



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université M'Hamed Bougara de Boumerdes

Faculté de technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire De Fin D'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie alimentaire

Présenté Par :

Baki Ilham

THEME

**Valorisation des déchets d'agrumes pour l'extraction
des produits à valeur ajoutée**

Soutenu Publiquement le 26 /06/2024

Devant le jury composé de :

Mme LACHEHAB, F.	MCA	Présidente	UMBB
Mme IDIR, L.	MCB	Examinatrice	UMBB
Mme BENMALEK, N.	MCB	Promotrice	UMBB

Année universitaire: 2023/2024



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes parents, dont le soutien indéfectible a été le pilier de ma réussite académique. Leur présence à mes côtés m'a permis de surmonter les défis et de réussir dans mes études. Que Dieu les protège et leur accorde toujours le bien-être.

Je tiens également à remercier Si Abd el Malek Sadat, qui m'a accompagné tout au long de mon parcours universitaire. Son soutien a été inestimable, que Dieu le préserve et le récompense pour son encouragement.

À mon frère Abd el Djali et à mes sœurs Loubna et Wafaa, je suis reconnaissant de votre soutien constant. Je vous aime beaucoup.

Enfin, je veux me remercier moi-même pour avoir surmonté les défis et les pressions que j'ai rencontrés. J'espère que ma vie sera meilleure et que Dieu me guidera à chaque étape.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah, le Tout-Puissant et le Miséricordieux, de nous avoir donné la santé, la volonté et la patience pour mener à terme notre formation.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers Mme Benmalek-Hachemi Nabila pour son soutien et ses conseils précieux. Que Dieu la protège et la guide.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les techniciens de laboratoire du département de génie des procédés sans oublier le laboratoire de recherche de génie des matériaux. Un grand merci à tous ceux qui m'ont aidé.

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Sommaire	
Liste de figure	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Résumé	
Introduction Générale.....	1
PARTIE I : Synthèse bibliographique.....	3
CHAPITRE I : Généralités sur l’orange.....	4
1. Les agrumes.....	5
2. La production mondiale des agrumes.....	5
3. Aperçu historique sur les oranges.....	7
4. Description et variétés de l'orange.....	7
5. Les caractéristiques physiques et organoleptiques de l'orange.....	8
6. Composition biochimique de l'orange.....	8
7. Valeur nutritionnelle de l'orange.....	10
8. L’écorce d’orange.....	10
9. Structure de l’écorce d’orange.....	11
CHAPITRE II : Pectine.....	12
1. Histoire de la pectine.....	13
2. Définition de la pectine.....	13
3. Les sources de la pectine.....	14
4. Description des pectines.....	15
5. Les propriétés physiques.....	16
5.1 Propriétés gélifiantes.....	16
5.2 Propriétés stabilisantes.....	16
5.3 Propriétés viscosifiantes.....	17
6. Le mécanisme de gélification.....	17
6.1 Rôle de l'acidité dans la gélification.....	17
6.2 Rôle du sucre dans la gélification.....	18
6.3 Facteurs affectant la gélification.....	18
6.4 Caractérisation des gels de pectines HM.....	18

7. Mécanisme de gélification des pectines LM.....	19
7.1 Facteurs affectant la gélification.....	20
8. L'effet de la pectine sur la santé humaine.....	22
9. L'application de pectine.....	22
10. Les méthodes d'extraction de la pectine	22
10.1. Méthode conventionnelle d'extraction de la pectine.....	23
10.2. Nouvelles méthodes d'extraction de la pectine.....	23
CHAPITRE III : Les huiles essentielles.....	25
1. Historique des huiles essentielles.....	26
2. Définition des huiles essentielles.....	26
3. Composition chimique.....	26
4. Propriétés physiques des huiles essentielles.....	27
5. Utilisation des huiles essentielles.....	27
6. Procédés d'extraction des huiles essentielles.....	28
6.1. Extraction par distillation.....	28
6.2. L'Expression à froid.....	29
PARTIE II : Partie Experimentale.....	31
CHAPITRE I : Matriel et Methodes.....	32
I.Extraction des substances pectique.....	33
1- Préparation de la matière première.....	33
2- Extraction des substances pectiques.....	34
2.1- Une solubilisation des substances pectiques.....	35
2.2- Une filtration.....	35
2.3- Une purification - conservation.....	35
2.4- Une précipitation à l'alcool.....	36
2.5- Un lavage à l'acétone.....	36
2.6- Séchage.....	36
3. Caractérisation des substances pectiques.....	37
3.1- Dosage de l'acide galacturonique.....	37
3.2- Détermination de a teneur en Méthoxyle.....	38
3.3- Détermination du degré d'estérification (DE).....	38
3.4- Détermination de la viscosité de la pectine obtenue.....	39
3.5. Détermination de poids moléculaire viscosimetrique moyen de la pectine..	40
II.Extraction des huiles essentielles des écorces d'oranges.....	41

1. Préparation de la matière première.....	41
2. Procédés d'extraction.....	41
3. Détermination du rendement d'extractions.....	42
4. Caractérisation physico-chimiques des huiles essentielles.....	43
4.1 Détermination de la densité	43
4.2 Détermination de l'indice de réfraction.....	43
4.3 Détermination du pouvoir rotatoire	43
4.4 Détermination de l'activité antioxydant.....	44
4.5 Détermination du pouvoir antioxydant de réduction du fer.....	45
5. Elaboration des films comestible bioactifs.....	46
6. Propriétés mécaniques des films.....	47
CHAPITRE II : Résultats et discussion.....	48
I.Les résidus d'oranges.....	49
1. Rendements d'extraction en substances pectiques.....	49
2. Caractéristiques organoleptiques.....	50
3. Caractérisation des substances pectiques.....	51
II.Etude d'extraction des huiles essentielles des écorces d'oranges.....	55
1. Rendements d'extraction.....	55
2. Caractéristiques organoleptiques.....	55
3. Caractérisation de l'huile essentielle.....	56
4. Test thermomécaniques.....	57
III.Application de la pectine et des huiles essentielles obtenues.....	58
1. Elaboration des films comestibles.....	58
2. Application de la les films comestibles obtenues.....	59
Conclusion générale.....	61
Références bibliographiques.....	63
Annexes.....	76

Liste de figure

Figure 1 : Evolution de la production mondiale par variétés d'agrumes (Millions de T) USDA (2017).....	5
Figure 2 : Coupe transversale d'une orange.....	7
Figure 3 : L'écorce d'orange	11
Figure 4 : Structure de la paroi cellulaire (Raven, 2008).	13
Figure 5 : Architecteur de paroi cellulaire et localisation des pectines selon Mc Cann et Roberts (1991) cités par Goycoolea et Cadenas (2003)	14
Figure 6 : Substitution de l'acide galacturonique.	16
Figure 7 : Structure et définition de la pectine.....	16
Figure 8 : Zones de jonctions dans les gels de pectine HM.	17
Figure 9 : Liaisons hydrogènes à PH 3.	18
Figure 10 : Gélification des pectines LM.	20
Figure 11 : Réactivité d'une pectine LM en fonction du PH.	20
Figure 12 : Besoin en calcium d'une pectine LM en fonction du TA.	21
Figure13 : Force de gel d'une pectine LM en fonction de l'Extrait sec.	21
Figure 14 : Hydrodistillation.....	28
Figure15 : Les écorces d'oranges.....	33
Figure 16 : Les écorces broyées.....	33
Figure 17 : Solubilisation des substances pectiques.....	35
Figure 18 : Dispositif de filtration utilisé.....	35
Figure 19 : Jus pectique concentré.....	36
Figure 20 : Gel de pectine.....	36
Figure 21 : Les gels pectiques après séchage.....	36
Figure 22 : Principe de dosage des acides uroniques par colorimétrie.....	37
Figure 23 : Viscosimètre à chute de bille.....	39
Figure 24 : Solution de pectine à différentes concentrations.....	40
Figure 25 : Installation d'hydro-distillation avec réfrigérant incliné.....	41
Figure 26 : Extraction les huiles essentielles par Clevenger.....	42
Figure 27 : Polarimètre de laboratoire.....	44
Figure 28 : Activité antioxydant des huiles essentielles parle test de DPPH.....	45
Figure 29 : Mécanisme réactionnel intervenant lors de test FRAP entre le complexe Fe III un antioxydant.....	46
Figure 30 : Appareil DMTA.....	47

Figure 31 : Rendement d'extraction en pectine des écorces d'orange fraîches et séchées.....	49
Figure 32 : Pectine extraite.....	51
Figure 33 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des solutions pectiques	53
Figure 34 : Viscosité spécifique en fonction de la Température des solutions pectiques (PRF)	53
Figure 35 : Viscosité spécifique en fonction de la Température des solutions pectiques (PRS)	53
Figure 36 : Rendement en huile essentielle des deux techniques utilisées.....	55
Figure 37 : Aspect des huiles essentielles obtenues.....	56
Figure 38 : Les solutions filmogènes	58
Figure 39: films comestibles bioactifs obtenus	58
Figure 40 : Force standard (N) en fonction du pourcentage d'allongement.....	59
Figure 41: Aptitude des films à la conservation des fruits	60
Figure 42: Centrifugation.....	78
Figure 43: Concentrer le jus pectique dans le rotavapor	78
Figure 44 : Le gel de pectine (écorces fraîches/séchées)	78
Figure 45 : Courbe d'étalonnage de l'acide galacturonique	79
Figure 46 : Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique	80
Figure 47: Aptitude des films à la conservation des fruits après 2 jours.....	80
Figure 48: Aptitude des films à la conservation des fruits après 6 jours.....	81

Liste des tableaux

Tableau 1 : La production mondiale des agrumes se décline en quatre catégories ainsi réparties USDA (2017).....	5
Tableau 2 : La Classification des principaux producteurs d'agrumes et leurs parts en 2019 (FAOSTAT (FAO), 2019).....	6
Tableau 3 : Les Composition biochimique des écorces d'oranges fraîches	9
Tableau 4 : Les Composition en antioxydants de l'orange (USDA, 2014).....	10
Tableau 5 : Les caractéristiques organoleptiques de la pectine.....	50
Tableau 6 : La Caractéristique physicochimique de la pectine extraite.....	51
Tableau 7 : Les Viscosités en fonction de la concentration.....	52
Tableau 8 : rendement de Hydro-distillation classique et Appareil de Clevenger.....	55
Tableau 9 : Les principales caractéristiques organoleptiques.....	56
Tableau 10 : Les Caractérisations d'HE d'écorce d'orange.....	56
Tableau 11 : les films comestibles de la pectine extraite et les films comestibles de la pectine commerciale.....	58
Tableau 12 : Méthode de préparation des solutions.....	77
Tableau 13: La DO à différentes concentrations d'acide galacturonique.....	79
Tableau 14 : Do des différentes concentrations d'acide ascorbique (µg/ml).....	79
Tableau 15 : Viscosité spécifique des solutions pectiques à différentes températures.....	80

Liste des abréviations

AA : Activité antioxydante.

AT : Acidité totale.

DE : Degré d'estérification.

DM : Degré de méthylation.

DP : Degré de polymérisation.

EDTA : Acide di sodique-éthylène-diamine-tétra-acétique.

GalA : Acide galacturonique.

GHz : Gigahertz.

H : Humidité.

HGA : Homogalacturonane.

HMP : Pectine à haute teneur en méthoxyle

IFT : Institute of Food Technologists.

KDa : Kilodaltons.

KHz : Kilohertz.

LMP : Pectine à faible teneur en méthoxyle.

MHz : Mégahertz.

MPa : Mégapascal.

Mt : Mégatonnes.

pH : Potentiel d'hydrogène.

SAG : Service d'authentification gouvernementale.

TA : Titrage acide.

TCAM : Taux de Croissance Annuel Moyen.

UE : Union européenne.

USDA : Département de l'Agriculture des États-Unis.

MS : Matière Sèche.

DE : Degré d'estérification.

RHE: Rendement en huile essentielle.

PRS: Pectine des résidus secs.

PRF: Pectine des résidus frais.

D : Densité.

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

FRAP: Pouvoir antioxydant par réduction de fer.

FAD : Fibres Alimentaires Détergentes.

Résumé

L'objectif de ce projet de fin d'étude est la valorisation des résidus d'agrumes en particulier les résidus d'orange (*Citrus sinensis*) pour extraire les substances à valeur ajoutée. Nous avons opté pour extraire la pectine de l'albedo et les huiles essentielles du flavedo des écorces d'oranges.

Les substances pectiques extraites dans un milieu acide et chaud sous agitation mécanique se caractérisent par une masse moléculaire moyenne (M_v) de l'ordre de 27532,35 Da, une teneur en acide galacturonique de l'ordre de 72%, et une teneur en méthoxyle de 52,17%. Les huiles essentielles des écorces d'oranges extraites par hydro-distillation se caractérisent par un indice de réfraction de l'ordre de 1,47323, son pouvoir rotatoire est +70, sa densité est 0,8479. Ces huiles essentielles possèdent un pouvoir antioxydant élevé (87,22%). L'incorporation des huiles essentielles obtenues dans la pectine extraite nous a permis d'élaborer des films comestibles à activité antioxydante élevée (74,65%). Ces films ont été utilisés pour l'enrobage de certains fruits afin de prolonger leur durée de vie.

Mots clés : Résidus d'orange, Pectiques, Huile essentielle, Films comestibles.

Summary

The objective of this end-of-studies project is the valorization of citrus residues, particularly orange residues (*Citrus sinensis*), to extract value-added substances. We have chosen to extract pectin from the albedo and essential oils from the flavedo of orange peels.

The pectic substances extracted in an acidic and hot medium under mechanical agitation are characterized by an average molecular weight (M_w) of around 27532.35 Da, a galacturonic acid content of around 72%, and a methoxyl content of 52.17%. The essential oils from orange peels extracted by hydrodistillation are characterized by a refractive index of around 1.47323, a specific rotation of +70, and a density of 0.8479. These essential oils possess a high antioxidant capacity (87.22%). Incorporating the obtained essential oils into the extracted pectin allowed us to develop edible films with high antioxidant activity (74.65%). These films were used to coat certain fruits to extend their shelf life.

Keywords: Orange residues, Pectic substances, Essential oil, Edible films.

ملخص

الهدف من هذا المشروع الختامي للدراسة هو تقدير القيمة المضافة لبقايا الحمضيات، ولا سيما بقايا البرتقال (*Citrus sinensis*) لاستخراج المواد ذات القيمة المضافة. قررنا استخراج البكتين من الجلد الداخلي والزيوت العطرية من الطبقة الخارجية لقشور البرتقال.

المواد البكتينية التي تم استخراجها في بيئة حمضية وساخنة تحت التحريك الميكانيكي تتميز بوزن جزيئي متوسط (Mv) يبلغ حوالي 27532,35 Da ، ومحتوى حمض الغالكتورونيك بنسبة تقريبية تبلغ 72٪، ومحتوى الميثوكسيل يبلغ 52.17٪. الزيوت العطرية من قشور البرتقال التي تم استخراجها بواسطة التقطير بالبخار تتميز بمعامل انكسار يبلغ حوالي 47323.1 ودورة دورانية محددة تبلغ +70، وكثافة تبلغ 0.8479. هذه الزيوت العطرية تمتلك قدرة عالية على مقاومة التأكسد (87.22٪).

إن دمج الزيوت العطرية التي تم الحصول عليها في البكتين المستخرج سمح لنا بتطوير أغشية صالحة للأكل ذات نشاط مضاد للأكسدة عالي (74.65٪). تم استخدام هذه الأفلام لطلاء بعض الفواكه لتمديد مدة صلاحيتها.

الكلمات الرئيسية: بقايا البرتقال، المواد البكتينية، الزيت الاساسي، أفلام قابلة للأكل.

Introduction générale

Introduction générale

Le *Citrus sinensis* communément appelé orange douce est généralement transformé pour la production de jus et de confitures (J. Ayala et al, 2021). En 2021, plus de 75 millions de tonnes d'oranges ont été produites dans le monde (Faostat, 2023), environ 40 % du poids initial des oranges est rejeté pendant le processus d'extraction du jus, entraînant des millions de tonnes de résidus organiques générés chaque année dans le monde (Suri et al, 2022; FAOSTAT, 2023). Les déchets issus de la transformation des agrumes comprennent les pelures, graines, jus, et marc (J. Ayala et al, 2021). Les écorces d'oranges présentent une importante source d'huile essentielle, de composés phénoliques, de limonoïdes, de fibres alimentaires, de protéines et de polymères comme l'hémicellulose, la cellulose, la lignine et la pectine (FAOSTAT, 2023). La valorisation des écorces d'orange pour l'extraction de la pectine gagne en popularité, car ce procédé contribue non seulement à réduire la production des déchets, mais constitue également une alternative naturelle et durable aux composés synthétiques (Ayala et al, 2021).

La pectine est un glucide complexe qui représente environ 30 % du poids sec des écorces d'agrumes, qui sont l'une des principales sources utilisées pour son obtention (Tovar et al, 2019). Les trois composants de ce biopolymère sont le rhamnogalacturonane-I, le rhamnogalacturonane-II et l'homogalacturonane (HGA). Le principal composant de la pectine est le HGA, qui est composé principalement d'unités d'acide (1 → 4)- α -D-galactopyranosyluronic en chaînes linéaires (Benmalek et Benchabane, 2019). Le principal critère de caractérisation de la pectine est le degré d'estérification (DE) des groupes carboxyles des unités acide galacturonic, qui sont méthylestérifiées et parfois acétylestérifiées (Iniguez-moreno et al, 2024). Sur la base du DE, la pectine est classée en deux types : pectine à haute teneur en méthoxyle (HMP, ≥ 50 %) et pectine à faible teneur en méthoxyle (LMP, < 50 %) (Iniguez moreno et al, 2024). La LMP nécessite la présence de cations divalents tels que le calcium pour former un gel. Alors que le HMP peut former un gel sans cations divalents, généralement en présence de sucre et d'acide (Iniguez-moreno et al, 2024).

L'extraction conventionnelle de la pectine prend en compte trois facteurs clés pour obtenir des rendements d'extraction élevés d'un polymère de haute qualité (Singhal et al, 2022). Ces facteurs incluent une température comprise entre 75 et 100 °C, l'utilisation des solutions acides (inorganiques/organiques) avec des valeurs de pH comprises entre 1,5 et 4, et le temps de réaction qui peut varier entre 1 et 3 h. La variation des valeurs de ces paramètres dépend de la matière première dont la pectine doit être extraite (Fiho et al, 2022). Les propriétés gélifiantes, émulsifiantes

et épaississante de la pectine font de cette dernière un additif largement utilisée dans les industries alimentaires (fabrication des gelée, confitures, yaourt..) et notamment pharmaceutiques (Sun et al, 2020); La pectine a été aussi utilisée pour l'élaboration des films comestibles, pour l'emballage de certains aliments (Guo et al, 2021).

Les huiles essentielles des oranges sont naturellement présentes dans leurs zeste, elles sont largement utilisées dans différents domaines d'application, y compris l'industrie alimentaire.

Ceci est fortement lié à l'arôme caractéristique du fruit et au goût citriques, ainsi qu'en raison de leurs richesse en composés bioactifs, comme les terpènes et des terpénoïdes, aux activités antioxydantes et antimicrobiennes reconnues (Djihad et al, 2024). La microencapsulation est l'une des méthodes utilisées pour la protection des huiles essentielles et la modulation de leur délivrance, tout en augmentant la biodisponibilité de leurs constituants bioactifs; tel qu'il a été démontré que la microencapsulation des huiles essentielles permettait une libération contrôlée et/ou ciblée des composés actifs (Djihad et al, 2024).

Notre objectif principal est de valoriser les déchets d'oranges en extrayant la pectine contenue dans l'albedo et les huiles essentielles contenues dans le flavedo. Les extraits obtenus sont par la suite exploités et utilisés pour différentes applications.

La première partie propose une présentation générale de la pectine, de ses méthodes d'extraction et des types d'oranges étudiés.

La deuxième partie, partie expérimentale, comprend un chapitre sur la méthodologie utilisée et les analyses réalisées, et un chapitre sur les résultats obtenus, leurs interprétations et discussion.

PARTIE I :

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I :

Généralités sur l'orange

1. Les agrumes :

Le mot Agrume provient du latin *acrumen* qui désignait dans l'antiquité des arbres à fruits acides (Benediste et Baches, 2002). Les agrumes se distinguent par leur grande diversité de leurs familles et de leurs ordres. L'agrumiculture des pays du bassin Méditerranéen est diversifiée, tant au niveau des variétés cultivées (oranges, mandarines, Thomson, clémentines, pomelos, citrons, limes, pamplemousses pour ne citer que les plus courants) reflète d'une certaine manière la richesse et la variabilité de ces arbres, du fait de l'extension de cette culture (Virbel-Alonso, 2011).

2. La production mondiale des agrumes :

Selon les données du Département Américain de l'Agriculture USDA (H.Trabelsi, 2017), la production mondiale d'agrumes tous produits confondus s'élève à plus 90 Mt pour la campagne 2016/17 (**figure n°1**) avec un TCAM de 1,2% durant la période 2007-2017. En général, la production mondiale des agrumes se décline en quatre catégories ainsi réparties (**Tableau n°1**).

Tableau n°1 : Production mondiale des catégories d'agrumes (USDA, 2017).

	Part dans la production Mondiale
oranges	54%
Tangerines, Mandarines	31%
Citrons	8%
Pamplemousses	7%

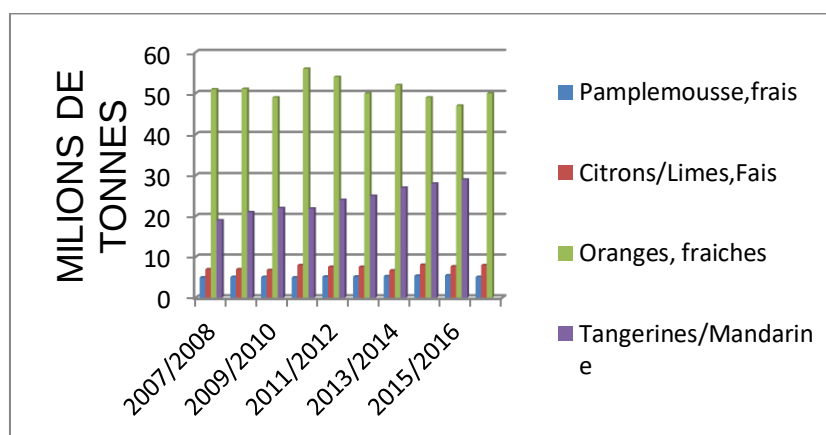


Figure n°1 : Evolution de la production mondiale par variétés d'agrumes (Millions de T) USDA (2017).

