylédones **[25,27,28].** En revanche, même si quelques différences de structures ont été signalées par Rodriguez-Carvajal *et al* **[29],** la structure du RG-II apparaît formidablement conservée à travers l'évolution, ce qui laisse supposer qu'ils pourraient avoir une fonction capitale **[30].**

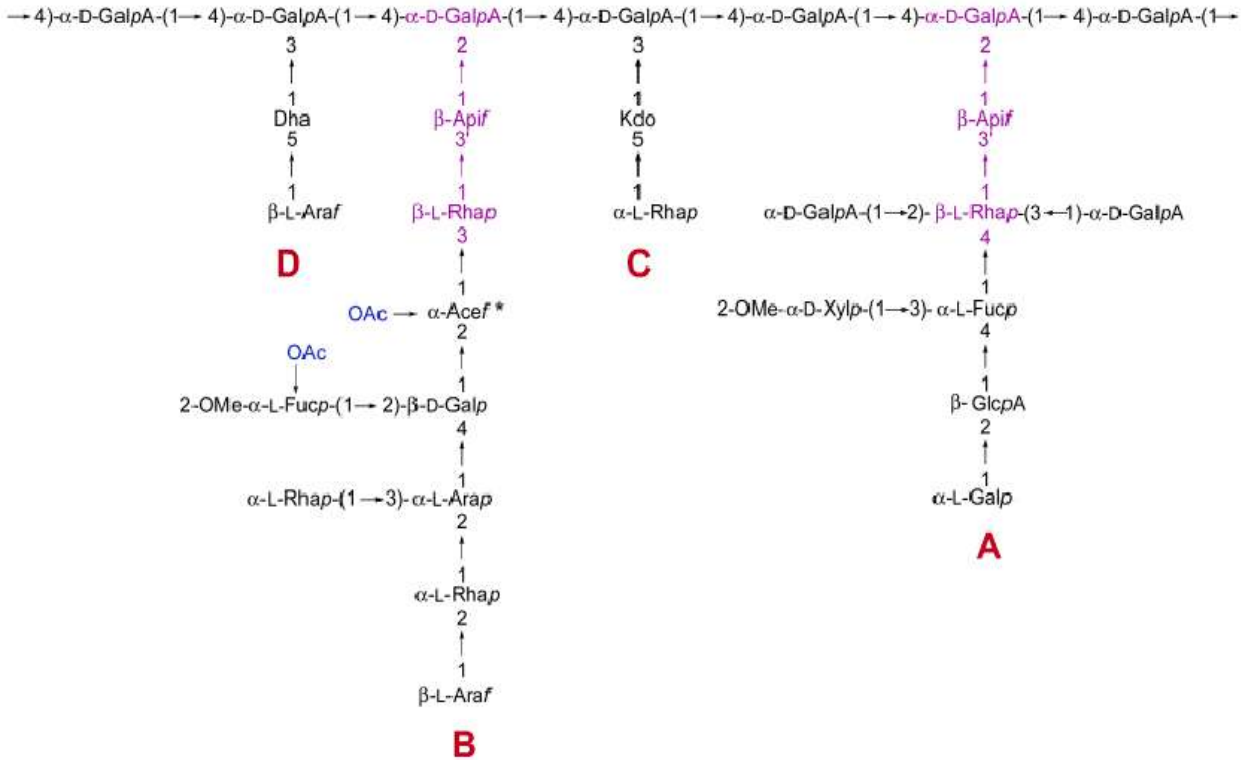


Figure I-6: Structure du rhamnogalacturonane II **[29]**

I.6.2 Organisation tridimensionnelle des domaines pectiques :

Si la structure fine des domaines pectiques est très largement documentée, en revanche quelques questions restent à ce jour sans réponse. Elles concernent essentiellement l'assemblage macromoléculaire des domaines pectiques au sein de la paroi cellulaire végétale. En s'appuyant sur une analyse détaillée de la littérature, Willats et al. **[31]** et Perez et al. **[32]** proposent deux modèles de la structure pectique (figure I-7). Similaires dans leur conception, chacune de ces représentations met en exergue les limites des modèles proposés jusqu'alors. Comme l'indiquent les auteurs, si de tels modèles permettent de donner une bonne lisibilité de la structure et de l'organisation des différents domaines pectiques où alternent des zones lisses (« *smooth region*») de type HGA et hérissées (« *hairy region*») principalement de type RG-I et RG-II, ils ne témoignent pas de façon absolue des relations entre les domaines pectiques. Ces deux représentations sont en effet proposées en considérant que les domaines HGA, RG-I et RG-II sont liés de façon covalente ce qui, du point de vue de l'analyse, n'est pas formellement établi. Il a cependant été démontré que les domaines HGA et RG-II présentent une chaîne principale d'acides polygalacturoniques. Dans le cas des RG-I sont systématiquement solubilisés à partir des parois cellulaires par utilisation d'endo-polygalacturonases. **[29].**

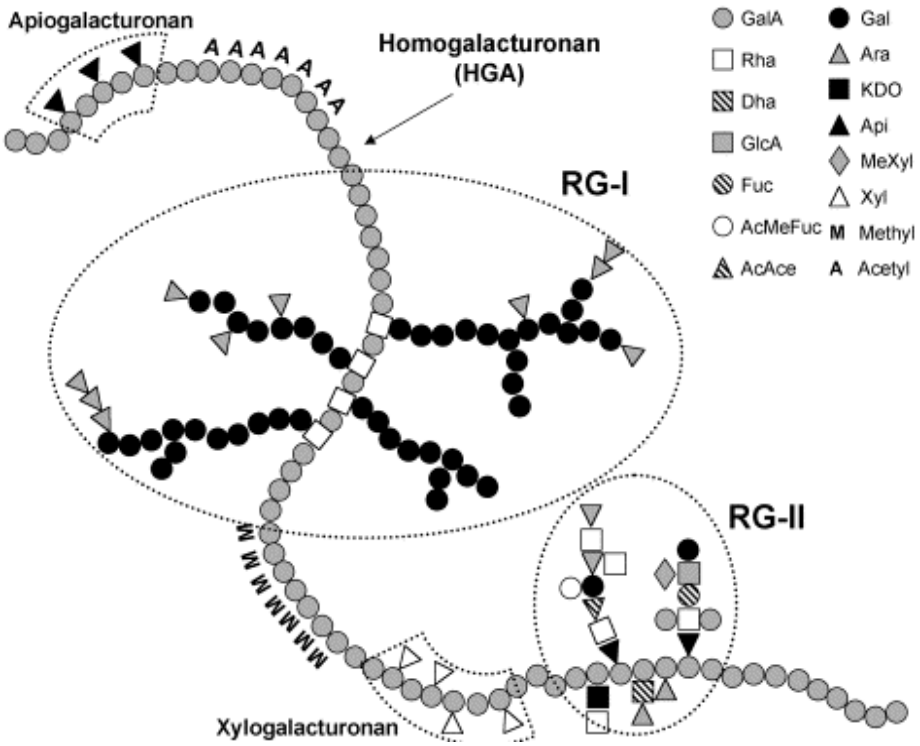


Figure I-7: Modèle moléculaire de la structure primaire des pectines **[32].**

I.6.3 Liaisons chimiques des pectines dans la paroi :

Différents types de liaisons peuvent stabiliser les domaines pectiques en solution mais aussi *in situ*, c'est-à-dire dans la paroi végétale. Dans ce dernier cas, les molécules pectiques y sont stabilisées ce qui s'oppose à leur extractabilité.

I.6.3.1 La structure en boite à œufs « eggs box » :

Les chaînes HGA de DP suffisamment importantes (au moins 15 à 20 résidus de GalA) peuvent interagir avec des ions divalents, le calcium notamment **[33]**. Dans ce cas, l'interaction implique 9 atomes d'oxygènes d'une même chaîne ou de deux chaînes d'HGA contigües - *deux oxygènes des liaisons glycosidiques, deux oxygènes des cycles, deux oxygènes des fonctions acides carboxyliques et trois fonctions alcools secondaires* - par liaison de coordination (figure I.8). La propagation de cette interaction explique l'apparition de gels de bonne tenue en solution ou la mise en place d'interactions intermoléculaires au sein de la paroi cellulaire contribuant ainsi à la stabiliser.**[3]**

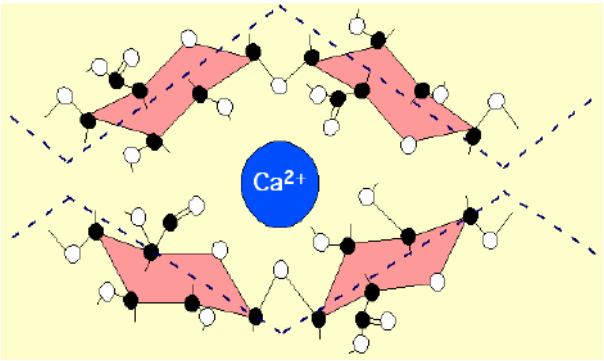


Figure I-8: "La boite à œufs" du calcium bivalent peut se lier à 9 oxygènes électronégatifs et assurer ainsi la liaison entre deux chaines de pectines **[8]**

I.6.3.2 La liaison covalente Bore / RG-II :

En 2000, Matoh et al **[34]** ont démontré l'existence d'un dimère RG-II / RG-II associé au travers d'une liaison 1 : 2 borate-diol diester. L'ester est plus précisément formé entre les résidus apiosyl de la chaîne latérale A (Figure I.9A). Le RG-II est l'un des polysaccharides les plus originaux identifiés à ce jour dans la nature. Il suscite actuellement un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique en raison d'une part de ses capacités à interagir avec le bore et, d'autre part, de son rôle supposé dans la structuration de la paroi des cellules végétales. Perez et al **[32]** ont proposé un modèle d'organisation tridimensionnelle d'une telle interaction **(**Figure I.9B). La compilation des données disponibles dans la littérature sur le sujet, suggère que la fonction élémentaire du bore est de ponter de façon covalente les pectines de la paroi cellulaire. Un tel pontage apparaît par ailleurs nécessaire pour permettre l'expansion du réseau pariétal au cours de la croissance cellulaire et de façon plus générale, au cours du développement végétal.

I.6.3.3 Liaisons entre les groupements carboxyliques des GalA :

Environ 2% des résidus GalA peut s'associer par transestérification (Figure I-9C). Une telle réaction peut être catalysée par certaines catégories de pectines méthyles estérases (PME) **[35, 23].**

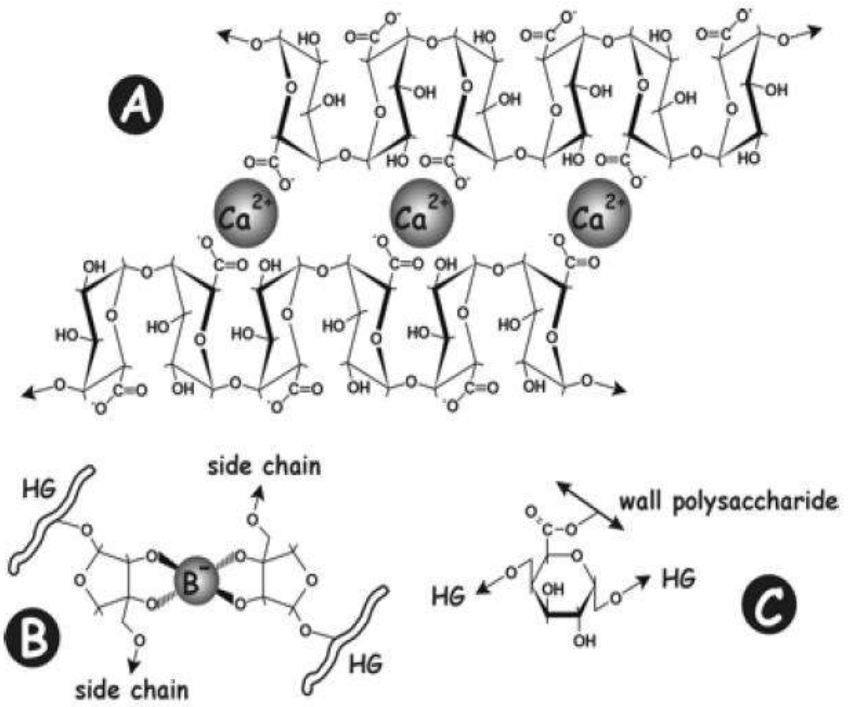


Figure I-9: Liaisons chimiques des pectines au sein de la paroi cellulaire végétale; **(A)** Interaction avec le calcium **(B)** liaison Borate-diol ester entre deux RG-II, **(C)** trans-estérification de fonctions uronyl-ester [**3]**

I.6.3.4 Liaisons entre pectines par l'intermédiaire des acides féruliques :

Wallace et Fry **[36]** ont isolé et caractérisé des liaisons covalentes entre chaînes pectiques impliquant l'interaction d'acides féruliques et de résidus arabinosyl et galactosyl des chaînes latérales des RG-I.

I.6.3.5 Les liaisons entre les macromolécules pectiques et les autres constituants de la paroi : [3]

- **avec les protéines** *:* par interactions ioniques ou par liaison covalente avec l'extensine.
- **avec les hémicelluloses** *:* par liaison covalente entre xyloglucanes et les chaînes latérales d'arabinanes et de galactanes des RG-I.
- **Avec la cellulose *:*** les pectines sont liées de façon covalente avec les xyloglucanes qui eux même sont liés de façon covalente avec la cellulose **[10]**. Des études RMN montrent par ailleurs des associations fortes des galactanes caractéristiques du RG-I avec des résidus cellulosiques recueillis par solubilisation poussée des hémicelluloses parles alcalis **[31].**

I.7 Propriétés physico-chimiques :

I.7.1 La masse moléculaire :

La détermination de la masse moléculaire des pectines est une donnée difficile à mesurer et pour trois raisons [**37**]**.**

- Les pectines sont par définition des molécules hétérogènes ;
- Une fois extraites et purifiées, elles deviennent parfois insolubles dans l'eau qui est pourtant le solvant qui a servi à leur extraction.
- Molécules polyanioniques par définition, les pectines forment - *à la suite d'interactions électrostatiques* - des agrégats multimoléculaires.

La détermination de la masse moléculaire des pectines doit donc être effectuée par plusieurs méthodes physico-chimiques complémentaires, dont la convergence des résultats permettra d'établir une valeur significative de la masse moyenne des pectines. Afin d'en améliorer la précision, les méthodes devront être étalonnées par l'utilisation d'oligogalacturonides et d'acides pectiques et auront recours, pour s'affranchir des interactions électrostatiques intermoléculaires, à l'utilisation de tampons compatibles avec la méthode physico-chimique.

Ralet et al **[37]** ont développé une technique HPLC d'exclusion stérique couplée au *laser light scattering* qui améliorerait sensiblement la caractérisation du poids moléculaire des pectines. En fonction des techniques utilisées pour les extraire et les analyser, la masse moléculaire des pectines peut donc varier de quelques dizaines à quelques centaines de KDa.

I.7.2 Solubilité et précipitation des pectines :

Les pectines sont des hydrocolloïdes c'est-à-dire des polysaccharides qui, par définition, sont solubles ou solubilisables dans /et par l'eau. Cette propriété est à la base même de leur valorisation dans le secteur agro-alimentaire. Toutefois, lors de la solubilisation d'un polymère, il y a compétition entre les interactions macromolécule/solvant et les interactions macromolécule/ macromolécule **[38]**. La pectine est généralement soluble dans l'eau et insoluble dans la plupart des solvants organiques et elle doit être complètement dissoute pour assurer son utilisation entière.

La dissolution complète présume une dispersion sans formation des agrégats. D'une façon générale, tout facteur tendant à diminuer les possibilités d'association intermoléculaire contribue donc à augmenter la solubilité des macromolécules. Ces dernières peuvent être d'ordre stérique (présence de substituant) ou chimique (présence de groupes de liaisons ionisés).

Les pectines, comme d'autres agents gélifiants, ne se dissoudront pas dans un système ou les conditions de gélification existent. L'augmentation des quantités du sucre et des ions de calcium dans l'eau donne une pectine de plus en plus difficile à se dissoudre. En conséquence, il est toujours recommandé de dissoudre la pectine avec un taux de solide soluble au-dessous de 25% et de préférence dans l'eau chaude pour assurer l'hydratation et la désintégration maximale des grands agrégats moléculaires présents dans la poudre de pectine. Les substances pectiques sont également solubles dans la formamide, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde **[8,9].**

La solubilité des substances pectiques dans l'eau et les différentes solutions organiques dépend de plusieurs facteurs **[8, 37,9] :**

- La diminution du poids moléculaire et l'augmentation de degré de distribution des groupes carboxylique augmentent la solubilité des substances pectiques dans l'eau.
- Les acides pectiques et les acides pectiniques avec un faible degré d'estérification sont seulement solubles comme sel de sodium ou de potassium.
- L'état d'ionisation des groupes carboxyles, le degré de polymérisation et leur distribution car l'ionisation de ces fonctions permet l'individualisation des chaînes grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation du polymère.
- Le pH, la température, la nature et la concentration des pectines ont un rôle important sur la solubilité, celle-ci peut être augmentée en empêchant les associations moléculaires (présence de substituant ; augmentation du DM) ou en augmentant la force ionique (échange des charges).
- L'hydrosolubilité des substances pectiques croit avec l'augmentation de DM, les pectines HM sont très solubles dans l'eau.

En effet, tout facteur tendant à diminuer les possibilités d'association intermoléculaires contribue donc à augmenter la solubilité des macromolécules. Ces dernières peuvent être d'ordre stérique (présence de substituant) ou chimique (présence des groupes de liaisons ionisés).

En général, les substances pectiques d'un DM supérieur à 50% ne sont pas précipitées par les cations polyvalents. Pour une valeur de DM (50-60%), une pectine ayant une distribution au hasard des groupes méthyles ne sera pas précipitée par les cations divalents, alors qu'une pectine dont les fonctions acides libres sont regroupées dans une partie de la macromoléculaire se montra sensibles à la présence de cation[**9, 39]**.

I.7.3 Viscosité des pectines en solution :

Les solutions des pectines ont des viscosités relativement faibles comparées à d'autres hydro colloïdes végétaux**,[9**] et dans l'eau, les substances pectiques forment des solutions visqueuses, la mesure de la viscosité est utile pour étudier leur dégradation ou pour évaluer leur masse moléculaire. Dans les solutions diluées, où les interactions entre les molécules de pectine sont négligeables, la viscosité augmente avec l'augmentation de la dissolution des groupes carboxyliques, et atteint un plateau quand presque la dissolution complète est obtenue **[40]**. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation du volume hydrodynamique de la molécule provoqué par les répulsions entre les groupes carboxyliques chargé adjacents. **[41].** La viscosité est une fonction de certains paramètres qui sont **[8,9]**:

- La concentration : la viscosité des pectines comme pour toutes les macromoléculaires augmente avec l'augmentation de la concentration en pectines dans la solution ;
- La masse moléculaire de la pectine, la taille et la forme des molécules ;
- Le DM (degré de méthylation), et du pH ; la viscosité des solutions de pectines totalement méthylées comportant des fonctions carboxyliques libres. En effet, ces groupes acides peuvent s'ioniser par élévation du pH provoquant une répulsion électrostatique et une augmentation du volume hydrodynamique de la macromoléculaire, ce qui entraîne un accroissement de la viscosité.
- La présence d'électrolytes masque les fonctions carboxyliques dissociées, donc les effets électrostatiques sont annulés et la viscosité ne change pas.

- ❖ Degré de polymérisation : la viscosité augmente avec l'augmentation du degré de polymérisation.

Mais la formation des agrégats macromoléculaires et les interactions avec les électrolytes ou les molécules d'eau peuvent affecter les propriétés d'écoulement de la solution **[9].**

I.8 Propriétés gélifiantes et stabilisantes :

Les substances pectiques peuvent former des gels sous certaines conditions, ces propriétés sont très largement utilisées en industrie agroalimentaire où les pectines sont utilisées comme épaississant des solutions et stabilisant des émulsions. La formation d'un gel nécessite la constitution d'un réseau tridimensionnel retenant entre ses mailles la phase liquide, les macromolécules doivent donc fortement s'associer entre elles. Dans le cas des substances pectiques, les groupes hydroxyles et les fonctions acides peuvent permettre l'établissement de liaisons hydrogènes ou de liaisons de type ioniques. Les substances pectiques hautement et faiblement méthylées donnent des gels dans des conditions différentes **[8].**

Les gels de pectines sont des gels physiques formés par associations locales entre les chaines macromoléculaires au niveau de zones de jonctions. La nature exacte de la zone de jonctions dépend de la structure chimique des pectines et doit être d'une longueur minimale pour être stable compte – tenu des caractéristiques du milieu. Outre un nombre non négligeable de facteurs intrinsèques (masse moléculaire, charge….) et extrinsèque (température, pH, force ionique, nature des ions dans le milieu…), les mécanismes de gélification sont principalement gouvernés par l'appartenance des pectines aux familles HM ou FM **[42]**.

I.8.1 Gélification des pectines HM :

Une application connue depuis longtemps de ce type de pectine réside dans la fabrication des confitures ; en présences de sucre et en milieu acide, les pectines HM présentes dans les fruits gélifient. Les zones de jonction de ce type de gels sont formées de segments de deux molécules, ou plus, qui sont stabilisés par une combinaison de liaisons hydrogène et hydrophobe. **[42]**

La gélification a lieu en milieu acide (pH<3.5), permettant le rapprochement hydrogène et en présence de Co-soluté (généralement du saccharose) destiné à promouvoir les interactions hydrophobes en diminuant l'activité de l'eau. La gélification se produit au cours de refroidissement dans les conditions appropriées. La vitesse de gélification augmente si la température ou le pH diminue et si le DM ou la teneur en Co-soluté augmente. Les gels obtenus ne sont pas thermoréversible **[42]**.

I.8.2 Gélification des pectines LM :

Le mode de gélification des pectines LM est totalement différent de celui des pectines HM. Il requiert la présence d'ions divalents et conduits à des gels qui peuvent être thermoréversibles. Une augmentation de température se traduit par affaiblissement des zones de jonctions et une diminution de la force de gel **[42]**. Les gels de pectines LM peuvent se former dans une zone de pH de 2.5-6.5 avec ou sans sucre, la quantité de calcium nécessaire (en mg de calcium par g de pectine) varie entre 10-60 selon le DM et selon le mode de dé-estérification **[8,39]**.

Le calcium est le principal ion utilisé pour la gélification des pectines LM car il est naturellement présent dans les fruits ou ajouté artificiellement. Comme les pectines LM, la gélification des alginates à également lieu en présence de calcium. L'agrégation des chaines d'alginates a été présentée comme un phénomène électrostatique suivant le modèle de la «boit-à-œufs». Par homologie avec l'alginate, ce modèle a été appliqué aux pectines LM **[43]**.

I.9 Dégradation chimique des pectines :

La pectine est une molécule relativement stable, résistant à des températures de plus de 100°C, mais elle est dans la nature dégradée par les enzymes (« pectine lyase ») produites par des microbes ou champignons. [**38].**

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

- **Les dé-estérification**, Elle résulte de l'hydrolyse, en milieu alcalin même à basse température, des esters méthyliques portés par les groupements carboxyliques ou des groupements acétyles portés par les hydroxyles OH-3 et/ou OH-4 (Figure I.10) [**38].**

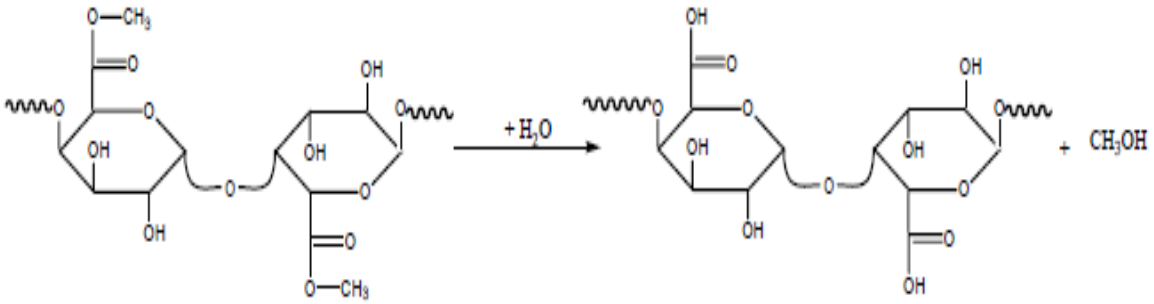


Figure I-10: La dé -estérification des pectines **[38].**

- **Les dépolymérisations**, s'effectuant soit par hydrolyse (acide ou enzymatique) des liaisons α (1-4), soit par des réactions de β-élimination qui provoquent la rupture des liaisons glycosidiques adjacentes à un groupe estérifié entre les résidus d'acides galacturoniques et l'apparition d'une double liaison entre les carbones (C-4) et (C-5) **[38]**.