Durant la dernière décennie, la production de tangerines a augmenté de 5,2% passant de 19 MT en 2007/2008 à 29 MT en 2016/2017. Ces petits agrumes sont principalement produits en Chine, en Espagne, au Maroc, en Turquie et dans d'autres pays méditerranéens (H.Trabelsi, 2017). La Chine est le premier producteur d'agrumes dans le monde avec une part de 34% et un volume de 29,5 millions de tonnes (**tableau n°2**), elle est suivie par le Brésil avec une part de 22%. L'UE arrive au 4ème rang après le Mexique (4737millions de tonnes) et les Etats unis (4833millions de tonnes) (H.Trabelsi, 2017).

Tableau n°2 : Classification des principaux producteurs d'agrumes, (FAOSTAT (FAO), 2019).

Pays	Production (en milliers de tonnes)	Part mondiale
Brésil	17 074	22 %
Chine	10 436	13 %
Inde	9 509	12 %
États-Unis	4 833	6 %
Mexique	4 737	6 %
Espagne	3 227	4 %
Égypte	3 197	4 %
Indonésie	2 563	3 %
Iran	2 309	3 %
Turquie	1 700	2 %
Afrique du Sud	1 686	2 %
Italie	1 650	2 %
Pakistan	1 615	2 %
Algérie	1 200	2 %
Maroc	1 182	2 %
Autres pays	11 782	15 %

Pour la production des oranges, le Brésil est le premier producteur dans le monde avec plus de 17millions de tonnes. La Chine se classe en deuxième position avec 13% de la production mondiale d'oranges soit 10 millions de tonnes. Avec 9% de la production mondiale d'oranges, les Etats-Unis et le Mexique occupent le quatrième rang.

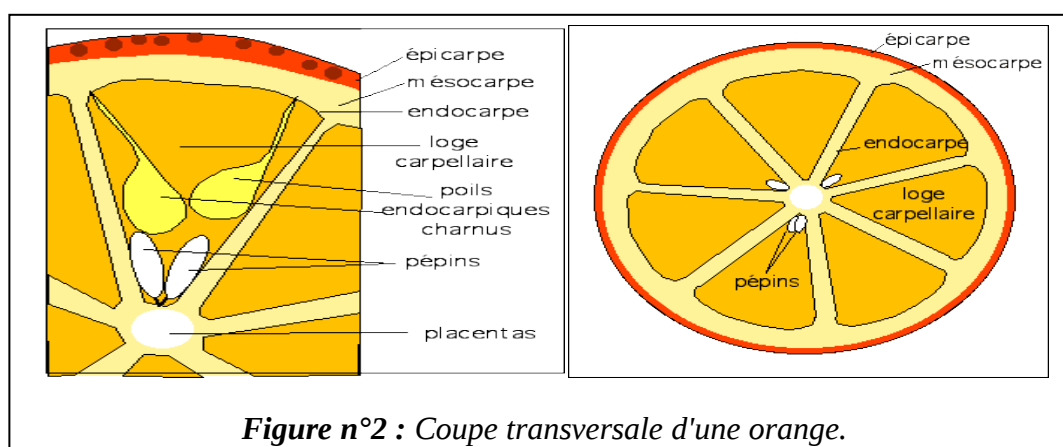
3. Aperçu historique sur les oranges :

Les premières traces de l'orange apparaissent en Chine, près de 2 200 ans avant notre ère. La culture de l'agrumes progresse peu à peu vers l'ouest, d'abord chez les Sumériens, puis dans l'ancienne Égypte. Bien que des orangeries fleurissent en Afrique du Nord aux II^e et III^e siècles. L'arbre gagne lentement du terrain et finit par arriver en Espagne vers le VII^e siècle (Bringer et al, 2004). Ce n'est qu'en mille ans plus tard qu'il est introduit en France. Sous le règne de Louis XIV, l'orange devient un fruit à la mode et le roi soleil fait même construire une orangerie à Versailles pour que ses jardiniers puissent en produire (Bringer et al, 2004).

4. Description et variétés de l'orange:

Il existe : l'orange amère "*Citrus aurantium*" et l'orange douce "*Citrus sinensis*" (Sarrou, 2013). Le genre *Citrus* inclut un certain nombre de fruits, tels que le citron, l'orange, la mandarine, le pamplemousse... (Jabri Karoui, 2013). La culture des agrumes est une des plus importantes dans le monde et représente plus de 80 millions de tonnes par an (Jabri Karoui, 2013). L'orange pousse dans les régions tropicales et subtropicales. La production d'agrumes de Turquie est une des plus importantes du Bassin méditerranéen (Polat, 2012).

L'orange est constituée d'une couche extérieure colorée, le flavédo, rappelant le mot « flaveur » car elle contient les glandes à huiles essentielles, une couche intérieure blanche et spongieuse, l'albédo (ou mésocarpe), riche en pectines et une partie comestible de l'endocarpe ou épiderme interne (Boudraa I, 2017). **(Figure n°2).**



Il existe de nombreuses variétés d'oranges parmi lesquelles on regroupe : les oranges amères (*Citrus aurantium*); la bigarade qui sont une espèce différente de l'orange douce,

Les 4 groupes d'orange proprement dites:

- les oranges douces ou blondes: Valencia, Jaffa, l'une des principales les variétés produites au Moyen-Orient, principalement en Israël, l'orange maltaise demi sanguine et maltaise blonde, Salustiana, riche en jus (60 %) et sans pépin. Les oranges Navel ou naveline, dont *Washington Navel*, *Navel Late*, *New hall*, *Lane Late*, *Navelin*, etc.
- les oranges pigmentées ou sanguines : Tarocco, Moro, Sanguinello. Les oranges sanguines tirent leur nom de la couleur totalement ou partiellement rouge de leur pulpe. Cette coloration est due à la présence d'anthocyanes, de couleur variable selon le pH, rouges en milieu acide (comme c'est le cas dans l'orange). La synthèse démarre chez certaines espèces quand elles subissent un coup de froid.
- les oranges sans acidité (Wikipedia, 2024).

Le nom d'orange peut également désigner des hybrides (orangelo oranger x pomelo) ou des mandarines (Orange du Cambodge ou *Cam sành*) (Wikipedia, 2024).

5. Les caractéristiques physiques et organoleptiques de l'orange:

Les oranges sont riches en caroténoïdes comme la viola xanthine, la β -crypto xanthine, le β -carotène, la lutéine, la zéaxanthine et l' α -carotène, ces derniers seraient les principaux pigments de l'orange (Gao, 2019). Lebutanoate d'éthyle, le 2-méthylbutanoate d'éthyle, l'octanal, le décanal et l'acétaldéhyde seraient des composés essentiels à l'arôme de l'orange (Feng S, 2018).

L'acidité de l'orange augmente pendant la deuxième phase de développement, appelée « agrandissement des fruits », puis diminue au cours de la troisième et dernière étape, appelée « maturation des fruits ». Les variations des sucres solubles totaux diffèrent de celles de l'acidité, avec une légère augmentation pendant la phase de maturation (Khefifi H, 2020). Le rapport entre les sucres solubles totaux et l'acidité est le principal indicateur de la maturité des fruits et est généralement utilisé pour sélectionner la période de récolte (Khefifi H, 2020). La maturation des oranges est impactée par des facteurs environnementaux tels que l'humidité, la lumière et la température (Khefifi H, 2020).

6. Composition biochimique de l'orange :

L'orange contient des glucides qui apportent de l'énergie rapidement assimilée par l'organisme. Par contre elle est pauvre en lipides et en protéines, (**tableau n°3**). Les fibres solubles contenues dans l'orange permettent de stimuler la digestion en douceur et réduit les troubles de la digestion. Ces mêmes fibres permettent de réguler le taux de cholestérol et de triglycérides dans le sang.

Tableau n°3 : Composition biochimique des écorces d'oranges fraîches.

Composé biochimique	Moy
Matière sèche (%)	16.1
Protéine brute (% MS)	6.8
Fibre brute (% MS)	6.2
Extrait d'éther (% MS)	1.9
Cendre (% MS)	3.7
Énergie brute (Mj/Kg MS)	18.3
Minéraux	Moy
Calcium (g/kg MS)	13,0
Phosphore (g/kg MS)	1.2
FAD (%MS)	9.1

7. Valeur nutritionnelle de l'orange:

L'orange contient de la p-synéphrine, un proto-alcaloïde qui présente des effets bénéfiques sur la performance sportive, le contrôle de l'appétit, l'énergie, la concentration mentale et la cognition (Stohs, 2017). Sa richesse en vitamine C, en acide folique et en flavonoïdes, tels que l'héspéridine et la naringénine, confère au jus de l'orange des propriétés antioxydants et anti-inflammatoires et préviendrait des maladies cardiovasculaires, de l'insulino-résistance liée au diabète et du syndrome métabolique (Ye, 2017). La vitamine C pourrait améliorer la prévention des infections respiratoires, de psoriasis, des allergies, d'asthme et l'arthrite (Ye, 2017). Elle permettrait aussi de stimuler le système immunitaire et lutter contre la fatigue comme les coups de froid hivernaux. Les antioxydants de l'orange permettent de lutter contre les radicaux libres, responsables du vieillissement de la peau et de nombreuses pathologies. Grâce aux caroténoïdes qui vont stimuler la production de cellules osseuses et stimuler l'absorption du calcium. Ainsi la consommation des oranges participe à la prévention des maladies cardiovasculaires et limite les risques d'athérosclérose. La consommation d'agrumes réduirait les risques de cancers de la bouche, du pharynx et du tube digestif grâce aux antioxydants qu'ils contiennent (Ye, 2017).

8. L'écorce d'orange :

La peau des fruits et des légumes contient énormément de nutriments, voire davantage que le reste de la chair (Combes. M, 2023).

Dans le cas de l'orange, c'est sa partie externe, le zeste, qui renferme les essences. C'est donc dans le zeste que le goût et l'odeur du fruit sont les plus intenses.

En plus de son arôme intense, l'écorce d'orange renferme 20% d'hespéridine de plus que la pulpe du fruit. Il s'agit d'une fibre naturelle qui protège la flore intestinale.

Elle contient aussi beaucoup de pectine ; une fibre qui participe à maintenir un taux normal de sucre dans le sang et qui aide à mieux réguler l'absorption des graisses. D'ailleurs, l'écorce contient 4 fois plus de fibres que le fruit en lui-même (Combes. M, 2023). (**Tableau n°4**).

Tableau n°4 : Composition en antioxydants de l'orange (USDA, 2014).

Composés antioxydants	Valeur
Minéraux et vitamines (mg/100 g)	
Cuivre	0,025
Zinc	0,026
Sélénium	0,01
Vitamine B9	0,027
Vitamine C	53,8
Vitamine E	0,15
Bêta-cryptoxanthine(provitamine A)	0,13
Polyphénols (mg/100 ml)	
Flavanones	
Hespéridine	25,85
Naringine	0,36
Phlorine	2;22
Narirutine	5,36
Néohespéridine	0,06
Didymine	5,93
Flavone	
Sinensine	0,06
Nobilétine	0,07
Apigénine	5,53
flavonols	

3- méthoxynobilétine	0,02
Quercétine	1,06

9. Structure de l'écorce d'orange :

Elle constitue la partie non comestible du fruit. Les différentes parties qui forment l'écorce d'orange sont : l'albédo (mésocarpe) et le flavédo (épicarpe) (Ladaniya, 2008).

Flavédo ou épicarpe: La couche colorée la plus extérieure est appelée flavédo car elle contient des glandes à huiles essentielles. Cette couche représente 8 à 10 % du fruit, elle contient des pigments caroténoïdes, des vitamines, etc (Ladaniya, 2008).

Albédo ou mésocarpe: L'albédo est la couche intérieure, elle est blanche et spongieuse (**figure n°3**). Cette partie est riche en pectines, elle peut constituer 12 à 30% du fruit.



Figure n°3 : *L'écorce d'orange.*

CHAPITRE II :

Pectine

1. Histoire de la pectine:

Henri Braconnot découvrit la pectine en 1825, bien que son utilisation dans la fabrication de confitures et de marmelades fût déjà ancienne. Pour donner de la consistance aux confitures faites à partir de fruits pauvres en pectine, on ajoutait des fruits riches en pectine ou leurs extraits à la recette. Pendant la révolution industrielle, les producteurs de conserves de fruits se sont tournés vers les fabricants de jus de pomme pour obtenir du marc de pomme séché, dont la pectine était extraite par cuisson (Ataman, 2020).

Dans les années 1920 et 1930, des usines ont été érigées pour extraire commercialement la pectine, d'abord à partir du marc de pomme, puis des écorces d'agrumes. Initialement vendue sous forme d'extrait liquide, la pectine est désormais principalement utilisée sous forme de poudre séchée pour une meilleure praticité de stockage et de manipulation (Ataman, 2020).

2. Définition de la pectine :

Les pectines, substances d'origine végétale, sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures (Alkorta et al, 1998 ; Blanco et al, 1999) (**Figure n°4**).

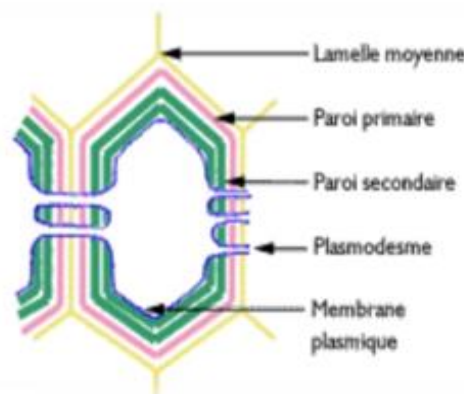


Figure n°4 : Structure de la paroi cellulaire (Raven, 2008).

Elles jouent un rôle crucial dans l'adhésion et le maintien des cellules des tissus végétaux en formant un ciment rattachant les cellules les unes aux autres (Iwasaki et al, 1998). Principalement constituées de résidus d'acide galacturonique (GalA) liés entre eux par des liaisons α -(1-4), partiellement acétylés ou estérifiés par des groupes méthyles (Daas et al, 1999 ; Bonnin et al, 2002a), les pectines ont été l'objet de recherches intensives portant notamment sur leurs fonctions au sein de la paroi végétale, leur structure chimique et leur caractérisation en tant qu'additifs. Ces

études ont abouti au développement d'applications diverses, notamment dans les industries cosmétique, plastique et pharmaceutique, bien que leur utilisation la plus répandue demeure dans l'industrie alimentaire, où elles servent essentiellement d'agents de texture, de gélifiants, de stabilisants et d'épaississants (Thakur et al, 1997 ; Mesbahi et al, 2005). Les pectines ont également retenu l'attention des nutritionnistes en tant que fibres alimentaires, exerçant des effets physiologiques sur le tractus intestinal en réduisant le temps de transit et l'absorption du glucose (Olano-Martin et al, 2002). Différents procédés de transformation des pectines ont été développés pour augmenter leurs potentialités en tant que molécules bioactives. Actuellement, un domaine de recherche relativement récent se concentre sur les propriétés fonctionnelles des oligosaccharides, offrant un large spectre de propriétés et d'applications. L'utilisation des pectines dans le développement d'oligosaccharides à effet prébiotique et pharmaceutique représente ainsi un nouveau domaine émergent (**Figure n°5**).

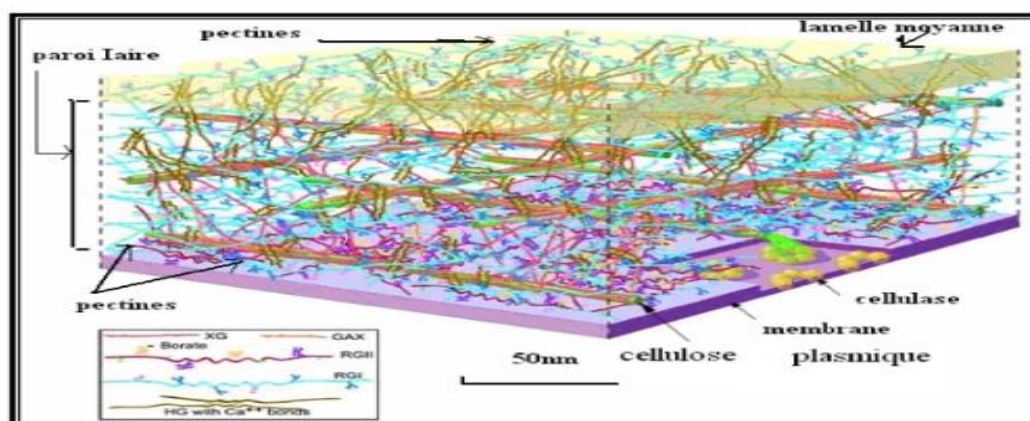


Figure n°5 : Architecteur de paroi cellulaire et localisation des pectines selon Mc Cann et Roberts (1991) cités par Goycoolea et Cadenas (2003).

3. Les sources de la pectine:

Les fruits et certains légumes représentent les principales sources de la pectine tels que: les poires et les pommes (0,5 - 1,6%), les carottes (1,4%), la goyave (0,8 - 1%), les coings (0,6 - 0,7%), les prunes (0,9%), les abricots (1%), les groseilles (0,7 - 1,2%), la pelure des oranges (3,5 - 5,5%), la pelure de citron (2,5 - 4%), ainsi que les autres agrumes. Les fruits mous contiennent de petites quantités de pectine comme les cerises (0,4%) (Ataman, 2024).

4. Description des pectines :

Les pectines sont abondantes dans les fruits et les légumes et évoluent avec la maturation des tissus. Bien qu'elles puissent être extraites d'un grand nombre de végétaux, les principales sources industrielles de pectines sont les marcs de pomme et les écorces de citron et d'orange. Les pectines représentent environ 0,5 à 4 % du poids frais du matériel végétal (Kashyap et al, 2001), avec une masse moléculaire variant de 10 à 400 KDa suivant leur origine (Sakai et al, 1993). Les pectines présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques du fait de leur caractère poly électrolyte. Ce caractère leur confère la capacité de s'associer entre elles et de former des gels en présence de cations divalents tels que le calcium (Fang et al, 2008) (**figure n°6**). Généralement, les pectines sont caractérisées par leur degré de méthylation (DM) défini comme étant le pourcentage de groupements carboxyles estérifiés par le méthanol (Levigne et al, 2002). Contrairement à l'acétylestérification, la méthylestérification est en proportion considérable dans les pectines natives (Tho et al, 2006). Ainsi, en fonction du DM, on distingue :

- les pectines HM (hautement méthylées): ce sont les pectines dont le degré d'estérification est supérieur à 50 %,
- les pectines LM (faiblement méthylées) : ce sont les pectines dont le degré d'estérification est inférieur à 50 % (**figure n°7**).

Le degré de méthylation (DM) constitue un paramètre crucial influençant le processus et le mécanisme d'association des pectines dans la formation des gels. Les pectines hautement méthylées (HM) forment des gels en présence de sucres neutres ou dans un environnement acide, tandis que les pectines faiblement méthylées (LM) forment des gels en présence de calcium. Outre le DM, des facteurs tels que le pH, la concentration en sucre ou en acide, la présence de chaînes latérales, le degré de polymérisation (DP) et la température jouent également un rôle essentiel dans le processus de formation de gel (Capel et al, 2006 ; Guillotin et al, 2007). Ces propriétés confèrent aux pectines une importance significative dans divers secteurs industriels tels que l'agroalimentaire, la pharmacie, la biotechnologie et les industries de traitement des polluants (Willats et al, 2006 ; Fang et al, 2008).

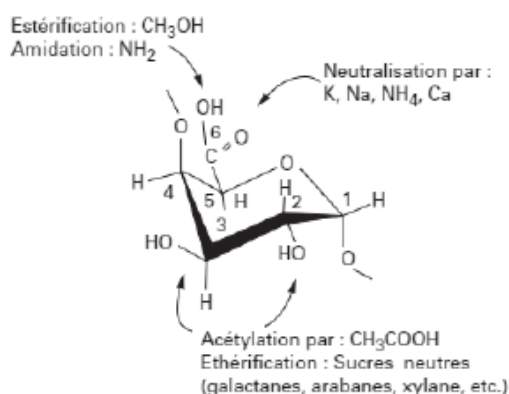


Figure n°6 : Substitution de l'acide galacturonique.

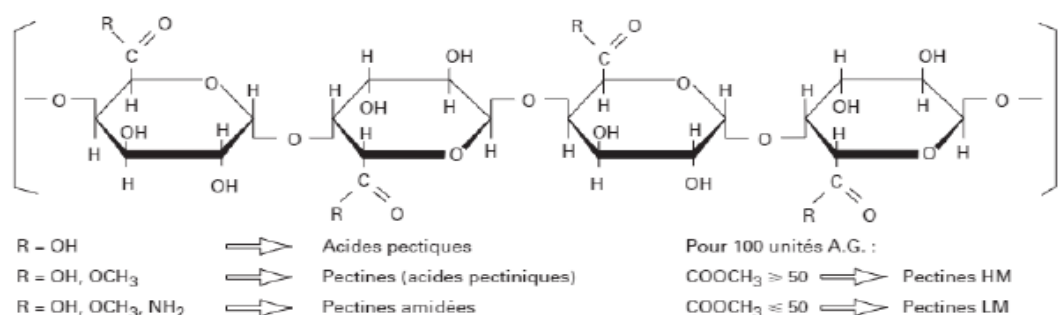


Figure n°7 : Structure et définition de la pectine.

5. Les propriétés physiques :

5.1 Propriétés gélifiantes : Un gel est un réseau tridimensionnel de macromolécules incluant un solvant. Celui-ci, est provoqué par des changements physiques ou chimiques qui tendent à diminuer la solubilité de la pectine, favorisant la formation de cristallisations locales (May (C.D.) et al, 1990). La gélification consiste en l'association des chaînes de polygalacturonate, par formation des zones de jonctions (Rees (D.A.) et al 1972). La présence des zones << chevelues >>> et surtout des coudes pectiques (unité rhamnose) limite la taille des zones de jonctions, empêchant une précipitation totale mais permettant à une même macromolécule d'être liée à plusieurs autres, facilitant la formation du réseau. Du fait des différences de DE, le mécanisme de gélification et les propriétés du gel sont différentes. Le gel de pectine HM est un gel acide et sucré, tandis que le gel de pectine LM est principalement calcique, thixotrope et thermoréversible ou irréversible selon le type de pectine utilisé et les conditions d'utilisation (Gérard. T, 2010).

5.2 Propriétés stabilisantes : La stabilité, dans le contexte des produits alimentaires, implique la prévention de la séparation des composants d'un milieu hétérogène, comme les morceaux de fruits

dans une préparation ou la pulpe dans une boisson fruitée. Cette propriété peut être obtenue de différentes manières : en augmentant la viscosité, en créant un réseau efficace pour maintenir les particules en suspension sans être perceptible, ou en masquant les composants interactifs. Par exemple, dans les boissons lactières acides, les pectines stabilisent les particules de caséine, évitant ainsi la sédimentation et la formation d'un anneau aqueux en surface (Gérard. T, 2010).

5.3 Propriétés viscosifiantes : Contrairement à la gélification où un réseau tridimensionnel se forme, cette propriété est obtenue quand les molécules, du fait de leur structure, modifient le comportement de la phase continue, sans créer de zones de jonctions. Les pectines HM de haut poids moléculaire sont généralement utilisées dans des applications comme les boissons fruitées où elles présentent cette propriété. En ce qui concerne les pectines LM, on parlera plutôt de comportement typiquement viscoélastique. Leur comportement peut être modifié par la teneur en calcium du milieu (Gérard. T, 2010).

6. Le mécanisme de gélification :

Des pectines HM Une combinaison de liaisons hydrogènes et d'interactions hydrophobes est le mécanisme responsable de la gélification des pectines HM (**figure n°8**). Le réseau tridimensionnel résultant, capable de fixer le solvant, est constitué d'un empilement de zones homogalacturoniques estérifiées sous forme hélicoïdale. Le modèle proposé est le suivant (Gérard. T, 2010).

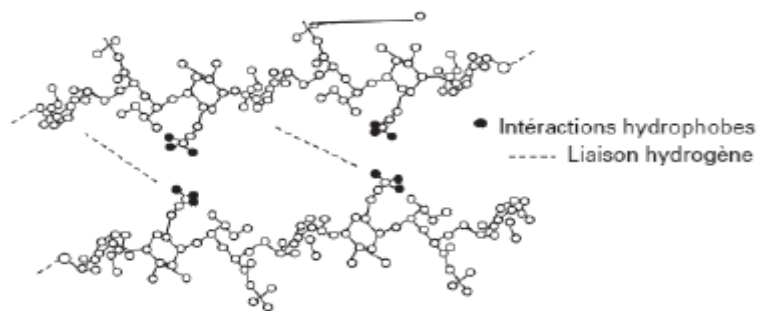


Figure n°8 : Zones de jonctions dans les gels de pectine HM.

6.1 Rôle de l'acidité dans la gélification:

La répulsion électrostatique entre les polymères est diminuée, du fait d'une plus large proportion de groupements carboxyliques non-ionisés. L'établissement de liaisons hydrogènes entre les groupes méthoxyle, carboxyle et alcool est alors favorisé (**figure n°9**) (Gérard. T, 2010).

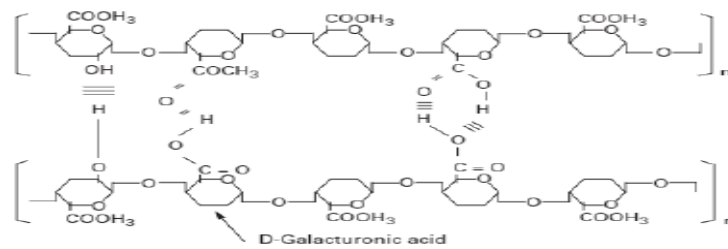


Figure n°9 : Liaisons hydrogènes à PH 3.

6.2 Rôle du sucre dans la gélification:

Le sucre agit en tant qu'agent déshydratant en réduisant l'activité de l'eau, favorisant ainsi le rapprochement des chaînes et la formation de liaisons hydrogène. Bien que ces liaisons hydrogène contribuent à environ 70% de la force de gel, elles ne sont pas suffisantes par elles-mêmes pour induire la gélification. Des interactions hydrophobes supplémentaires sont nécessaires pour former le réseau de gel (Oakenfull (J.G.) et al 1985).

Des liaisons faibles de type Van der Waals se forment entre les groupes méthoxyles, renforçant la structure. La longueur des zones de jonctions, variant de 18 à 250 unités d'acides galacturoniques, contribue également à la stabilité du réseau de gel. Cette longueur dépend des interactions hydrophobes, qui varient en fonction de la pectine et de la concentration en sucre. Ces derniers augmentent la stabilité thermique des gels en renforçant les interactions hydrophobes. Contrairement aux liaisons hydrogène affaiblies par la chaleur, les interactions hydrophobes deviennent plus fortes. Les zones de jonctions stabilisées par des liaisons hydrogènes, renforcées par des interactions hydrophobes, conduisent à un gel de pectine HM thermostable, à haute teneur en sucre et faible pH (Gérard. T, 2010).

6.3 Facteurs affectant la gélification :

Chimiquement, un gel se définit comme un réseau continu. Rhéologiquement, il se définit par la prédominance du comportement élastique sur le comportement visqueux. Ces deux composants sont influencés par de nombreux facteurs (Gérard. T, 2010) :

- Facteurs intrinsèques ; Degré d'esterification / Poids moléculaire / Sucres neutres et amidon / Groupes acétyles / Rhamose / Matière première.
- Facteurs extrinsèques ; pH / Sucres / Moment de l'ajout de l'acide / Temps de cuisson / Condition de conservation de la solution de pectine / Vitesse de refroidissement.

6.4 Caractérisation des gels de pectines HM :

Compte tenu des exigences spécifiques de la gélification, les pectines HM sont limitées à des applications restreintes telles que la confiture, la confiserie et les fourrages. Les tests de

caractérisation se concentrent principalement sur la température de gélification, la qualité et la force du gel. La température de gélification peut être mesurée à l'aide de rhéomètres hautement performants, ce qui peut être coûteux, ou avec des viscosimètres plus courants, offrant des résultats comparatifs en raison des conditions de mesure affectant la température de gélification. Pour évaluer la qualité et la force du gel, des tests rhéologiques non destructeurs (comme l'IFT, SAG/FIRA et les tests par oscillation) et destructeurs (comme le Tarr Baker, le Pektinomètre et l'Instron) sont utilisés pour choisir la pectine la mieux adaptée aux besoins du consommateur (Gérard. T, 2010).

7. Mécanisme de gélification des pectines LM :

Harvey (H.G.) a avancé en 1960 que Les gels se forment à partir de longues chaînes de polymères comme les pectines grâce à des liaisons entre macromolécules voisines, formant un réseau continu stable. Le type de liaison dépend des groupes chimiques le long des macromolécules et de leur environnement. La gélification des pectines LM implique différents types de liaisons, dont les ponts hydrogènes, les attractions ioniques et électro valentes, bien que ces liaisons ne soient pas entièrement définies. Les pectines gélifient en présence de calcium (**figure n°10**). Par analogie avec les alginates, Rees a proposé en 1972 (Rees (D.A.)) le modèle bien connu de la "boîte à œufs" dans lequel l'ion Ca^{2+} prendrait part à neuf liaisons de coordinence entre les molécules de pectine, incluant l'oxygène des liaisons glucosidiques, l'oxygène des groupes glycosidiques et l'alcool. La structure en "boîte à œufs" est limitée aux zones de la macromolécule pectique sans rhamnoses et avec des fonctions acides libres. La substitution des fonctions alcool secondaires, comme l'acétylation, entrave cette structure et donc la gélification. Les liaisons sont stables avec au moins sept groupes carboxyles consécutifs dans chaque chaîne. Les associations non covalentes par ponts hydrogènes et interactions hydrophobes sont également importantes. Les fonctions oxygène et hydroxyle permettent de multiples ponts hydrogènes le long de la chaîne de pectine pour stabiliser la jonction entre les molécules. Les groupes méthoxyles peuvent participer aux interactions hydrophobes (Gérard. T, 2010).

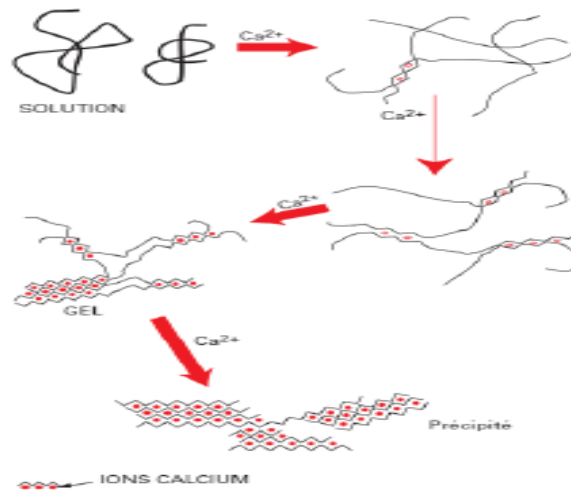


Figure n°10 : Gélification des pectines LM.

7.1 Facteurs affectant la gélification:

- Les facteurs intrinsèques sont :
 - masse moléculaire; sucres neutres et amidon; présence de groupes acétyles;
 - répartition des rhamnoses;
 - matières premières. Pour les pectines LM, les effets sont les mêmes que ceux des gels de pectine HM.
- Les facteurs extrinsèques sont:

-Le pH: Quand le pH est élevé, une plus grande quantité de sels de calcium est généralement requise. Cela est dû à la plus faible dissociation des groupes carboxyliques qui diminuent la probabilité de liaison, mais qui peuvent également être affectés par la solubilité des sels de calcium (**figure n°11**). Quand le pH est bas, la pectine réagit plus rapidement avec le calcium libre du milieu et une gélification optimale est obtenue avec une quantité moindre de calcium (**figure n°12**) (Gérard. T,2010).

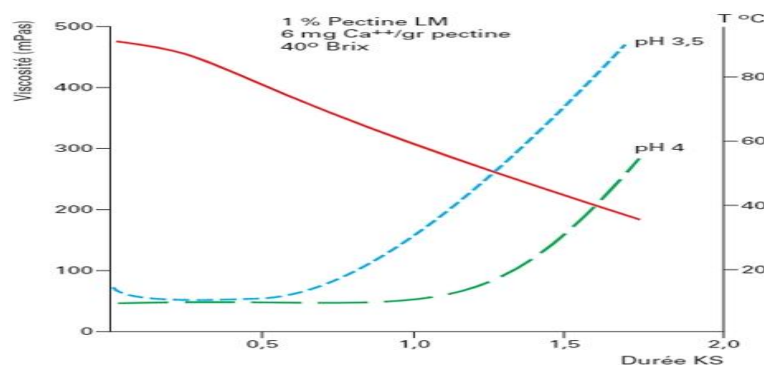


Figure n°11 : Réactivité d'une pectine LM en fonction du pH.

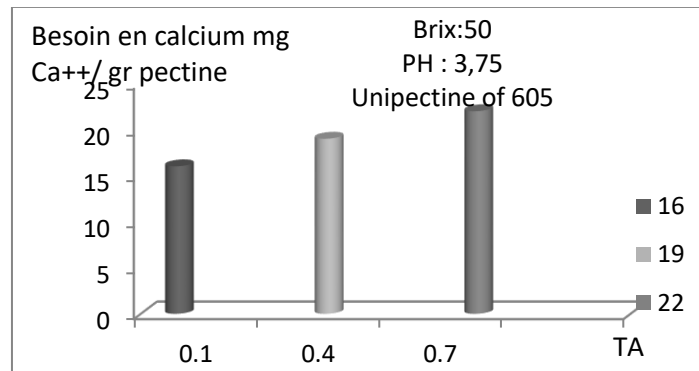


Figure n°12 : Besoin en calcium d'une pectine LM en fonction du TA.

- Force ionique: Quand la force ionique du milieu augmente, les pectines es LM ont besoin de moins de calcium pour gélifier. Cela peut s'expliquer par la capacité du milieu à diminuer les répulsions électrostatiques et donc à favoriser la formation de jonctions. Quand la force ionique augmente, les gels obtenus sont plus rigides (Gérard. T, 2010).
- L'acidité totale (AT): De la même manière, l'acidité totale titrable affecte la cinétique de réaction et donc la consommation en calcium. En fonction du milieu et par exemple des fruits utilisés, l'acidité totale guidera, comme le pH, les quantités nécessaires de calcium à ajouter (**figure n°13**).

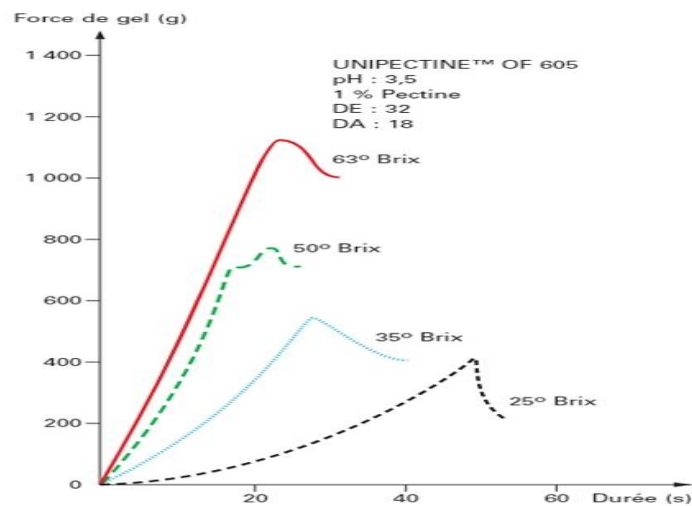


Figure n°13 : Force de gel d'une pectine LM en fonction de l'Extrait sec.

- Teneur en sucre :

L'ajout de sucre renforce le gel, élève la température de gélification et réduit la synérèse (Christensen (S.H.) 1986). Des taux de sucre accrus favorisent une gélification avec moins de calcium. Un extrait sec plus élevé accélère la réaction et diminue la quantité de calcium nécessaire,

crucial pour la gélification LM. Les qualités des sucres ont moins d'impact qu'avec les pectines HM, sauf pour le fructose, où un ajout de calcium supplémentaire peut compenser la faible force de gel. Le sorbitol inhibe la gélification des pectines LM non amidés.

- La température: Les gels de pectines LM sont réversibles en raison de leur mécanisme ionique, ce qui leur permet de se reformer sous contrainte mécanique ou thermique. La stabilité thermique dépend du nombre de jonctions formées, rendant les pectines LM non amidées plus stables au four que les amidées. Les pectines LM amidées sont préférées dans les applications nécessitant une réversibilité thermique, comme les nappages en pâtisserie (Gérard. T, 2010).

8. L'effet de la pectine sur la santé humaine :

La pectine se dégrade lentement dans l'intestin, ce qui permet son utilisation avec des sels de calcium pour traiter la diarrhée et réduire le risque de cancer du côlon, favorisant ainsi la santé intestinale en tant que pré-biotique (Tingirikari JMR, 2018). De plus, ses propriétés nutraceutiques la rendent utile dans la promotion de la santé, notamment pour réduire le cholestérol sanguin et la graisse du foie, faciliter l'activité intestinale, retarder l'absorption du glucose, stabiliser la pression artérielle, absorber des composés toxiques comme les métaux lourds, influencer les hormones pancréatiques exogènes et se lier aux bactéries pathogènes et à leurs toxines dans l'intestin pour les empêcher d'agir (Bhatia L et al, 2019).

9. L'application de pectine :

La pectine est largement utilisée dans l'industrie alimentaire pour sa capacité à former des gels dans une variété de produits, tels que les confitures, les gelées, les boissons et les produits de boulangerie, ainsi que comme substitut de matières grasses et/ou de sucre dans les aliments hypocaloriques. En médecine, elle est utilisée pour traiter la constipation et la diarrhée, et elle a été un ingrédient clé dans des médicaments tels que Kaopectate. De plus, la pectine est utilisée pour éliminer les métaux lourds des systèmes biologiques, comme émollient dans les pastilles pour la gorge, et comme stabilisant dans les produits cosmétiques. Dans le domaine médical, elle est explorée pour diverses applications, notamment dans les systèmes de libération contrôlée, les systèmes d'administration spécifiques au côlon et les dispositifs de colostomie, en raison de son faible coût et de sa faible toxicité. Cependant, la reproductibilité des caractéristiques de la pectine peut varier, ce qui peut poser des défis pour son utilisation dans les médicaments (Hielscher, 2024).

10. Les méthodes d'extraction de la pectine :

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour extraire la pectine des différents déchets lignocellulosiques dont chacun est décrit ci-dessous (Alaleh Z et al, 2021).

10.1. Méthode conventionnelle d'extraction de la pectine :

Les premières recherches sur l'extraction de la pectine par voie acide remontent à 1825 (Muzzarelli RAA, 2012). Ce processus, largement étudié, dépend de plusieurs facteurs tels que la température, le pH, les propriétés du solvant et le rapport solide/solvant (Srivastava P et al, 2011). Dans l'industrie, la pectine est généralement extraite par de l'eau acidifiée à haute température, souvent avec des acides minéraux comme le sulfureux, le nitrique et l'acide chlorhydrique (70–100 °C). Les acides organiques, ayant une constante de dissociation plus faible, provoquent moins de dépolymérisation des pectines (Di Donato P, 2014). Cette méthode d'extraction altère la structure de la pectine, ce qui peut avoir des conséquences souhaitables ou indésirables pour le producteur. Ensuite, de la pectine peut être libérée à la phase aqueuse. La précipitation des pectines se fait avec de l'oxalate d'ammonium (0,25%, pH 3,5, 75 °C, 90 minutes) ou avec de l'EDTA (EDTA : acide di sodique-éthylène-diamine-tétra-acétique) (0,5% 90 °C, 90 minutes) (Shrotri A, 2018).

10.2. Nouvelles méthodes d'extraction de la pectine :

10.2.1. Méthode d'extraction par micro-ondes : L'extraction par micro-ondes comprend des champs magnétiques et électriques. Une gamme de fréquences de 300 MHz à 300 GHz est appliquée dans le spectre électromagnétique (Wang H, 2016). L'efficacité de l'extraction de pectine par micro-ondes dépend des propriétés du solvant, de la puissance des micro-ondes, de la température et de la teneur en humidité de la matrice. Une combinaison d'eau comme solvant polaire et d'un acide comme conductivité ionique pourrait être utilisée comme solvant idéal avec une capacité d'absorption d'énergie élevée. Cette méthode peut être utilisée efficacement pour l'extraction de pectine à partir de matrices végétales (kumar M et al, 2020).

10.2.2. Méthode d'extraction par ultrasons : Les ondes ultrasonores, avec une gamme de fréquences à partir de 20 KHZ, créent des bulles de cavitation qui perturbent la paroi cellulaire, facilitant ainsi la pénétration du solvant et la formation de pores, grâce à une combinaison d'ondes de choc et d'ultrasons (Zhu Z et al, 2017). Cette méthode fonctionne à basse température et à faible consommation d'énergie, une extraction par ultrasons est donc une démarche écologique en raison de l'économie d'une quantité importante d'énergie (kumar M et al, 2020, Chemat F et al 2017). Extraction de pectine de mandarine et de pamplemousse l'utilisation de la méthode ultrasonore a été optimisée; (Polanco-Lugo E et al, 2019). Comparativement à la méthode conventionnelle, l'extraction par ultrasons a permis une récupération plus élevée de pectine de

pamplemousse (26,05%) et de mandarine (13,46%) en 30 et 15 minutes respectivement, et la pectine extraite a démontré de bonnes propriétés fonctionnelles et rhéologiques.

10.2.3. Méthode d'extraction d'eau sous-critique : L'extraction des composés pectiques se fait en utilisant de l'eau maintenue à l'état liquide sous une température critique (entre 100 °C et 374 °C) et une pression critique de 1 à 22,1 MPa, appelée eau sous-critique. (kumar M et al, 2020). Cette méthode utilise de l'eau pour l'extraction, qui est une eau verte, inflammable, solvant non toxique, bon marché et facilement disponible. Depuis cette méthode utilise des températures élevées pour l'extraction, elle peut provoquer une dégradation thermique de certains composés sensibles à la chaleur. Dans une étude de Chenet coll (Chen J et al, 2020), La méthode a permis d'extraire de la pectine des écorces d'agrumes, présentant une teneur plus élevée en acide galacturonique et un poids moléculaire inférieur. De plus, cette pectine a montré des activités biologiques fonctionnelles plus élevées que la pectine extraite conventionnellement des pelures d'agrumes (Alaleh Z et al, 2021).

10.2.4. Méthode d'extraction à haute pression : Dans cette méthode, une haute pression est utilisée pour l'extraction des composés de pectine issus de substrats végétaux. La méthode d'extraction comprend trois étapes : une augmentation de la pression, maintien de la pression et pression libérer. Dans la première étape, une pression de fluide de 100 à 1 000 Mpa est appliquée sur les substrats végétaux à température ambiante. Cette haute pression dégrade les tissus et les cellules végétales et augmente le transfert de masse des solvants environnants dans les plantes (kumar M et al, 2020). Cette méthode d'extraction nécessite des opérations mécaniques simples, ce qui conduit à une plus grande sécurité et une extraction plus rapide (Alaleh Z et al, 2021).

10.2.5. Méthode d'extraction enzymatique : Les enzymes sont utilisées pour catalyser l'hydrolyse, ce qui réduit la quantité de solvant nécessaire et permet d'obtenir une pectine de haute qualité et en grande quantité (kumar M et al, 2020). Cette méthode implique d'abord le mélange d'un tampon pour l'activité enzymatique avec le substrat à une température appropriée, suivi de l'addition de l'enzyme à un rapport adéquat. L'extraction est ensuite réalisée à des températures, vitesses et durées spécifiques. (Liew SQ et al, 2016). Les enzymes couramment utilisées pour l'extraction de la pectine comprennent xylose, protéase, cellulase, hémi cellulase, poly galacturonase, l' α -amylase et la pectine stérase (Yuliarti O et al, 2015).