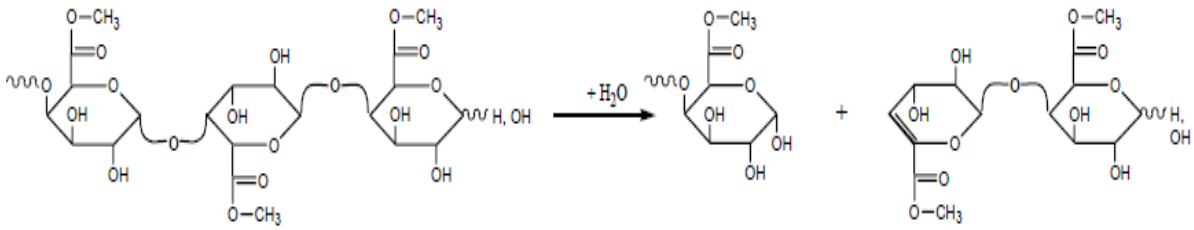


Figure I-11: La dépolymérisation des pectines par β- élimination [**38]**

Ces deux types de réactions dépendent essentiellement du pH et de la température. En milieu acide (pH=1-3), à température inférieure à 10°C, la dé-estérification prédomine alors qu'à plus forte température la dépolymérisation a lieu plus rapidement et peut conduire à une dégradation totale des pectines.

En milieu neutre ou alcalin, à basse température, les substances pectiques sont dés-estérifiées sans incidence notable sur leur degré de polymérisation, une élévation de température favorise les réactions d'élimination **[42]**.

I.10 Applications industrielles :

La pectine est largement utilisée en tant qu'un agent gélifiant, épaississant, et stabilisant dans l'industrie alimentaire, principalement pour les produits à base de fruits **[44]**. Dans plusieurs applications les pectines de pommes sont caractérisées par les propriétés de gélification supérieures par rapport aux pectines d'agrumes **[45].**

I.10.1 Industrie alimentaire :

La pectine a la propriété de former un gel avec du sucre. Pour cette raison, la pectine est employée, en combinaison avec le sucre, comme agent d'épaississement, dans l'industrie alimentaire **[46]**. Les différentes utilisations des pectines dans ce domaine peuvent être résumées comme suit **[44]** :

- Préparation des confitures et des gelées ; la pectine est ajoutée aux confitures pour compenser les variations de la teneur en pectine de fruits. Elle est incorporée dans la confiture pour améliorer sa consistance.
- Pour yaourt et produits laitiers divers.
- En confiserie dans les pâtes à fruits et confiserie gélifiées.
- Produits pour fourrage et décor (biscuiterie et pâtisserie) ; la pectine a pour rôle de limiter les migrations possibles de l'humidité d'une couche à une autre.
- Produits pauvres en matières sucrées (laits gélifiés, sauces de nappages ou de décors aux fruits pour crèmes glacés….)

Les pectines sont également employées comme stabilisateurs dans l'industrie laitière, où la fonction principale est d'agir en tant qu'hydrocolloïdes protecteurs **[47].**

I.10.2 Industrie pharmaceutique :

Dans le sang, les pectines ont une action immunologique par l'activité de formation des anticorps et une action détoxifiante sur les métaux lourds (plomb). Elles ont par ailleurs, une action antidiabétique et antivomitive. Les pectines protègent les vaisseaux sanguins contre l'athéroxlérose par la diminution d'absorption intestinale des lipides et du cholestérol.

Dans les applications pharmaceutiques, la pectine a beaucoup d'intérêt comme excipient pour des systèmes de libération des médicaments. La libération du médicament du colon peut être réalisée avec des formes galéniques contenant la pectine, seul ou en combinaison avec d'autres polymères. Le profil de libérations du médicament peut être changé en fonction du degré d'estérification. La pectine a des propriétés bioadhésives, qui peuvent être exploitées pour la libération nasale. De plus, la pectine est une fibre alimentaire soluble qui diminuerait les risques de cancer du côlon **[48,49].**

La pectine peut être formulée en solution, gel, ou un film et être employée en sirops, suspensions, pastilles, pâtes, comprimés et capsules.

Récemment, Paulsen et Barsett **[24]**, dans leur revue bibliographique, dressent un bilan remarquable de l'état de l'art dans le domaine des pectines d'intérêt biologique. Ils appuient notamment leur argumentaire sur la complémentarité de la relation structure - fonction de cette catégorie de molécules bioactives. Parmi les classes de molécules pectiques biologiquement actives étudiées, se dégagent les rhamnogalactronanes de type I et II RGI et II) ainsi que les arabinogalactanes de type I et II (AG-I et -II). Le tableau I.3 présente la synthèse de cette étude où ont été répertoriées, en fonction des structures pectiques testées, les propriétés biologiques observées.

Tableau I-3 : Plantes et structures pectiques à activité immunostimulantes **[24].**

Plantes	**Structures pectiques**				**Activités observées**
	AG I	**AG** II	**RG** I	**RG** II	
Acanthusebracteatus					Effet sur le système complément
Angelica acutiloba					Activité antitumorale
Bupleurumfalcatum		/	/	/	Anti ulcère
Bupleurumfalcatum		/	/	/	Effet sur le système complément
Cisatnchedeserticola	/	/	/		Activité mitogène
Cuscutachinensis		/	/		Immunostimulant
Cuscutachinensis		/	/		Antioxydant
Diospyrus kaki		/	/		Immunostimulant

I.10.3 Industrie cosmétique :

Dans le domaine de l'industrie cosmétique, les polysaccharides sont principalement utilisés comme agent de texture [**50**]. Ces macromolécules augmentent considérablement la viscosité des phases aqueuses. Ils doivent par ailleurs contribuer à la stabilité de la formule et donner une consistance à celle-ci. Ils sont épaississants lorsque les polymères ne peuvent pas s'associer fortement en raison : d'un taux de ramification élevé, de structures trop irrégulières, de la présence de substituants non hydrocarbonées (MeOH, acétyles, acides pyruviques). Ils présenteront en revanche des propriétés gélifiantes s'ils sont capables de s'associer étroitement pour former un réseau tridimensionnel poreux au sein duquel le liquide de dispersion est immobilisé. De telles associations sont favorisées lorsque les polymères sont peu ramifiés et présentent un taux de substitution non hydrocarbonée faible **[3].**

Les propriétés de la pectine sont utilisées dans une variété d'applications personnelle de soin, y compris des produits de peau et de chevaux. Les gels de pectines peuvent être employés pour préparer des pâtes sans utilisation des agents tensioactifs. Dans l'industrie cosmétique, la pectine est utilisée 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 le champoings **[51,52]**.

I.11 Conclusion :

Les pectines sont une famille de polysaccharides extrêmement complexes dont la structure est très variable. Cette dernière est dépendante de l'espèce végétale, des tissus considérés et dans ces derniers, des groupes cellulaires étudiés. La longueur des chaînes des différents domaines est aussi variable, tout comme la composition monosaccharidique des RG-I. Au contraire, la structure des RG-II semble être très conservée. De plus, les acides galacturoniques des HGA pourront être méthylestérifiés ou acétylés. Chacun des degrés de méthylestérification ou d'acétylation aura d'ailleurs un rôle majeur dans les propriétés fonctionnelles des pectines.

Cette dernière remarque n'est pas sans conséquence puisqu'elle renforce l'intérêt d'une analyse systématique des structures et des fonctions sur un nombre croissant de sources végétales afin d'en croiser les résultats ; elle ouvre aussi la voie à des stratégies de modifications enzymatiques ou chimiques des structures pectiques afin de réguler/moduler leurs propriétés.

Chapitre II

Extraction des pectines

II Extraction des pectines

II.1 Introduction :

Historiquement, l'extraction solide-liquide est une opération très ancienne. L'homme a toujours cherché à exploiter les ressources naturelles dont il dispose. Cette opération était utilisée dans la préparation de produits alimentaires, pharmaceutiques, drogues, teintures ou parfums où elle prend des dénominations différentes. De la percolation à l'infusion en passant par la macération ou la concoction, chaque terme évoque une mise en œuvre domestique d'un procédé d'extraction solide-liquide, dont le solvant est généralement de l'eau ou de l'alcool. **[53]**

La richesse chimique de la paroi cellulaire végétale qui se traduit par la grande diversité structurale des macromolécules, essentiellement polysaccharidiques représente un problème principal auquel est confronté l'expérimentateur. Les protocoles à utiliser doivent donc être suffisamment sélectifs pour permettre l'extraction privilégiée des pectines. Ils doivent également avoir le souci de protéger l'intégrité des structures moléculaires en limitant la dégradation de ces dernières. La question à laquelle doit répondre l'expérimentateur est de savoir quel type de pectine extraire, à partir de quel matériel végétal, pour quelles propriétés, en vue de quelles applications et en utilisant quels protocoles. **[3]**

Le choix des conditions opératoires de la méthode d'extraction est essentiel pour garantir la fiabilité des résultats ultérieurs. Certes, l'extraction doit répondre à trois critères fondamentaux : être quantitative, sélective et non altérante. S'il est difficile pour une seule méthode de concilier ces trois exigences, l'important est d'en connaître les limites. **[38]**

Accessoirement, et du point de vue de l'industriel, il est également utile de réfléchir au devenir des résidus d'extraction, souvent composés de fibres végétales, qui sont générés lors de la mise en œuvre des procédés. **[3]**

II.2 L'extraction solide-liquide :

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction. **[54]**

La complexité de la structure et la variabilité (avec les saisons, les récoltes. . .) de la matière végétale ainsi que la large variété des composés à extraire (différents poids moléculaires, polarité, lien avec la structure, . . .) ont conduit à l'apparition d'une grande variété de technologies d'extraction.

Par exemple dans le cas de l'extraction d'huiles essentielles, Luque de Castro et al **[55]** passent en revue un certain nombre de techniques faisant appel soit à des techniques d'activation (ultrasons, micro-ondes) soit à des solvants à l'état supercritique (comme le CO_2). Les conclusions sont nuancées selon les critères de sélectivités, de toxicité ou tout simplement de faisabilité. Ceci justifie en partie pourquoi les méthodes conventionnelles sont encore de nos jours bien répandues.

Au travers de cet exemple, on mesure bien toute la difficulté que l'ingénieur procédé est amené à rencontrer lors de la conception d'une opération d'extraction, tant les interactions matière/solvant/appareillage sont complexes.

II.2.1 Phénomènes intraparticulaires :

Le transfert de matière va se réaliser entre deux phases hétérogènes au sein d'un contacteur. Il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène ou vitesse apparente d'extraction, pour définir un appareil d'extraction. Cette vitesse apparente résulte de quatre contributions :

- ✓ Pénétration du solvant dans la matrice solide.
- ✓ Libération du soluté dans le solvant.
- ✓ Diffusion de la solution enrichie vers l'extérieur de la particule.
- ✓ Transfert de la solution enrichie dans tout l'environnement.

La pénétration du solvant dans le solide est généralement rapide par rapport aux autres processus. Cette étape peut donc être négligée dans le modèle cinétique global.

Il existe différents cas de libération du soluté. Celui-ci peut être sous forme solide, ce qui nécessite sa dissolution dans la phase liquide. Comme c'est un processus lent, pour qu'il soit total, il faudra attendre longtemps et disposer d'une quantité suffisante de solvant. Si le soluté est un liquide miscible au solvant, la libération sera rapide dans la mesure où le soluté est fixé sur les parois du solide inerte. Par contre, s'il est à l'intérieur de cellules végétales dont les parois sont peu perméables, la libération sera très lente.

En effet, on se trouve en présence d'un phénomène de diffusion à travers une membrane qui peut s'apparenter à une dialyse. Le soluté peut être également lié chimiquement au solide. Une réaction sera alors indispensable pour rompre les liens.

La diffusion de la solution enrichie vers la surface extérieure du solide joue un rôle également important dans la cinétique de transfert de matière. La vitesse globale d'extraction devra prendre en compte les diverses vitesses de diffusion dans le solide.

Le passage de la solution riche vers la masse de solvant est une opération de transfert à l'interface solide-liquide. Une bonne agitation homogénéise le milieu et dans ces conditions, on est assuré que ce passage ne constitue jamais une étape limitante. **[**54**]**

II.2.2 Facteurs influençant le transfert :

Les phénomènes de transfert de soluté dans le solide, en l'occurrence la matière végétale, sont affectés par plusieurs facteurs caractérisant la matière solide, le soluté et le solvant, ainsi que par les conditions opératoires **[56].**

- **Influence du solide**

Le solide a une double influence sur le transfert de matière, l'une par sa taille, l'autre par sa structure. La taille du substrat joue un rôle déterminant dans ce procédé qui est contrôlé par le transfert interne. Réduire la taille des particules diminue la longueur de diffusion du solvant et des solutés. Cependant, si les particules sont trop petites, on peut avoir des problèmes d'imperméabilité du lit d'extraction. La matière végétale a une microstructure complexe formée de cellules, d'espaces intercellulaires, de capillaires et de pores. Sa description par les outils classiques du génie chimique n'est pas toujours aisée. On peut toutefois tenter de définir et de mesurer les caractéristiques suivantes :

- ✓ La porosité.
- ✓ La tortuosité.
- ✓ La taille et la forme des particules.
- ✓ La surface spécifique d'échange.

La porosité ε de la matière végétale est généralement élevée. En outre, la taille des pores n'est pas uniforme compte tenu de la complexité de la structure végétale. Elle comprend des cavités de tailles variables, d'autres éléments constitués de contours solides et un intérieur liquide ou entièrement vide. La tortuosité τ est donc très variable.

De plus, elle est difficilement accessible à la mesure contrairement à la porosité. La détermination de ces deux caractéristiques permet à partir d'un coefficient de diffusion moléculaire D_x d'introduire la notion de diffusion effective $D_{eff} = \varepsilon Dx/\tau$, sous l'hypothèse d'un milieu pseudo homogène continu. La tâche se complique lorsque D_{eff} n'est pas constant et dépend de la température, de la concentration, de la taille et de la forme des particules. Simoneov et al. **[57]** ont étudié la cinétique et le changement de structure pour les systèmes suivants : feuilles de tabac-eau et écorces de chêne-eau. La diffusivité effective et la porosité variable sont déterminées à travers une approche numérique donnant des résultats comparables à ceux obtenus expérimentalement. Ces deux paramètres apparaissent comme importants dans la première partie de la courbe cinétique.

- **Influence du soluté**

Le soluté à extraire influence la diffusion par sa structure moléculaire, sa taille, sa localisation, sa répartition et ses liaisons dans la matière végétale avec d'autres composés. Il a été montré que la vitesse de diffusion diminue quand la taille moléculaire augmente. Par exemple, les vitesses d'extraction des composants hydrosolubles sont dans l'ordre croissant suivant : acides acétiques > sucre > phénol > pectines **[56].**

Les substances à extraire, localisées à l'intérieur des cellules, se présentent sous forme libre alors que celles qui participent à la structure sont liées à d'autres composés. Leurs concentrations varient selon les conditions climatiques de croissance, les conditions de récoltes, l'état de maturité et le conditionnement, c'est pourquoi elles varient beaucoup d'un lot à l'autre et au sein d'un même lot. Plusieurs auteurs ont tenté de proposer des corrélations pour le coefficient de diffusion en fonction des caractéristiques du soluté.**[56]**

- **Influence du solvant**

Les solvants souvent utilisés sont l'eau, les alcools (méthanol, éthanol), les hydrocarbures (hexane), le CO_2 supercritique. Comme dans le cas du soluté, la taille des molécules de solvant exerce une influence sur la diffusion. Il est également question de sélectivité, afin d'extraire le maximum de soluté et le minimum des autres constituants du cytoplasme et plus généralement de la matière végétale.

Car il va falloir ensuite séparer le soluté des autres molécules extraites. Le choix d'un solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion dans le solvant, l'agitation et la séparation mécanique **[54]**.

Le choix du solvant se fait selon plusieurs critères **[58]** :

- ✓ La solubilité des composants spécifiques dans le solvant,
- ✓ La regénération du solvant si celui-ci doit être réemployé. Il ne doit pas former d'azéotrope avec un des composés qu'il solubilise et sa chaleur latente doit être faible,
- ✓ la tension interfaciale et la viscosité, car le solvant doit correctement mouiller la matrice solide, idéalement il doit être non toxique, stable, non réactif, non inflammable, inoffensif pour l'environnement et peu coûteux.

Dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, le choix du solvant est très important. Les normes et les règles d'hygiène et de sécurité sont très strictes. Il ne doit pas en rester dans les produits finaux ou bien les traces doivent être suffisamment insignifiantes pour être inoffensives. De manière pratique, les ateliers disposent souvent d'un «parc» de solvants. Le choix est souvent restreint à ce groupe de solvants qui sont connus, maîtrisés et acceptables.

- **Influence de la température**

L'élévation de la température augmente la solubilité et la diffusivité de la solution et réduit sa viscosité. Mais elle augmente aussi la perméabilité des parois cellulaires et donc diminue la sélectivité. La température opératoire est limitée par les risques de dégradation thermique des produits et par la sécurité de l'installation en présence de solvants. Par exemple, Chambers et al **[59]** ont étudié la cinétique lors de l'extraction de soluté des oranges. Ils mettent en évidence l'influence de la température sur la vitesse d'extraction, mais également son implication dans la dégradation du soluté. Son augmentation facilite la diffusion. Mais il faut trouver un compromis, car à température élevée (80°C), au bout d'un certain temps la cinétique décroît suite à l'altération de l'extrait. La température favorise aussi l'éclatement des cellules **[60]** et entraîne la récupération d'un jus plus concentré en ballast. Celui-ci représente l'ensemble des éléments extraits de la plante en dehors du soluté, comme la chlorophylle par exemple.

- **Influence de l'agitation**

Une agitation mécanique des particules dans le solvant permet le maintien en suspension de celles-ci et l'homogénéisation du milieu. Elle a donc une grande influence sur le transfert de matière à l'interface solide-liquide.

- **Influence de l'humidité**

En règle générale, les matières végétales sont séchées pour faciliter leur conditionnement et surtout leur stockage. Un surplus d'humidité peut donc détériorer le substrat. De plus, lors l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide **[54].**

II.3 Techniques extractives :

Les procédés d'extraction sont basés sur la différence de solubilité des composés présents dans un mélange et dans un solvant. Nous nous intéressons ici à l'extraction à partir d'un système solide, la matière végétale. Il existe plusieurs techniques d'extraction des produits à haute valeur ajoutée présents dans les végétaux. Ces techniques peuvent être dites *conventionnelles* (utilisées depuis longtemps) et *nouvelles* (développées plus récemment). **[61]**

II.3.1 Techniques conventionnelles :

Parmi les techniques conventionnelles, on trouve l'entrainement à la vapeur (hydrodistillation) **[62]**, l'extraction par Soxhlet **[63 ,64]**, et l'extraction en mode batch **[**61**]**

II.3.1.1 L'entrainement à la vapeur (hydrodistillation) :

L'entrainement à la vapeur est une technique largement utilisée pour l'extraction des huiles essentielles. L'avantage de cette technique réside en l'abaissement de la température de distillation ; les composés sont donc entraînés à des températures beaucoup plus basses que leur température d'ébullition, ce qui évite leur décomposition **[62].**

II.3.1.2 Le Soxhlet :

Le soxhlet est une méthode classique pour l'extraction solide-liquide. Les avantages du Soxhlet sont les suivants : l'échantillon entre rapidement en contact avec une portion fraiche de solvant, ce qui aide à déplacer l'équilibre de transfert vers le solvant. Cette méthode ne nécessite pas de filtration après extraction.

Le Soxhlet est indépendant de la matrice végétale. Les inconvénients les plus significatifs de cette méthode, par comparaison avec les autres techniques conventionnelles sont : la durée importante d'extraction et la grande quantité de solvant consommée, ce qui conduit non seulement à des pertes économiques, mais pose aussi des problèmes sur le plan environnemental. Les échantillons étant portés à haute température pendant une période relativement longue, le risque de thermodestruction de certains composés n'est pas à négliger si la matière végétale contient des composés thermolabiles. Etant donné la grande quantité de solvant utilisée, l'étape postérieure d'évaporation/concentration devient limitante. Des échauffements locaux sont également possibles **[63].** Cette technique est limitée d'un point de vue de la sélectivité du solvant et n'est pas facilement automatisable **[61, 63, 65].**

II.3.1.3 L'extraction en mode batch :

Il s'agit d'un dispositif simple composé de fioles (où l'on dispose la matière première et le solvant) et d'un agitateur secoueur thermostaté. Les expériences qui ont été réalisées grâce à cette technique nous ont permis d'estimer l'influence de divers paramètres (nature et concentration du solvant, hydromodule (rapport solvant-matière solide), granulométrie, température etc.). L'avantage majeur de ce mode d'extraction devant le Soxhlet est la possibilité de travailler facilement avec des mélanges de solvants (par exemple diverses proportions alcool-eau) et de contrôler la température d'extraction, en évitant le risque de destruction des composés thermolabiles. C'est une méthode simple et efficace, mais qui exige des procédures postérieures de filtration et de concentration relativement longues **[63].**

II.3.2 Techniques alternatives (nouvelles):

Les techniques conventionnelles d'extraction ou d'isolation de composés chimiques de matrices végétales présentent souvent des contraintes telles que :

- Des faibles rendements,
- Des temps d'extraction très longs.
- L'utilisation de grandes quantités de solvants.

Ces dernières années de nombreuses techniques alternatives ayant pour but de pallier à ces problèmes se sont développées. Parmi elles émergent les micro-ondes, les fluides supercritiques ou les ultrasons. Les contraintes écologiques et l'émergence de la sécurité alimentaire et industrielle incitent les professionnels à découvrir de nouvelles applications aux technologies innovantes. Toutes visent une performance accrue et un meilleur respect de l'environnement. **[66]**

II.3.2.1 Les ultrasons :

Les ultrasons sont des ondes mécaniques qui sont capables de se déplacer dans un milieu élastique à une fréquence supérieure à la limite maximale d'audibilité de l'oreille humaine (16 kHz). Les ultrasons peuvent être divisés en deux catégories en fonction de leurs fréquences **[66]:**

- ✓ **Ultrasons de diagnostic :**

Ces ultrasons sont aussi appelés ultrasons de basse intensité ou de haute fréquence (2 à 10 MHz). Les ultrasons constituent une méthode non destructive d'évaluation de propriétés physico-chimiques ou mécaniques, de mesures de concentrations, de mesures de niveaux, etc. Les applications sont nombreuses dans le domaine médical comme outil de diagnostic et de contrôle, car leur utilisation est simple, efficace et autorise une visualisation en temps réels des organes comme le cœur sans effet ionisant ni destructif. [**67**]

- ✓ **Ultrasons de puissance:**

Les ultrasons de puissance sont aussi appelés ultrasons de haute intensité ou de basse fréquence (20 kHz à 100 kHz). Ils sont appliqués à des domaines industriels variés comme le nettoyage des surfaces, la production d'émulsion, l'accélération de réactions chimiques en milieu hétérogène ou l'extraction d'arômes. Contrairement aux ultrasons de diagnostic, ces ultrasons sont capables de générer des bulles de cavitation.

L'effet ultrason trouve son origine dans la rupture de bulles de cavitation, formées par les vibrations mécaniques, à proximité de la paroi ce qui provoquerait la lyse des cellules végétales et permettrait ainsi une bonne pénétration du solvant. Les extractions basées sur la sonication sont employées pour de nombreux composés notamment issus des plantes comme

les principes actifs. Elle conduit non seulement à de meilleurs rendements d'extraction, mais aussi une meilleure qualité des extraits obtenus à des températures plus faibles et pour des durées d'extraction plus courtes. **[67]**

II.3.2.2 Les micro-ondes : [67]

Très couramment employée en synthèse organique, l'utilisation des micro-ondes est aujourd'hui élargie à l'extraction de polysaccharides. Le principe du chauffage micro-ondes est basé sur l'effet direct du rayonnement sur les molécules par conduction ionique et rotation dipolaire. Ces deux phénomènes ont lieu simultanément. La conduction ionique est la migration électrophorétique des ions quand un champ électromagnétique est appliqué ; la résistance de la solution au flux des ions résulte en une friction qui chauffe alors la solution. La rotation dipolaire est en fait le réalignement des dipôles avec le champ qui est appliqué.

II.3.2.3 Extraction par induction électromagnétique : [68]

L'usage de l'induction est plus intensif comme moyen de chauffage des parois des réacteurs chimiques. Les inducteurs alimentés à 50 ou à 1000Hz sont répartis sur le fond et les parois du réacteur. Celles-ci sont en acier inoxydable massif ou en acier émaillé à l'intérieur. Le système classique de double enveloppe est remplacé par une circulation d'eau dans des tubes en inox en forme de demi-coquilles soudés sur la paroi.

On trouve ce type de réacteur dans la fabrication des résines, des cosmétiques et dans l'industrie pharmaceutique.

II.3.2.4 Extraction par fluides supercritiques (ESC) :

L'extraction par fluide supercritique et plus particulièrement par le CO_2 supercritique a été introduite comme alternative aux procédés d'extraction par solvants **[69]**.

Le phénomène au cours duquel une molécule (soluté) ou un groupe de molécules est transféré vers la phase supercritique, peut-être présenté, d'une part, comme une vaporisation, puisque la molécule en question passe de la phase condensée vers une phase plus expansée (le solvant supercritique). D'autre part, ce phénomène peut aussi être considéré comme une dissolution, car une interaction soluté-solvant apparaît. Les phénomènes devaporisation/dissolution caractérisent la nature intermédiaire de l'état supercritique.

Pour comprendre le comportement soluté-solvant, il est nécessaire de connaître la masse volumique du solvant et l'interaction entre le solvant et les divers composés qui composent la phase solide **[70]**.

II.4 Extractions des pectines :

Il n'existe pas à proprement parler de protocole universel d'extraction des pectines et un grand nombre de pratiques reposent sur un savoir-faire propre à chaque laboratoire. Néanmoins, quelques-unes de ces pratiques sont couramment répertoriées dans la littérature **[5,6]**. Les pectines sont des hydrocolloïdes et à ce titre sont fréquemment isolées après extraction en solution aqueuse (à froid ou à chaud) et précipitation à l'alcool.