CHAPITRE III :

Les huiles essentielles

1. Historique des huiles essentielles :

Les huiles essentielles ont captivé l'intérêt des hommes bien avant l'avènement des outils scientifiques pour analyser leur composition. À travers les continents, l'évolution de la médecine vers une approche plus précise et rationnelle a progressivement pris forme. Le médecin arabe Avicenne est crédité de la première distillation de l'huile essentielle pure, celle de la rose, en ayant recours à un ustensile qu'il a perfectionné : l'alambic (Véronique, 2020). L'utilisation des huiles essentielles et la reconnaissance de leurs propriétés curatives remontent aux civilisations chinoises et égyptiennes, figurant parmi les formes primitives de la médecine et de la cosmétique (Hielscher, 2024). Jusqu'au XXe siècle, elles sont restées peu exploitées en raison d'un manque de compréhension de leurs propriétés et de leur coût élevé. Leurs applications étaient diverses mais rarement associées aux traitements des infections, qu'elles soient internes ou externes. L'essor de l'aromathérapie a été rendu possible grâce à plusieurs scientifiques. Le chimiste lyonnais René-Maurice Gattefossé, par exemple, a forgé le terme "aromathérapie" en 1928 et a publié en 1931 un ouvrage détaillant les liens entre les structures des composants aromatiques et les propriétés des huiles essentielles. En Australie, les origines de l'aromathérapie remontent à 30 000 ans, avec les aborigènes qui utilisaient les plantes à des fins thérapeutiques par le biais de la fumigation. Ils accordaient une importance particulière à l'huile essentielle de Tea Tree, ou arbre à thé, désormais reconnue pour ses vertus antibactériennes, antivirales, antiparasitaires et antifongiques (Véronique, 2020).

2. Définition des huiles essentielles :

Une huile essentielle représente un extrait liquide, concentré et complexe, issu de la distillation par entraînement à la vapeur d'eau de plantes aromatiques ou de leurs parties (fleur, feuille, bois, racine, écorce, fruit, etc.). Elle constitue ainsi l'essence même de la plante aromatique, contenant environ une centaine de molécules terpéniques et aromatiques, qui se distinguent par leur efficacité et leur originalité pour la santé au quotidien (Pranarôm, 2009).

En revanche, une essence est obtenue par une méthode plus directe : l'expression. Cette technique consiste à briser mécaniquement les "poches à essence" des zestes frais d'agrumes afin de recueillir les essences. Cependant, cette méthode est uniquement applicable aux zestes de citron, de mandarine, d'orange, de bergamote, de lime, de pamplemousse, etc. (Pranarôm, 2009).

3. Composition chimique :

Les constituants des huiles essentielles appartiennent, de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part, et le

groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane, beaucoup moins fréquents, d'autre part. Elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus dégradatifs mettant en jeu des constituants non volatils (Bruneton, 1999). Les terpènes sont des hydrocarbures naturels, de structure cyclique ou de chaîne ouverte, leur particularité structurale la plus importante est la présence dans leur squelette d'unité isoprénique à 5 atomes de carbone C_5H_8 . Ils sont subdivisés selon le nombre d'entité isoprènes en monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes, tétraterpènes (Hernandez Ochoa, 2005).

4. Propriétés physiques des huiles essentielles:

Selon Bardeau (Bardeau, 1976) et Bruneton (Bruneton, 1999) et Legrand (Legrand, 1978), les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques:

- ❖ Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- ❖ Leur point d'ébullition varie de 160° à $240^{\circ}C$.
- ❖ Leur densité varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles de sassafras, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).
- ❖ Elles ont un indice de réfraction élevé.
- ❖ Elles dissolvent les graisses, l'iode, le soufre, le phosphore et réduisent certains sels.
- ❖ Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides, voire rétinoides, très odorantes et volatiles.
- ❖ A température ambiante, elles sont généralement liquides, incolores ou jaunes pâles, il existe, cependant, quelques exceptions, exemple : huile essentielle à azulène de coloration bleue.

5. Utilisation des huiles essentielles :

La multiplicité de leurs usages dans de nombreux secteurs industriels et l'engouement des consommateurs pour ces produits de qualité. L'industrie des cosmétiques, savonneries et de parfums constitue le plus gros consommateur d'huiles essentielles (M.F. Balandran et al, 1985 - C. Shahi et al, 2009). Elles sont utilisées comme matière première de base dans la fabrication des parfums et d'autres produits cosmétiques (F.Jr. Fischetti et al, 2010 - N.Y.O. Muyima et al, 2002). En phytothérapie, l'aromathérapie est une thérapie naturelle qui utilise les huiles Essentielles pour traiter des pathologies humaines (et vétérinaires), dans le sens où elle utilise des extraits de

plantes et des molécules aromatiques issues des végétaux. L'huile essentielle d'orange peut être ajoutée à des produits de soins de la peau, tels que les lotions ou les crèmes. Elle peut aider à revitaliser la peau et à lui donner un éclat naturel.

6. Procédés d'extraction des huiles essentielles :

- Extraction à froid ou mécanique principalement utilisée pour les agrumes.
- Distillation à la vapeur d'eau, ce procédé d'extraction est le plus ancien et le plus efficace.

6.1. Extraction par distillation :

Les rendements en huiles essentielles de la distillation dépendent de la plante concernée. La technique d'extraction des huiles essentielles utilisant l'entraînement des substances aromatiques grâce à la vapeur d'eau est la plus utilisée à l'heure actuelle.

Il existe trois différentes méthodes utilisant ce principe : l'hydro-distillation, l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydro-diffusion (Véronique, 2020).

6.1.1 L'hydro-distillation :

C'est la méthode la plus ancienne (**figure n°14**). Pour ce faire, on charge la cuve d'un alambic en plantes aromatiques auxquelles on ajoute une quantité d'eau correspondant à deux, et jusqu'à six fois la quantité d'eau en matières premières. On porte l'ensemble à la température nécessaire à la production de vapeur d'eau, en restant toutefois en-dessous de 100°C (Mikaël, 2023).

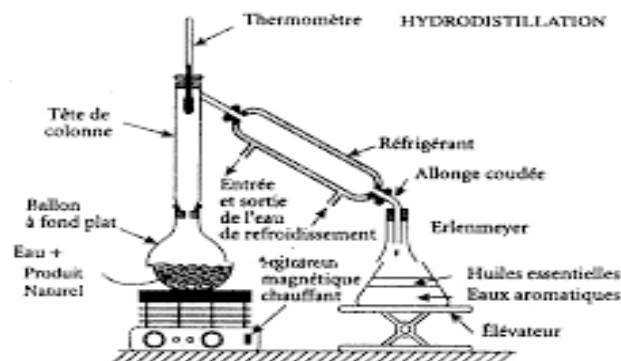


Figure n°14 : Extraction des huiles essentielle par hydrodistillation.

6.1.2 Distillation par entraînement à la vapeur d'eau :

La méthode la plus récente de distillation par entraînement à la vapeur d'eau, se base sur le même principe que l'hydro-distillation si ce n'est que la vapeur d'eau est injectée depuis une chaudière distincte de l'alambic de distillation. Cela permet d'éviter les altérations hydrolytiques (particulièrement des esters) liées à l'ancien procédé de distillation ; ce qui constitue une nette amélioration quant à la qualité des huiles essentielles obtenues. L'essence aromatique, devenue huile essentielle en raison des transformations liées aux paramètres de la distillation (oxygène, eau, vapeur d'eau et température), et l'eau distillée, circulant dans le serpentin de l'alambic, s'écoulent et se séparent dans l'essencier, un récipient muni de deux orifices. Celui du haut permet de recueillir l'huile essentielle, en général plus légère que l'eau, et celui du bas laisse s'écouler l'hydrolat (Mikaël, 2023). La percolation ou hydro-diffusion :

C'est une méthode également récente, qui fonctionne à l'inverse de la distillation. En effet, on injecte la vapeur d'eau de haut en bas, au lieu de bas en haut. Cette méthode présente, pour certaines plantes (les conifères par exemple ou encore la cannelle) (Mikaël, 2023).

6.2. L'Expression à froid :

L'expression à froid est exclusivement réservée aux matières premières de la famille des Hespéridés, où l'essence se trouve dans des petites glandes de l'épicarpe des agrumes communément appelé « zeste ». Cette technique consiste à dilacérer mécaniquement l'écorce du fruit pour en recueillir, de diverses manières, les essences contenues dans les sacs oléifères (Mikaël, 2023). Ces essences non distillées sont peu stables et s'oxydent facilement, ainsi, il est conseillé de les consommer plus rapidement que les HE distillées (Mikaël, 2023).

6.2.1 Extraction par solvant :

Certaines plantes comme le jasmin et la jacinthe ne tolèrent pas la chaleur. Il est donc impossible d'utiliser la distillation à la vapeur pour en extraire l'huile essentielle. Afin d'y remédier, on utilise des solvants (méthanol, hexane, éther...). Les méthodes sont extrêmement efficaces, l'huile essentielle qui en résulte étant très concentrée (Ivy, 2020).

6.2.2 L'extraction par CO₂ supercritique :

La technique est beaucoup plus récente et elle engendre des dépenses importantes. En revanche, le résultat est de très haute qualité. Le principe s'inspire de la méthode d'extraction par solvant mais en utilisant le dioxyde de carbone plutôt que les solvants classiques. La matière végétale est placée

dans des paniers dotés de filtres qui sont ensuite disposés dans des extracteurs. Le gaz carbonique circule dans ce dispositif au moyen d'une pompe intégrée. Lorsque le CO₂ atteint son état supercritique (température de 31°C à 33°C), il est à la limite de son état gazeux et de son état liquide. L'huile essentielle se dissout dans le gaz carbonique à l'état supercritique. Le CO₂ étant inerte, il n'y a aucun risque qu'il provoque une quelconque interaction chimique avec les huiles extraites ainsi obtenues. Cette technique se révèle pratique et efficace pour préserver les huiles essentielles fragiles, exigeant d'être extraites à basse température pour éviter la dénaturation (Ivy, 2020).

PARTIE II :

Partie expérimentale

CHAPITRE I :

Matériels et méthodes

I. Extraction des substances pectique.

1- Préparation de la matière première :

La matière première utilisée pour l'extraction des substances pectiques se manifeste dans les résidus d'oranges en particulier les écorces des oranges douces qui ont été récupérés des ménages après consommation de la partie comestible.

Une partie des écorces a été fraîchement utilisée et l'autre partie a été d'abord séchée.

A- Préparation des écorces fraîches:

- Lavage :

Les écorces sont lavées, nettoyées et découpées en petits morceaux (figure n°15).



Figure n°15 : Ecorces d'oranges.

- Dilacération:

Cette étape consiste à un hachage des écorces en petites particules de 2 à 6 mm de diamètre (figure n°16)



Figure n°16 : (écorces broyées).

- Blanchiment:

Les écorces broyées sont chauffées dans l'eau distillée à 95°C - 98°C pendant 5 min pour inactiver les enzymes, puis rapidement refroidies.

- Lavage :

Le but de cette opération est l'élimination des substances solubles dans l'eau comme les sucres, les substances colorantes qui nuisent à l'extraction de la pectine. Le lavage est répété plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à obtention 0° Brix dans les eaux de lavage, les écorces sont alors égouttées et pressées.

- **Pressage :**

Après égouttage, les écorces sont pressées dans une presse à vis manuelle pour enlever le maximum d'eau et substances solubles, le gâteau obtenu est la pâte de solubilisation.

B- Préparation des écorces séchées

Les écorces lavées sont séchées à une température de 70°C dans une étuve de type (*memmert*), puis broyées dans un broyeur type (*waring*) et tamisées à travers des tamis de 500µm et 200µm, puis stockées à l'abri de l'humidité jusqu'à leurs utilisation.

- **Détermination de la matière sèche :**

La détermination de la matière sèche a été réalisée sur le résidu frais et séchés, selon la méthode décrite par AFNOR (AFNOR, 1980). La méthode consiste à une dessiccation d'une prise d'essai de 5 g dans une étuve thermostatée à 105°C jusqu'au poids constant, la matière sèche est calculée comme suit:

$$MS \% = \frac{(m_2 - m)}{(m_1 - m)} \cdot 100$$

Tel que:

MS %: est la teneur en matière sèche en pour cent;

m_2 : est la masse de la capsule avec la prise d'essai après séchage, en g.

m: est la masse de la capsule vide, en g.

m_1 : est la masse de la capsule avec la prise d'essai avant séchage, en g.

On déduit l'humidité relative du produit comme suit:

$$H\% = 100 - MS\%$$

2- Extraction des substances pectiques :

La méthode adoptée pour l'extraction des substances pectiques est celle décrite par Benchabane (Benchabane, 1984). La méthode consiste à:

2.1- Une solubilisation des substances pectiques :

Les écorces sont mis dans l'eau distillée à un rapport écorces eau (1 : 5), puis acidifiées à pH 2,8 par HCl (1 N), le mélange est maintenu en agitation à une température de 90°C pendant 60 minutes (figure n°17).



Figure n°17 : Solubilisation des substances pectiques.

2.2- Une filtration :

Le mélange aussi chaud est filtré sur une couche de terre diatomée disposée sur un tissu dans un Büchner. Ce dispositif de filtration baigne dans la glace. Le culot est repris pour une deuxième filtration puis les deux filtrats sont réunis et conservés à 0°C (**figure n°18**).

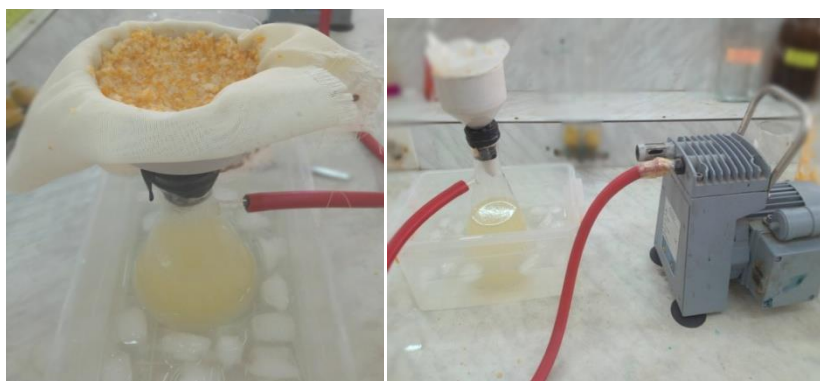


Figure n°18 : Dispositif de filtration utilisé.

2.3- Une purification - conservation :

Après séjour d'une nuit au réfrigérateur, le jus pectique trouble est clarifié par centrifugation (3000 t/min 10 min) (Annexe n°2). Le surnageant clair est concentré sous vide (50°C) au 1/5 (Annexe n°2), puis le pH est ajusté à 4 - 4,2. Le jus pectique concentré (**figure n°19**) est stocké à 0°C pour éviter toute dégradation de pectine.



Figure n°19: Jus pectique concentré.

2.4- Une précipitation à l'alcool :

A un volume de jus pectique concentré est ajouté deux volumes d'éthanol à 96%. On laisse en agitation pendant 30 min, puis on laisse reposer 30 min au réfrigérateur, le précipité obtenu est filtré sur un tissu en coton, puis redispersé dans un minimum d'eau distillée et précipite une deuxième fois dans l'éthanol. Puis le précipité est suspendu dans l'éthanol 80°C puis à 60°C, puis filtré sur un bûcheur. Ce lavage est répété jusqu'à disparition des chlorures (**figure n°20, annexe n°2**).



Figure n°20: Gel de pectine.

2.5- Un lavage à l'acétone :

Un dernier lavage à l'acétone est réalisé pour éliminer toutes d'alcool absorbé par les pectines.

2.6- Séchage:

Le gel pectique est séché à basse températures sous vide (**Figure n° 21**).



Figure n°21: Les gels pectiques après séchage: La pectine blanche est celle extraite des écorces fraîches; la pectine jaunâtre est celle extraite des écorces séchées.

Stockage des pectines :

Les pectines obtenus sont broyées pour obtenir une poudre fine, cette dernière est stockée à l'abri de l'humidité et à 4°C.

Rendement d'extraction :

Le rendement des substances pectiques est déterminé en ramenant le poids de la pectine sèche à masse de la matière première d'extraction.

$$R\% = \frac{\text{Masse de la pectine sèche}}{\text{Masse de la matière première}}$$

3. Caractérisation des substances pectiques :**3.1- Dosage de l'acide galacturonique (Thibault ; 1983) :**

Le dosage de ces substances est généralement réalisé par la détermination de leur teneur en acide galacturonique, ce dernier est déterminé par la méthode au méta-hydroxydiphényl (MDHP).

Le principe de la méthode est basé sur le chauffage en milieu acide concentré, les substances pectiques qui sont totalement dépolymérisées et les oses obtenus (acide galacturonique est éventuellement hexoses, pentoses et méthyl pentoses) sont transformés en dérivés furfuriques (acide 5-formylfuroïque). Ces dérivés se condensent alors avec le méta-hydroxydiphényl pour former des complexes colorés dont le maximum d'absorption est situé entre 520-530 nm (**Figure n°22**).

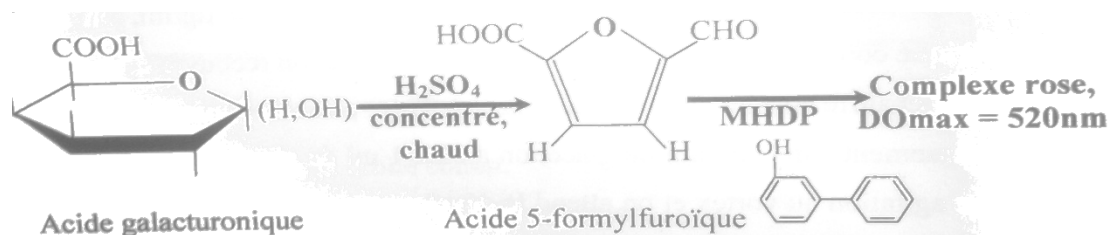


Figure n°22 : Principe de dosage des acides uroniques par colorimétrie.

Mode opératoire :

On verse dans un tube à essai en pyrex 1 ml de solution pectique (0,35%) ou de la gamme d'étalonnage d'acide galacturonique, on ajoute 6 ml d'acide sulfurique concentré, on agite le tube dans un vortex et on recouvre d'un bouchon non hermétique. On chauffe dans un bain marie 85°C pendant 5 min. Après refroidissement dans un bain glacé, on ajoute 1 ml de réactif MHD. On effectue une deuxième agitation au vortex et on attend le développement de la coloration rose pendant

25 min. La lecture s'effectue au spectrophotomètre 520 nm contre un blanc qui subit le même traitement que l'échantillon. La teneur en acide galacturonique est déterminée selon la relation ci-dessous :

$$AG = p \times d \times DO_{520} \times 0,91$$

Avec :

p : la pente de la courbe d'étalonnage d'acide galacturonique.

d : facteur de dilution.

0,91 : coefficient correctif.

DO₅₂₀: Densité optique ou absorbance à 520 nm.

3.2- Détermination de la teneur en Méthoxyle :

La détermination de la teneur en méthoxyle dans la pectine est une analyse importante car elle influence les propriétés de gélification de la pectine (Zibo, 2020). En effet, le mécanisme de gélification dépend du degré d'acidité, de la teneur en sucre, de la température et du degré de méthylation de la pectine (Stéphane B, 2016).

Mode opératoire :

On additionne 25 ml de NaOH (0,25 N) à la solution de pectine, on maintient le mélange en agitation magnétique et on le laisse reposer pendant 30 min à température ambiante. Ensuite, on ajoute 25 ml de HCl (0,25 N) au mélange, puis on titre avec NaOH (0,1 N) en présence de la phénolphthaléine, jusqu'au virage de la couleur de l'indicateur coloré au rose pâle, on note V₂ le volume de NaOH versé.

$$\text{MeO (\%)} = \frac{\text{még de NaOH} \times 31 \times 100}{\text{masse de l'échantillon (mg)}}$$

Avec :

még : méli équivalent.

31 : masse moléculaire de méthoxyle (MeO).

3.3- Détermination du degré d'estérification (DE) :

Le degré d'estérification (DE) de la pectine est un paramètre très important qui fait référence à la somme des proportions d'estérification méthylique, d'acétylation et d'amidation dans la pectine (Zibo, 2020). Le DE est déterminé par titrage selon la méthode de Schutz (1965) et Schweigers (1965).

Mode opératoire :

On titre 10 ml de solution de pectine à 1% par NaOH (0,1 N) (titration A) en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur, Ensuite on désertifie cette pectine par l'addition de 20 ml d'NaOH (0,5 N) qu'on laisse reposer pendant 30 min. On neutralise l'excès de NaOH restant par l'addition de HCl (0,5 N). Et enfin on titre par NaOH (0,1 N) (titration B) en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur.

$$DE = \frac{B}{A + B} \times 100$$

Avec :

DE : degré d'estérification.

A : Volume de NaOH (0,1 N) utilisé dans titration A.

B : Volume de NaOH (0,1 N) utilisé dans titration B.

3.4- Détermination de la viscosité de la pectine obtenue :

La viscosité de pectine obtenue est déterminée à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille (type *Fungilab*, (**figure n°23**).

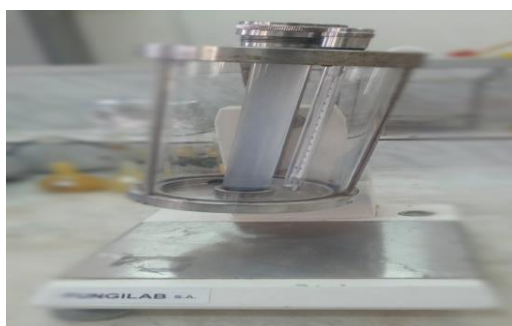


Figure n°23: Viscosimètre à chute de bille.