L'étape d'extraction des polysaccharides à partir d'un végétal est précédée d'une étape de purification des parois cellulaires. Elle consiste à éliminer par des étapes d'extraction appropriées les substances qui incrustent les polysaccharides pariétaux. Les méthodes proposées tiennent compte de la nature chimique de ces substances ainsi que de la morphologie de la paroi cellulaire**. [**38**]**

Parmi ces contaminants, les substances de nature lipidique ou phénolique (cires, tanins, polyphénols) sont généralement les constituants que l'on rencontre le plus souvent dans les diverses parois végétales. Elles sont éliminées par des successions d'extraction à l'aide de solvants organiques. La nature, à la fois apolaire et polaire de ce mélange de substances, nécessite l'utilisation de solvants apolaires et polaires. Généralement ce sont des mélanges d'alcools, éthanol en particulier. **[**38**]**

II.4.1 Les traitements préalables à l'extraction:

Les marcs de pomme et les écorces d'agrumes sont les matières premières les plus utilisées pour la production commerciale de pectine. Ces deux sources sont suffisamment disponibles comme résidus de production de jus et ont une teneur élevée de pectine avec des propriétés désirables, peuvent être libérées par un processus d'extraction relativement simple. **[71].**

D'autres sources considérées intéressantes pour la production de pectine sont les pulpes de betteraves, capitules de tournesol, fibre de pomme de terre, les écorces d'oignon, le café et le cacao **[71].** Ces sources sont non seulement intéressantes en ce qui concerne la qualité et la quantité de pectine qui peut être extraite, mais également à la disponibilité de ce matériel dans des endroits logistiquement favorisés **[72]**.

Garantir une meilleure qualité avec un rendement considérable de la pectine nécessite des traitements préalables appropriés de la matière première :

II.4.1.1 Prétraitements chimiques :[71]

- **Blanchiment et lavage par l'eau distillée** ont comme but l'inhibition de l'activité enzymatique (pectinestérase) et l'élimination des glucosides, des sucres et de l'acide citrique. La matière première doit être rapidement séchée pour éviter le développement des divers mycètes, qui produisent les enzymes pectolytiques ainsi que pour atteindre une bonne stabilité au cours du stockage et du transport.
- **Traitement par l'alcool éthylique :** le but de cette opération est l'élimination des protéines et les impuretés.

II.4.1.2 Prétraitements physiques :

- **Ultrasons :**

Appliqué à l'extraction des pectines de marc de pommes, la sonication comme préalable de l'extraction augmente de 23 à 28 % les rendements massiques d'extraction sans que la texture du gel obtenue ne soit altérée **[73]**

- **Micro-ondes :**

Des travaux antérieurs ont montré que le chauffage de la matière première par micro-ondes comme prétraitement augmente le rendement et la qualité de la pectine**,** il limiterait- en comparaison avec des protocoles conventionnels-les phénomènes de dépolymérisation de ces dernières préservant par voie de conséquence leurs propriétés physico-chimiques. **[74]**

- **Pression :**

L'extraction des pectines d'agrumes réalisée sous pression, tout en préservant le rendement massique d'extraction, génère - *par rapport à des protocoles conventionnels* – des extraits de masses moléculaires plus importantes **[**3**].**

II.4.2 Solubilisation de la pectine :

Les conditions d'extraction (pH, température, temps) doivent être optimisées afin d'obtenir de bons rendements de pectine dotés également d'un pouvoir de gélification et d'un DM désirés. Ces conditions sont dans la gamme de pH 1.5 à 3.00, 60 à 100°C et 0.5 à 6h **[72]**. Le rapport solide/liquide doit être bien défini pour avoir une séparation efficace du mélange liquide/solide. Des rapports de 1/17 pour la pomme et de 1/35 pour le citron sont souvent employés. Les extraits sont rapidement apportés à pH 3-4, sur quoi la température est abaissée pour éviter la démethylation et la dépolymérisation de pectine. Des bases faibles telles que le carbonate de sodium ou l'ammoniaque sont employées pour réduire les réactions de β-élimination. Quand les pectines sont extraites à partir de pomme, des amylases doivent être ajoutées pour dégrader l'amidon co-extrait **[72].**

II.4.3 Purification de la pectine :

La séparation de l'extrait visqueux de la matière végétale fortement gonflée peut être réalisée par une combinaison de centrifugation et de filtration. Cette étape présente un des principaux problèmes rencontrés dans la production de pectine. Actuellement, la filtration sous vide de tambour rotatif est généralement employée dans l'industrie. **[75]**

D'autres techniques plus modernes sont également utilisées : le tamisage moléculaire, l'électrophorèse et la chromatographie d'échange d'ions. Cette dernière méthode est de plus en plus employée pour l'analyse des substances pectiques. Elle a permis quelquefois d'isoler une fraction homogalacturonique. **[8]**

II.4.4 Précipitation de la pectine :

L'isolement de la pectine sous sa forme pure peut être effectué par une précipitation alcoolique (éthanol ou isopropanol) en mélangeant l'extrait clarifié avec l'alcool, ou par une précipitation comme un sel insoluble par l'addition de certains cations appropriés, principalement l'aluminium **[71].**

Le précipité gélatineux est séparé par filtration, lavé pour éliminer les impuretés (métaux lourds, acides, sucres, polyphénols, colorants), et finalement séché et broyé en dimension particulaire désirée. Durant le traitement, la pectine peut subir une étape d'échange ionique pour avoir la forme de sodium qui facilite son utilisation dans des applications alimentaire **[71, 72]**

Les pectines suspendues en alcool sont sous une forme très appropriée (ont l'avantage de se modifier facilement). En employant un traitement acide dans l'isopropanol, elles peuvent être saponifiées au DM désiré sous des conditions de faibles pH et de températures n'excédant pas 50°C pour éviter les réactions de dépolymérisation. Ce traitement peut rapporter des pectines HM avec des valeurs de DM de 55-75% ou des pectines LM dans la gamme de 20-45%. Les pectines LM peuvent être obtenues par le traitement ammoniac des suspensions alcooliques **[72]**. Dans ces conditions, les groupes méthoxyles sont particulièrement saponifiés et remplacés par les groupes amides, donnant les pectines amidées [**60].**Le schéma reporté sur la figure II.1

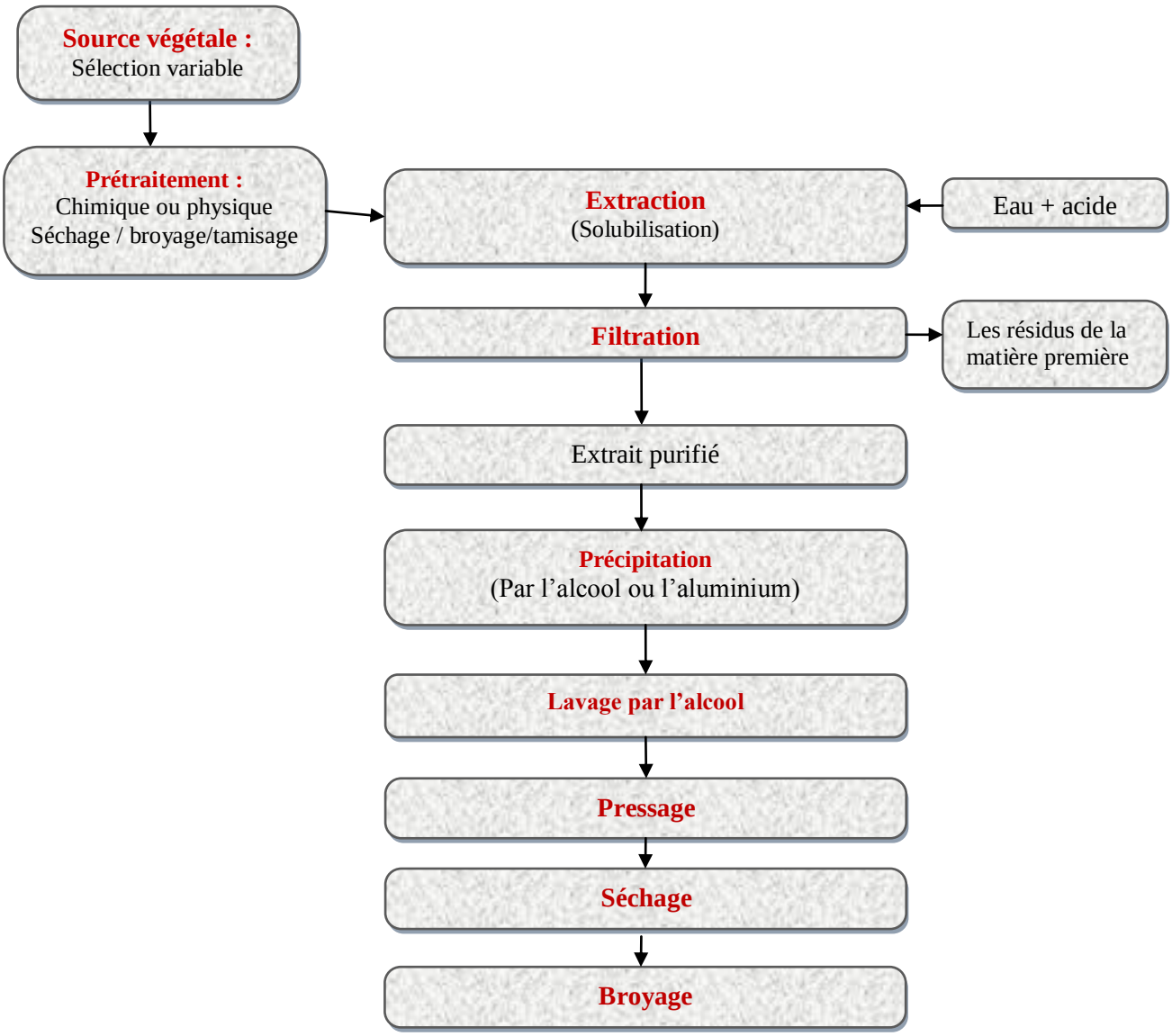


Figure II-1: Etapes principales d'extraction des pectines**. [71]**

II.5 Caractérisation globale des substances pectiques : [8]

Un échantillon de substances pectiques est caractérisé par sa teneur en « pectines », par son degré d'éstérification (méthylation), par sa teneur en groupes acétyles, et par sa masse moléculaire.

II.5.1 Dosage des pectines :

Les pectines peuvent être dosées par gravimétrie (poids de précipité obtenu après addition d'alcool, d'acétone ou de sels de calcium) ; cette méthode est rarement utilisée ; elle donne toujours des résultats par excès.

La teneur en pectines peut être aussi déterminée par des acides galacturoniques qu'elles contiennent. Deux séries de méthodes sont utilisables ; l'une repose sur la mesure du gaz carbonique libéré par décarboxylation des fonctions acides (méthodes de Lefebvre-Tollens) ; l'autre utilise des réactions colorées.

Cette dernière méthode est la plus utilisée : en milieu acide concentré, les substances pectiques sont dépolymérisées en acides galacturoniques qui sont transformés en dérivés furfuriques (acides 5-formyl-furoique) ; ce dérivé se condense alors avec divers composés aromatiques pour former des complexes colorés dont la densité optique est fonction de la concentration en acide galacturonique.

II.5.2 Mesure du degré de méthylation :

Ce paramètre très important est obtenu par deux voies différentes. Il est possible en effet de doser titrimétriquement les fonctions acides avant et après désestérification ; il est possible aussi de doser par chromatographie en phase vapeur ou colorimétriquement le méthanol estérifiant les fonctions acides des pectines.

II.5.3 Dosage des groupes acétyles :

On utilise pour ce dosage la détermination, après distillation, de l'acide acétique libéré après désestérification ou une méthode colorimétrique après réaction avec l'hydroxylamine.

II.5.4 Masse moléculaire :

Toutes les méthodes de détermination des masses moléculaires moyennes des macromolécules sont applicables au cas des substances pectiques. Cependant, les dégradations possibles sous certaines circonstances (réaction de β-éliminations en milieu basique) et le caractère polyélectrolytique de ces substances limitent ou compliquent l'utilisation de ces méthodes.

II.5.5 Analyse par spectroscopie infrarouge : [38]

L'infrarouge est une technique d'une grande simplicité et facile à mettre en œuvre qui nécessite peu de matériau. Certains polysaccharides pariétaux possèdent dans leur structure certains groupements caractéristiques qui peuvent être mis en évidence assez facilement par spectroscopie infrarouge. Les groupements carboxyles de l'acide galacturonique, qui est le constituant principal des pectines, constituent un bon marqueur caractéristique de la présence des polysaccharides pectiques. Ces groupements donnent, en infrarouge, des bandes très différenciées de celles des autres groupements présents dans la cellulose ou les hémicelluloses.

II.6 Conclusion :

Aujourd'hui encore et malgré l'utilisation d'automates précis et de matériaux adaptés, malgré les avancées en génie des procédés, en phytochimie et en analytique ou encore les nouvelles technologies d'activation telles que hautes pressions, micro-ondes, ultrasons, etc., la mise en œuvre de l'extraction végétale reste une juste association entre la maîtrise de ces paramètres et la tradition.

Chapitre III

Induction électromagnétique

III. Induction électromagnétique

III.1 Introduction :

C'est en 1831 que Michael Faraday découvre le phénomène d'induction, il découvre qu'un courant électrique est créé dans un conducteur lorsqu'il est soumis à un champ magnétique variable **[76].** Et, le chauffage par induction est une application très directe de ce phénomène qui permet de transférer de l'énergie sans contact dans un matériau conducteur d'électricité. En comparaison avec d'autres méthodes de chauffage, il offre de nombreux avantages tels que le chauffage rapide et exact à haute densité de puissance **[77].**

La conquête de nouveaux marchés a lancé l'induction dans des secteurs nouveaux et, en particulier, vers la chimie et vers le grand public. Grâce à l'évolution des technologies de l'électronique et à l'apparition de composants de commutation plus rapide,**[78]** des utilisations à plus haute fréquence durant ces dernières années a notamment permis de faire du réacteur chauffé par induction un outil particulièrement performant de la chimie **[79**]

III.2 Principe physique du chauffage par induction : [80]

Le chauffage par induction est une application très directe à la fois de la loi de l'induction (la loi de Lenz) et de l'effet Joule: par un dispositif approprié appelé "inducteur" (figure III-1) on crée un champ magnétique alternatif, donc variable. Tout conducteur parcouru par un courant crée un champ magnétique dont l'intensité est proportionnelle à celle du courant.

Conformément à la loi de Lenz, toute substance conductrice d'électricité, si elle se trouve dans ce champ magnétique variable, est le siège de forces électromotrices d'induction, donc de courants induits.

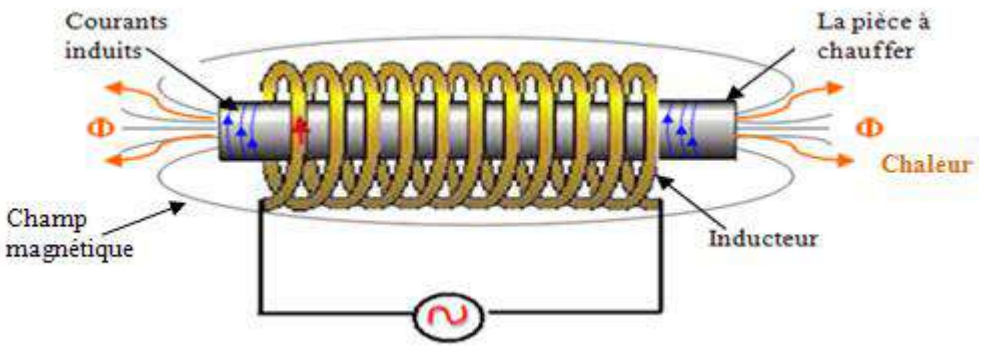


Figure III-1: Chauffage par induction d'un cylindre.

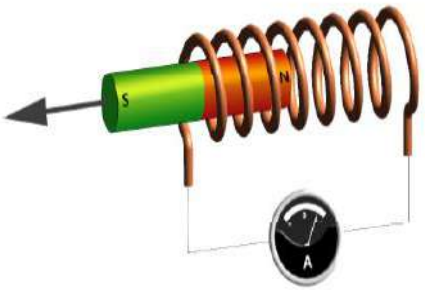
A leur tour, ces courants induits appelés courants de Foucault, dissipent de la chaleur par effet Joule dans la substance même où ils ont pris naissance.

- **<u>Loi de Lenz</u> (Lenz-Faraday): [81]**

Lorsqu'on approche le pôle Nord d'un aimant permanent d'un circuit constitué d'un solénoïde, il apparaît un courant induit dans le circuit. L'éloignement de l'aimant produit le même phénomène sauf que le sens du courant est inversé. L'aimant crée un flux Φ dans le bobinage. Le déplacement provoque une variation de flux dΦ.

Cette variation induit une force électromotrice **e** telle que :

e = - N dΦ/dt avec **dΦ= L di**



Où :

L est l'inductance en henry (Une caractéristique du bobinage)

N le nombre de spires.

Di la variation de courant. Le signe - indique que la polarité de la tension est telle qu'elle s'oppose à la cause qui l'a produite.

(*) En l'honneur de Lenz, la lettre « **L** » est utilisée pour désigner l'inductance dans les circuits électriques RLC.

- **<u>L'effet Joule</u> : [84]**

Lorsqu'un courant [A] parcourt un conducteur électrique de résistance R [Ω], la puissance dissipée dans le conducteur est de type :

$$\boldsymbol{P = R \times I^2}\ [\mathrm{W}]$$

Pour la plupart des applications de chauffage par induction, la résistance R ne peut pas être facilement déterminée du fait de la distribution non uniforme des courants de Foucault dans le conducteur.

III.3 <u>Composants d'un système typique de chauffage par induction</u> : [82]

Les composants de base d'un système de chauffage par induction sont un générateur, un inducteur et une pièce (matériau à chauffer ou à traiter). Le générateur fait passer un courant alternatif à travers l'inducteur, ce qui génère un champ magnétique. Lorsque la pièce est placée dans l'inducteur, le champ magnétique y induit des courants de Foucault, générant des quantités précises de chaleur propre et localisée sans aucun contact physique entre l'inducteur et la pièce.

III.3.1 Fréquence d'alimentation :

Il existe un rapport entre la fréquence du courant alternatif et la profondeur à laquelle il pénètre dans la pièce ; les basses fréquences entre 5 et 30kHz sont efficaces pour les matériaux épais qui nécessitent une pénétration profonde de la chaleur, tandis que les fréquences plus élevées, entre 100 et 400kHz, sont efficaces pour des pièces plus petites ou pour une faible pénétration. Plus la fréquence est élevée, plus le flux de chaleur est élevé **[82]**.

Cette notion fondamentale est déterminée non seulement par la profondeur de pénétration, mais aussi par les propriétés magnétiques (perméabilité relative), électriques (résistivité) et thermiques (conductibilité) des pièces à chauffer, variant pour la plupart avec la température et le type d'inducteur (géométrie, nature du conducteur, technologie) **[83]**.

III.3.2 Inducteur :

Pour la plupart des applications, l'inducteur est un tube en cuivre creux se présentant comme un enroulement venant couvrir l'objet à chauffer. Toutefois, l'inducteur peut être placé de différentes façons selon l'application.

L'inducteur est le plus souvent en cuivre, afin de limiter les pertes électriques, et refroidi par l'eau, dans la plupart des cas **[84]**. Il est sous forme de spires, jointives ou non, ou sous forme d'une monospires, de section ronde, hélicoïdal ou carrée, intérieur ou extérieur **[68].**

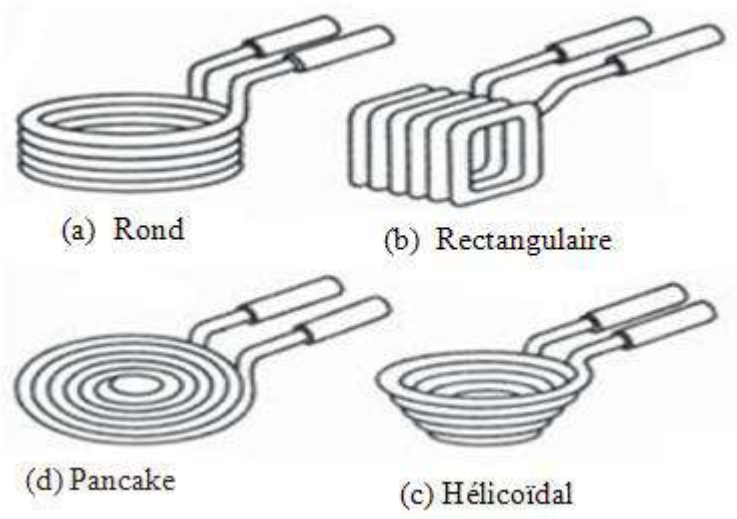


Figure III-2: Inducteurs multispires **[85]**

III.3.3 La nature magnétique du matériau à chauffé : [84]

Pour des matériaux non magnétiques tels que le cuivre ou l'aluminium, le coefficient de perméabilité magnétique μ_r= 1, alors que les matériaux ferromagnétiques (tels que le fer et de nombreux types d'acier) ont, au contraire, un coefficient de perméabilité beaucoup plus élevé. Ces matériaux offrent donc des profondeurs de pénétration beaucoup moins importantes.

La perméabilité magnétique des matériaux ferromagnétiques dépend fortement de la nature du matériau et des conditions imposées (température, intensité du champ magnétique, saturation). Au-delà de la température de Curie, la perméabilité chute brutalement à μ_r=1, ce qui engendre une hausse rapide de la profondeur de pénétration. La semelle ferromagnétique de matériau à chauffer va rassembler et concentrer les lignes de champ.

III.4 Principe de chauffage par induction électromagnétique dans le cas des liquides :

Le principe du processus de chauffage par induction assistée par champ magnétique consiste à utiliser la propriété de conductivité électrique des solutions acides ou basiques. Pour ces liquides fortement conducteurs, ce sont les ions qui assurent le transport du courant sous l'effet d'une différence de potentiel. Le mouvement ionique provoqué par l'action d'une différence de potentiel alternative entraîne un échauffement de la solution **[79]**

Trois principaux phénomènes, électrique, thermique et hydrodynamique, sont présents et sont mutuellement couplés. L'énergie électrique apportée au produit est transformée en énergie thermique par l'effet Joule. L'efficacité de ce type de chauffage est influencée par la nature de la solution d'électrolytes et ses propriétés physiques et électriques. [**86]**

III.5 Caractéristiques du chauffage par induction : [84]

- **Procédé technique:**
  - Grâce à la haute densité de puissance, une installation à induction peut être compacte et réalise un chauffage rapide.
  - L'induction permet d'obtenir des températures de chauffe très élevées
  - L'induction peut être appliquée de façon très locale
  - Les installations à induction sont compatibles avec les automatismes

- **<u>Consommation énergétique</u> :**

  - Les installations à chauffage par induction ont en règle générale un bon rendement. Toutefois, le rendement dépend aussi de la nature du matériau à chauffer.
  - Une part importante des pertes calorifiques peut être récupérée.

- **<u>Qualité</u> :**
  - Une pureté extrême peut être obtenue en travaillant sous vide ou dans des atmosphères inertes
  - L'endroit de chauffe peut être déterminé avec précision
  - Le chauffage peut être régulé précisément.

- **<u>Environnement et conditions de travail</u> :**

  - Pas de production de fumée

- **<u>Limite</u> :**
  - Une installation à induction requiert un investissement important qui ne peut être considéré qu'après comparaison avec d'autres techniques de chauffage
  - Le chauffage par induction est utilisé principalement pour le chauffage de formes simples

III.6 <u>Types de chauffage par induction électromagnétique :</u>

III.6.1 <u>Chauffage par induction électromagnétique indirecte :</u>

Dans le chauffage des réacteurs, des distillateurs et des évaporateurs, l'induction est utilisée de manière indirecte, comme moyen de chauffage des parois des dispositifs dans lesquels s'effectuent les réactions chimiques. L'avantage des applications indirectes de l'induction est de permettre de transférer des densités de puissance importantes de façon efficace, homogène et avec une faible inertie. **[79]**

Le chauffage par induction (figure III-3) des réacteurs chimiques consiste à disposer autour d'un réacteur à paroi métallique un enroulement métallique parcouru par un courant alternatif. Cet enroulement sert d'inducteur et provoque dans la paroi métallique du réacteur des courants de Foucault qui vont produire de la chaleur par effet Joule. Les configurations

d'inducteurs sont très variées et sont liées à la forme du produit et à l'application concernée **[87].**

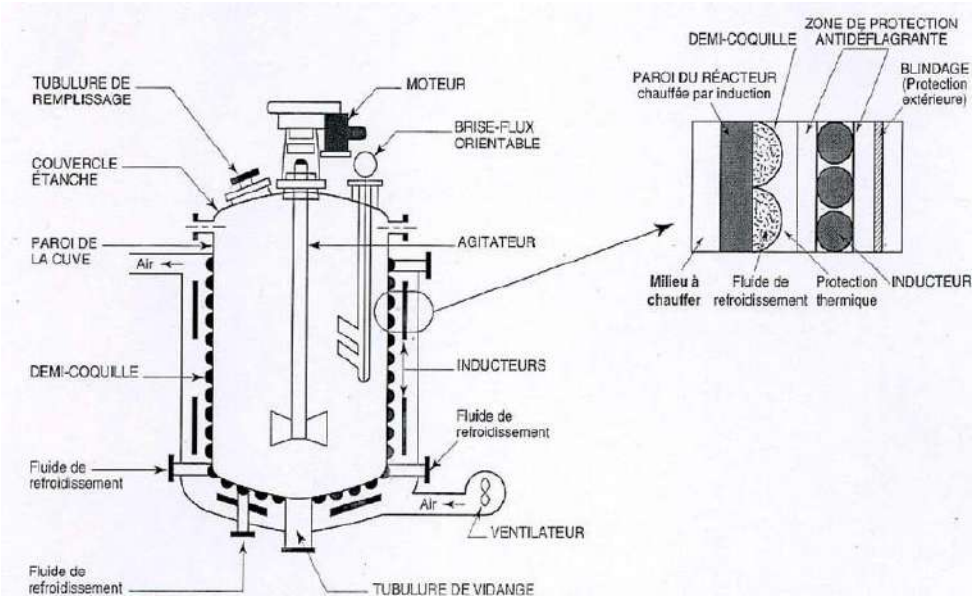


Figure III-3 : Le réacteur à induction de troisième génération **[88]**.

III.6.2 Chauffage par induction thermomagnétique directe :

Si on veut obtenir de fortes concentrations dans les milieux acides ou basiques, la température de la source chaude peut devenir incompatible avec la tenue à la corrosion de l'échangeur. D'autre côté, si on veut augmenter la puissance transmissible au fluide, la surface d'échange impose des installations de grandes dimensions. Les calculs aboutissent vite à des systèmes complexes, onéreux et volumineux **[88].**

De ce fait, la recherche est orientée au développement de nouveaux procédés de chauffage des liquides fortement conducteurs de l'électricité. De façon qu'apparaître l'induction thermomagnétique directe.

Le principe de cette méthode consiste à utiliser la propriété de conductivité électrique des solutions acides ou basiques. Pour ces liquides fortement conducteurs, ce sont les ions qui assurent le transport du courant sous l'effet d'une différence de potentiel. Le mouvement ionique provoqué par l'action d'une différence de potentiel alternative entraîne un échauffement de la solution

[89, 90].

Le chauffage ohmique consiste à imposer une tension aux bornes de deux électrodes plongées dans le liquide. Cet effet physique est déjà exploité, mais il est en principe limité à des liquides de conductivité inférieure à 10 S/m **[87].**

Pourtant, la technique du chauffage par induction thermomagnétique directe apporte dans le cas des conductivités plus élevées, une solution en permettant d'induire directement les courants dans le liquide **[91].**

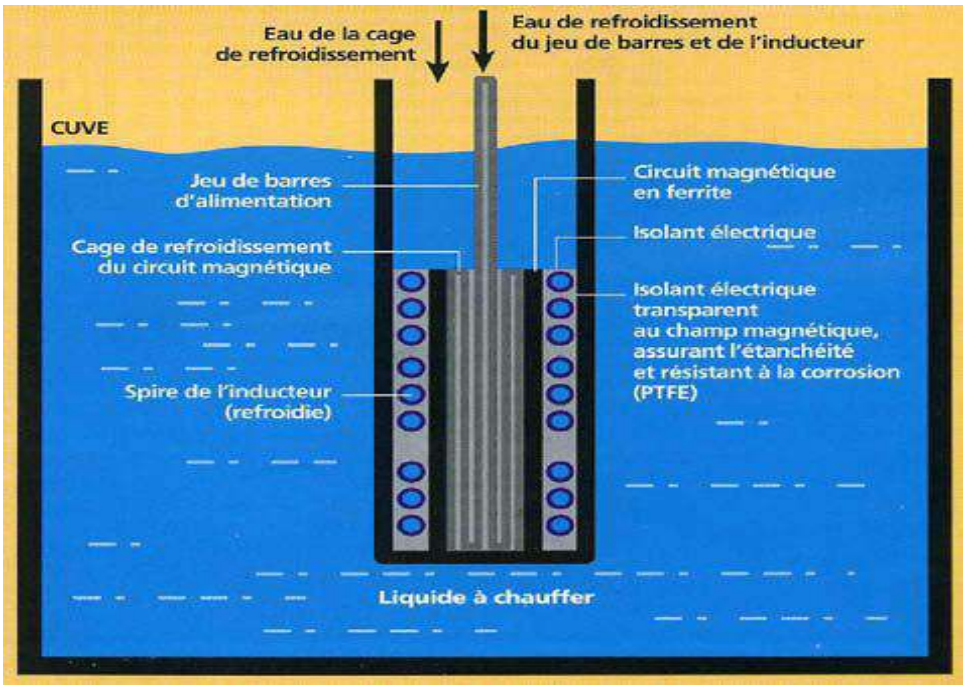


Figure III-4 : Schéma de principe du thermoplongeur inductif moyenne fréquence **[79].**

III.7 Applications de l'induction électromagnétique à l'industrie chimique :[79]

Les applications de l'induction concernent plus particulièrement le domaine de la chimie fine. Il s'agit de produits de base de la chimie organique, de la pharmacie, du cosmétique et de la parachimie. On peut citer :

- L'industrie chimique de base avec, par exemple, la fabrication de colorants ou de pigments.
- La fabrication de produits agrochimiques
- La fabrication de peintures et de vernis
- La fabrication de produits pharmaceutiques de base et de médicaments
- La fabrication de savons, de parfums, de produits d'entretien
- La fabrication de produits chimiques divers comme les colles et les gélatines, les huiles essentielles, les produits photographiques, les supports de données, etc.

III.8 Avantages du chauffage par induction :

- ✓ Rapidité de chauffage liée à la possibilité d'obtenir des densités de puissance très élevées
- ✓ Localisation précise de l'effet thermique grâce à une conception d'inducteur et une fréquence de fonctionnement adaptée à la pièce à chauffer
- ✓ Précision de la quantité d'énergie induite à l'intérieur de la pièce à chauffer
- ✓ Possibilité de chauffer à des températures très élevées avec un rendement pratiquement indépendant de la température **[83].**
- ✓ De chauffer des parties inaccessibles, comme par exemple des morceaux de métal, encastrés dans du bois, du PVC, ou dans d´autres vacuums.
- ✓ Une économie d´espace que les installations pour chaleur par convection dans la mesure où la chaleur est présente elle-même dans la matière, la radiation thermique est alors très petite ;
- ✓ De meilleures conditions de travail sans saleté ni fumée par rapport aux installations traditionnelles de chauffage ; **[92]**

III.9 Inconvénients du chauffage par induction : [92]

- ✓ Lors de mauvaises manipulations, d´autres objets peuvent être involontairement chauffés. Pour y remédier, on utilise le procédé d´émulsion ou le refroidissement par eau ;
- ✓ Des coûts d´acquisition élevés pour les fortes puissances ;
- ✓ Des champs électromagnétiques peuvent apparaître ce qui peut alors perturber l´environnement, lorsque les isolations sont mauvaises ou bien lorsqu´il y a une protection HF.

III.10 Conclusion :

Le chauffage par induction électromagnétique est une nouvelle technologie en phase d'exploitation dans l'extraction, beaucoup de travaux restant alors à réaliser tant sur le plan du fonctionnement, que sur le plan du « design » évolutif des réacteurs à induction thermomagnétique directe.

Chapitre IV

Etude expérimentale

Résultats et discussion

IV Étude expérimentale

IV.1 Introduction:

Tous procédé englobant le chauffage est devenu ces derniers temps un enjeu important vu le coût énergétique. Pour cela, les chimistes ont cherché à maitriser ou à accélérer les réactions chimiques par un flux d'énergie d'ordre mécanique, thermique ou électromagnétique. Les avancées technologiques ont fait naitre des applications encore plus spécifiques comme le chauffage par induction électromagnétique, dans les procédés de synthèse chimique ou bien de traitement thermique des solides, toutes visent une performance accrue, un meilleur respect de l'environnement et une diminution de la facture énergétique.

L'objectif central alors de ce travail était d'une part, d'établir un protocole d'extraction permettant de produire des pectines avec un meilleur rendement et de bonne qualité, et d'autre part, de faire une étude comparative du procédé d'extraction existant (chauffage classique) et du nouveau procédé proposé qui est le chauffage par induction électromagnétique pour évaluer les gains apportés par ce dernier. Pour ce faire notre étude expérimentale se subdivise en quatre grandes parties :

- **La première partie** porte sur l'étude du procédé conventionnel (le chauffage classique ou bain -marie) d'extraction des pectines d'agrume (Citrange). Il s'agit de déterminer les conditions opératoires optimales permettant d'obtenir le meilleur compromis entre un rendement et une qualité de produit maximum, une méthodologie à base de plans d'expériences est proposée afin d'apporter les réponses sur l'effet des variables indépendantes qui sont: la durée, le pH, et la température du processus d'extraction. Des traitements préalables physiques et chimiques sur la matière première ont été étudiés pour l'obtention d'une pectine de haute qualité.

- **La deuxième partie** consiste à extraire la pectine par induction électromagnétique comme technique alternative en se basant sur les conditions d'extraction optimales trouvées dans la première partie.

- **La troisième partie** est relative à la caractérisation des substances pectiques obtenues par des analyses physico-chimiques (Dosages colorimétriques, FTIR, Masse moléculaire, …) pour évaluer l'incidence des traitements mis en place ainsi que le mode de chauffage sur la structure de ces molécules.

- **La quatrième partie** consiste à valoriser les pectines dans le domaine environnemental, plus précisément dans la biosorption des métaux lourds. Des pectines commerciales et autres extraites hautement méthylées et faiblement méthylées ont été testées dans l'élimination du Cu(II).

IV.2 Produits et matériels utilisés :

IV.2.1 Produits chimiques utilisés :

L'origine et la pureté des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail sont décrits dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1: Produits chimiques utilisés.

Réactifs et solvants	**Pureté**	**M (g/mol)**	**Fournisseurs**
Acide sulfurique	95-98%	98.08	SIGMA-ALORICH
Acide chlorhydrique	37%	34.46	Reidel-deHaën
Acide acétique	99	60.05	Reidel-deHaën
Hydroxyde de sodium	-	40.00	Reidel-deHaën
Hexamétaphosphate de sodium	-	661.77	Fluka
Ethanol	96%	46.07	Reidel-deHaën
Méthanol	99.7	34.04	SIGMA-ALORICH
Butanol	99.5	74.12	Reidel-deHaën
Chlorure de sodium	-	58.44	Fluka
Phénol	-	94.11	Reidel-deHaën
Tétraborate de sodium hydraté	-	381.22	Fluka
Thiosulfate de sodium	-	248.18	Panreac
Sulfate de cuivre	-	249.5	Reidel-deHaën

IV.2.2 Matériels utilisés :

- **Bain- marie :** Un bain électrique qui fonctionne sous agitation continue avec une température maximale de 100°C.
- **Plaque chauffante à induction :** une plaque vitrocéramique de type Samsung de 9 niveaux alimenté avec un courant alternatif.
- **Etuve :** appareil de séchage d'une température maximale de 220°C.
- **Four à micro-onde :** Whirpool (easytronic) de capacité de 350-750W
- **La Gaze (compresse):** un tissu en coton utilisé pour la filtration du liquide très visqueux.
- **pH-mètre :** de type Jenway muni d'une cellule qui peut mesurer le pH de 0 à 14 à une température de 0°C à 80°C.
- **Spectrophotomètre FTIR-8400 :** un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'absorptions entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}, de type SHIMADZU-Japon.
- **Pompe à vide:** de type stuart.
- **Centrifugeuse :** de type Werk Nr fonctionne rotativement avec une vitesse de 6000 trs /min. (Germany).
- **Four à moufle :** type LM312.06, DB005001, Nertz : 230V/50HZ/2.8kW
- **Viscosimètre capillaire :** un micro viscosimètre type Ubdelhode (SCHOTT Gerate) type 525 20/II. App. Nr.910 516 (Germany).
- **UV-Visible :** de type UV 1240 (Shumadzu).

IV.2.3 Matière première végétale :

Notre travail a été réalisé sur des fruits de citrange (un croisement entre *citrus sinensis et Poncirus trifoliata* c'est-à-dire un croisement d'orange douce avec un citron). Les citranges possèdent d'abord une rusticité intermédiaire, ils ont tous de même une résistance au froid très intéressante, de l'ordre de -10°C à -12°C, sont également très utilisés en tant que porte-greffe, donnant notamment une vigueur plus importante à l'arbre que *Poncirus trifoliata*. Les citranges sont des arbustes très intéressants et décoratifs, encore rares à la vente **[93]**.



Figure IV-1:L'arbre de citrange.

Ces fruits ont été récoltés en fin de maturité au niveau de l'université Dr Yahia FARES de Médéa et ils ont été sélectionnés de façon à ne retenir que les fruits sains.

Les fruits ont été épluchés à la main, et les albédos isolés ont subi les traitements suivants :

IV.3 Prétraitements chimiques : [94]

La matière première préalablement isolé a subi les traitements suivants (Figure IV-2)

- **Blanchiment :** en chauffant la matière végétale dans l'eau distillée à une température de 90°C pendant 10min avec un rapport résidu/alcool de 1/25 suivi d'un refroidissement rapide et filtration par la gaze. Cette opération a pour but l'inhibition des enzymes pectinolytiques qui peuvent dégrader le matériau végétal ainsi que pour la dénaturation des protéines.
- **Lavage :** Plusieurs lavages par l'eau distillée ont été effectués juste après le blanchiment afin de permettre un refroidissement rapide du matériau végétal, ainsi que pour l'élimination de composés solubles (les sucres par exemple).
- **Filtration et pressage :** par la gaze puis par papier filtre
- **Séchage :** réalisé dans l'étuve à 50°C.

- **Traitement par l'alcool éthylique :** en chauffant la matière végétale obtenue précédemment dans l'éthanol 85% à une température de 70°C pendant 20min dans un bain marie sous agitation avec un rapport résidu/alcool de 1/5 suivi d'un refroidissement rapide et filtration par la gaze. Cette opération est répétée trois fois, finalement les résidus obtenus sont séchés dans l'étuve à 50°C. le but de cette opération est l'élimination des protéines et les impuretés.

Et enfin, le produit est séché dans l'étuve à 50°C, broyé dans un moulin à céréales type domestique, puis tamisé ($0.63<Ø_{retenu}$ (mm) <1.25), pesé et conservé dans des flacons bien fermés pour usage ultérieur.

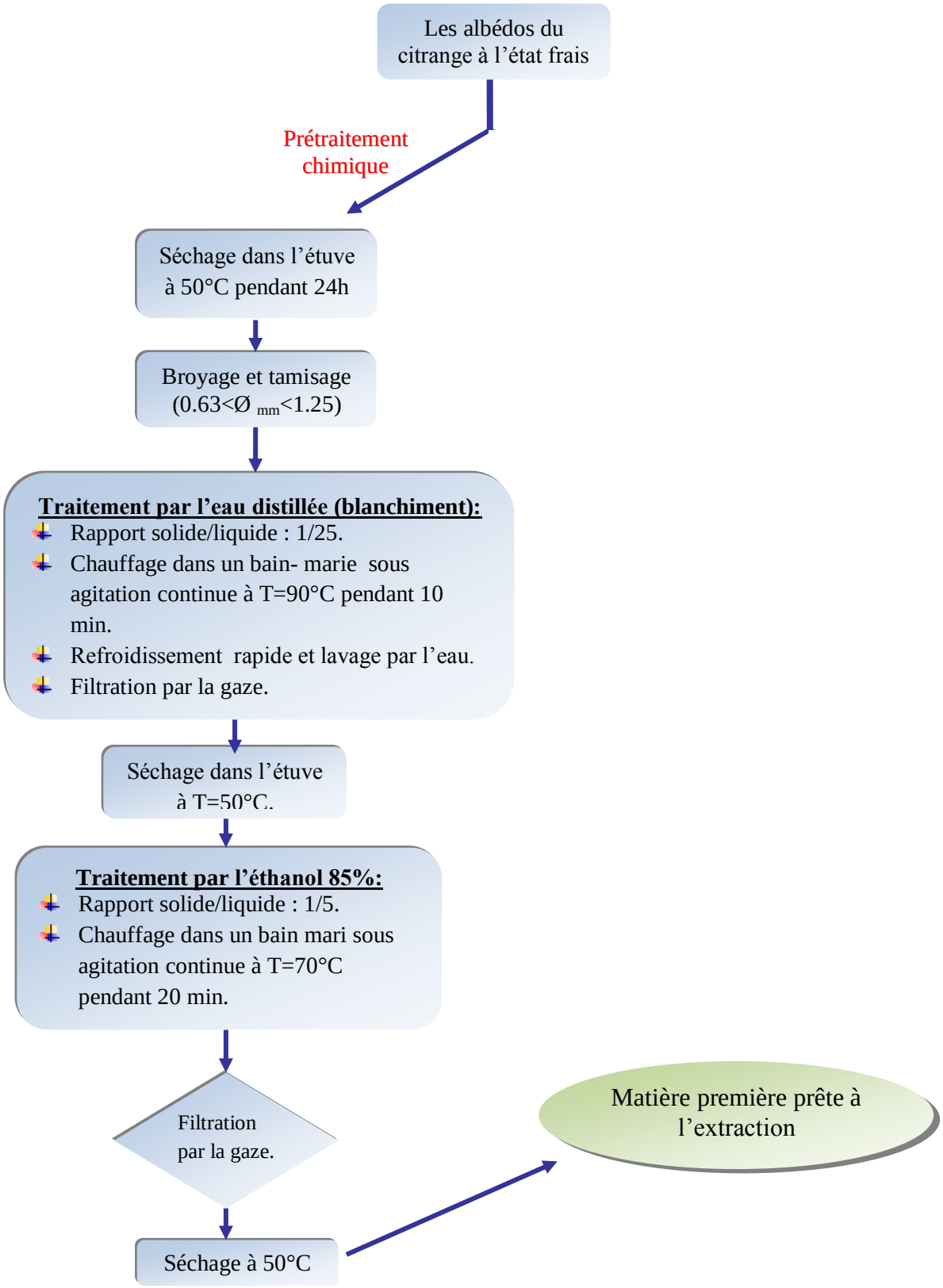


Figure IV-2: Procédure de la préparation de la matière première.

IV.4 Protocole d'extraction de la pectine à partir des écorces (albédos) du Citrange :

IV.4.1 Extraction traditionnelle :

Comme nous avons mentionné dans la première partie, de nombreuses études ont montré qu'il n'existe pas à proprement parler de protocole universel d'extraction des pectines, Les pectines sont des hydrocolloïdes et à ce titre nous avons utilisé une extraction à chaud avec un acide dilué **[95, 6]** (figure IV-3). Dans ce type d'extraction, nous avons utilisé le chauffage classique : un bain- marie sous agitation. La méthodologie des plans d'expériences a été adoptée pour optimiser les conditions opératoires.



Figure IV-3: Protocole d'extraction de la pectine.

IV.4.2 Plan d'expériences :

IV.4.2.1 Principe du plan en Minitab :

La réalisation d'un plan d'expériences apparaît nécessaire lorsque l'on souhaite réaliser une étude qui met en jeu un grand nombre de facteurs qui ne nous permettent pas d'établir un classement objectif de ces effets.

IV.4.2.2 Mise au point du domaine expérimental :

La première partie du travail consiste à définir les réponses à prendre en compte, les facteurs présentant des effets significatifs et définir au mieux les bornes du domaine expérimental.

Les réponses prises en compte qui sont basées sur les critères industriels d'efficacité du procédé sont : le rendement d'extraction et la qualité de la pectine obtenue, plus précisément son degré d'estérification. Alors que les bornes du domaine sont définies suite à des recherches antérieures effectuées en terme de rendement.

Pour cela, nous avons fait varier la température (entre 80 et 90°C), le pH (entre 1 et 2), ainsi que le temps d'extraction (entre 1 h et 3 h).

Tableau IV-2: Définition des facteurs et leurs niveaux.

facteurs	**Symbole**	**Niveau**	
	Codé	-1	+1
Température (°C)	X_1	80	90
pH	X_2	1	2
Temps d'extraction(h)	X_3	1	3

IV.4.2.3 Mise en œuvre du plan d'expérience :

Un plan factoriel complet à deux niveaux a été choisi : plan 2^k (k : nombre de facteurs). Cela correspond à 8 expériences.

Tableau IV-3: Plan d'expérience utilisé pour l'extraction de pectine.

Essai	T (°C)	pH	t(h)
	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

L'arrangement est appelé arrangement orthogonal. Il consiste à faire intervenir chacun des facteurs un même nombre de fois suivant l'ensemble de ses modalités **(Voir annexe).** Il est alors possible de matérialiser ces différentes combinaisons sur une représentation graphique simple du domaine expérimental, comme le montre la figure IV-4.

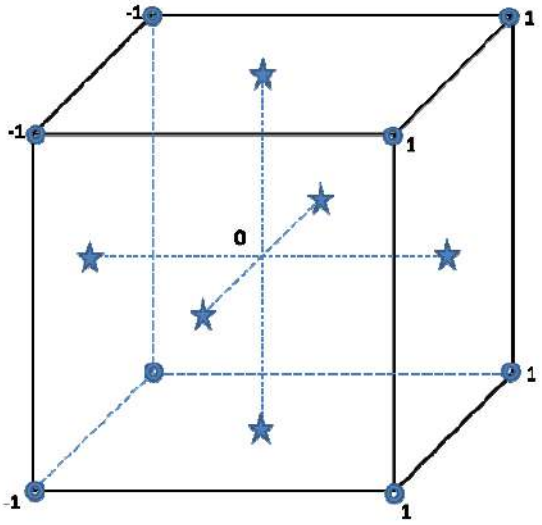


Figure IV-4: Représentation du plan d'expérience sous forme d'un cube virtuel.

- **Calcul du rendement d'extraction (R%) :**

Le rendement de la pectine extraite a été calculé par rapport à la masse initiale traitée selon l'équation suivante :

$$R(\%) = (m/m_0)*100$$

Avec :

m : La masse de la pectine extraite (g)

m_0 : La masse des résidus traités (g)

- **Détermination de degré d'estérification DE (Méthode titrimétrique) :**

Le degré d'estérification des pectines est déterminé par la méthode titrimétrique. Un échantillon de pectine (500 mg) a été transféré dans un erlenmeyer de 250 ml, humidifié avec 2 ml d'éthanol et dissous dans 100 ml d'eau distillée. Après la dissolution complète, 5 gouttes de phénolphtaléine ont été ajoutées, et la solution a été titrée avec NaOH (0.5M) et le résultat est enregistré comme ***titre initial***. Puis, 10 ml de NaOH (0.5M) a été ajouté, et le mélange a été agité rigoureusement, et laissé reposer 15 min, en suite 10 ml d'HCl (0.5M) a été ajoutée et le mélange a été agité jusqu'à disparition de la couleur rose. Cinq gouttes de phénolphtaléine ont été ajoutées et la solution est titrée avec NaOH (0.5M) à une couleur rose clair. Ce volume de titrage est enregistré comme le ***titre final*** **[96]**.

Le DE est calculé à partir de la formule suivante **[96]** :

$$DE(\%) = \frac{titre\ final}{titre\ initial + titre\ final} \times 100$$

- **Analyse par spectroscopie FTIR :**

La spectroscopie infrarouge a Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Redspectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effecteur l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

➢ **Principe de la spectroscopie d'absorption infrarouge :**

Lorsque la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5-25µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau **[97].**

➢ **Dispositif et protocole expérimentale :**

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Les spectromètres infrarouges représentent, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmitance T, peut être remplacé par son pourcentage (%T) ou par l'absorbance A=log (1/T). Enfin, dans le domaine infrarouge moyen, il est très fréquent d'exprimer les longueurs d'onde sous forme de nombre d'ondes (en cm^{-1}) **[98]**.

L'échantillon à analyser sous forme de poudre est broyé en présence de KBr (1mg d'échantillon avec 100mg de KBr) dans un mortier en agate et le mélange obtenu est ensuite comprimé pour former une pastille translucide. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés dans la gamme de nombres d'ondes comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 8 cm^{-1} et un nombre de scanne égale à 128 **[96]**.

IV.4.2.4 Analyse des résultats :

Les résultats de mesures de rendement et de degré d'estérification sont regroupés dans le tableau IV-4 .Le calcul de rendement indique l'efficacité de l'extraction alors que le degré d'estérification qui est un paramètre d'intérêt influençant fortement la solubilité des pectines et leur tendance de former un gel. Les pectines HM peuvent donner par une simple déméthylation des pectines LM, l'inverse est difficile à réaliser ; donc c'est intéressant d'obtenir des pectines HM plutôt que des pectines LM.

Tableau IV-4: Tableau récapitulatif des expériences et résultats du plan d'expérience.