La viscosité spécifique est déterminée à différentes températures (4°C, 20°C, 40°C, 60°C et 80°C) pour différentes concentrations de pectine allant de 0,2% jusqu'au 1,5% (**figure n° 24**). La viscosité spécifique est calculée selon l'équation:

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_s}$$

Avec :

t : temps d'écoulement de la solution(s) en s;

ts : temps d'écoulement de la solvant(s) en s;



Figure n° 24: Solution de pectine à différentes concentrations (les solutions jaunâtres sont celle de la pectine extraites des écorces séchées, les solutions pectiques des écorces fraîches ne présentent aucune couleur).

La viscosité dynamique de la solution pectique est alors calculée selon la relation ci-dessous:

$$\eta = K (\rho_1 - \rho_2) \times t$$

K : constante de bille mpa.s. cm³/g.s ;

ρ_1 : densité de la balle en g/cm³ ;

ρ_2 : densité du liquide à mesurer température en g/cm³ ;

t : temps de chute de la balle en secondes.

3.5. Détermination de poids moléculaire viscosimétrique moyen de la pectine :

Dans un milieu dilué la viscosité réduite varie avec la concentration du soluté, suivant la relation de **Huggins** :

$$\eta_{red} = [\eta] + \lambda_H * C * [\eta]^2$$

Où :

η_{red} : est la viscosité réduite qui est égale à la viscosité spécifique rapportée à la concentration du soluté;

$[\eta]$: est viscosité intrinsèque en dl/g ;

λ_H : est le coefficient de Huggins, en général inférieur à 0,9 ;

C: est la concentration du soluté en g/dl.

Une seule valeur qui n'est pas liée avec la concentration est la limite de la viscosité réduite à la concentration qui tend vers zéro.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$$

La valeur $[\eta]$ s'appelle viscosité caractéristique ou intrinsèque. La viscosité intrinsèque est liée à la masse moléculaire moyenne viscosimétrique par la relation de **Mark- houwink**.

$$[\eta] = K * M_v^\alpha$$

Où :

$[\eta]$: est la viscosité intrinsèque de la solution;

M_v : est la masse moléculaire viscosimétrique moyenne;

K et **α** sont des constantes caractéristiques du milieu et du polymère.

II. Extraction des huiles essentielles des écorces d'oranges

1. Préparation de la matière première :

Les huiles essentielles sont extraites des écorces d'oranges fraîches préalablement lavées et dilacérées.

2. Procédés d'extraction : Le procédé adapté pour l'extraction des huiles essentielles est celui d'hydro-distillation; en utilisant une installation de distillation montée au laboratoire (**figure n° 25**), et l'appareil de Clevenger (**figure n°26**)



Figure n°25: Installation d'hydro-distillation avec réfrigérant incliné.

Les écorces sont broyées qu'on les met dans un ballon pendant 3h. On ajoute le réfrigérant, où le

mélange est distillé, puis recueillis dans un Erlen-méyer rodé. Les huiles essentielles sont séparées de l'eau dans une ampoule à décanter, puis séchées par le sulfate de sodium anhydre et enfin conservés à 4°C et à l'abri de la lumière.

En utilisant Clevenger (**figure 26**), on immerge 200 grammes d'écorces d'oranges dans 800 ml d'eau distillée dans un ballon de distillation de 2000ml. Le ballon de Clevenger est chauffé doucement pendant 3 heures. L'eau bout et forme de la vapeur, qui entraîne les huiles essentielles de l'écorce d'orange. La vapeur d'eau, chargée des huiles essentielles, est dirigée à travers un tube de condensation refroidi, où elle se condense en un liquide. Ce liquide, composé d'eau et d'huile essentielle, est recueilli dans un réceptacle appelé séparateur de Clevenger. Une fois que la distillation est terminée, l'huile essentielle peut être récupérée en lui ajoutant le sulfate de sodium anhydre, puis filtrée et conservée à 4°C et à l'abri de la lumière.

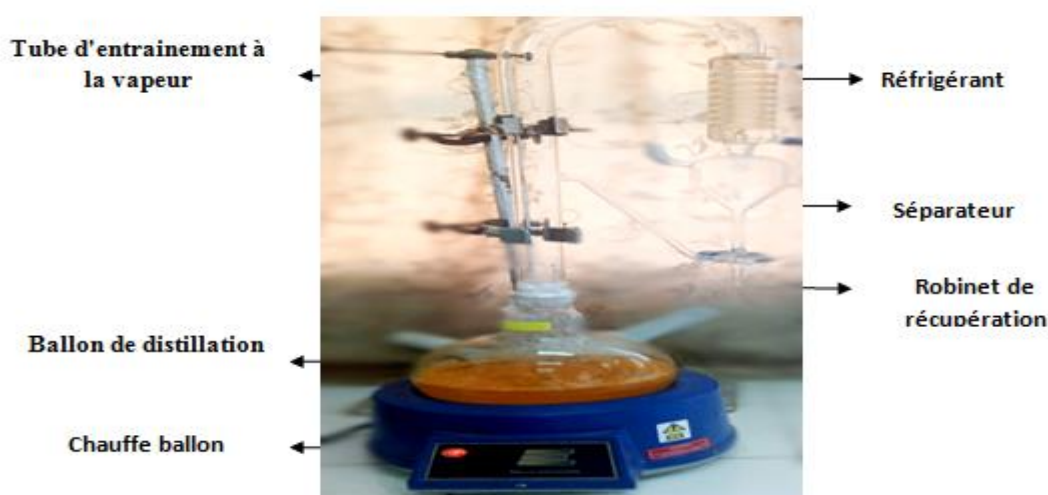


Figure n°26: extraction les huiles essentielles par Clevenger.

3. Détermination du rendement d'extractions :

Selon la norme (AFNOR, 1999), le rendement en huile essentielle (RHE) est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle obtenue après l'extraction (M') et la masse de la matière végétale utilisée (M). Le rendement est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule suivante:

$$\text{RHE (\%)} = \frac{M'}{M} \times 100.$$

RHE: Rendement en huile essentielle ;

M': Masse d'huile essentielle en gramme ;

M: Masse de la matière végétale utilisée en gramme.

4. Caractérisation physico-chimiques des huiles essentielles:

4.1 Détermination de la densité :

La densité est une grandeur physique qui caractérise la masse volumique d'un matériau par unité de masse volumique d'un corps de référence dans les mêmes conditions de température et de pression atmosphérique. Pour cela nous avons déterminé la masse volumique de l'huile que nous avons rapportée à celle de l'eau (corps de référence) selon la méthode AFNOR.

Le mode opératoire appliqué est celui de la méthode pycnométrique qui consiste à incuber 5 ml d'huile essentielle (le volume doit être ajusté avec précision dans le pycnomètre) dans un bain marie à 20°C et au réfrigérateur à 4°C, après le temps d'incubation le volume est à nouveau ajusté avec précision, puis pesé dans une balance de précision. La même opération est répétée en remplaçant l'huile essentielle par l'eau distillée.

4.2 Détermination de l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante (Afnor, 2000).

Le réfractomètre est d'abord étalonné en mesurant les indices de réfraction des produits étalons (eau distillée, d'indice de réfraction 1,3330 à 20 °C). On vérifie que le réfractomètre est maintenu à la température appropriée pour les lectures. Une fois cette vérification effectuée, l'échantillon à tester est placé dans le prisme du réfractomètre. Après stabilisation de la température de l'échantillon à 20°C, on prélève la valeur lue sur une échelle observée par l'oculaire du réfractomètre.

4.3 Détermination du pouvoir rotatoire :

Le pouvoir rotatoire est une propriété physicochimique générique des liquides organiques contenant des composés chiraux, tels que les huiles essentielles et les huiles végétales. Il peut être mesuré en contrôle de routine pour vérifier la conformité d'un échantillon suivant une spécification et pour trier les échantillons anormaux. L'analyse du pouvoir rotatoire des huiles essentielles est une mesure physique régulièrement utilisée afin de confirmer ou mettre en cause la qualité d'une huile essentielle. Par exemple, elle permet de vérifier qu'aucun composé synthétique n'a été ajouté à l'huile (Théophane de la Charie, 2024).

La solution d'huile essentielle est préparée à une concentration de 0,5%, elle est placée dans le tube planimétrique du polarimètre (type Schmidt Haensch); Le pouvoir de rotation est lue sur l'échelle du vernier après avoir réglé la pénombre observée par l'oculaire de l'appareil (figure n°27). Le pouvoir rotatoire spécifique est calculé selon la loi de Biot ci-dessous:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{\alpha}{L \cdot C}$$

Avec:

$[\alpha]_D^{20^\circ}$: est le pouvoir rotatoire spécifique à 20°C ;

α : Pouvoir rotatoire lu sur l'appareil ;

L : est la longueur du tube contenant la solution (100 dm);

C : est la concentration de la solution.



Figure n°27: Polarimètre de laboratoire.

4.4 Détermination de l'activité antioxydant:

La détermination de l'activité antioxydant des huiles essentielles est généralement effectuée en utilisant diverses méthodes de test, dont le test DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est l'un des plus courants. Ce test mesure la capacité d'un antioxydant, souvent des composés phénoliques présents dans les huiles essentielles, à réduire le radical chimique DPPH° par transfert d'un hydrogène (Véronique B et al, 2016). Les antioxydants présents dans les composés testés peuvent neutraliser le radical libre du DPPH en lui transférant un électron, ce qui réduit sa concentration et diminue l'intensité de sa couleur (**figure n°28**). Cette diminution de couleur est quantifiée pour évaluer l'activité antioxydant des composés responsables sur la réduction de la couleur.

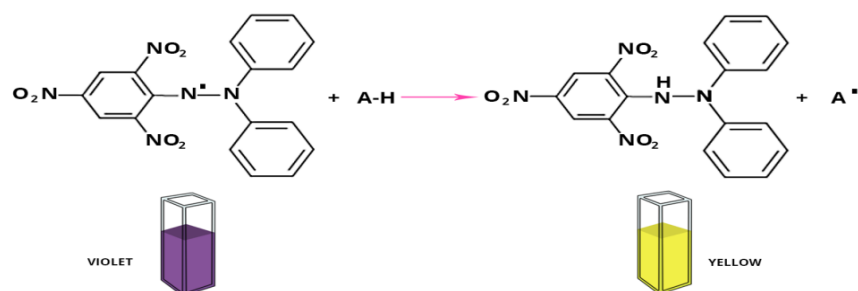


Figure n°28: Activité antioxydant des huiles essentielles par le test de DPPH.

Une solution de DPPH est préparée à 0,0025g/100ml de méthanol, on verse 1,95 ml de cette solution dans des tubes à essai aux quels on ajoute 50µl de l'huile essentielle à différentes concentrations; les tubes à essais sont incubés à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 20 min, puis l'absorbance de ces solutions est lue à 517 nm. Un contrôle négatif est préparé dans les mêmes conditions on remplaçant 50µl d'huile essentielle par 50µl de méthanol. Un contrôle positif est préparé en utilisant l'acide ascorbique à 0,05%. L'activité anti-radicalaire est calculée selon la relation:

$$\%(AA) = [(A_{517 \text{ contrôle}} - A_{517 \text{ échantillon}})/A_{517 \text{ contrôle}}] \times 100$$

Sachant que:

$A_{517 \text{ contrôle}}$: est l'absorbance du control négatif;

$A_{517 \text{ échantillon}}$: est l'absorbance des extraits ou de la référence.

4.5 Détermination du pouvoir antioxydant de réduction du fer(FRAP) :

Le pouvoir réducteur du fer (Fe^{3+}) dans les extraits est déterminé selon la méthode décrite par Oyaiz (1986) et Bougandoura (2013). La méthode de la réduction du fer est basée sur la réduction de fer ferrique en sel de fer par les antioxydants qui donnent la couleur bleu (Ou et *al.*, 2001). Lorsqu'un échantillon contenant des composés antioxydants est ajouté à la solution réactive, les composés antioxydants réduisent les ions ferriques (Fe^{3+}) en ions ferreux (Fe^{2+}). Cette réaction se produit grâce au transfert d'électrons des composés antioxydants aux ions ferriques (**figure n° 29**).

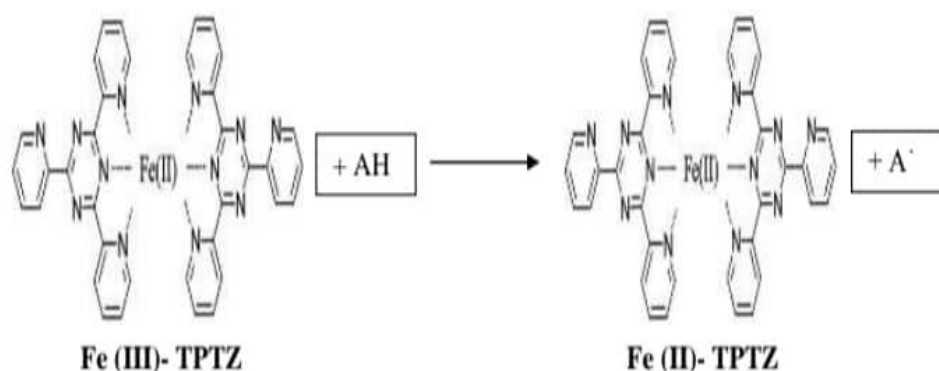


Figure n°29 : Mécanisme réactionnel intervenant lors de test FRAP entre le complexe Fe III et un antioxydant.

A un 1 ml d'huile essentielle on ajoute 2,5 ml de solution Tampon phosphate (pH 6,6) et 2ml de Ferricyanure de potassium ($\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$) à 1%. Le mélange est incubé à 50°C pendant 20 min. Après 2,5 ml d'acide trichloroacétique (TCA) à 10% sont additionnés au mélange. Le tout est centrifugé à 3000 tr/min pendant 10 min. 2,5 ml du surnageant est mélangé avec 2,5 ml d'eau distillée et 0,5 ml de trichlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1%)). L'absorbance est mesurée à 700 nm contre un blanc préparé dans les mêmes conditions. L'acide Ascorbique 0,5% est utilisé comme contrôle positif.

5. Elaboration des films comestible bioactifs (avec pouvoir antioxydant) :

La formulation appliquée pour l'élaboration d'un film plastifié et bioactif est inspirée des travaux antérieures de Al Mahdi (2006) et Yahyaoui (2020), le principe de la méthode est basée sur la technique de coacervation simple. Dans cette élaboration nous testons l'aptitude de la pectine extraite à formuler un film comestible; l'incorporation des huiles essentielles dans le film permet d'obtenir un film bioactif avec un pouvoir antioxydant. La pectine extraite est solubilisée dans l'eau distillée à une concentration de 3%, puis le glycérol est ajouté à raison de 2%, le mélange est maintenu en agitation magnétique pendant 15 minutes puis des quantités variables d'huiles essentielles sont ajoutées (0%, 0,25%, 0,5% et 1%), 0,5 % de tween 80 sont ajoutés, le tout est maintenu en agitation pendant 15 minutes, puis dégazé et étalé en couche fine dans des boîtes de pétri, ces dernières sont placées dans l'étuve de séchage à 40°C pendant 48 heures, puis démoulés et conservés à 4°C. Dans les mêmes conditions des films sont préparés à partir d'une pectine commerciale.

6. Propriétés mécaniques des films :

Cette analyse a été réalisée au niveau de l'unité de recherche des matériaux de l'université de Boumerdes.

Nous avons utilisé l'appareil DMTA (**figure n°30**), Appareil d'analyse thermomécanique dynamique. Le test consiste à mettre un échantillon du film d'une largeur de 1 cm et d'une longueur de 8 à 10 cm entre deux pinces et de l'étirer ensuite jusqu'à la rupture. À partir de la série des valeurs de l'élongation ε (%) et de la force normale appliquée $F(N)$ qu'on obtient en newton, on calcule la valeur σ de l'élongation (MPa) et le module de Young E (GPa).

$$E = \sigma / \varepsilon$$

$$\sigma = F/A$$

Avec A la section à laquelle on a appliqué la force F .



Figure n°30 : Appareil DMTA.

CHAPITRE II :

Résultats et discussion

I. Les résidus d'oranges

Les résidus frais ou pressés possèdent des teneurs élevées en eau (**78,87%**), de ce fait c'est un produit périssable qui fermente rapidement et développe vite des moisissures. La teneur en eau dépend de la variété du fruit, la saison et région de récolte et éventuellement le taux d'extraction du jus de fruit. Singh et ses collaborateurs (Singh et al, 2011) ont signalé que le taux de matière sèche dans les résidus d'oranges se situe dans les alentours de 23%, cette valeur est très proche de celle trouvée dans nos travaux qui est de l'ordre de **21,13%**.

L'élimination de l'eau dans les résidus permet de prolonger leur durée de conservation et augmente leurs teneurs en matières sèches. Le séchage de nos résidus nous a permis de réduire la teneur en eau jusqu'à 10,10%, cette teneur en eau correspond probablement à l'eau liée qui ne peut être éliminée que par d'autres procédés comme la lyophilisation.

1. Rendements d'extraction en substances pectiques :

Le rendement en substances pectiques est exprimé par les histogrammes de la **(figure n°31)**. La masse sèche de pectine obtenue des résidus frais est de **0,8%**, cette teneur a augmenté jusqu'à **1,69%** dans les résidus séchés. Ces valeurs restent faibles par rapport aux valeurs citées dans la littérature, qui varient entre 16% et 31% relativement à la matière sèche (El sheikh, 2009). Par ailleurs la teneur en pectine dans les résidus frais est dans la fourchette mentionnée par Kashyap et ses collaborateurs (Kashyap et al, 2001) tel que les pectines représentent environ 0,5 à 4 % du poids frais du matériel végétal d'après ces auteurs.

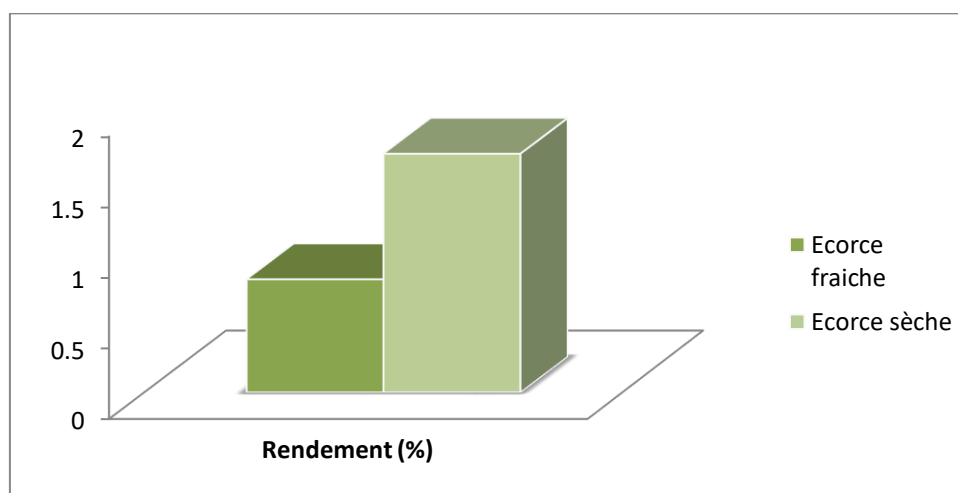


Figure n°31 : Rendement d'extraction en pectine des écorces d'orange fraîches et séchées.

A titre de comparaison, nous remarquons que le rendement en pectine dans les écorces sèches est supérieur au pourcentage de pectine dans les écorces fraîches.

Le rendement supérieur en pectine à partir des écorces sèches par rapport aux écorces fraîches peut être attribué à plusieurs facteurs. Tout d'abord, les écorces d'oranges séchées présentent une concentration plus élevée en pectine que les écorces fraîches, résultant de la réduction de la teneur en eau pendant le processus de séchage. De plus, la réduction de la teneur en eau concentre les composants solides, y compris la pectine. Le séchage peut modifier la structure cellulaire, ce qui facilite la diffusion des réactifs pendant l'extraction (Rezzoug.S, 2007). Cette modification favorise une extraction plus efficace, entraînant ainsi un rendement supérieur en pectine à partir des écorces sèches.

2. Caractéristiques organoleptiques :

Tableau n°5: Les caractéristiques organoleptiques de la pectine.

	La pectine de l'écorce fraîche	La pectine de l'écorce sèche
Couleur	blanche	Jaunâtre à brune
Texture	gélifiée	gélifiée
Viscosité	Épaisse	Épaisse

- La différence de couleur entre la pectine extraite de l'écorce d'orange fraîche qui est d'une couleur blanchâtre (**figure n°32**) et celle extraite de l'écorce sèche qui est de couleur jaunâtre à brune s'explique par plusieurs facteurs comme le processus de séchage peut entraîner l'oxydation des composés présents dans les écorces, ce qui peut provoquer un brunissement. Les écorces sèches peuvent contenir plus d'impuretés, telles que des pigments bruns et des composés phénoliques, qui peuvent donner à la pectine une couleur jaunâtre à brune (Rezzoug.S, 2007).
- La texture gélifiée de la pectine, qu'elle soit extraite de l'écorce fraîche ou sèche, est une caractéristique clé qui reflète sa capacité à former des gels.
- La viscosité épaisse de la pectine extraite des deux types d'écorce indique une forte capacité de rétention d'eau et de formation de gels, la viscosité contribue aux propriétés rhéologiques des produits finis, affectant la texture et la stabilité.

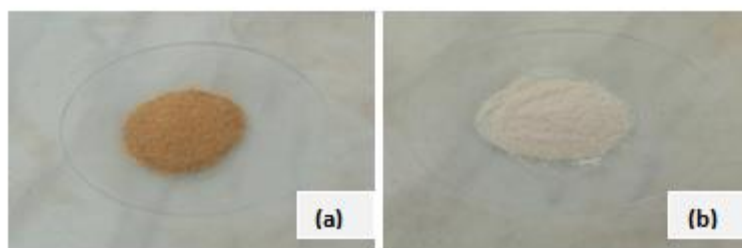


Figure n°32 : Pectine extraite: (a): Pectine de l'écorce sèche; (b): Pectine de l'écorce fraîche.

3. Caractérisation des substances pectiques :

Le tableau n°6 représente les différentes caractéristiques des pectines extraites au laboratoire.