Essai	T (°C)	pH	t(h)	R(%)	DE(%)
	X_1	X_2	X_3		
1	-1	-1	-1	19	60
2	+1	-1	-1	28	58.5
3	-1	+1	-1	5	58.0
4	+1	+1	-1	6	41
5	-1	-1	+1	22.5	46.66
6	+1	-1	+1	26.5	41.17
7	-1	+1	+1	9.6	69
8	+1	+1	+1	11	66

Les trois facteurs qui gouvernent l'extraction ont, dans le domaine choisi, une influence significative sur les réponses :

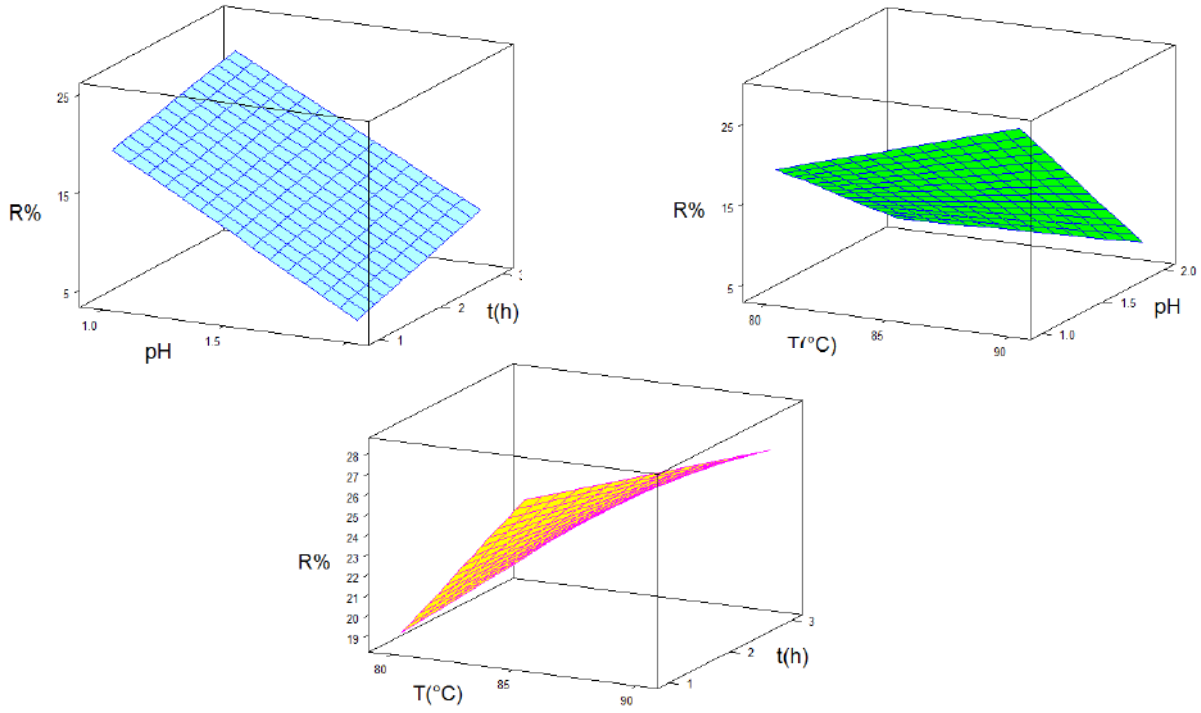


Figure IV-5: Diagrammes de surface de rendements.

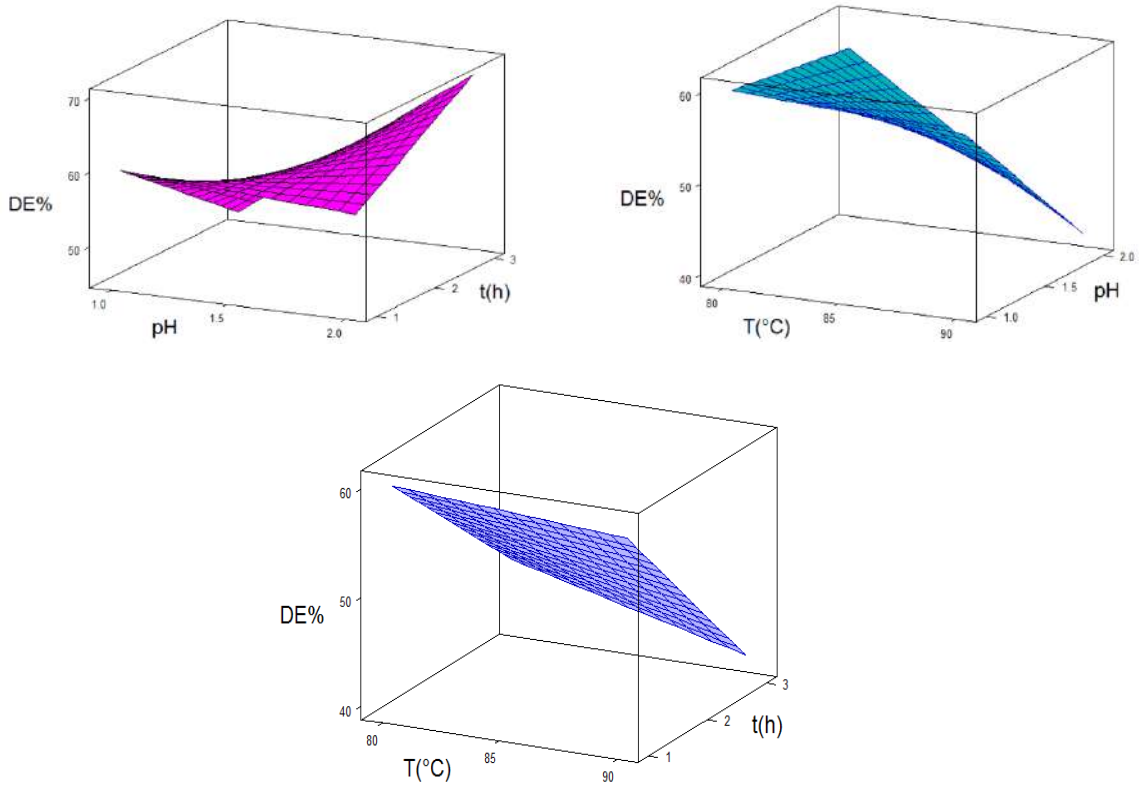


Figure IV-6: Diagrammes de surface de degré d'estérification**.**

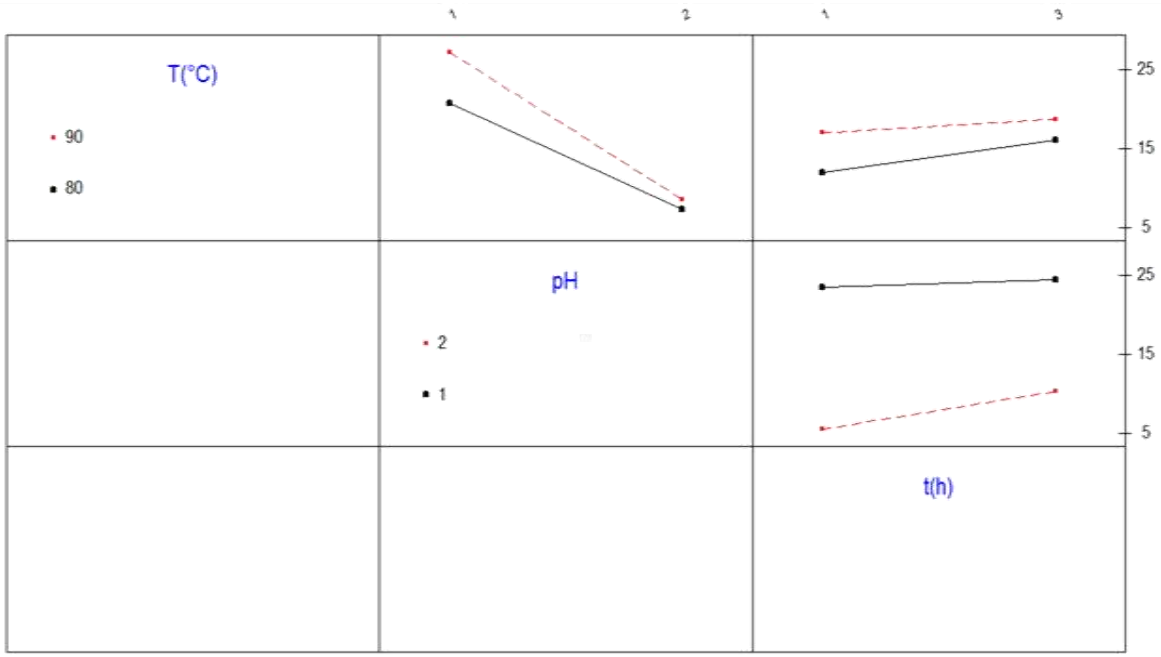


Figure IV-7: diagramme d'interaction pour rendement**.**

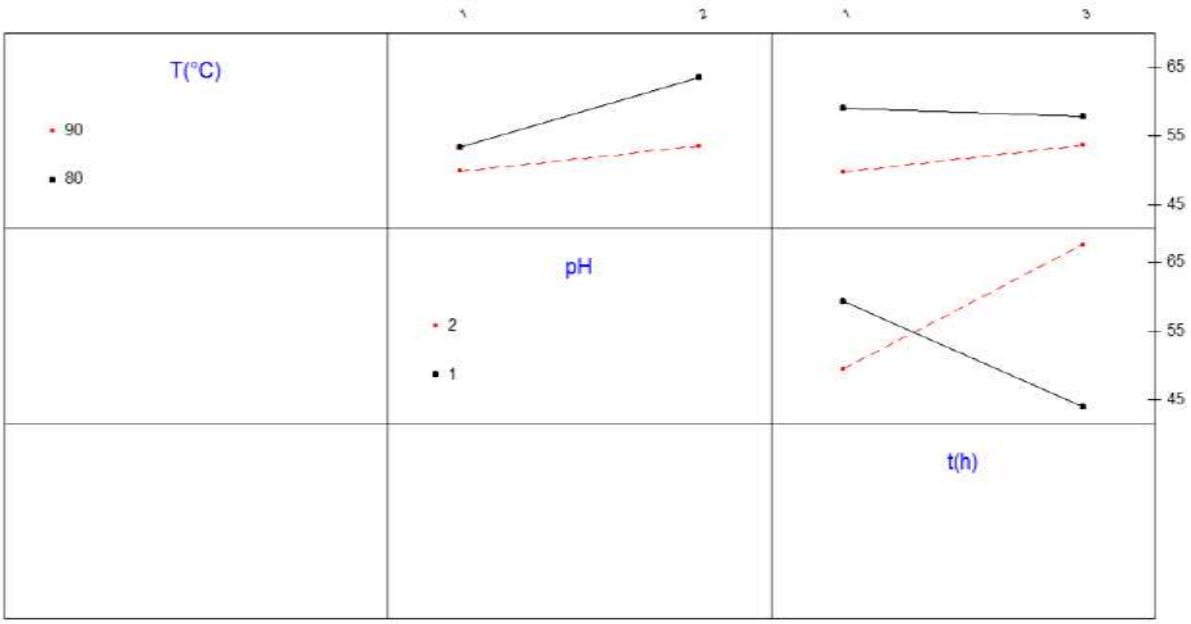


Figure IV-8: Diagramme d'interaction pour degré d'estérification**.**

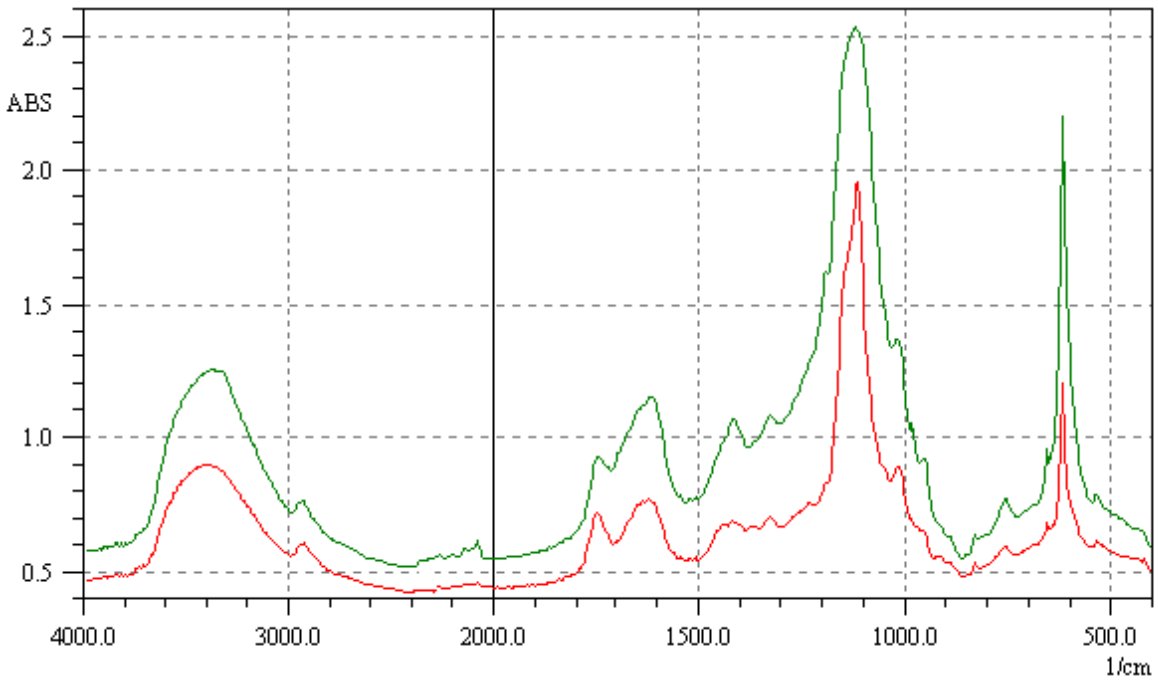


Figure IV-9: Spectre représentatif de l'influence de température sur la qualité de pectine.

80°C, 90°C.



Figure IV-10: Spectre représentatif de l'influence de pH sur la qualité de pectine.

pH 1, pH 2.

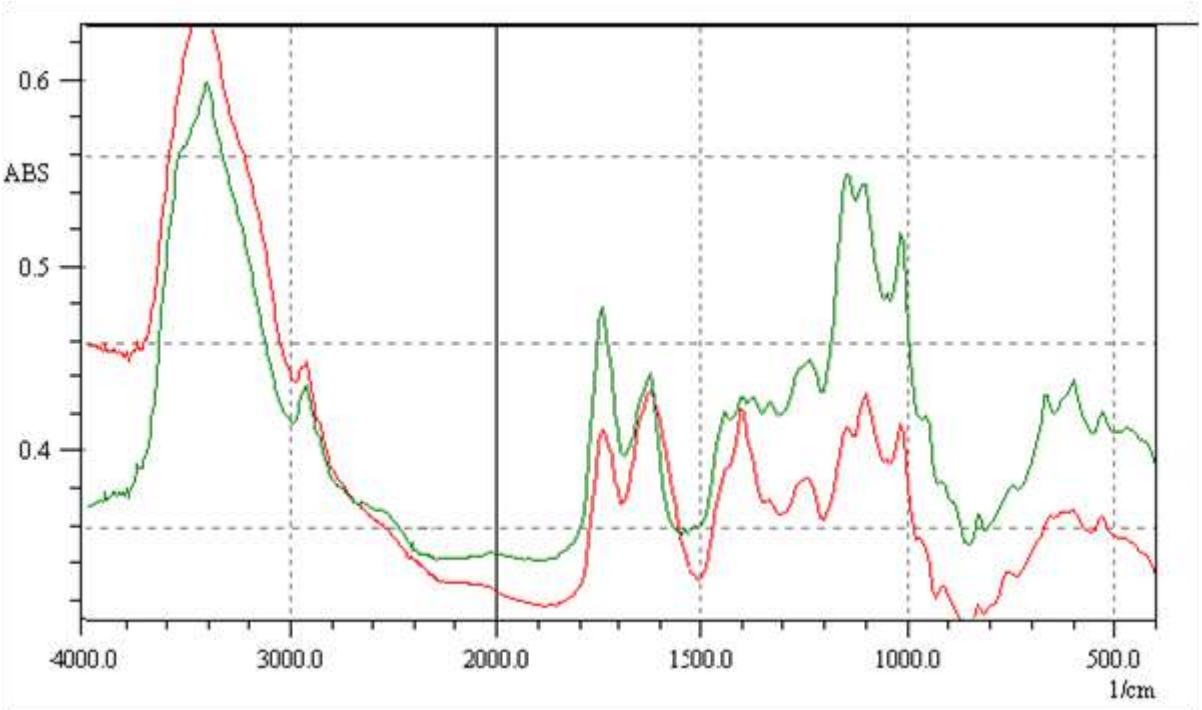


Figure IV-11: Spectre représentatif de l'influence de temps d'extraction sur la qualité de pectine.

3h, 1h

(a) <u>Influence de la température :</u>

Les résultats obtenus montrent que la température a une influence significative sur le rendement de l'extraction où nous remarquons que le meilleur rendement qui est de l'ordre de 28% est obtenu à la température la plus élevée (90°C). De plus, et pour les mêmes conditions en termes de pH et de temps d'extraction nous avons obtenus un rendement allant de 19% à 28% pour une élévation de température de 10°C. Cela est valable pour tous les essais réalisés. De ce fait nous pouvons conclure que plus la température augmente, plus le rendement augmente (en restant toujours dans le domaine de la température choisi). Ces résultats sont similaires avec ceux trouvés dans la littérature avec un rendement maximal trouvé de 11.5% pour une température de 100°C **[99]**. Cependant, l'augmentation de la température affecte négativement la qualité de la pectine notamment le degré d'estérification, ce dernier est inversement proportionnel à la température. Le degré d'estérification le plus élevé est de l'ordre de 69% obtenu à la température de 80°C. Ce résultat est confirmé par la représentation graphique donnée par le logiciel du plan d'expérience (voir la figure IV-8). L'augmentation de température diminue le degré d'estérification.

(b) Influence de pH :

Le pH de milieu est un facteur très important pour l'extraction de pectine, la figure (IV-5 et IV-7) montre clairement que le rendement d'extraction augment quand le pH du milieu diminue. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 28% et 6% pour les essais menés à pH=1 et pH=2 respectivement. Yapo et al **[100]** ont observé les mêmes tendances sur des pectines extraites à partir des pulpes de betteraves

L'effet de pH sur le degré d'estérification n'est pas assez important (voir figure IV- 6 et figure IV-8) car ce dernier est influencé beaucoup plus par la température et le temps d'extraction, comme c'est décrit par Happi Emaga et al **[101].**

(c) Influence de temps d'extraction :

Les figures : IV-5, IV-6, IV-7, IV-8 montrent clairement l'effet de temps d'extraction sur le comportement des pectines. En effet, à pH et température constants on observe que le rendement obtenu pour un temps d'extraction de 1h est inferieur à celui de 3h. Donc une augmentation de l'ordre de 4-5% avec l'augmentation de temps d'extraction. Levigne et al [**102**] ont rencontré le même pourcentage d'élévation de rendement entre 1 et 3h pour des pectines extraites à partir des pulpes de betteraves.

Alors que le degré d'estérification varie de 60 % à 41.17 % à des temps d'extraction de 1 et 3h respectivement. Ce qui signifie que le temps d'extraction affect négativement la qualité de pectine.

IV.4.2.5 Conclusion :

L'analyse des graphes obtenus par le logiciel du plan d'expérience montre que les variables indépendantes ont une influence significative sur les réponses, un rendement optimal de 28% peut être obtenu à une température de 90°C et à pH=1, mais par contre ces conditions peuvent entrainer une dés-estérification, qui se traduit par l'apparition de méthanol dans le milieu réactionnel, ainsi que d'un abaissement de leur degré de polymérisation par des réactions de β-élimination des acides galacturoniques **[38]**. De même, les conditions optimales pour le degré d'estérification peuvent réduire le rendement. Il est préférable d'augmenter le degré d'estérification et au même temps avoir un rendement moyennement élevé.

Les meilleurs résultats ont été estimés alors à pH 1.2, avec une température de 80°C et un temps d'extraction de 1h30. Ce qui nous a permis d'avoir un rendement de 24.5% avec un degré d'estérification de 62.5%.

IV.4.3 Extraction assistée par induction électromagnétique :

IV.4.3.1 Extraction par induction électromagnétique à puissance fixe :

Les albédos du citrange ont subi le même protocole d'extraction que la méthode classique sous les conditions optimales trouvées préalablement, mais cette fois-ci nous avons utilisé la plaque chauffante à induction électromagnétique comme moyen de chauffage. Le protocole opératoire consiste alors à mélanger une quantité de la matière première séchée (3g) avec un volume de 150 ml d'un milieu aqueux acide à pH 1.2 (le pH est ajusté par l'ajout de H_2SO_4 1M), le mélange est ensuite mis dans un récipient magnétisable et émaillé puis chauffé sur une plaque à induction, en fixant le niveau de la puissance correspondant à la température de 80°C (niveau $1^{\#}$), sous une agitation continue (voir figure IV-12). La cinétique d'extraction a été effectuée à un intervalle du temps régulier de 10 min.

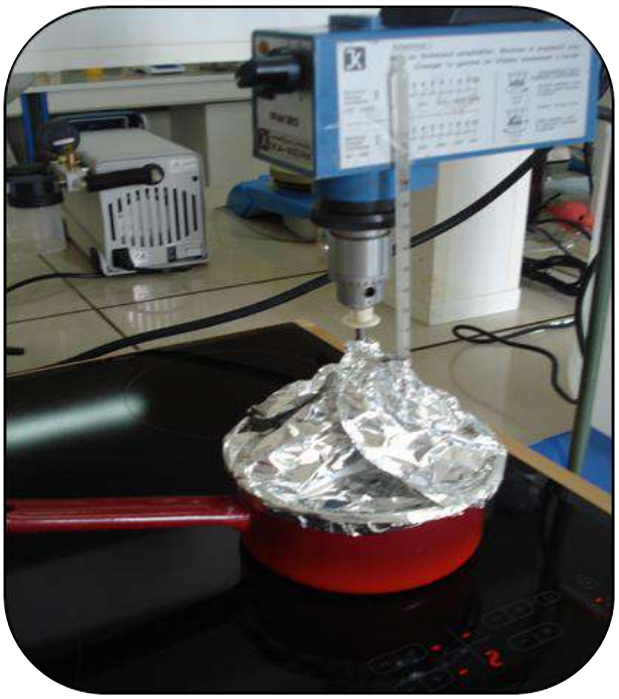


Figure IV-12: Extraction assistée par induction électromagnétique.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5: Résultats des rendements de l'extraction par induction électromagnétique.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	90
Masse finale (g)	0.48	0.52	0.72	0.76	0.82	0.85	0.87
Rendement (%)	16	17.33	24	25.33	27.33	28.33	29
DE(%)	58.33	61.53	60	58.82	60	-	61

La figure IV-13 présente l'évolution du rendement et du degré d'estérification en fonction du temps d'extraction pour une intensité fixe du champ électromagnétique.

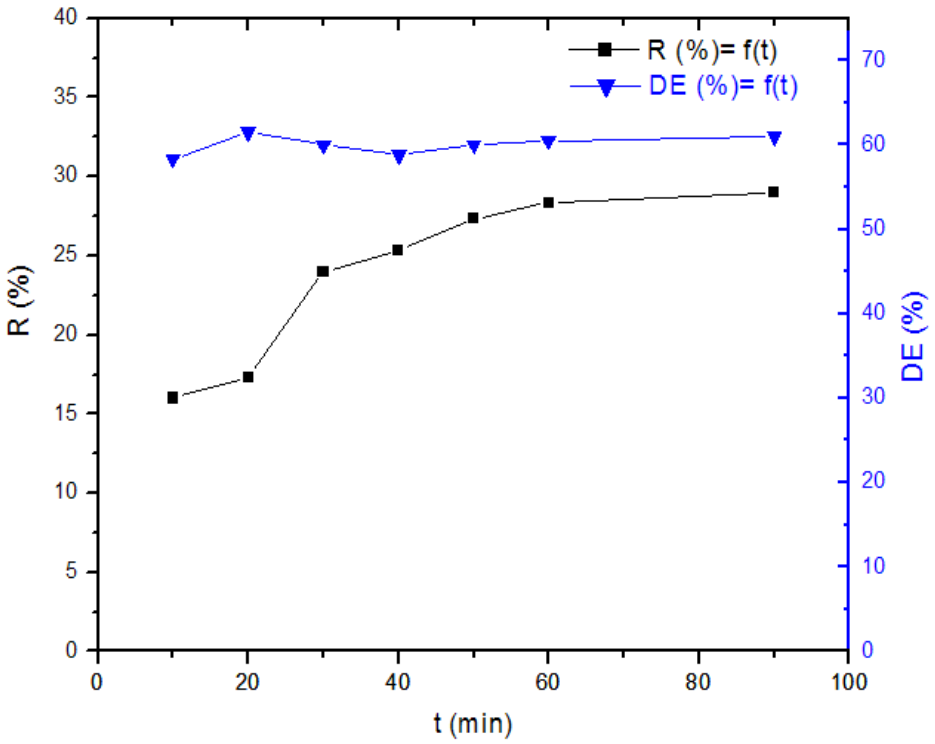


Figure IV-13: La cinétique d'extraction de pectine par induction.

IV.4.3.2 L'influence de l'intensité de puissance sur l'extraction par IM :

Dans cette étape, l'extraction a été effectuée aux différents niveaux de puissance, en respectant toujours les conditions optimales trouvées préalablement avec des temps nécessaires pour atteindre une température de 80°C. Les résultats trouvés en termes de rendement, et de temps d'extraction sont regroupés dans le tableau IV-6:

Tableau IV-6: Rendement en pectine extraite par induction aux différents niveaux de la puissance (T=80°C).