Tableau n°6 : La Caractéristique physicochimique de la pectine extraite.

Paramètre	Valeur
Acide galacturonique (AG en %)	72
Méthoxyle (%)	11,78
Degré d'estérification (DE en %)	52,17
Viscosité dynamique (MPa.s)	1,23
Poids moléculaire(Da) pectine brune	27532,35
Poids moléculaire (Da) pectine blanche	27201,86

- La teneur en acide galacturonique (AG) dans la pectine est une mesure importante de sa qualité et de sa pureté. Une teneur élevée en AG indique une pectine de haute qualité, car l'acide galacturonique est le composant principal de la pectine, responsable de ses propriétés gélifiantes et épaississantes. Une teneur en AG de 72 % est considérée comme élevée et indique une pectine de bonne qualité. Cela se situe bien dans la plage des valeurs typiques pour les pectines commerciales, qui varient généralement entre 60 % et 75 %. Ces valeurs reflètent la pureté de la pectine (Zibo, 2020).
- La teneur en méthoxyle est cruciale pour les propriétés gélifiantes de la pectine. La pectine est classée en deux catégories : haute teneur en méthoxyle (HM) avec plus de 7% de méthoxyle, et basse teneur en méthoxyle (LM) avec moins de 7%. Avec une teneur en méthoxyle de 11,78%, la pectine extraite est classée comme HM. Cette valeur élevée indique qu'elle a de solides propriétés gélifiantes en présence de sucre et d'acide, ce qui est idéal pour la production de confitures et de gelées (Gérard T, 2010).

- Le degré d'estérification (DE) est de 52,17% dans notre pectine. Le DE détermine la capacité de la pectine à gélifier en présence de sucre et d'acide (pour les pectines HM) ou de calcium (pour les pectines à faible teneur en méthoxyle, LM). Les pectines sont généralement classées en deux catégories selon leur DE :
 - Pectines à un degré d'estérification ou méthylation élevé (HM) : DE > 50%.
 - Pectines à un degré d'estérification ou méthylation faible (LM) : DE < 50% (Capel et al, 2006 ; Guillotin et al, 2007).

Avec un DE de 52,17%, dans notre pectine peut être classée comme une pectine à haute teneur en méthoxyle (HM).

- La masse moléculaire des pectines varie entre 10 et 400 KDa suivant leurs origines (Sakai et al, 1993). Le poids moléculaire joue un rôle crucial dans la fonctionnalité de la pectine. En générale, une pectine avec un poids moléculaire élevé aura tendance à augmenter la viscosité d'une solution et à améliorer sa capacité de formation de gel (Karaki. N, 2015).

La viscosité intrinsèque prélevée sur la courbe de la figure n° 33 qui relie la viscosité réduite à la concentration des solutions pectiques (**tableau n°7**), est de l'ordre de 1,246 dans la pectine des écorces sèches et 1,226 dans la pectine des écorces fraîches.

D'après le tableau, La différence de poids moléculaire viscosimétrique entre la pectine fraîche et la pectine sèche peut s'expliquer par la déshydratation durant le séchage, qui concentre les polymères de pectine dans la forme sèche, et par les réactions chimiques telles que les réticulations entre les chaînes de pectine, modifiant ainsi sa structure moléculaire (Zibo, 2020). En, somme nous considérons que la différence entre les poids moléculaires des deux pectines est faible ainsi que les valeurs trouvées sont comprises dans la fourche citée dans la littérature.

Tableau n°7 : Les Viscosités en fonction de la concentration (PRS: pectine des résidus sec; PRF: pectine des résidus frais).

Concentration g/dl	Viscosité spécifique (PRF)	Viscosité spécifique (PRS)	Viscosité réduite (PRF)	Viscosité réduite (PRS)
0,4	0,56	0,57	1,4	1,42
1	1,75	1,77	1,75	1,77
1,4	2, 61	2,64	1,87	1,89

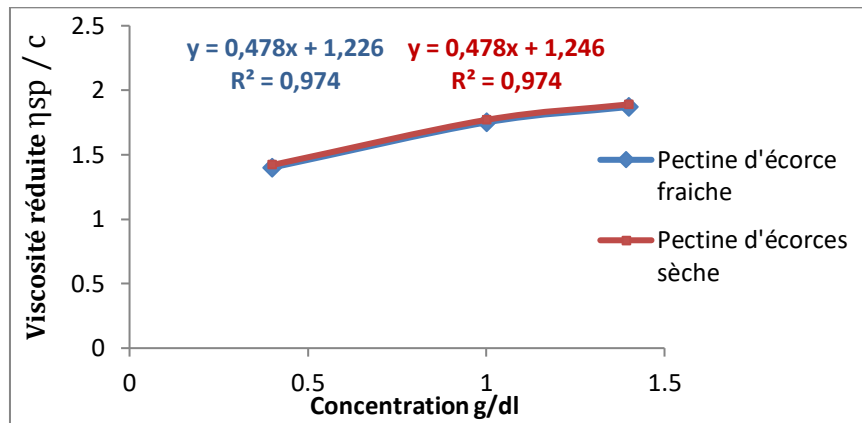


Figure n°33 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des solutions pectiques.

• **Influence de la température sur la viscosité de la pectine :**

L'influence de la température sur la PRS et la PRF à différentes concentrations est montrée par les figures n°34 et n°35.

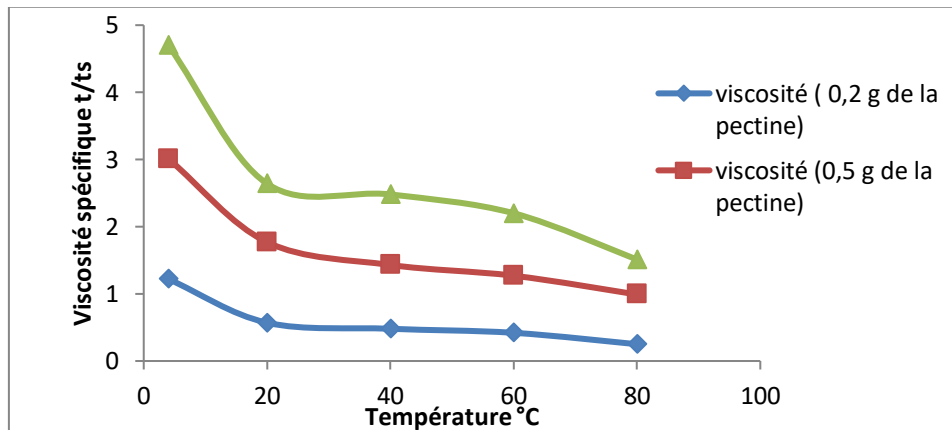


Figure n°34: Viscosité spécifique en fonction de la Température des solutions pectiques (PRF).

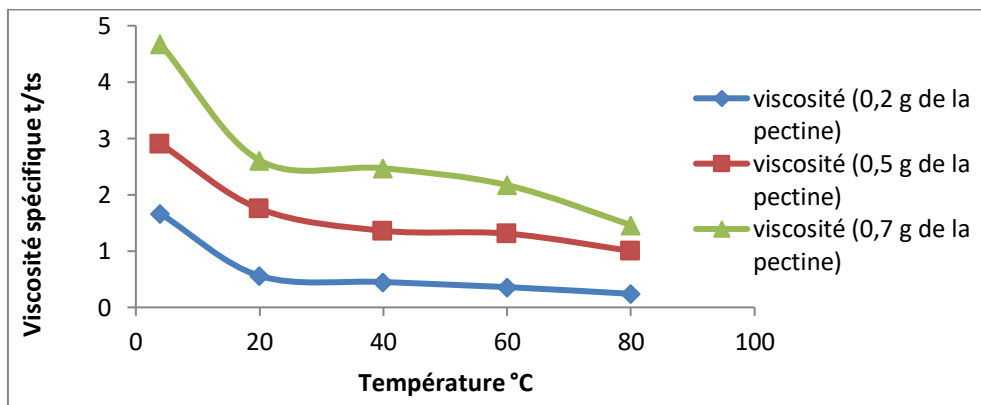


Figure n°35 : Viscosité spécifique en fonction de la Température des solutions pectiques (PRS).

D'après (Figure n°34 et Figure n°35) on remarque que la viscosité de la pectine des écorces sèches est plus élevée à celle des écorces fraîches. Cette différence peut être expliquée par plusieurs facteurs: premièrement, Le processus de séchage réduit la teneur en eau, ce qui concentre les substances solubles telles que la pectine, augmentant ainsi sa viscosité. De plus, le séchage peut également provoquer des changements dans la structure physique de la pectine, potentiellement en augmentant le poids moléculaire ou en modifiant le degré d'estérification, ce qui peut affecter la viscosité (Zibo, 2020). Deuxièmement, le processus de séchage peut modifier la structure moléculaire de la pectine, affectant ainsi ses propriétés rhéologiques. Ces modifications, telles que des changements de taille ou de forme des molécules, peuvent influencer la capacité de la pectine à former un réseau viscoélastique, ce qui contribue également à l'augmentation de la viscosité. Enfin, Le séchage réduit la teneur en eau des écorces, ce qui augmente la concentration de pectine (Beaubaton, C, 2013). En résumé, l'augmentation de la viscosité de la pectine de l'écorce sèche est le résultat d'une concentration accrue de pectine, de modifications de sa structure moléculaire et de la perte d'eau pendant le processus de séchage.

La viscosité est une mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement. Plus la viscosité est élevée, plus le fluide est épais et résistant à l'écoulement. Nous avons mesuré la viscosité de la pectine à différentes concentrations (0,5 g, 0,7 g, 0,2 g) à des températures allant de 4°C à 80°C. La viscosité de la pectine varie en fonction de la température et de la concentration. L'augmentation de la température peut effectivement réduire l'interaction moléculaire des solutions de pectine, entraînant une diminution de la viscosité. Cela est dû à la dilatation thermique qui augmente les distances intermoléculaires et réduit les frottements entre les molécules. De plus, la force de gélification de la pectine est inversement corrélée au pH et à la température (Deluzarche C, 2021). Ces observations sont cohérentes avec les comportements rhéo-fluidifiants et rhéo-épaississants, respectivement.

Les propriétés rhéologiques de la pectine montrent en effet un comportement de fluide non-newtonien, où elle peut se comporter comme un fluide rhéo-fluidifiant (viscosité diminue avec l'augmentation de la température) ou rhéo-épaississant (viscosité augmente avec la concentration) (Shuai X et al, 2022).

Cela est cohérent avec les fluides dont la viscosité diminue avec l'accroissement de l'agitation moléculaire. Parallèlement, l'augmentation de la concentration de pectine induit un comportement rhéo-épaississant, où la viscosité augmente avec la concentration. Ce phénomène est attribuable à une plus grande densité de molécules de pectine, ce qui entraîne une plus grande résistance à l'écoulement du fluide (Akiko K et al, 1977).

II. Etude d'extraction des huiles essentielles des écorces d'oranges.

1. Rendements d'extraction :

Les rendements en huiles essentielles obtenues par l'installation d'hydrodistillation classique et l'appareil de Clevenger sont représentés par le tableau n° 8 et les histogrammes de la figure n°36.

Tableau n°8 : Le rendement de Hydro-distillation classique et Appareil de Clevenger.

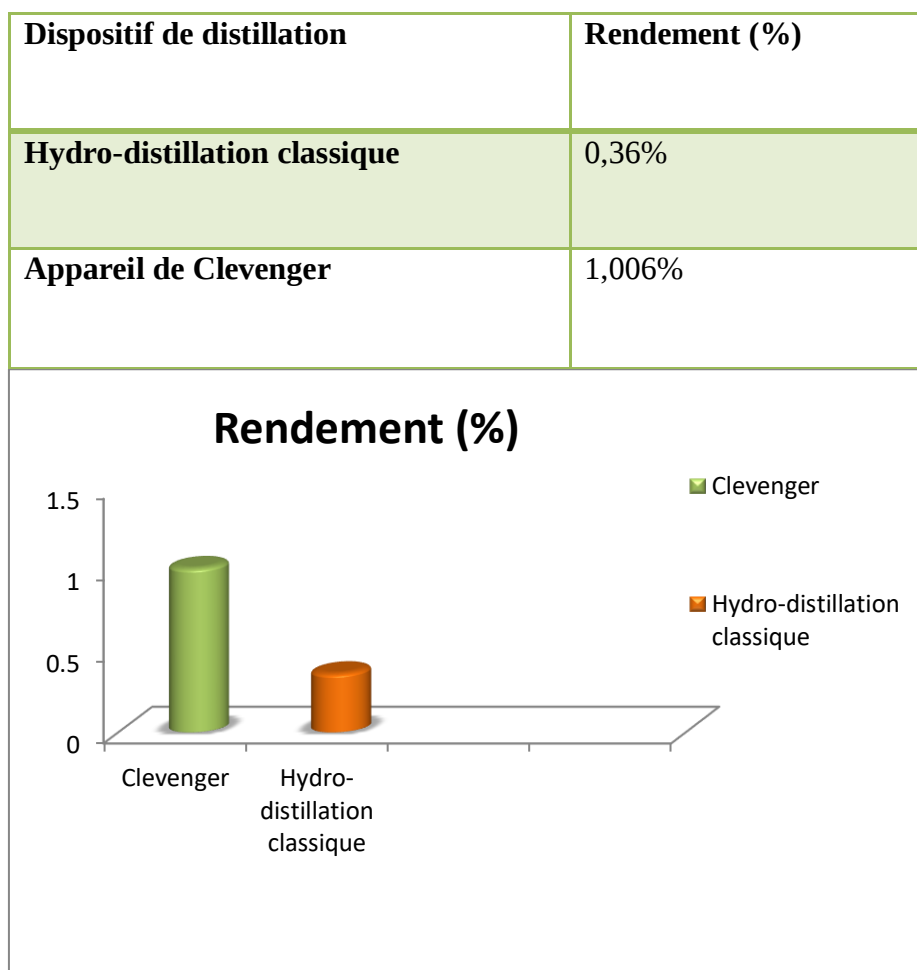


Figure 36: Rendement en huile essentielle des deux techniques utilisées.

La méthode de Clevenger offre une efficacité supérieure par rapport à la simple hydro-distillation. Car elle tend à produire un rendement plus élevé grâce à son efficacité accrue et à son contrôle précis de la température, comparée à la première installation.

2. Caractéristiques organoleptiques :

Les caractéristiques organoleptiques sont représentées dans le tableau n°9.

Tableau n°9: Les principales caractéristiques organoleptiques.

Caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle	Couleur	Odeur	Aspect
Hydro-distillation classique	Jaune claire	Caractéristique des écorces fraîches	Liquide visqueux
Clevenger	Jaune très pâle à transparent	Caractéristique des écorces fraîches	Liquide visqueux

On remarque une différence dans la couleur des deux huiles essentielles obtenues (figure n°37). La différence de couleur entre la première et la deuxième installation de l'huile essentielle, évoluant de jaune clair à jaune très pâle voire transparent, peut indiquer des variations dans la composition chimique, le processus d'extraction, le degré de pureté et les conditions de stockage du produit final.

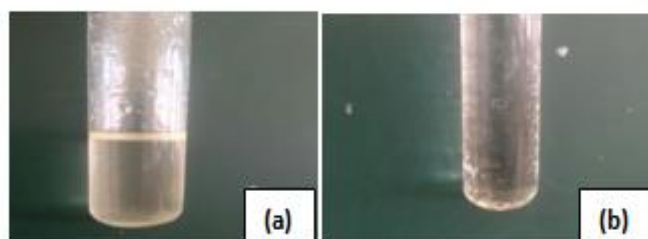


Figure n°37 : Aspect des huiles essentielles obtenues: (a) HE par hydrodistillation classique; (b) HE par Clevenger.

3. Caractérisation de l'huile essentielle :

Les caractéristiques physicochimiques des huiles essentielles obtenues sont représentées par le tableau n°10.

Tableau n°10: Les caractérisations d'HE des écorces d'orange.

Propriétés	Valeur
La Densité	0,8479
Indice de réfraction	1,47323
Pouvoir rotatoire (°)	+70
L'activité antioxydant (DPPH) %	87,22

- La densité mesurée des huiles essentielles des écorces d'orange est 0,8479. Cette valeur se situe dans la plage attendue pour l'huile essentielle d'orange, qui est généralement comprise entre 0,842 et 0,850 (à 20°C) (ISO 279:1998), selon les normes internationales de qualité pour les huiles essentielles, cette conformité indique que l'huile essentielle possède les caractéristiques physiques attendues, garantissant ainsi sa pureté et son authenticité.
- L'indice de réfraction de l'huile essentielle d'écorce d'orange, mesuré à 1,47323, est conforme à la plage attendue (1,4730 à 1,4780) à 20°C, selon les normes internationales cette conformité suggère que l'huile est pure, non diluée ou adultérée, et que les composants principaux, tels que le limonène, sont présents en proportions adéquates, maintenant ainsi ses propriétés optiques standards.
- Le pouvoir rotatoire mesuré de l'huile essentielle d'écorce d'orange est de +70°, tandis que la plage typique est de +94° à +99° (Kolinka Z, 2017). Cette différence peut indiquer une variation dans la composition chimique, possiblement due à une moindre concentration de d-limonène ou à une présence accrue d'autres isomères ou composants. Les variations peuvent aussi être causées par les différences dans les sources des matières premières, telles que la variété d'orange, les conditions de culture, et les méthodes d'extraction (Alexis St-Gelais, 2022).
- L'activité anti oxydant est de l'ordre de 87,22% déterminée par la méthode au DPPH. Cette valeur reflète sa capacité notable à neutraliser les radicaux libres, attribuable à sa richesse en composés bioactifs tels que le limonène, les flavonoïdes et les terpènes. Cette activité élevée suggère également la pureté et la fraîcheur de l'huile, avec des niveaux élevés d'antioxydants indiquant une qualité préservée et une efficacité optimale (Ismaili R, et al, 2017).
- La concentration équivalente en acide ascorbique de l'huile essentielle est de 1,21 microgrammes/ml, ce qui correspond à une activité antioxydante se situant entre les valeurs observées pour 0,5 et 2,5 microgrammes/mL d'acide ascorbique (DO entre 0,401 et 0,710) (**Annexe N° 4**). Cela montre que l'huile essentielle a une activité antioxydante significative.

III- Application de la pectine et des huiles essentielles obtenues :

1. Elaboration des films comestibles :

Les films comestibles sont des revêtements fins appliqués sur les aliments ou utilisés comme emballage autonome, fabriqués à partir d'ingrédients comestibles tels que des polysaccharides (amidon, cellulose, chitosane), des protéines (gélatine, caséine, gluten) et des lipides (cire d'abeille, acides gras). Ces films sont conçus pour être consommés avec les aliments qu'ils protègent, offrant

ainsi une barrière contre l'humidité, l'oxygène et les micro-organismes, tout en étant biodégradables et respectueux de l'environnement (Han, J. H, 2014). L'aspect des solutions filmogènes est représenté par la figure n°38; après séchage et démoulage les films comestibles incorporés d'huiles essentielles sont représentés par la figure n°39.

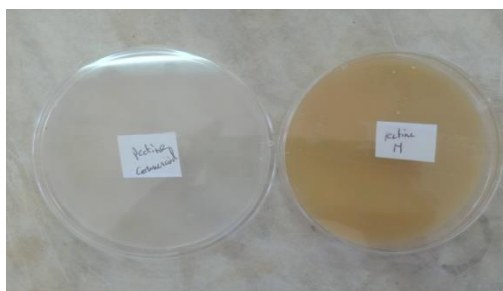


Figure n°38: Les solutions filmogènes.



Figure n°39: films comestibles bioactifs obtenus.

Tableau n°11 : les films comestibles de la pectine extraite et les films comestibles de la pectine commerciale.

	films comestibles de la pectine extraite	films comestibles de la pectine commerciale
Couleur	Transparent jaunâtre	Transparent sans aucune couleur
Épaisseur (mm)	0,318	0,417

Après démoulage des films nous obtenons des films transparents, les films fabriqués par la pectine extraite sont jaunâtres. L'activité antioxydante dans les films est considérable, elle est de l'ordre de 74,65%, déterminée par la méthode au DPPH.

1. Test thermomécaniques :

Pour évaluer les propriétés mécaniques des films, on s'est intéressés aux paramètres de la contrainte à la rupture et à la traction que nous considérons parmi les paramètres les plus importants pour évaluer la qualité d'un emballage. D'après la figure n° 40, On constate que les force maximales à la rupture sont de l'ordre de 1,87 N et 2,45 N pour les films à base de pectine extraite et commerciale respectivement. Ce qui nous laisse déduire que la film élaboré à base de pectine commerciale est plus tenace relativement à celui élaboré à base de pectine extraite au laboratoire, mais nos résultats sont comparables dans l'ensemble à ceux cités dans les travaux antérieurs de Belouache et Mira, (2022), tel qu'ils ont enregistré des valeurs allant de 0,5 N à 7 N selon la teneur en glycérol. En effet, la ténacité de ces matériaux et pour un même produit dépend de la teneur en glycérol du solvant utilisé et de sa vitesse d'évaporation ainsi que de l'épaisseur du matériau.