Niveau #	4	5	6	7	8	9
temps	10.36	6.49	5.43	4.15	3.5	2.09
Rendement%	8.55	10.5	11	11.5	12	12.5

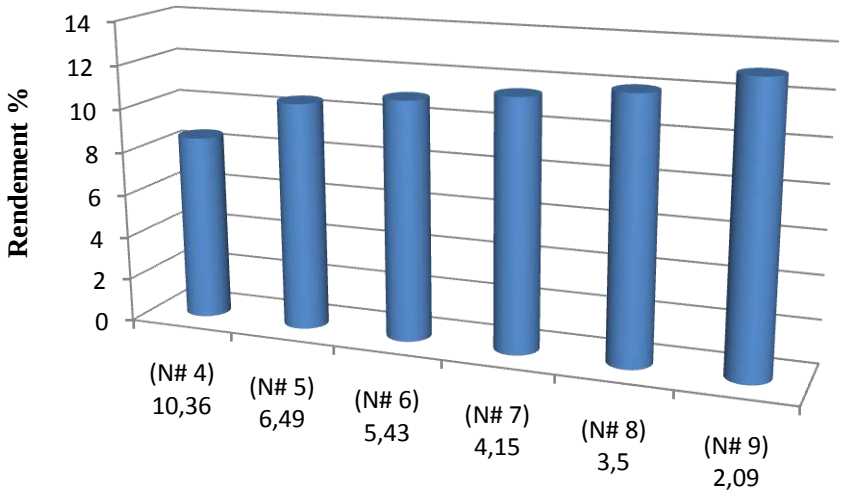


Figure IV-14: L'effet de puissance sur l'extraction de pectine.

- **Résultats et discussion :**

La figure IV-14 visualise l'effet de la puissance sur la cinétique d'extraction par induction électromagnétique de pectine. Nous remarquons que plus la puissance augmente plus le rendement augmente et le temps d'extraction diminue d'où nous obtenons un rendement de 12.5% au bout de 2.09 min. Ces résultats sont très satisfaisants comparés à celle obtenus par chauffage classique.

IV.4.4 Résultats et discussion :

D'après la figure IV-13, nous observons que l'allure de rendement (R%) croit au fur et à mesure que le temps d'extraction augmente, alors que celle de degré d'estérification (DE%) reste constante en fonction de temps.

En comparant ces résultats avec ceux trouvés par extraction traditionnelle, on remarque que :

- Le rendement maximal obtenu par l'extraction classique à partir des albédos du citrange est de 24.5% , alors que l'extraction assistée par induction électromagnétique nous a permis d'atteindre une valeur de 29% dans les mêmes conditions de pH, température et de temps d'extraction, ce qui signifié que l'induction a augmenté le rendement avec un rapport de 4-5%.

- Le degré d'estérification de la pectine extraite par chauffage classique est de l'ordre de 62%, ce résultat est similaire à celui de pectine extraites par induction électromagnétique, cela veut dire que le mode de chauffage n'a pas influencer la qualité de pectine.

Cette différence est certainement liée au mode de chauffage. Sachons que le chauffage par induction permet l'homogénéité et la rapidité de chauffage, grâce à son principe de produire la chaleur au sein même du matériau à chauffer, il parait qu'il aura une influence sur le déroulement de l'extraction et par conséquent sur le rendement en pectine extraite et la durée de l'extraction, où on remarque qu'un même rendement que celui de l'extraction par chauffage classique 24.5% peut être obtenu par extraction assisté par induction magnétique mais dans un temps réduit de 30min (voir tableau IV-12).

Le principe du processus de chauffage par induction assistée par champ magnétique consiste à utiliser la propriété de conductivité électrique des solutions acides ou basiques [**79].** L'explication la plus plausible alors, est que pour les liquides conducteurs , la mise en route du champ électromagnétique provoque l'agitation des ions présents ($2H^+$, SO_4^{2-}), par conséquent, l'augmentation de la température de la solution aqueuse. Au bout de quelques minutes, la solution aqueuse déclenche un mouvement avec les parties solides et ensuite commence l'ébullition. Cette ébullition est homogène dans tout le volume du récipient. Par conséquence l'hydrodiffusion pourrait en être améliorée favorisant une plus grande vitesse d'extraction.

IV.5 Caractérisation physico-chimique de la pectine extraite :

IV.5.1 Aspect général :

La pectine extraite par les deux modes de chauffage a le même aspect ; une poudre fine inodore blanche.

IV.5.2 Analyse par spectroscopie FTIR :

Les spectres FT-IR de pectines industrielles ainsi que les pectines extraites par les deux modes de chauffage (chauffage classique et à induction électromagnétique) sont rapportés sur la figure IV-15.

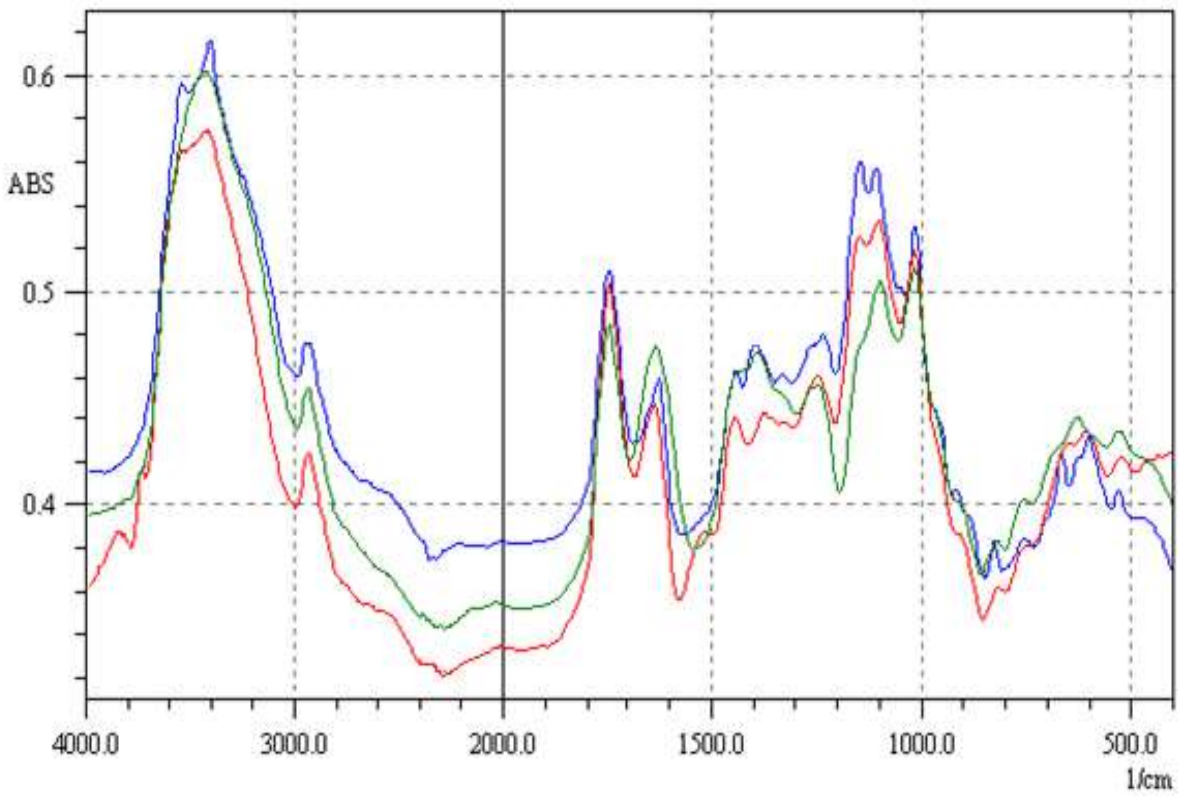


Figure IV-15: la spectroscopie FTIR des pectines extraites.
P_{CC} , P_C, P_{IM}

Tableau IV-7: Principale fréquences observées sur les spectres IR pour la pectine.

Fréquence (cm^{-1})	**Groupement fonctionnel**
1039	ν(COH)
1000-1200	*Elongation C=O*
1380	*Liaison C-H*
1400	*Elongation symétrique COO*
1600-1630	*Elongation asymétrique COO*
1730-1760	*C=O, estérifié.*
2500-3600	*O-H d'alcool*
2800-3600	*C-H*

La figure IV-15 représente la superposition des spectres correspondant aux différentes pectines extraites ainsi qu'un échantillon de pectine industrielle. L'aspect général, montre une similitude entre les différents spectres enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1}. En effet, les échantillons analysés possèdent les mêmes pics avec de légères différences en intensité. Nous remarquons une large bande intense vers 3600-2500 cm^{-1} caractéristique des groupements OH due aux liaisons d'hydrogène, un pic vers 2930 cm^{-1}de plus faible intensité correspondant à la vibration de valence du groupe CH, des pics à 1730 - 1760 cm^{-1} correspondant aux groupes carbonyles esters (-$COOCH_3$), un pic vers 1630 cm^{-1} caractéristique des ions carboxyles (-COO^-), des pics à 1070 cm^{-1} et 1055 cm^{-1} caractéristiques des déformations des C-O exocycliques des sucres et des acides gluconiques.

Après avoir identifié les différents groupements d'atomes présents dans les fractions analysées, nous nous sommes intéressés par la suite à la bande correspondant aux groupements δ(C-C-O) et δ(C-O-C). En effet, cette région située entre 1000 et 1300 cm^{-1} est dominée par des liaisons glycosidiques δ(C-O-C) en combinaison avec d'autres modes tels que : δ(C-O-H), δ(C-C), δ(C-H) et est caractéristique des substances pectique

D'après ces résultats, nous pouvons constater la présence de pics caractéristiques des pectines dans toutes les fractions analysées. En effet, cette présence est caractérisée par les absorbances à 1147, 1100, 1075, 1050, 1014 cm^{-1} correspondant aux pectines comme on peut le constater sur le tableau IV-7. En effet, ces absorbances attribuées aux pectines s'accordent avec celles trouvées dans la littérature (1145, 1100,1018, et 960 cm-1) **[103,104]** avec quelques déplacements de fréquences, des vibrations correspondant à l'élongation de la liaison glycosidique, ou de la déformation angulaire plane des liaisons COH des groupements CH_2OH. Nous remarquons aussi, par ailleurs, l'absorbance à 1070 cm^{-1} qu'est une caractéristique des rhamnogalacturonane.

IV.5.3 Taux d'humidité :

Le taux d'humidité a été calculé selon la méthode titrimétrique proposée par Karl Fisher connue sous le nom "Méthode de Karl Ficher "

Le taux d'humidité exprimé en pourcentage est donné par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{\Delta V(ml) \times f}{m(mg)} \times 100$$

H : Taux d'humidité.

ΔV : Volume final-volume initial

M : Masse d'échantillon (mg).

F : Facteur spécifique de solution de pyridine (f=2.75055).

Les résultats sont représentés dans le tableau IV-8 :

Tableau IV-8: Teneur en humidité.

Echantillon	P_C	P_{CC}	P_{IM}
H (%)	7.79	10.01	7.9

Les pectines traitées ont un taux d'humidité variant entre 7 et 10%. Ces résultats sont similaires par rapport aux résultats trouvés par Virk et al (2004) qui sont de l'ordre 10% pour des pectines extraites à partir des écorces de pommes **[106].**

Cette différence peut être justifiée d'un coté par le type de séchage utilisé et d'un autre coté par le mode de stockage et le degré de broyage.

IV.5.4 Taux de cendre :

Un échantillon de pectine (1g) a été incinéré dans un four à moufle à 600°C pendant 4h, puis refroidi et stocké dans un dessiccateur **[105]**. Le taux de cendre (C) est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule suivante :

$$C(\%) = \frac{P_2}{P_1} \times 100$$

Avec P_1 : poids initial de pectine en g.

P_2 : le poids de la pectine après incinération en g.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV-9 :

Tableau IV-9: Taux de cendre**.**

Echantillon	P_C	P_{CC}	P_{IM}
C (%)	4.25	13.24	14.28

Les cendres sont souvent les oxydes de métaux restés après calcination de toute matière organique. Le taux de cendre varie entre 13.24 et 14.28%, pour la pectine extraite à partir des albédos du citrange, et 4.25% pour la pectine commerciale (extraite à partir de pomme.). Cette différence peut être exprimée par l'influence des paramètres opératoires d'extraction sur la composition de pectine, et par la nature de la matière première. Et on remarque aussi que le mode de chauffage n'a pas influencé sur la qualité de la substance pectique traitée.

IV.5.5 Poids équivalent :

Un échantillon de pectine (0.5g) est humidifié par l'éthanol (5 ml), puis 1.0g de NaCl et 100 ml d'eau distillée libre de CO_2 sont ajoutés et le mélange est agité jusqu'à la dissolution complète de la pectine. Puis six gouttes de rouge de phénol sont ajoutées et le mélange est titré avec NaOH (0.1M) jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur ait changé en rose et persiste au moins 30s. La solution est gardée pour la détermination du contenu en méthoxyle **[106]**.

La formule caractérisant le poids équivalent P.E est donnée par la relation suivante **[106]** :

$$P.E = \frac{Poids d'échantillon(g) \times 100}{Volume\ de\ NaOH(ml) \times Normalité\ de\ NaOH}$$

Les résultats sont illustrés dans le tableau IV-10 :

Tableau IV-10: Le poids équivalent des pectines.

Echantillon	P_C	P_{CC}	P_{IM}
P.E (%)	1111	666	714.28

Le poids équivalent des pectines est inversement proportionnel à l'acidité de ces dernières. Plus le PE est faible, plus la pectine est acide, c'est-à-dire le contenu de cette dernière en groupements COOH est élevé.

Les résultats trouvés pour une même source sont proches entre elle quelques soit le type de chauffage : classique ou par induction, par contre la pectine de pomme a un P.E un peu élevé. Donc le degré d'acidité de pectine dépend essentiellement, la source de la matière première et les conditions d'extraction.

IV.5.6 Mesures viscosimétriques, estimation de la masse moléculaire :

(a) Relation empirique :

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires s'est avéré une méthode empirique très utile pour la détermination des masses moléculaires des polymères. La méthode viscosimétrique est une technique simple et rapide à mettre en œuvre. Elle s'appuie sur le fait que la viscosité intrinsèque d'un polymère est liée par les lois empiriques à la masse moléculaire du polymère **[107]**.

Dans la pratique, la viscosité intrinsèque des solutions macromoléculaires est définie comme étant la limite de la viscosité réduite lorsque la concentration tend vers zéro **[107].**

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Avec $[\eta]$: viscosité intrinsèque (m^3/Kg)

η_{sp} : viscosité spécifique.

C : concentration du soluté (Kg/m^3)

Cette viscosité est liée à la masse moléculaire selon la relation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM_v^a$$

Avec $[\eta]$: viscosité intrinsèque

K et a : constantes

M_v : masse molaire viscosimétrique.

Les deux constantes K et a sont des paramètres caractéristiques qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée. La viscosité spécifique η_{sp} et la viscosité réduite η_{red}des solutions sont déterminées selon les relations suivantes :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Avec : t : le temps d'écoulement de la solution (s)

t_0 : le temps d'écoulement de solvant (s)

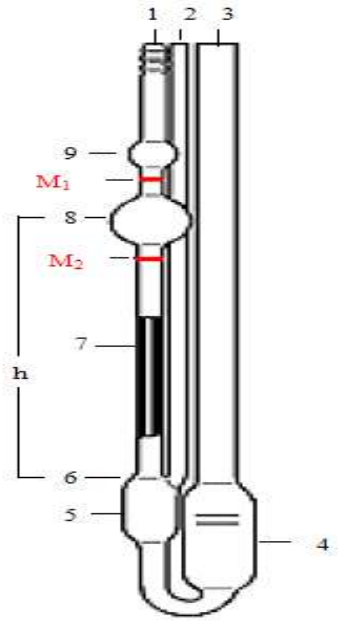
Dans le cas de la pectine, le solvant choisi est l'hexamétaphosphate de sodium (1%) à 20°C **[108]**. Pour ce système particulier, les constantes K et a ont été établies par Anger et Berth **[109]**, l'équation IV.10 est écrite alors comme suite :

$$[\eta] = 9.55 \times 10^{-2} M_v^{0.73} ml/g$$

La mesure de la masse moléculaire moyenne (M) des échantillons de pectine a été déterminée à partir de la mesure de la viscosité intrinsèque à 20°C des solutions de pectines de l'hexamétaphosphate de sodium (1%) en utilisant la relation précédente.

(b) <u>Mode opératoire :</u>

Les solutions de pectines (2,1.5, 1,0.75, 0.5 et 0.25 g/l) ont été préparées dans une solution de l'hexamétaphosphate de sodium (1%) (Pour éviter la formation des agrégats). Les mesures de viscosité ont été effectuées sur 13 ml de solution de pectine à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde (figure IV-16) à une température de 20±1°C. On mesure le temps d'écoulement du solvant pur dans les mêmes conditions.



1 : Tube avec capillaire.
2 : Tube de ventilation.
3 : Tube de remplissage.
4 : Réservoir.
5 : Récipient de détente.
6 : Calotte sphérique.
7 : Tube capillaire.
8 : Boule de mesure.
9 : Boule d'entrée.
M_1 : Marque annulaire supérieur.
M_1 : Marque annulaire au-dessous.

Figure IV-16: viscosimètre Ubbelohde **[110].**

La représentation graphique (figure IV-17) regroupe les résultats ainsi obtenues après l'exploitation de l'équation de Mark-Houwink :

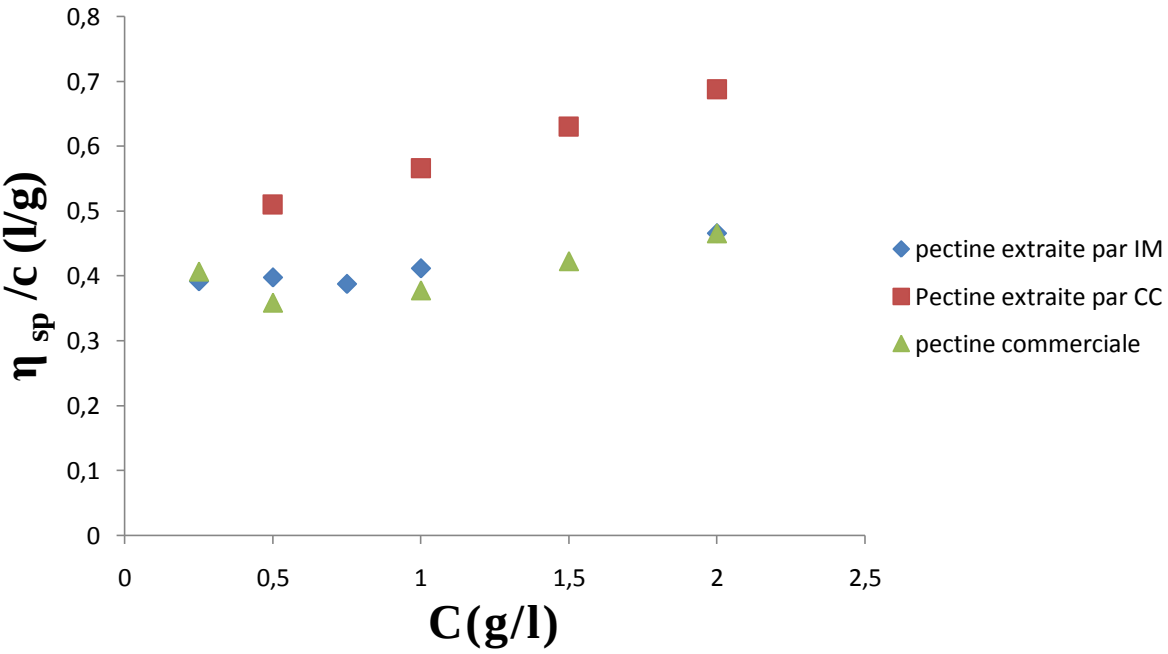


Figure IV-17: Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration.

Tableau IV-11: Viscosité intrinsèque et masse moléculaire

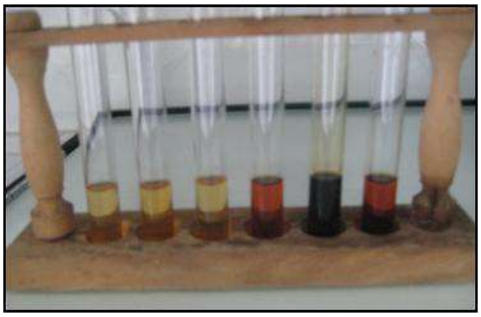
Echantillon	P_C	P_{CC}	P_{IM}
$\mathbf{R^2}$	0.973	0.999	0.973
[η]	0.315	0.447	0.376
$\mathbf{M_v 10^4}$ **(g/mole)**	6.6	10.66	8.42

D'après les résultats représentés dans le tableau IV-11. , les pectines extraites sont des polysaccharides à poids moléculaire élevé de l'ordre de 60 000 à 11 000 g/mol et sont similaires aux résultats trouvés par Levinge et al. **[102]**. Cet écart en poids moléculaire entre les trois types peut être justifié par la différence en matière première traitée et par la méthode d'extraction (le type de chauffage).

IV.5.7 Caractérisation des contenus saccharidiques :

La quantification des sucres est réalisée par la méthode au phénol sulfurique (dosage de Dubois) **[111]** pour les oses neutres, et par la méthode au méta-hydroxydiphényl (*m*-HDP) pour les acides uroniques (dosage de Blumenkrantz- Asboe) [**112**].

IV.5.7.1 Dosage de Dubois :



A 200 µl de solution de pectine à doser, on ajoute 200 µl d'une solution aqueuse de phénol à 5%. Le mélange est homogénéisé au vortex, puis 1ml d'acide sulfurique concentré est rapidement introduit dans le milieu réactionnel. Après homogénéisation, le mélange est porté au bain-marie à 100°C durant 5 minutes. Les tubes sont refroidis et placés à l'obscurité pendant 30 minutes. Une coloration orange apparaît. La lecture des densités optiques est réalisée à 492nm. Les quantités de sucres en solution peuvent être établies en comparaison avec une gamme étalon de glucose de concentration de 25, 50, 100 $\mu g.ml^{-1}$.

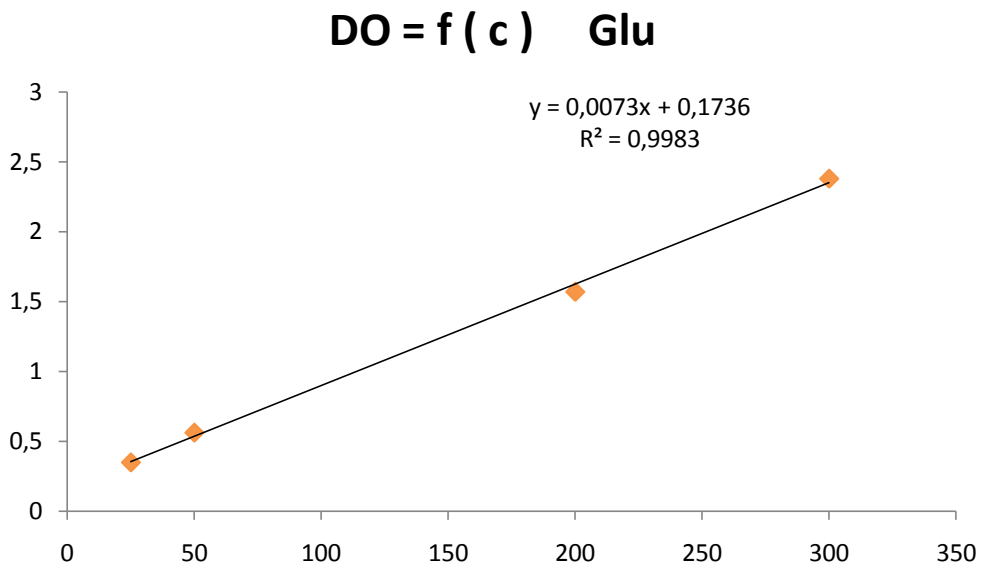


Figure IV-18 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Glucose.

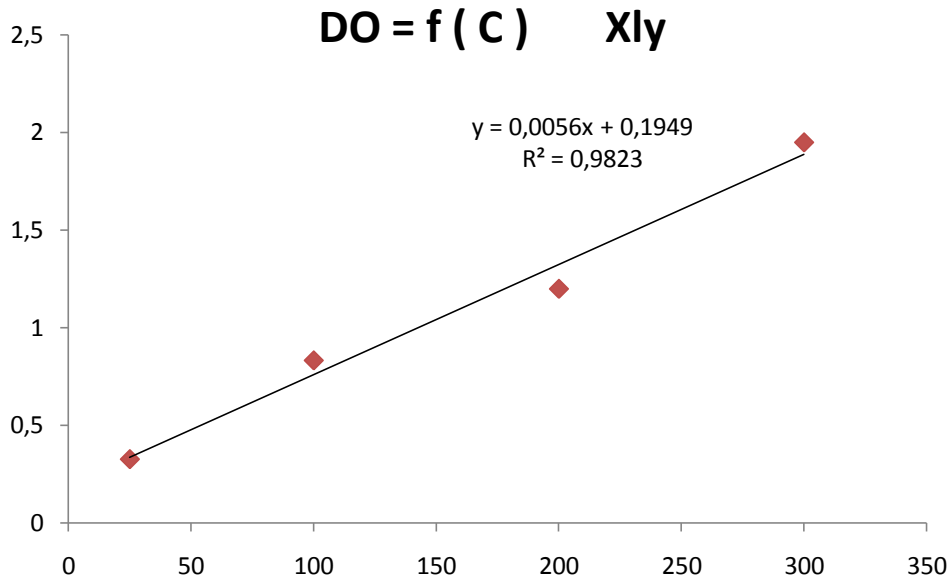
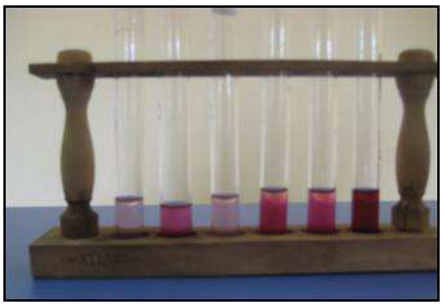


Figure IV-19: Courbe d'étalonnage pour le dosage de Xylose.

IV.5.7.2 Dosage de Blumenkrantz-Asboe :



A 200 µl de la solution pectique à doser, on ajoute 1.2 ml d'une solution de tétraborate de sodium à 0,125M dans l'acide sulfurique concentré. Le mélange est homogénéisé au vortex, et réfrigéré dans la glace. Les tubes sont ensuite portés à 100°C au bain-marie durant 5 minutes. Après refroidissement dans un bain de glace, on ajoute 20 µl d'une solution de m-HDP (métahydroxydiphényle) à 0,15% dans une solution de soude à 0,5%. Les tubes sont agités. Une coloration rose se développe pendant 5 minutes. La lecture des densités optiques est réalisée à 520 nm. Les quantités de sucres en solution peuvent être établies en comparaison avec une gamme étalon d'acide galacturonique de concentration 25, 50, 100 et 200 µg.ml-1.

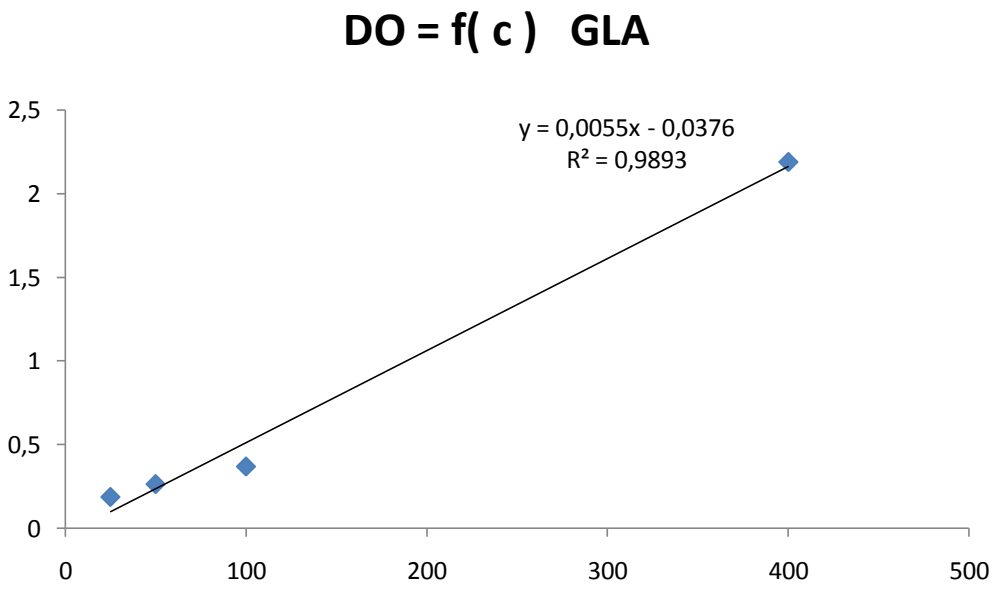


Figure IV-20: Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'acide galacturonique.

Les dosages des contenus saccharidiques effectuées par colorimétrie nous a permis de trouver les résultats mentionnés dans le tableau IV-12 :

Tableau IV-12: Composition massiques ($mg.g^{-1}$) en sucres.

	Gluc	**GluA**	**Xyl**
C	116	300.05	180
IM	110	294.5	150
CC	110	291	150

Le tableau IV-12, représente les principaux composants saccharidiques de pectine y sont le glucose, le xylose et l'acide galacturonique. Ce dernier est le monosaccharide le plus dominant dans la composition chimique de pectine du citrange (291-300 $mg.g^{-1}$). En effet, il représente la chaine principale de la substance pectique (Homogalacturonane), les teneurs en d'autres monosaccharides typique de pectine sont : le glucose (110-116 $mg.g^{-1}$), la xylose (150-180 $mg.g^{-1}$), ces résultats sont proches avec ceux trouvés pour pectine extraite à partir de pulpes de betteraves sous les mêmes conditions expérimentales par Levigne et al. **[102]** (Glucose 188 $mg.g^{-1}$, Acide galacturonique 200 $mg.g^{-1}$).

IV.6 Conclusion:

A la lumière des résultats obtenus, nous avons abouti aux conclusions suivantes :

✓ Nous avons montré que le fruit du Citrange constitue un réservoir de substances pectiques qui pourront jouer un rôle potentiel pour une valorisation industrielle soit tels quelles ou modifiées.

✓ Optimiser les conditions opératoires d'extraction des pectines d'agrume (Citrange) au moyen de plan d'expérience en termes de quantité et de qualité nous a permis ainsi de connaitre l'effet de chaque paramètre sur le comportement de pectine extraite. Il est possible d'avoir des pectines avec une caractéristique spécifique (hautement ou faiblement méthylée) en se basant sur les conditions expérimentales d'extraction.

✓ L'extraction assistée par induction électromagnétique mène à des rendements en pectine de 5% plus élevés que par la méthode classique, ce pourcentage est considérable à l'échelle industrielle.

✓ Par rapport au système de chauffage conventionnel, la méthode d'extraction des pectines assistée par induction magnétique a montré une réduction de temps 30 min contre 90 min.

✓ L'extraction assistée par induction électromagnétique, dans ce cas précis, ne modifie pas qualitativement la pectine extraite, mais accélère la cinétique d'extraction.

✓ Les caractéristiques physicochimiques et les propriétés des pectines extraites par un acide dilué à chaud, en utilisant deux modes de chauffage, sont significativement influencées par les conditions d'extraction.

✓ Les tests physicochimiques réalisés sur les trois types de pectines (P_{CC}, P_{IM}, P_C) ont montré que la nature de la matière première est un paramètre caractéristique structurel.

IV.7 Utilisation des pectines autant que biosorbant:

IV.7.1 Introduction:

Les métaux lourds sont des polluants qui ont un fort impact toxicologique. Une quantité importante de ces métaux est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Ils ont des impacts alors sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. **[113]**

Des méthodes traditionnelles pour l'élimination des métaux lourds à partir des effluents sont généralement très couteuses surtout si les concentrations des métaux sont de l'ordre de 1 à 100 ppm en métaux dissous. Parmi ces méthodes on cite: La précipitation chimique, l'échange d'ion, les procédés membranaires, l'osmose inverse, etc. La biosorption est une méthode alternative rentable qui peut être appropriée dans la purification des effluents a basse concentration en métal par des biomasses microbiennes qui peuvent être non vivantes.

Récemment l'attention a été adressée vers les déchets agricoles des opérations industrielles à grande échelle notamment les polymères naturelles dans la rétention des métaux lourds. **[114]**

L'objectif de cette partie alors, est d'étudier la possibilité d'utiliser la pectine de pomme commerciale et celle extraite à partir des albédos du citrange comme biosorbants des métaux.

IV.7.2 Protocole expérimental d'adsorption :

Dans cette partie, nous avons procédé à l'utilisation de la pectine commerciale et autres extraites hautement et faiblement méthylées dans l'adsorption du cuivre de la solution du $CuSO_4$ et ceci afin de comparer leur capacité de biosorption.

IV.7.2.1 Cinétique d'adsorption de cuivre : [115]

Afin d'optimiser la quantité de pectine nécessaire pour une maximale fixation des ions métalliques, la pectine commerciale de différentes concentrations massiques (1, 2, 5,7 et 10g/l) a été mise en contact avec une solution du sulfate du cuivre $CuSO_4$ (10 mM) sous agitation continue à la température ambiante pendant 2h. Les deux phases solide et liquide ont été séparées par centrifugation (3000trs/min) pendant 3min. La détermination de la quantité du cuivre adsorbée a été réalisée à des intervalles de temps réguliers (chaque 5min), par dosage avec une solution de thiosulfate de sodium (10^{-3} M).

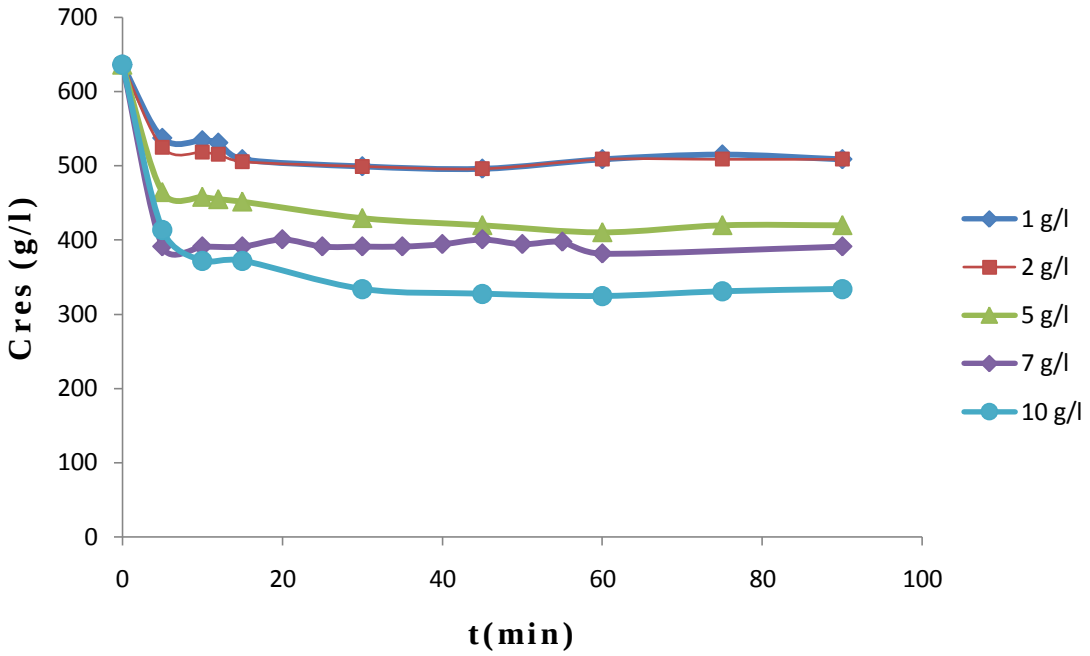


Figure IV-21: Cinétique de biosorption de cuivre en fonction de la concentration des biosorbants.

Les résultats représentés dans la figure IV-21 nous permettent d'obtenir des concentrations résiduelles moyenne en cuivre de l'ordre de 0,33 ; 0,39 et 0,45 g/l pour des teneurs massique en biosorbant de 10, 7 et 1 g/l respectivement. Cela veut dire que la quantité de métal adsorbée est proportionnelle à la quantité de biosorbant mise en contact, ce qui est peut être expliqué par le fait que plus le contenu de biosorbant augmente, plus la surface de contact offerte est importante. De plus il faut noter que la concentration résiduelle diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur presque constante, montrée par l'apparition d'un plateau et ceci pour une durée du contacte variant entre 15 à 90 min. De ce fait nous pouvons dire que la cinétique d'adsorption du cuivre est rapide.

La figue IV-21 montre aussi que pour les deux teneurs en biosorbants 7 et 10 g/l nous remarquons que la concentration résiduelle en cuivre est presque la même durant les 15 premières minutes du contact, puis elle devient plus grande avec une valeur de l'ordre de 0.32 g/l pour une teneur de 10g/l et 0.4 g/l pour une teneur de 7g/l jusqu'à l'état de saturation montrée toujours par l'apparition du plateau.

À partir de ces résultats, nous avons choisi la masse 7g/l comme une teneur optimale de biosorbant pour l'élimination de cuivre pour les raisons suivantes :

- ✓ Pas une grande différence entre les deux teneurs en biosorbants 7 et 10 g/l en terme de capacité d'élimination. (voir figure IV-21).
- ✓ Possibilité de formation des blocs de biosorbants lorsqu' il s'agit de forte teneurs

IV.7.2.2 La capacité d'élimination de cuivre:

L'évolution de la capacité du Cu(II) adsorbée en fonction de temps est représentée sur la figure IV-22.

Les représentations graphiques obtenues, montre que la quantité adsorbée augmente rapidement dès les 10 premières minutes, elle s'approche à la stabilisation montrant ainsi la saturation des biosorbants.

Il faut signaler ici, que ces résultats est valables pour tous les teneurs en biosorbants variant entre 1 et 10 g/l.

La figure IV-22 montre aussi que plus la teneur en biosorbant augment plus la quantité du métal adsorbée (en mg/g) diminue. Cela signifiant ainsi que l'augmentation de la teneur de biosorbant n'augmenterait pas le taux d'élimination en métal, ce niveau correspond au taux maximum d'élimination de cation métallique. Par conséquent, ce n'est pas utile de faire augmenter le contenu biosorbant au-delà de ces limites.

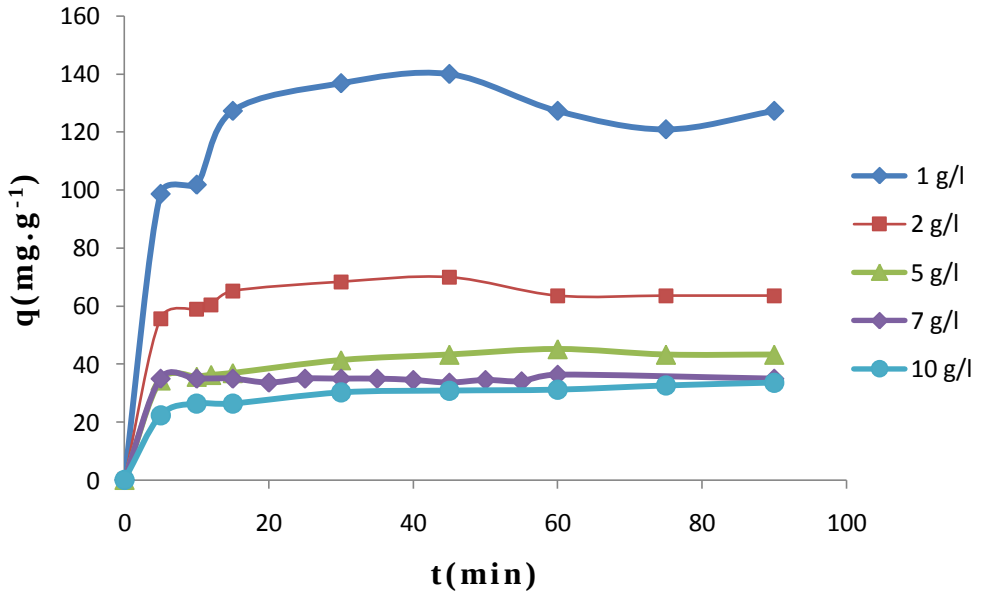


Figure IV-22: La capacité d'élimination de Cu(II) par la pectine.

IV.7.2.3 Effet de pH sur la biosorption :

Le pH est un paramètre essentiel dans le processus de biosorption. Il affecte la solubilité en métal, sa forme ionique et l'ionisation des groupes du biosorbant. **[116]** C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la cinétique de biosorption à deux pH différents.

Afin d'étudier alors l'effet de ce paramètre sur l'aptitude de boisorbant à retenir une quantité maximale de métal, nous avons réalisé le même protocole de biosorption utilisé précédemment dans les conditions suivantes : teneur en pectine de 7 g/l, la concentration de $CuSO_4$ est (10 mM), à un pH libre (3.1) et à pH maintenu (5). La cinétique de la réaction est illustrée dans la figure IV-23.

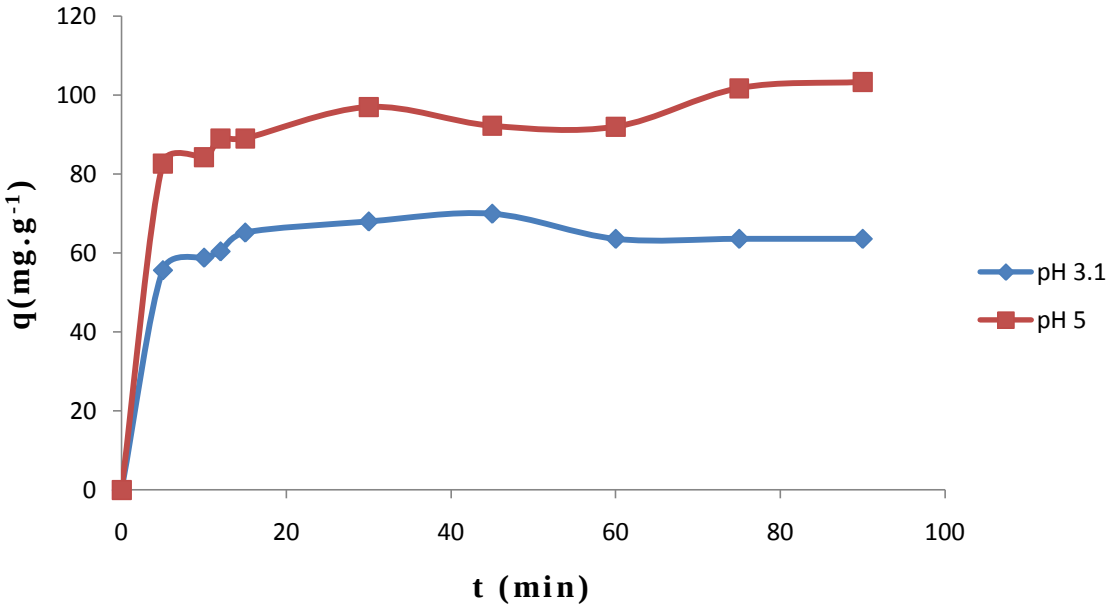


Figure IV-23: L'effet de pH sur la biosorption de Cu(II).

Les résultats représentés dans la figure IV-23, indiquent une même cinétique enregistrée pour les deux pH. Cependant les capacités obtenues à l'équilibre sont différentes. Nous avons une meilleure capacité de biosorption à pH5 (une moyenne de 92 $mg.g^{-1}$) par rapport à celle enregistrée à pH 3 (une moyenne de 63mg.g-^{1}).

Ces résultats ont pu être expliqués par la concurrence entre les ions de H^+ et de Cu (II).Les protons à une concentration plus élevée (pH 3.1) transforment les sites actifs sous forme protonées (COOH), ayant pour résultat une capacité négligeable de la pectine de lier les ions en cuivre. À un pH plus élevé (pH 5), une concurrence entre H^+ et Cu (II) est produite :

les groupements carboxyliques commencent à libérer leurs protons et à capter les Cu(II). Le nombre des sites anioniques alors est important et la capacité de biosorption est améliorée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Tassist et al. Pour la biosorption de l'aluminium par une biomasse mycelliaire. **[116]**

Raise et al. **[117]** ont aussi discuté ce résultat avec les algues brunes,en utilisant différentes techniques spectroscopiques .Ces auteurs ont proposé le mécanisme de chélation ;il s'agit d'une substitution de Ca^{2+} par les métaux adsorbés en formant un ponts avec les chaînes de pectine selon le modèle de « boite à œuf ».

IV.7.2.4 Effet du degré d'estérification sur la biosorption :

Le degré d'estérification détermine la teneur des macromolécules pectiques des groupements $COOCH_3$. Ce dernier à une influence majeur sur la capacité de biosorption du cuivre. L'effet de degré d'estérification sur la capacité de biosorption a été réalisée par l'utilisation de deux types de pectines une hautement méthylées et l'autre faiblement méthylées. Les conditions expérimentales choisis sont les même que précédemment : teneur en biosorbant de 7g/l, [$CuSO_4$]= 10 mM, sous agitation continue à la température ambiante. Les résultats obtenus sont récapitulés dans la figure IV-24 :

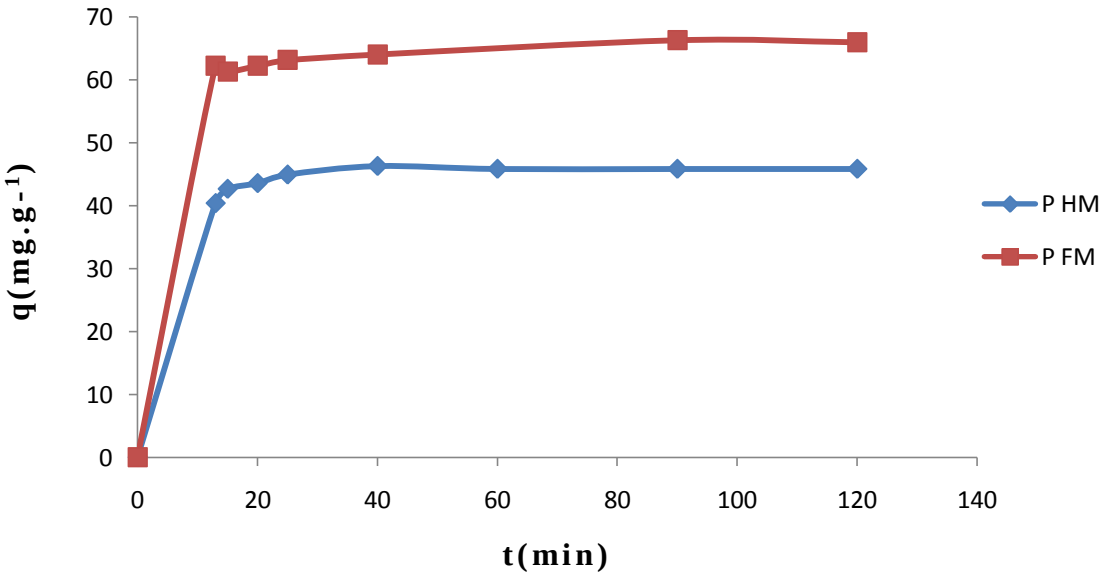


Figure IV-24: L'effet de degré d'estérification sur la biosorption de Cu(II).

D'après ces résultats (figure IV-23), on voit clairement l'effet de taux de méthylation sur la capacité de biosorption, une capacité d'élimination de 43.61 $mg.g^{-1}$ à t= 20 min pour la pectine hautement méthylée, et 62.23$mg.g^{-1}$ dans le cas de pectine faiblement méthylée, donc un écart de 20% a été observé. Ces résultats expérimentaux ont des tendances similaires avec ceux de Wai et al. **[115]**.

Cette différence est peut être expliqué par le fait, que les résidus estérifiés sur le acides galcturoniques ne soient pas actives, tandis que les groupes carboxyliques libres négativement chargés en molécules de pectine forment des liaisons covalentes avec des ions en métal. ce qui est confirmé par Khotimchenko et al. **[118]** sur des pectines extraires de citron.

IV.7.3 Conclusion :

Cette partie porte sur l'étude de la capacité de pectine à éliminer les métaux lourds notamment le cuivre.

L'étude de l'influence de certains paramètres sur la cinétique de biosorption tel que : la teneur en biosorbant, le pH, et le degré d'estérification nous a permi de dire qu'une pectine faiblement méthylée à pH 5 avec une teneur de 7 g/l peuvent être des conditions de choix pour une meilleure capacité d'élimination.

Connaitre le mécanisme possible pour l'élimination de cuivre par la pectine nécessite des techniques spectroscopiques telles que la RMN (résonance magnétique nucléaire). Malheureusement, la difficulté de réaliser ce type d'analyse limite cette étude qualitative.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé à l'extraction d'un polysaccharide végétal (pectine) largement utilisé dans divers domaines notamment dans l'industrie alimentaire, par une technique de chauffage assisté par induction électromagnétique. Cette nouvelle méthode a été comparée à la technique conventionnelle de chauffage (bain-marie).

Nous nous sommes intéressés alors à valoriser une plante, très cultivée en Algérie surtout dans la région de Mitidja, il s'agit du Citrange, un fruit de la famille des agrumes (oranges amères), le choix de ce dernier comme matière première est due à sa disponibilité et a son utilisation pour la décoration seulement.

Dans la première partie, l'extraction acide à chaud des pectines par chauffage classique a été étudiée selon la méthodologie des plans d'expériences dans le but d'évaluer l'impact des variables opératoires sur l'extraction et de définir ses paramètres optimums. Un rendement de 24.5% avec un degré d'estérification de 62.5% ont été alors obtenus pour un pH de 1.2, une température de 80°C et un temps d'extraction de 1h30.

Cela nous a montré que les conditions opératoires d'extraction ont une influence sur le devenir de pectine extraite, il est possible alors d'exploiter ces résultats dans l'obtention des pectines avec une telle caractéristique spécifique (hautement ou faiblement méthylées) tout dépend de leur domaine d'utilisation au lieu de procéder à des protocoles de déméthyaltion coûteux.

Dans la deuxième partie, par la technique du chauffage assistée par induction électromagnétique nous avons extrait des pectines hautement méthylées de degré d'estérification 60% avec un rendement allant jusqu'à 30%. Des rendements de 24% ont été obtenu dans un temps réduit de 30 min au lieu de 90mn dans le cas du chauffage classique.

De ce fait, la méthode d'extraction des pectines assistée par induction magnétique a montré des meilleurs résultats en termes de rendement et de temps d'extraction, par rapport au système de chauffage conventionnel.

Une série d'analyses physico-chimiques (FTIR, DE, Dosage des sucres, mesures viscosimétriques, etc.) ont été effectuées sur les pectines extraites à partir des albédos de citrange par les deux modes de chauffage et sur une pectine commerciale (extraite de pomme) prise comme référence. Ces tests ont permis d'obtenir des degrés d'estérification supérieure à 50% avec des poids moléculaire élevés indépendamment de la méthode de chauffage utilisé. Le dosage des sucres contenus dans ces pectines révèle que l'acide galacturonique est le monosaccharide le plus dominant par rapport aux d'autres sucres étudiés dans ce travail.