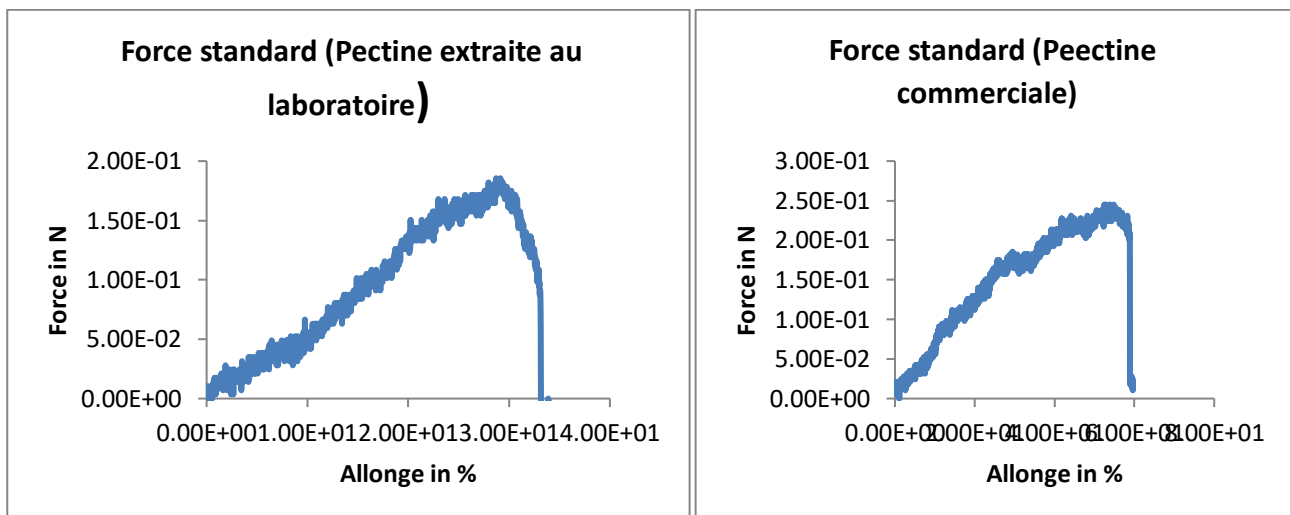


Figure n°40: Force standard (N) en fonction du pourcentage d'allongement.

2. Application de la les films comestibles obtenues :

Nous faisons des tests sur des morceaux de fraises et de pommes dans le but d'évaluer l'efficacité de différentes méthodes de conservation. Le premier morceau est maintenu sans aucune enveloppe protectrice, tandis que le deuxième est enveloppé dans un film comestible contenant de la pectine et de l'huile essentielle. Pour le troisième morceau, nous utilisons un film comestible similaire, mais dépourvu d'huile essentielle (**figure n°41**).

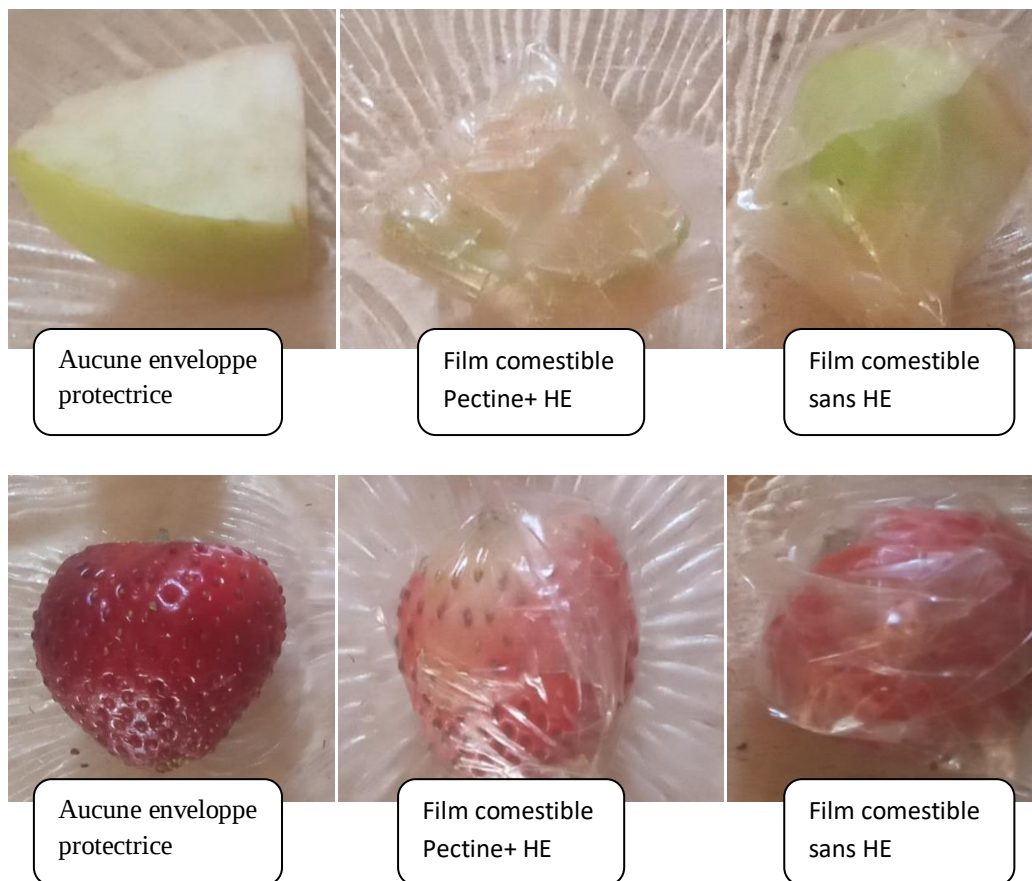


Figure n°41: Aptitude des films à la conservation des fruits.

- Après deux jours (Annexe n°6, Figure n°47), le fait que le fruit sans protection ait commencé à s'assombrir tandis que celui enveloppé dans le film comestible est resté inchangé démontre l'efficacité de la barrière physique et chimique fournie par la pectine et l'huile essentielle. La pectine, en tant qu'agent gélifiant, crée une couche protectrice qui limite l'exposition à l'oxygène et aux agents pathogènes, tandis que l'huile essentielle offre des propriétés antimicrobiennes et antioxydants qui contribuent à la préservation du fruit.
- Après six jours (**Annexe n°6, Figure n°48**), l'absence d'altération sur le fruit enveloppé dans le film comestible avec l'huile essentielle, comparativement au début de dégradation du fruit non emballé, souligne encore davantage l'importance de ces composés dans la prolongation de la durée de vie des fruits. Cela suggère que l'huile essentielle pourrait jouer un rôle clé en renforçant l'action de la pectine, possiblement en raison de sa capacité à inhiber la croissance de moisissures et de bactéries, qui sont souvent responsables de la détérioration des aliments.

Conclusion générale

À l'issue de ce travail, nous avons mis en évidence le potentiel remarquable des déchets d'orange comme source de substances précieuses, utilisables dans divers domaines. En particulier, nous avons réussi à extraire et caractériser la pectine et l'huile essentielle à partir des écorces d'orange, démontrant ainsi leur valeur ajoutée dans des applications innovantes. La pectine a été extraite dans des conditions optimales de pH, de température et de vitesse d'agitation, révélant des poids moléculaires moyens visqueux de 27532,35 Da pour les écorces sèches et de 27201,86 Da pour les écorces fraîches. La teneur en acide galacturonique a été déterminée à 72 %, attestant de la qualité de la pectine extraite.

Parallèlement, l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation classique et l'appareil de Clevenger a montré une haute capacité antioxydante de 87 %. En intégrant cette huile essentielle et la pectine dans la formulation de films comestibles, nous avons produit des films présentant une activité antioxydante élevée de 74 %, appliqués avec succès sur divers fruits pour prolonger leur durée de conservation.

Les résultats obtenus démontrent que ces films comestibles sont non seulement efficaces pour la conservation des aliments, mais ils représentent également une solution durable et écologique pour la valorisation des déchets d'orange. Cette approche permet non seulement de réduire le gaspillage alimentaire, mais aussi d'offrir des alternatives naturelles et sûres pour la préservation des aliments.

En conclusion, cette étude ouvre la voie à de nouvelles perspectives d'utilisation des résidus agro-industriels, contribuant ainsi à une économie circulaire et à une gestion plus responsable des ressources naturelles. Les films comestibles élaborés à partir des déchets d'orange constituent une avancée significative dans le domaine de la conservation alimentaire, offrant une méthode innovante et respectueuse de l'environnement pour prolonger la durée de vie des produits frais. Ces résultats prometteurs invitent à poursuivre les recherches pour optimiser les procédés d'extraction et de formulation, en vue de leur application à plus grande échelle dans l'industrie alimentaire.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

A

Alkorta I., Garbisu C., Liama M.J. & Serra J.L. Industrial applications of pectic enzymes: a review. *Process. Biochem.*, **33**(1), 21-28 (1998).

Afnor. Recueil des normes françaises; huiles essentielles (1999).

Afnor. Huiles essentielles. Association Française de Normalisation, (2000). Paris, p.465.

Ataman. Pectine, 2020. https://www.atamanchemicals.com/pectin_u26412/.

Alaleh Z, Sahar V, Zohreh H, Esfahani, Hasan A.G, Kianoush K, Darani. A review on pectin extraction methods using lignocellulosic wastes, 2021. 1977 Volume 30 Issue 3 Pages 149-154.

Alexis St-Gelais. Optical rotation: application to oils analysis, (2022) [https:// phytochemia.com/en/2022/01/20/optical-rotation-application-to-oils-analysis/](https://phytochemia.com/en/2022/01/20/optical-rotation-application-to-oils-analysis/)

A.K. Tovar, L.A. Godínez, F. Espejel, R.M. Ramírez-Zamora, I. Robles, Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: production of high-quality pectin and activated carbon, *Waste Manag.* **85** (2019) 202–213, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.029>.

Al Mahdi, R. Mise au point et caractérisation de films comestibles à base de polysaccharides et de matières grasses (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine) (2006).

B

Blanco P., Sieiro C. & Villa G.T. Production of pectic enzymes in yeasts. *FEMS Microbiol. Lett.*, **175**, 1-9 (1999).

Bonnin E., Dolo E., Le Goff A. & Thibault J.F. Characterisation of pectine subunits released by an optimized combination of enzymes. *Carbohydr. Res.*, **337**, 1687-1696 (2002).

Bhatia L, Sharma A, Bachheti RK, Chandel AK Ligno cellulose derived functional oligosaccharides: production, properties, and health benefits. *Prep Biochem Biotechnol* **49**:744–758 (2019).

Barreca D, Gattuso G, Bellocco E, Calderaro A, Trombetta D, Smeriglio A, et al. Flavanones: Citrus phyto chemical with health-promoting properties. *BioFactors*. (2017);**43** (4): 495–506.

Benediste A. et Baches M. Agrumes. Ed. UgenUlmer, PARIS, n° 132, 96 p (2002).

Bordeaux. Guide des agrumes. Fondation d'entreprise pour la protection et la valorisation du patrimoine végétal. E Escartin I, P.200 (2011).

Boudraa I. Etude comparative entre deux méthodes d'extraction de la pectine de l'écorce de deux variétés d'orange (Thomson et Sanguine). Mémoire de fin de cycle, P.5 (2017).

Bringer, M. C., Dali, H. Hilaire, Ch., Orsini, Ph., Roels, A., Zuddas, D. Arbres à fruits et à fleurs. Hachette collection, page.58.59 (2004).

Bardeau, F. et Fesneau, M. La médecine par les fleurs. R. Laffont (1976).

Bruneton, J. Huiles essentielles. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Éditions Tec & Doc, 3e édition, Lavoisier, Paris, France (1999).

B. Shan, Y.Z. Cai, M. Sun and H. Corke, 'Antioxidant Capacity of 26 Spice Extracts and Characterization of their Phenolic Constituents', Journal of Agriculture and Food Chemistry, Vol. 53, N°20, pp. 7749 – 7759, (2005).

Bougandoura N., Bendimerad N. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de Satureja calamintha ssp. Nepeta (L.) Briq. Nature & Technologie. (9): 15p (2013).

Beaubaton C. Conservation par séchage : déshydratation et lyophilisation, (2013).

Benchabane, A. Extraction et appréciation des substances pectiques à partir des résidus de fabrication des jus d'oranges et de pomelo (Doctoral dissertation, université Abderrahmaane Mira de Béjaia) (1984).

Bougandoura. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de Satureja calamintha ssp. Nepeta (L) Briq (2013).

C

Capel F. Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin. Food Hydro colloids, **20**, 901-907 (2006).

Christensen (S.H.). Pectins. In Food Hydrocolloids III, GLICKSMAN (M.) ed., CRC Press, Boca Raton, Florida. p.205-203 (1986).

Chemat F, Rombaut N, Meullemiestre A, Turk M, Perino S, Fabiano-Tixier AS, AbertVian M. Review of green food processing techniques. Preservation, transformation and extraction. *Innov Food Sci Emerg Technol* 41:357–377 (2017).

Chen J, Zhang C, Xia Q, Liu D, Tan X, Li Y, et al. Treatment with subcritical water-hydrolyzed citrus pectin ameliorated cyclo phosphamide-induced immunosuppression and modulated gutmicrobiota composition in ICR mice. *Molecules*, 25 (6) (2020).

Cano ME, Garcia-Martin A, Comendador Morales P, Wojtusik M, Santos VE, Kovensky J, Ladero M. Production of oligosaccharides from agro food wastes. *Fermentation* 6:31–58 (2020).

Combes. M, ma recette anti-gaspi. <https://nature-autonomie.com/ma-recette-anti-gaspi/> (2023).

C. Shahi, M. Leitch and S. Laforest, ‘Marketing Intelligence System for Small-Scale Essential Oils Industry of North-Western Ontario’, IUFRO 3.08 Small Scale Forestry Symposium Proceedings, pp. 227 – 236, Morgantown, West Virginia, June 7-11 (2009).

D

Daas P.J.H. 1999. Investigation of the non-esterified galacturonic acid distribution in pectin with endo-polygalacturonase. *Carbohydr. Res.*, **318**, 135-145.

Dominiak M, Sondergaard KM, Wichmann J, Vidal-Melgosa S, Willats WGT, Meyer AS, Mikkelsen JD (2014) Application of enzymes for efficient extraction, modification, and development of functional properties of lime pectin. *Food Hydrocoll* 40:273–282.

Di Donato P, Polia A, Taurisano V, Nicolaus B. Poly saccharides: applications in biology and biotechnology/ polysaccharides from bioagro-waste new bio molecules-life. In: Merillon JM (ed) Ramawat K. Springer, Cham, pp 1–29 (2014).

Dumville J.C. & Fry S.C. Uronic acid-containing oligosaccharins: their biosynthesis, degradation and signalling roles in non-diseased plant tissues. *Plant Physiol. Biochem.*, **38**(1/2), 125-140 (2000).

Deluzarche C. Pectine : qu'est-ce que c'est, (2021).

Djihad, Naima, Ptronilho, Hamid, Berdjou, Coimbra. Microencapsulation of Citrus limon essential oil by complex coacervation and release behavior of terpenic and derived volatile compounds. *Food hydrocolloids*. 152, (2024), 109830.

E

El- Sheikh M, A.-m. S. Ismail, et al. "Effective technological pectinases by *Aspergillus carneus* NRC1 utilizing the Egyptian orange juice industry scraps." *International Biodeterioration & Biodegradation* 63(1): 12-18 (2009).

F

Fang Y, Al-Assaf S, Phillips G.O, Nishinari K, Funami T, Williams P.A . Binding behavior of calcium to polyuronates: comparison of pectinwith alginate. *CarbohydrPolym.*, **72**, 334-341 (2008).

Fishman (M.L.), PEPPER (L.), DAMERT (W.C.) et BARFORD (R.A.). Chemistry and function of pectins. Fishman (M.L.) et JEN (J.J.) eds., ACS symposium, series 310, Washington (1986).

Fissore EN, Ponce NM, Wider EA, Stortz CA, Gerschenson LN, Rojas AM. Commercial cell wallhydrolytic enzymes for producing pectin-enriched products from butternut (*Cucurbita moschata*, Duchesne ex Poiret). *J Food Eng* 93(3):293–301 (2009).

Feng S, Suh J, Gmitter F, Wang Y. Differentiation between Flavors of Sweet Orange (*Citrus sinensis*) and Mandarin (*Citrus reticulata*). *Journal of agricultural and food chemistry*. 66: 203–211 (2018).

F.Jr. Fischetti, ‘Flavoring Materials’, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2010).

Francisco Hernandez Centeno, et al. Effets de l'extraction de pectine sur les propriétés fonctionnelles. *Journal of Food Science*, 15(3), 123-130 (2024).

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT), Cultivos. <http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC>, 2023. (Accessed 10 May 2023).

G

Guillotin S.E. et al. Rapid HPLC method to screen pectins for heterogeneity in methyl-esterification and amidation. *Food Hydrocolloids*, **21**, 85-91 (2007).

Gao Y, Liu Y, Kan C, Chen M, Chen J. Changes of peelcolor and fruit quality in navel orange fruits under different torage methods. *ScientiaHorticulturae*. 2019;256: 108522.

Grohmann, K., Cameron, R. G., &Buslig, B. S. (1995). Fractionation and pretreatment of orange peel by dilute acidhydrolysis. *Biore sourceTechnology*, 54(2), 129-141

Gérard. T, L'expertise technique et scientifique de référence, (2010).

Guo, Ge, Young, Han, Yu. Utilization of watermelon peel as a pectin source and yhe effect of ultrasound treatment on pectin film properties. LWT. Food Science and Technology. 147, 111569 (2021).

H

H Trabelsi. Un regard sur le marché mondial et Tunisien des Agrumes, (2017).

Harvey (H.G.). Gels-with special reference to pectin gels. Soc. Chem. Ind., Monograph, London, 7, p. 29-63 (1960).

Hielscher. Histoire des Huiles Essentielles, <https://www.copper-alembic.com/fr/page/histoire-des-huiles-essentielles> (2024).

Hernandez-Ochoa L.R. Substitution de solvant et matière active de synthèse par combiné solvant/actif d'origine végétale. Thèse de Doctorat. Institut Notionnel polytechniques de Toulouse, (2005).

Han, J. H. Innovations in Food Packaging. AcademicPress (2014).

I

Iwasaki K, Inoue M. & Matsubara Y. Continuoushydrolysis of pectate by immobilizedendo-polygalacturonase in a continuouslystirred tank reactor. Biosci. Biotechnol. Biochem., **62**, 262-272 (1998).

Ivy. Extraction huile essentielle. <https://www.iyor.org/extraction-huile-essentielle/> (2020).

Ismaili R, Houbairi S, Lanouari S, Moustaid K. Etude De L'Activité Antioxydante Des Huiles Essentielles De Plantes Aromatiques Et Médicinales Marocaines (2017).

J

Jackson C.L. et al, 2007. Pectin inducesapoptosis in human prostate cancer cells: correlation of apoptotic functionwithpectin structure. Glycobiology, **17**(8), 805-819.

Jugwanth Y, Sewsynker-Sukai Y, Kana EBG .Valorization of sugarcane bagasse for bioethanol production throughsimultaneous saccharification and fermentation: optimization and kineticstudies (2020).

Jabri Karoui I, Marzouk B. Characterization of bioactive compounds in Tunisian bitter orange (*Citrus aurantium* L.) peel and juice and determination of their antioxidant activities. *Biomed Res Int* (2013).

Joseph (G.H.) et Baier (W.E.). Methods of determining the firmness and setting time of pectin test jellies. *Food Technol*, 3, p. 85-90 (1949).

Jean-Marc Gil. Pectine. <https://www.jean-marc-gil-toutsurlabotanique.fr/> (2021).

J. Ayala, G. Montero, M.A. Coronado, C. García, M.A. Curiel-Alvarez, J.A. Le´on, C. A. Sagaste, D.G. Montes, Characterization of orange peel waste and valorization to obtain reducing sugars, *Molecules* 26 1348 (2021).

K

Khefifi H, Selmane R, Ben Mimoun M, Tadeo F, Morillon R, Luro F. Abscission of Orange Fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osb.) in the Mediterranean Basin Depends More on Environmental Conditions Than on Fruit Ripeness. *Agronomy*;10(4): 591 (2020).

Kumar M, Tomar M, Saurabh V, Mahajan T, Punia S, Contreras MM, Rudra SG, Kaur C, Kennedy JF. Emerging trends in pectin extraction and its anti-microbial function alization using natural bioactives for application in food packaging (2020).

Kashyap D.R., Vohra P.K., Chopra S. & Tewari R. Applications of pectinases in the commercial sector: a review. *Bioresour. Technol.*, **77**, 215-227 (2001).

Karaki. N. Impact de la fonctionnalisation enzymatique de la pectine par des composés phénoliques sur la structure et les propriétés physicochimiques du polymère. *Alimentation et Nutrition*. Université de Lorraine, (2015).

Kolinka Z. Product Specification Organic Orange Essential Oil *Sweet* (*Citrus sinensis*) 2017. https://www.nhrorganicoils.com/uploads/20170505112247e_Orange_Spec.pdf

L

Lu D, Cao Q, Li X, Cao X., Luo F, & Shao W. Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 145-152 (2009).

Ladaniya, Boudraa, I., & Benali, S. E. Etude comparative entre deux méthodes d'extraction de la pectine de l'écorce de deux variétés d'orange (Thomson et Sanguine) (Doctoral dissertation, Université de Jijel) (2017).

Liew SQ, Chin NL, Yusof YA, Sowndhararajan K. Comparison of acidic and enzymatic pectin extraction from passion fruit peels and its gel properties. *J Food Process Eng* 39(5):501–511 (2016).

Levigne S. et al. Determination of the degrees of methylation and acetylation of pectin using a C18 column and internal standards. *Food Hydrocolloids*, **16**, 547-550 (2002).

Larrauri, J., Rupérez, P., Bravo, L., & Saura-Calixto, F. High dietary fibre powders from orange and lime peels: associated polyphenols and antioxidant capacity. *Food research international*, 29(8), 757-762 (1996).

Legrand, G. (1978). Manuel préparatoire en pharmacie. 8^{ème}éd. Masson.

L.B.S. Filho, R.C. Coelho, E.C. Muniz, H. de S. Barbosa, Optimization of pectin extraction using response surface methodology: A bibliometric analysis, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 4 (2022) 100229.

M

Muzzarelli RAA, Boudrant J, Meyer D, Manno N, DeMarchis, M, Paoletti MG. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: a tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. *Carbohydr Polym* 87(2):995–1012 (2012).

May (C.D.). Industrial pectins: sources, production and applications. *Carbohydrate Polymers*, 12, p. 79-99 (1990).

Marques NP, De Cassia PJ, Gomes E, Da Silva R, Araujo AR, Ferreira H, Rodrigues A, Johana Dussan K, Alonso Bocchini D. Production by endo phytic fungi by solid state fermentation using lignocellulosic substrates and enzymatic saccharification of pretreated dsugarcane bagasse. *Ind Crops Prod* 122:66–75 (2018).

Mesbahi G., Jamalian J. & Farahnaky A. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids*, **19**, 731-738 (2005).