Les différents tests effectués montrent clairement que les caractéristiques chimiques de pectine extraite sont significativement influencées par les conditions expérimentales et par la nature de la matière première.

De plus, nous avons pu montrer dans cette étude la richesse des albédos de citrange en pectines. A la lumière de ces résultats nous avons envisagé leur valorisation dans la rétention des métaux lourds. Lors de cette étude nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la pectine commerciale et autres extraites hautement et faiblement méthylées dans l'adsorption du cuivre. Les résultats obtenus montrent que la pectine faiblement méthylées sous certaines conditions de pH 5 et de teneur en biosorbant de 7 g/l a une tendance à éliminer le cuivre avec une capacité de 45%.

Finalement, il faut signaler que nous sommes dans la phase exploratrice d'une technologie prometteuse sur le plan technologique. Le temps d'extraction est significativement réduit en comparaison avec la méthode classique. De plus, cette innovante technologie est capable de satisfaire les exigences industrielles, mais beaucoup de travaux restent à réaliser ce qui ouvre de larges perspectives d'une recherche plus étendue. Il serait intéressant alors de :

- ✓ Réaliser un équipement adéquat (un montage bien équipé de capteur de température et automatisé).
- ✓ Faire des évaluations en variant la puissance de chauffage.
- ✓ Changer le mode de chauffage par induction indirecte au mode directe.

Références bibliographiques

: viscosité spécifique.

References Bibliographiques

[1]: Pilnik W., Pectin, a many spendoured thing. G.O. Philips, P.A. Williams & D.J. Wedlock (Eds), In: *Gums and stabilizers for the food industry,* Oxford University Press, 1990, 313-262

[2]: Savary B.J., Hotchkiss A.T., Fishman M.L., Cameron R.G. & Shatters R.G., Development of a Valencia orange pectin methyl esterase for generating novel pectin products. F. Voragen, H. Schols& R. Visser (Eds), In: Advances *in pectin and pectinase research,* Kluwer Academic Publishers, 2003, 345-361.

[3] : Brudieux V., «Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques. Application de la relation structure / activité à la dermocosmétique. » Thèse Doctorat, Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Université de Limoges (2007)

[4] : O'Neill M., Albersheim P., Darvill A.G., « The pectic polyssacharides of primary cell walls, Methods Plant Biochim. » Academic press London, 1990, 2, 415-441.

[5] : Thibault J-F., Renard C., Guillon F., « Physical and chemical analysis of dietary fibres in sugar beet and vegetables, Jackson j-F., Linsken H.F.(Eds), In: Modern methods of plant analysis, vegetables and vegetabl products » springer verlag Berlin, 1994, 16,23-55.

[6]: VoragenA.G.J., pilnik W., Thibault J-F.,Axelos M.A.W., Renard C.M.C.C., « pectins in: Food polysaccharides(Stephen A.M., Dea Y.,Eds), London: Marcel Dekker, 1995, 287-339.

[7] : Canteri, G., Helene, M. « Caractérisation comparative de la pectine obtenue par extraction acide à partir de résidus de fruit de la passion (Passifloraedulis) et optimisation de la qualité par plan d'expériences » thèse de Magister (2010), Université fédérale de Paraná, Brésil.

[8] : Thibault, J-F. « Les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotés », ed. gauthier-Villars, Bordas, Paris, (1980), 232-251.

[9] : Steen Hojgaard Christensen, « Pectins in Food hydrocolloids Vol.III », Martin Glicksman, Chap 09,205-229.

[10] : Thakur B.R, Singh R.K., Handa A.K., « Chemistry and uses of pectin a review, Critical reviews in food science and nutrition», 1997, 73, 47-73.

[11] : Zouambia Y, « Extraction, caractérisation et modification des propriétés émulsifiantes d'un biopolymère naturel » thèse de Magister, Université de Médéa, (2006)

[12] : Thibault, J-F., Petit, R. « Les substances pectiques généralités et domaines d'application dans les industries alimentaires » Inc. Alim. Agri (1979), 12p, 1231-1240.

[13]: Fishman, L-M., «Pectic substances», USDA/ARS/ERRC Philadelphia, Pennsylvannia.

[14] : Souty, M., Gaecia, R., Brfuilst, L. « Les substances pectiques de l'abricot», var rouge du Roussitlon, Science des aliments, (1981), 67-80.

[15] : C.renard ; « les pectines définition et structure» université d'Avignon, INRA .2010.

[16]: Goycoolea, F-M., Cárdenas, A., « Pectins from *Opuntiaspp*: A Short Review laboratory of Biopolymers », (2003), 17-29.

[17]: http://micro.magnet.fsu.edu/cells/plants/cellwall.html Date de dernière consultation le : Mars 2011.

[18]: Ricardo Aarón Chávez Montes « Caractérisation de mutants et transformants d'a -L-arabinofuranosidase chez *Arabidopsisthaliana* », Thèse Doctorat, (2006), Université Toulouse III - Paul Sabatier, France.

[19]: Schols H.A., Bakx E.J., Schipper D., Voragen A.G.J., « A xylogalacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin », *Carbohydr. Res.*, 1995, 279, 265-279.

[20] : Zandleven J, Sorensen SO, Harholt J, Beldman G, Schols HA, Scheller HV, Voragen AJ, « Xylogalacturonan exists in cell walls from various tissues of Arabidopsis thaliana », *Phytochemistry.*, 2007, 68(8), 1219-1226.

[21]: Golovchenko V.V., Ovodova R.G., Shashkov A.S., Ovodov Y.S., « Structural studies of the pectic polysaccharide from duckweed *Lemna minor* L. », *Phytochemistry*, 2002, 60, 89-97.

[22]: Talmadge KW, Keegstra K, Bauer WD, Albersheim P, « Structure of plant cell walls. Macromolecular components of the walls of suspension-cultured sycamore cells with a detailed analysis of the pectic polysaccharides », *Plant Physiol.*, 1973, 51(1), 158-173.

[23]: Ridley B.L., O'Neill M., Mohnen D., « Pectins: structure, biosynthesis and oligogalacturonide-related signaling », *Phytochemistry*, 2001, 57, 929-967.

[24]: Paulsen B.S., Barsett H., « Bioactive pectic polysaccharides », *Advances Polymers Sciences*, 2005, 186, 69-101.

[25]: Darvill A.G., Mc Neil M., Albersheim P., « Structure of plant cell wall. 8. A new pectic polysaccharides », *Plant physiol*., 1978, 62, 418-422.

[26]: Vidal S., Doco T., Williams P., Pellerin P.,York W.S., O'Neill M., Gluska J., Darvill A.G.,« Structural characterization of pectic polysaccharide rhamnogalacturonaṇ: evidence for the backbone location of aceric acid-containing oligoglycosyl side chain», *Carbohydr. Res.*, 2000, 326, 277-294.

[27]: York W.S., Darvill A.G., MC Neil M., StevensonT.T., Albersheim P., « Isolation and characterization of plant cell walls and cell components », *Meth. Enzymol*., 1986, 118, 3-40.

[28]: Thomas J.R., Darvill A.G., Albersheim P., « Rhamnogalacturonan I, a pectic polysaccharide that is a component of monocot cell walls », Carbohydrate research, 1989, 185, 279-306.

[29]: Rodriguez-Carjaval M.A., Du Penhoat C.H., Mazeau K., Doco T., Perez S., « The three dimensional structure of mega-oligosaccharide rhamnogalacturonan II monomer : a combined molecular modeling and NMR investigation », Carbohydrate research, 2003, 338, 651-671.

[30]: Mc Neil M., Darvill A.G., Fry S.C., Albersheim P, « Structure and function of the primary cell walls of the primary cell walls of plants », *Annu.Rev.Biochem*., 1984, 53,625-664.

[31]: Willats W.G.T., McCartney L., Mackie W., Knox J.P., « Pectin: cell biology and prospects for functional analysis », *Plant Molecular Biology*, 2001, 47, 9-27.

[32]: Perez.S, Rodriguez-Carjaval M.A., Doco T.,« A complex plant cell wallpolysaccharide: rhamnogalacturonan II. A structure in quest of a function, » *Biochimie*, 2003, 85, 109-121.

[33]: Axelos M.A., Thibault J.F., « The chemistry of low methoxyl pectin gelation, In: *The chemistry and technology of pectin*, Walter R.H. (Ed.) », Academic Press New York, 1991, pp 109.

[34]: Matoh T., Takasaki M., Takabe K., « Boron nutrition of cultured tobacco BY-2-cells. III. Characterization of boron rhamnogalacturonan II complex in cells acclimated to low levels of boron », *Plant Cell Physiol*., 2000, 41, 363-366.

[35]: Fry S.C., « Cross-linking of matrix polymers in the growing cell walls of angiosperms, *Annu. Rev* ». *Plant Physio*.,1986, 37, 165-186.

[36]: Wallace G., Fry S.C., « Phenolic components of the plant cell wall, *Int. Rev. Cytol.*, 1994, 151,229-267.

[37] : Ralet, M-C, Bonnin, E., Thibault, J-F., « Pectin in biopolumersVol 8, Polysaccharides II », Steinbüchel A (Ed), Wiley-VCH VerlagGmbh, Weinheim, (2002), Chap.12,345-380.

[38] : HABIBI .Y «Contribution à l'étude morphologique, ultra structurale et chimique de la figue de barbarie Les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique » thèse Doctorat, Université Joseph Fourier (France) & Université Cadi Ayyad (Maroc) (UFR : chimie des molécules organiques d'intérêt biologique et industriel), (2004).

[39]: William G.T Willats, J.paulknoXb and dalgaard Mikkelsené « Pectin : new insights into an old polymer are starting to gel »/trends in food science and technology 17 (2006).

[40]: Michel,F., Doulier,J-L., Thibault.J-F. « Investigation on high-methoxylpectins by potentiometry and viscometry », Food Nutr.Sci., (1982), 6 ,3 67.

[41]: Ravanat, G, Rinaudo.M. « Investigation on oligo and polygalacturonic acids by potensiometry and circular dischrosim», Biopolymers (1987), 83, 57-192.

[42] : Donato, L., « Gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques » thèses Doctorat. Canada, (2004).

[43] : Céline Geneau « procédé d'élaboration d'agromatériaux composite naturel par extrusion bivis et injection Moulage de tourteau de tournesol » thèse Doctorat, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, Toulouse, (2006).

[44]: Cp kelco a HUBER COMPANY, « Genu : Pectin Book » Rev 04/05 (2003) CP Kelco U.S., Inc.

[45]: Schieber, A., Hilt, P., Streker, P., Endreb, A-U., Rentschler, C., Carle.R. « a new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace». Innovative Food and Emerging Technologies, (2003), 4, 99-107.

[46] : http://www.food-info.net/fr/qa/qa-wi6.htm Date de dernière consultation le : 23.Avril.2011.

[47]: Kar, F., Arslan, N. « Characterization of orange peel and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions», Carbohydrate Polymers, (1999), 40,285-291.

[48]: Kjoniksen, A-L, Hiorth, M., Nytrom, B., «temperature-induced association and gelation of aqueous solutions of pectin.a. dynamic light scattering study » European polymer (2004), 2427-2435.

[49] : Maude.G, «étude quantitative des interactions entre la β-lactoglobuline et la pectine en système dilué » thèse Doctorat, (2003), université Laval, Quebec.

[50]: Martini M.C., Seiller M., Actifs et additifs en cosmétologie, Tec et doc Lavoisier, (1992), pp 630.

[51]:http://www.herbstreith-fox.de/en/applications-for-pectins/additional-applications.html; consulté le:15 Mars 2011.

[52]: http://natureshealthsupply.com «pectin-plus.com», a division of Nature's health Supply, Inc. Date de dernière consultation le: 23.Mars.2011.

[53] : Poirot, R «Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale » thèse Doctorat, Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse et Plantes & Industrie, Pierre Fabre, de Gaillac,(2007).

[54] : Leybros J., Fremeaux P. Extraction solide-liquide – Aspects théoriques .Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédé), J 2780.

[55] : Luque de C//astro M.D., Jimenez-Carmona M.M., Fernandezperez V. « Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants », Trends in Analytical Chemistry, 18 (11), pp 708-716, 1999.

[56] : Lalou, A. « Mise au point d'un procédé d'extraction des hémicelluloses à partir d'un substrat végétal lingo-cellulosique : application au cas des coques de tournesol ». Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1995).

[57] : SIMENOV E., Tsibranska I., Minchev A. « Solid-liquid extraction from plants experimental kinetics and modeling ». Chemical Engineering Journal, 73, pp 255-259, 1999.

[58]: Aguilera J.M. « Solid-liquid extraction » Food Sciences and Technology, 128, pp 35-55, 2003.

[59] : Chambers C., Exaudi-Larsen K., Price W. « Aqueous extraction of solutes from oranges : a kinetic study », Food Chemistry, 57 (4), pp 483-486, 1996.

[60] : Wongkittipong R., Prat L., Damronglerd S., Gourdon C. «Solid liquid extraction of andrographolide from plants experimental study, kinetic reaction and model. Separation and Purification Technology », 4, pp 147-154, 2004.

[61] : Luque M.D. ,Garcia-Ayuso L.E., « Soxhlet extraction of solid materials: an out dated technique with a promising innovative future », Analytica Chimica Acta 369 (1998) 1-10.

[62] : Carnat A. P., Carnat A., Fraisse D., Ricoux L. and. Lamaison J. L, « The aromatic and polyphenolic composition of lemon balm (Melissa officinalis L. subsp. Officinalis) tea», Pharmaceutica Acta Helvetiae, 72 (5) (1998), 301-305.

[63] : Grigonis D., Venskutonis P.R., Sivik B., Sandahl M. and Eskilsson C.S., « Comparison of different extraction techniques for isolation of antioxidants from sweet grass (Hierochloëodorata) », The Journal of Supercritical Fluids, 33 (3) (2005) 223-233.

[64] : Reighard T. S. and Olesik S. V., « Bridging the Gap Between Supercritical Fluid Extraction and Liquid Extraction Techniques: Alternative Approaches of the Extraction ofSolid and Liquid Environmental Matrices », Critical Reviews in Analytical Chemistry, 26(2&3) (2006), 1-39.

[65] : Wang L. and Waller C. L., « Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants », Trends in Food Science & Technology, 17 (2006) 300 – 312.

[66] : Veillet S., « Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition et Innovation », thèse de Doctorat, université d'Avignon,(2010)

[67] : Penchev, P, I, « Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions », thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2010).

[68] : Gérard D, « chauffage par induction électromagnétique : technologie », technique de l'ingénieur D5963, 2000.

[69] : B. Yepez, M. Espinosa, S. López and G. Bolaños, Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction, Fluid Phase Equilibria 194–197 (2002),879–884.

[70] : R. N. Carvalho Jr., L. S. Moura, P. T.V. Rosa, M. A. A. Meireles, Supercritical fluid extraction from rosemary (Rosmarinusofficinalis): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity, J. of Supercritical Fluids 35 (2005), 197–204.

[71]: Steen Hojgaard Christensen, « Pectin in Food hydrocolloids Vol.III », Martin Glicksman, Chap 12,205-229.

[72]: Ralet, M-C, Bonnin, E., Thibault, J-F., « Pectin in biopolumersVol 8, Polysaccharides II », Steinbüchel A (Ed), Wiley-VCH Verlag Gmbh, Weinheim, (2002), Chap. 12,345-380.

[73]: Panchev I., Kirchev N., KrachanovKh., Improving pectin technology II. Extraction using ultrasonic treatment, International Journal of Food Science and Technology, 1988, 23(4), 337-341.

[74] : Kratchanova. M, Pavlova.E, Panchev.I, « The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin » Carbohydrate Polymers, (2004),181,181-185.

[75]: Joye,D.D., Luzio, G.A « process for selective extraction of pectins from plant materialby different pH », Carbohydrate Polymers.(2000), 43, 337-342.

[76] : N. Uchida, K. Kawanaka, H. Nanba, et K.Ozaki, «Induction heating method and unit,» U.S. Patent 2007012577107-Juin-2007.

[77] : Souley, M. « Modélisation d'un système de chauffage par induction multi-phasé LAPLACE-ENSEEIHT, 2 rue Charles Camichel, Bp 7122, F- 31071 Toulouse.

[78] : Gérard D, « chauffage par induction électromagnétique : technologie », technique de l'ingénieur D5963, 2000.

[79] : Lagunez Rivera, L. « Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffée par induction thermomagnétique directe » thèse Doctorat,Institut national polytechnique de Toulouse, (2006).

[80] : Wanser, S. « Simulation des phénomènes de chauffage par induction *Application* à *la trempe superficielle* » thèse Doctorat, Ecole central de Lyon, (1995)

[81] :http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/Hommes/lenz/Heinrich%20Friedrich%20Emil%20Lenz.pdf, consultée le 23.04.2011

[82] : http://fr.ambrell.com/aboutinduction.php.Consulté le:23.Avril. 2011.

[83] :http://www.fivesgroup.com/FivesCeles/FR/Expertise/Principe/Pages/Principe-Induction.aspx. Consulté le:03.Mars 2011.

[84] : Callebaut J, Laborelec, « Chauffage par induction »,European Copper Institute& Centre d'Information du Cuivre, Laiton & Alliages et Copper benelux,Août 2007.

[85] : F. W.Curtis,« High Frequency Induction Heating», McGraw-Hill, New York, 1950)

[86]: Favennec Y, Labbé V , "Induction heating processes optimization a general optimal control approach", Journal of Computanional Physics,187,68-94,2003.

[87] : Salfati S. «Le vecteur énergétique de la chimie nouvelle», Informations chimie No.384.1996

[88] : Lucas J. Induction Conduction électrique dans l'industrie. CFE DOPEE85 et TEC & DOC. France, 1996.

[89] : Fache P., Nuns J., Tuaz F. « Le chauffage des liquides fortement conducteurs de l'électricité : l'induction directe, une solution qui ignore l'encrassement et la corrosion». Congrès, UNIPEDE, Barcelona, 1995.

[90] : Herzing J.P. « Chauffage par induction, Réalisations et nouveaux développements » Informations Chimie nº 368, 1995.

[91] : Fache P., Ferry G., Halna Du Fretay O., Roussel J., Petit J. « Dispositif de chauffage électrique par induction d'un fluide ». Brevet d'invention nº 92 10230, 1992.

[92] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Chauffage_par_induction. Consulté le 24.Avril.2011.

[93] :http://www.isolotto-pepiniere-agrumes-citrus-corse/domaine.htm.consultéle 14/05/2011.

[94]: Kar,F., Arlsan, N. « Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship », carbohydrate Polymers (1999), 277-284.

[95] : Thibault J.F., Renard C., Guillon F., Physical and chemical analysis of dietary fibres in sugar beet and vegetables, Jackson J.F., Linsken H.F. (Eds), In : *Modern methods of plant analysis, Vegetables and vegetable products*, Springer Verlag Berlin, 1994, 16, 23-55.

[96]: Singthonga, J., Cuib, S-W., Ningsanonda, S., Goff, H-D. « Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (Cissampelospareira) pectin », Carbohydrate Polymers, (2004), 58, 391-400.

[97] : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF), Biophy Reaserch.

[98] :Rouessac, F., Rouesac, A. « Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », Paris, Ed Masson, (1995).

[99]: Cristina Vriesman, L.,Teófilo, R F., Oliveira Petkowicz, C L., « Optimisation of nitric acid-madiated extraction of pectin from cacao pod husks (Theobroma cacao L.) using response surface methodology » Carbohydrate Polymers,(2011),1230-1236.

[100] : Yapo, B. M., Robert, C., Etienne, I., Wathelet, B., &Paquot, M., « Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properities of sugar beet pulp pectin extracts » Food Chemistry (2007), 100, 1356-1364.

[101] : HappiEmaga, T., Ronkart, S-N., Robert, C., Wathelet, B., Paquot,M.,« Charcterization of pectins extracted from banana peels (Musa AAA) under different conditions using experimental design » Food Chemistry (2008), 469, 463-471.

[102] : Levinge S., Ralet M-C., Thibault J-F., « Characterization of pectins extracted from fresh sugar beet under different conditions using an experimental design »,Carbohydrate Polymer, (2002), 150, 145-153.

[103]: Cerna M., Barros A.S., Nunes A., Rocha S.M., Delgadillo I., Copikova J.,Coimbra M.A. « Use of FT-IR spectroscopy as a tool for the analysis of polysaccharide food additives»,*Carbohydrate Polymers,* (2003)**,** 51**,** 383- 389**.**

[104]: Kacurakova M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A. «FT-IR study of plant cell wall model compounds pectic polysaccharides and hemicelluloses», *Carbohydrate Polymers,* (2000),43, 195-203.

[105]: Kar,F., Arlsan, N.« Characterization of orange peel and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions », Carbohydrate Polymers, (1999), 40, 285-291.

[106]: Virk, B.S., Sogi, J-E. « Extraction and Charactérisation of pectin From Apple (MalusPumila.CvAmri) Peel Waste», Journal of Food Polymers (2004), Vol. 7, N°3, pp.1-11.

[107] : Prud'homme, J., Prud'homme, R. « Synthèse et caractérisation des macromolécules », presse de l'université de Montréal (1981).

[108]: Kjoniksen, A-L., Hiorth, M., Nystrom, B., «Temperature- inducef association and gelation of aqueous solution of pectin. A dynamic light scattering study», European polymer journal (2004), 2427-2435.

[109]: Hiorth, M.,Tho, I., Sande, S-A.«The formation and permeability of drugs across free pectin and chitosan films prepared by a spraying method », European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics (2003), 56, 175-182.

[110] : Peggy A., «Optimisation de procédés innovants pour l'obtention de phycocolloides » thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2007), p70.

[111]: Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F., Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.*, (1956), 28, 350-356.

[112]: Blumenkrantz N., Asboe-Hansen G., New method for quantitative determination of uronics acids, *Anal. Biochem.*, (1973), 54, 484-489.

[113]: http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/specatom.pdf . consulté le:27.05.2011.

[114] : Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muňoz, I.A, « Sugar-beet pulp pectin as biosorbent for heavy metals : Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics » chemical Engineering Journal, (2009), p289, 289-301.

[115] : WengWai, W., Alkarkhi, A-F.M., Mat Essa, A., « Comparing boisorbent ability of modified citrus and durian rind pectin » Carbohydrate Polymers, (2010), 585,584-589.

[116] :Tassist, A., Lounici, H., Abdi,N., Mameri,N., «Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (Streptomyces rimosus) »,Journal of Hazardous Materials, (2010),p37,35-43.

[117] : Raize,O., Argaman, Y.,Yannai, S., «Mechanism of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae», Biotechnol. Bioeng.(2004)87 , 451–458.

[118] :Khotimchenko, M.,Kovalev, V., Khotimchenko,Y., «Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds», J. Hazard. Mater. (2007), 149, 693–699.

Annexe

Plan factoriel

Plan factoriel complet

Facteurs :	3	Plan :	3; 8
Essais :	8	Répétitions :	1
Blocs :	aucun	Pts centraux (total) :	0

Il n'y a pas d'aliases

Ajustement factoriel fractionnaire : R% en fonction de T(°C); pH; t(h)

Effets et coefficients estimés pour R% (unités codées)

Terme	Effet	Coef
Constante		15.950
T(°C)	3.850	1.925
pH	-16.100	-8.050
t(h)	2.900	1.450
T(°C)*pH	-2.650	-1.325
T(°C)*t(h)	-1.150	-0.575
pH*t(h)	1.900	0.950
T(°C)*pH*t(h)	1.350	0.675

Analyse de la variance pour R% (unités codées)

Source	DL	SC séq	SC ajust	CM ajust	F	P
Effets principaux	3	564.885	564.885	188.295	*	*
Interact. à 2 fact	3	23.910	23.910	7.970	*	*
Interact. à 3 fact	1	3.645	3.645	3.645	*	*
Erreur résid	0	0.000	0.000	0.000		
Total	7	592.440				

Coefficients estimés pour R% en utilisant des données en unités non codées

Terme	Coef
Constante	-145.800
T(°C)	2.22000
pH	71.0500
t(h)	42.8000
T(°C)*pH	-1.07000
T(°C)*t(h)	-0.520000
pH*t(h)	-21.0500
T(°C)*pH*t(h)	0.270000

Ajustement factoriel fractionnaire : DE% en fonction de T(°C); pH; t(h)

Effets et coefficients estimés pour DE% (unités codées)

Terme	Effet	Coef
Constante		55.041
T(°C)	-6.747	-3.374
pH	6.917	3.459
t(h)	1.332	0.666
T(°C)*pH	-3.253	-1.626
T(°C)*t(h)	2.502	1.251
pH*t(h)	16.668	8.334
T(°C)*pH*t(h)	4.497	2.249

Analyse de la variance pour DE% (unités codées)

Source	DL	SC séq	SC ajust	CM ajust	F	P
Effets principaux	3	190.31	190.31	63.44	*	*
Interact. à 2 fact	3	589.29	589.29	196.43	*	*
Interact. à 3 fact	1	40.46	40.46	40.46	*	*
Erreur résid	0	0.00	0.00	0.00		
Total	7	820.06				

Coefficients estimés pour DE% en utilisant des données en unités non codées

Terme	Coef
Constante	-119.080
T(°C)	2.49900
pH	181.790
t(h)	69.0800
T(°C)*pH	-2.44950
T(°C)*t(h)	-1.09900
pH*t(h)	-59.7900
T(°C)*pH*t(h)	0.899500