M.F. Balandrin, J.A. Klocke, E.S. Wurtele and W.H. Bollinger, 'Natural Plant Chemicals: Sources of Industrial and Medicinal Materials', *Science*, Vol. 228, N°4704, pp. 1154 – 1159, (1985).
Mikaël. Méthodes d'extraction. <https://www.zayataroma.com/fr/methodes-dextraction> (2023).

Mohamdi. Rendement d'extraction des huiles essentielles Globulus (2005).

M. Iniguez-Moreno, Jose Juan Pablo Pizana-Aranda, Diana Ramírez-Gamboa, Claudia Angelica Ramírez-Herrera, Rafael G. Araújo, Elda A. Flores-Contreras, Hafiz M.N. Iqbal, Roberto Parra-Saldívar, Elda M. Melchor-Martínez. Enhancing pectin extraction from orange peel through citric acid-assisted optimization based on a dual response. *International journal of biological macromolecules*. 263, p 1-14, (2024).

N

Neveu V, Perez-Jiménez J, Vos F, Crespy V, du Chaffaut L, Mennen L, Knox C, Eisner R, Cruz J, Wishart D, Scalbert A. Phenol-Explorer: an online comprehensive database on polyphenol contents in foods. *Database* (2010).

N.Y.O. Muyima, G. Zulu, T. Bhengu and D. Popplewell, 'The Potential Application of Some Novel Essential Oils as Natural Cosmetic Preservatives in an Aqueous Cream Formulation', *Flavour and Fragrance Journal* Vol. 17, N°4, pp. 258–266, (2002).

N. Benmalek et A. Benchabane. Statistical optimization of culture conditions for endopolygalacturonase production by *Aspergillus niger* using solid orange waste. *Research Journal of Biotechnology* . Vol (14), p. 55-56, (2019).

O

Olano-Martin E., Gibson G.R. & Rastall R.A. Comparison of the in vitro bifidogenic properties of pectins and pectic-oligosaccharides. *J. Appl. Microbiol.*, **93**, 505-511 (2002).

Otmane (K.) et Eneyel. Pectic substances. *Chem. Technol.*, 14, p. 636-651 (1967).

Oakenfull (J.G.) et Scott (A.G.). - *Food technology in Australia*. 37(4), p. 156 (1985).

Owens (H.S.), MCCREADY (R.M.) et MAC LAY (W.D.). Gelation characteristics of acid-precipitated pectinates. *Food Technol.*, 3, p. 77-82 (1949).

Ou B., Hampsch-Woodill M., Prior R L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (49): 4619-4626 (2001).

Oyaizu, M. Studies on Products of Browning Reactions: Antioxidative Activities of Product of Browning Reaction Prepared from Glucosamine. *Japan Journal of Nutrition*, 44, 307-315. <http://dx.doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307> (1986).

P

Perrone P. et al. Patterns of methyl and O-acetylation in spinach pectins: new complexity. *Phytochemistry*, **60**, 67-77 (2002).

Pilnik (W.) et Voragen (A.G.J.). The bio-chemistry of fruits and their products. HULME (A.C.) ed. Academic Press, London, 1, p. 53 (1979).

Powell (D.A.), Morris (E.R.), Giddley (M.J.) et Rees (D.A.). Conformations and interactions of pectins - II. Influence of residues sequence on chain association in calciumpectate gels. *J. Mol. Biol.*, 155, p. 517-531 (1982).

Polanco-Lugo E, Martinez-Castillo JI, Cuevas-Bernardino JC, Gonzalez-Flores T, Valdez-Ojeda R, Pacheco N. Citrus pectin obtained by ultrasound assisted extraction physicochemical, structural, rheological and functional properties. *CyTA - J Food* 17(1):463–471 (2019).

Perez-Cacho PR, Rouseff RL. Fresh squeezed orange juice odor : a review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2008;48(7) :681-95.

Polat I, Kacar YA, Yesiloglu T, Uzun A, Tuzcu O, Gulsen O, Incesu M, Kafa G, Turgutoglu E, Anil S. Molecular characterization of sour orange (*Citrus aurantium*) accessions and their relatives using SSR and SRAP markers. *Genet Mol Res.* 2012;11(3):3267-76.

Pranarôm. Définition de l'Aromathérapie et des Huiles Essentielles. <https://pranarom.fr/blogs/conseils-experts/definition-de-l-aromatherapie-et-des-huiles-essentielles> (2009).

R

Rojel N, Kari J, Borch K, Westh P. pH profiles of cellulases depend on the substrate and architecture of the binding region. *Biotechnol Bioeng* 117:382–391 (2019).

Rombouts (F.M.) et Pilnik (W.). Pectic enzymes. Rose (A.H.) ed., *Economic Microbiology, Microbial enzymes and Bio-conversions*, Academic Press, London, 5, p. 227-282 (1980).

Rees (D.A.). Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. In *advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, WOLFROM (M.L.), Tipson (R.S.) et HORTON (D.) eds., Academic Press, New York, vol. 24 (1970).

Rees (D.A.). - Polysaccharide gels: a molecular view. *Chem. Ind., London*, 19, p. 630-636 (1972).

Ridley B.L., O'Neill M.A. & Mohnen D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligo galacturonide-related signaling. *Phytochemistry*, 57, 929-967 (2001).

Raven P.H., Evert R. F. et Eichhorn S. << *Biologie végétale* 7e éd., De Boeck, Bruxelles, 733 P (2008).

Rezzoug, S., Maache, Z., Allaf, K. Etude de la disponibilité de la pectine extraite à partir d'écorces d'oranges suite à un Rezzoug. S prétraitement thermomécanique, (2007).

S

Sarrou E, Chatzopoulou P, Dimassi-Theriou K, Therios I. Volatile constituents and antioxidant activity of peel, flowers and leaflets of *Citrus aurantium* L. growing in Greece. *Molecules*. 2013;18(9):10639-47.

Stohs SJ. Safety, Efficacy, and Mechanistic Studies Regarding *Citrus aurantium* (Bitter Orange) Extract and p-Synephrine. *Phytotherapy Research* (2017).

Shrotri A, Kobayashi H, Fukuoka A. Cellulose polymerization over heterogeneous catalysts. *AccChemRes* 51(3):761–768 (2018).

Singh, Sultan; Kushwaha, B. P. ; Nag, S. K. ; Mishra, A. K. ; Bhattacharya, S. ; Gupta, P. K. ; Singh, A. In vitro methane emission from Indian dry roughages (2011).

Srivastava P, Malviya R. Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry: an overview. *Ind J Natur Prod Resour* 2:10–18 (2011).

Sakai T., Sakamoto T., Hallaert J. & Vandamme E.J. Pectin, pectinase and protopectinase: production, properties and applications. *Adv. Appl. Microbiol.*, **39**, 213-279 (1993).

S. Burt, 'Essential Oils: Their Antibacterial Properties and Potential Applications in Foods— A Review', *International Journal of Food Microbiology*, Vol. 94, pp. 223 – 253, (2004).

Stéphane B. *Polysaccharides alimentaires*, (2016).

Seymour, S. J., & Knox, J. P. *Pectins and Their Manipulation*. Blackwell Publishing (2002).

Shuai X, Jun C, Liu Q, Haolan D, Taotao D, Zhaoying L, Chengmei L, Risi W. The Effects of Pectin Structure on Emulsifying, Rheological, and In Vitro Digestion Properties of Emulsion, (2022).

Suri, A. Singh, P.K. Nema. Current applications of citrus fruit processing waste: a scientific outlook, *Applied Food Research* 2 100050, [https:// doi.org/ 10.1016/j.afres.2022.100050](https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100050) (2022).

S. Singhal, N.R. Swami Hulle, Citrus pectins: structural properties, extraction methods, modifications and applications in food systems – a review, *Applied Food Research* 2 100215, <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100215> (2022).

Sun, Chen, Zhu. Physicochemical properties and antioxidant activity of pectin from hawthorn winepomace. A comparison of different extractions methods. *International journal of biological macromolécules*. V. 158, p 1239-1247 (2020).

T

Tingirikari JMR. Microbiota-accessible pectic poly and oligosaccharides in guthealth. *Food Funct* 9:5059–5073 (2018).

Thibault (J.F.) et PETIT (R.). - Les substan- ces pectiques: les polymères végétaux. Po- lymères pariétaux et alimentaires non azo- tés, Monties (B.), Bordas, Paris (1979).

Tanford (C). *Physical chemistry of macromolecules*. Wiley, New York (1961).

Thakur B.R., Singh R.K. &Handa A.K. Chemistry and uses of pectin: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **37**(1), 47-73 (1997).

Tho I., Kjonilsen A.-L., Knudsen K.D. &Nyström B. Effect of solvent composition on the association behaviour of pectin in methanol-water mixtures. *Eur. Polym. J.*, **42**, 1164-1172 (2006).

Théophane de la charie. *Le pouvoir rotatoire des huiles essentielles*, compagnie des sens, (2024).

Thibault M.J.F. Etude structural de substances pectique à l'aide d'une endopolygalacturonase d'*aspergellusniger* : purification, propriétés et possibilités d'utilisation de cette enzyme (1983).

V

Virbel- Alonso, C. Citron et autres agrumes. Ed. Groupe Eyrolles, P.15. (s.d.). Consulté le 05 12, (2011).

Véronique. *L'histoire & l'extraction des huiles essentielles*, (2020).

Véronique B, Jean-François P, Christie A, Jonathan P, Mathieu C, Emilie B. Détermination de l'activité d'un antioxydant par le test DPPH°, (2016).

W

Willats W.G.T., Knox J.P. & Mikkelsen J.D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends Food Sci. Technol.*, **17**, 97-104 (2006).

Walkinshaw (M.D.) et Arnot T (S.). - Models for junction zones in pectinic acid and calcium pectate gels. *J. Mol. Biol.*, **153**, p. 1075-1085 (1981).

Wiles (R.R.) et Smit (C.J.B.) (Assignee Sun-kist Growers, Inc.). Method for producing pectin shaving high resistance to breakage and high capability in the presence of calcium. US pat, **3**, p. 622-559 (1971).

Wang H, Ding J, Ren N. Recent advances in microwave assisted extraction of trace organic pollutants from food and environmental samples. *Tr AC Trends Anal Chem* **75**:197–208 (2016).

Wikiera A, Mika M, Starzyńska-Janiszewska A, Stodolak B. Development of complete hydrolysis of pectins from apple pomace. *Food Chem* **17**:675–680 (2015).

Wikipedia, 2024. <https://fr.wikipedia.org/wiki/> (2024).

Wiki Mémoires. Caractérisation de l'huile essentielle d'Eucalyptus Globulus. <https://wikimemoires.net/2021/01/caracterisation-de-l-huile-essentielle-d-eucalyptus-globulus/> (2024).

Y

Yuliarti O, Matia-Merino L, Goh KKT, Mawson J, Williams MAK, Brennan MAK. Characterization of gold kiwi fruit pectin from fruit of different maturities and extraction methods. *Food Chem* **166**:479–485 (2015).

Ye X. Chapter 9: Health benefits of orange juice and citrus flavonoids. In : *Phytochemicals in Citrus: Applications in Functional Foods*. Boca Raton : CRC Press, 737 p (2017).

Z

Zhu Z, Wu Q, Di X, Li S, Barba FJ, Koubaa M et al. Multistage recovery process of seaweed pigments: investigation of ultrasound assisted extraction and ultra-filtration performances. *Food Bioprocess* **104**:40–47 (2017).

Zibo. Propriétés Physiques Et Chimiques De La Pectine, <https://fr.ingredientfood.com/news/physical-and-chemical-properties-of-pectin-40102010.html>, (2020).

Annexes

Annexe n° 1 :

1. PRÉPARATION DES SOLUTIONS :

Tableau n°12 : Méthode de préparation des solutions.

Solution	Méthode de préparation
NaOH (0,1N)	0,2g dans une fiole jaugée (50 ml) complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
NaOH (0,5N)	1 g dans une fiole jaugée (50 ml) complété avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.
NaOH (0,25N)	5 g dans une fiole jaugée (50 ml) complété avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.
HCl (1N) à partir de HCl 35%	20,6ml dans une fiole jaugée (250 ml) complété avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.
HCl (0,5N) à partir de HCl 35%	50 ml de HCl (1N) dans un 50 ml d'eau distillée.
HCl (0,25N)	50ml de HCl (0,5N) dans un 50 ml d'eau distillée.
MHDP	0,04 g de MHDP dilué dans 100 ml de la solution NaOH (0,1N).
DPPH	0,0025 g de DPPH dans un 100 ml de méthanol.
2 % de pectine	2g de la pectine dans un 100 ml d'eau distillée.
Acide Ascorbique (0,5%)	0,5 g d'acide ascorbique dans un 100 m d'eau distillée
Ferricyanure de potassium ($K_3 [Fe(CN)_6]$) 1%	1 g de Ferricyanure de potassium dans un 100 m d'eau distillée
Acide trichloroacétique (TCA) 10%	10 g d'acide trichloroacétique dans un 100 m d'eau distillée
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,1%)	0,1g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dans un 100 m d'eau distillée
KH_2PO_4	0,907g dans un 100 m d'eau distillée
Na_2HPO_4	1,187g dans un 100 m d'eau distillée
Solution Tampon phoshate pH 6,6	65,3 ml de KH_2PO_4 + 34,7 ml de Na_2HPO_4

Annexe n° 2 :

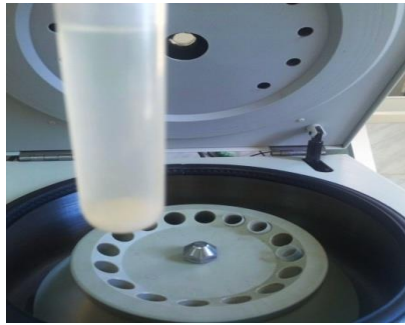


Figure n°42: centrifugation.



Figure n°43: concentrer le jus pectique dans le rotavapor.



Figure n°44: Gel pectique (écorces fraîches/séchées)

Annexe n° 3 :

1. Dosage de l'acide galacturonique :

- Préparation de la solution pectique avant le dosage d'AG :

La solution de pectine est préalablement dés-estérifiée par le même volume de NaOH (0,5N) pendant 30 min à température ambiante puis neutralisées par 2 volumes de HCl.

- Préparation de la gamme étalon :

- Peser 0,1205 g d'acide galacturonique dilué dans un 0,5 ml de solution de NaOH (1N) et compléter avec l'eau distillée jusqu'à 100 ml. Cette solution contient 100 µg d'acide galacturonique
- Préparer une gamme étalon à 25, 50, 75, 100 µg/ml.
- Ajouter 6 ml d'acide sulfurique concentré
- Agiter le tube dans un vortex et on chauffe dans un bain marie 85°C pendant 5 min après refroidissement dans un bain glacé
- Ajouter 1 ml de réactif MHDP
- Après 25 min de refroidissement à l'obscurité la DO à 520 nm est lue.

Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau n°13: La DO à différentes concentrations d'acide galacturonique.

Concentration d'AG (µg/ml)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
DO	0	0,385	0,556	0,793	0,996	0,151

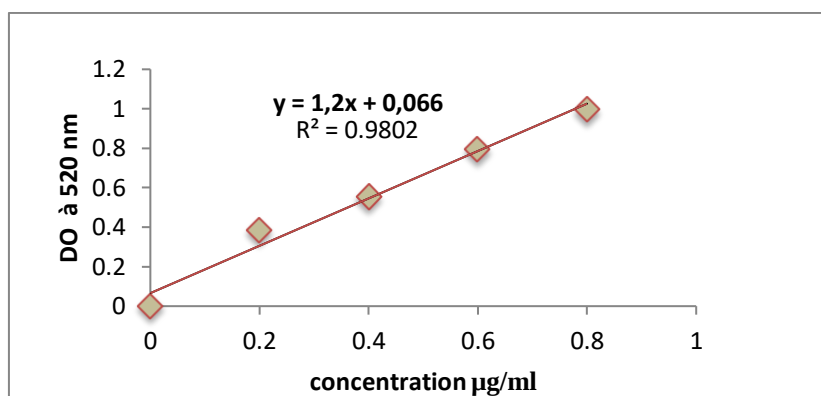


Figure n°45 : Courbe d'étalonnage de l'acide galacturonique.

Annexe n° 4 :

3- Pouvoir antioxydant (FRAP) :

Tableau n°14 : Do des différentes concentrations d'acide ascorbique (µg/ml).

Concentration d'acide ascorbique (µg/ml)	0	0,5	2,5	7,5
DO	0	0,401	0,710	1,523

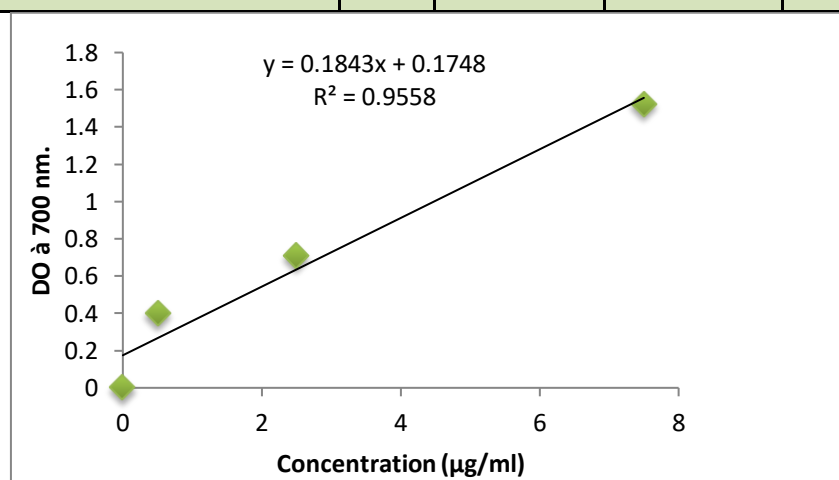


Figure n°46: Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique.

Annexe n° 5 :

4- La viscosité spécifique :

Tableau n°15 : Viscosité spécifique des solutions pectiques à différentes températures.

	La pectine de l'écorce sèche			La pectine de l'écorce fraîche		
	Viscosité (0,2g)	Viscosité (0,5g)	Viscosité (0,7g)	Viscosité (0,2g)	Viscosité (0,5g)	Viscosité (0,7g)
20°C	0,57	1,77	2,64	0,56	1,75	2,61
40°C	0,48	1,43	2,48	0,45	1,36	2,47
60°C	0,42	1,27	2,2	0,36	1,31	2,17
80°C	0,25	0,99	1,51	0,24	1	1,46
4°C	1,22	3,01	4,70	1,66	2,90	4,67

Annexe n° 6 :

- Après 2 jours de conservation:

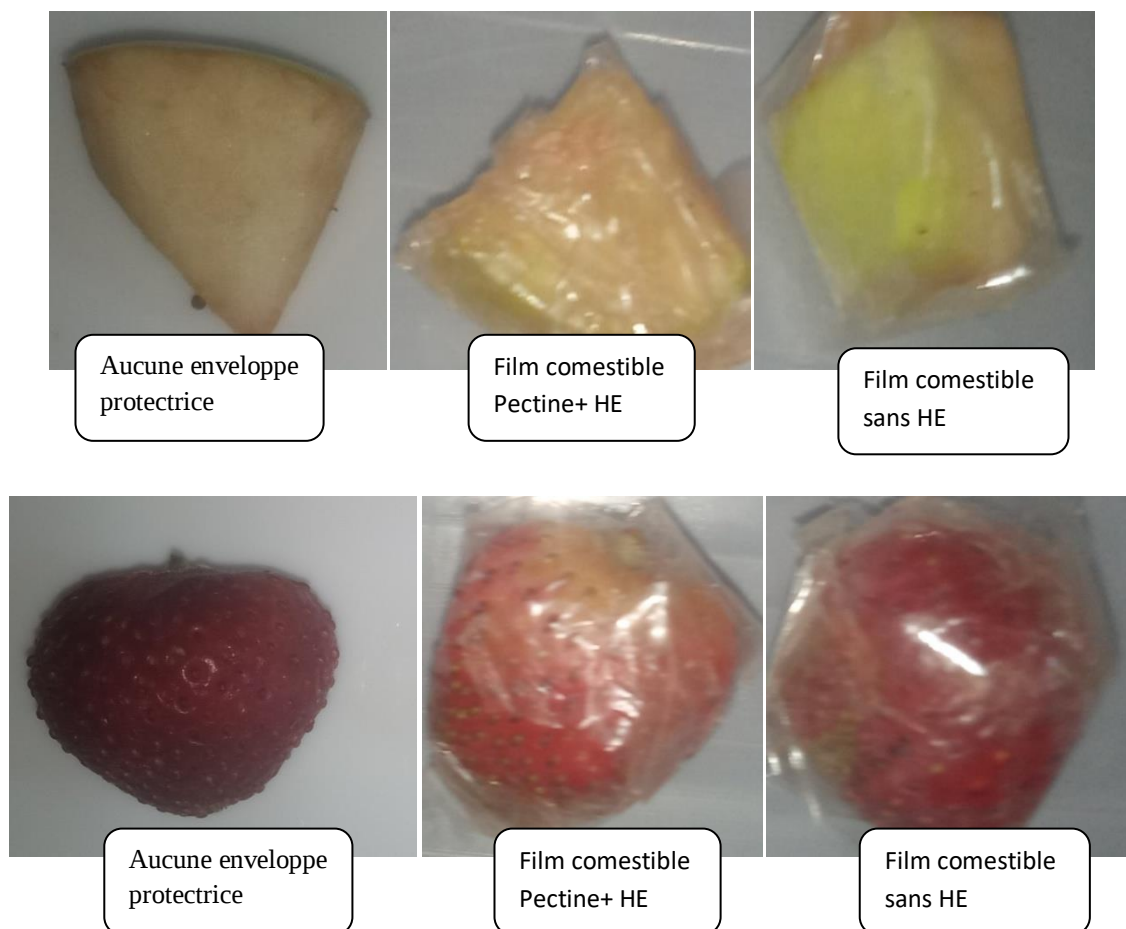


Figure n°47 : Aptitude des films à la conservation des fruits après 2 jours.

- Après 6 jours:



Figure n°48: Aptitude des films à la conservation des fruits après 6 jours.