

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة

التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Génie de l'Environnement

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de MASTER

En : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'Environnement

Présenté Par : - Mlle BOUKHORS Khalissa

- Mlle BENNOUR Chahinez

Thème

**INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES D'EXTRACTION À
CHAUD SUR LA QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA PECTINE
OBTENUE A PARTIR DES ECORCES DE CITRON**

Soutenu publiquement, le 04 / 06 /2026 , devant le jury composé de :

Mme. BOUFASSA Samia	MCA	Univ-BBA	Président
Mr. BAHAH Salah	MCA	Univ-BBA	Examineur
Mr.DILMI Abdelkader	MCA	Univ-BBA	Encadrant
Mr. HELLATI Abdelhak	Prof.	Univ-BBA	Co-Encadrant

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous tenons à exprimer notre gratitude infinie envers «الله», le Tout-Puissant, pour Son aide et Ses bénédictions. Nous sommes profondément convaincues que ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans Sa direction et Sa grâce.

*Nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à **Monsieur Abdelkader DILMI** et **Monsieur Abdelhak HELLATI** pour leur encadrement, leur aide précieuse et leur soutien constant. Leurs discussions fructueuses et leurs orientations avisées nous ont été d'un secours inestimable tout au long de ce travail.*

*Nous adressons également nos vifs remerciements à **Mme Boufassa Samia** et **Mr Bahah Salah**, enseignants à l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de siéger parmi les membres de notre jury.*

*Nos plus sincères remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants de la filière **Génie de l'Environnement**, ainsi qu'à tout le personnel du département et de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi.*

*Un grand merci à toute l'équipe du **laboratoire de traitement des eaux**, et particulièrement à **Mme F. HABBICHE** et **Monsieur I. ZIANI**, pour leur accueil et leur disponibilité.*

Enfin, nous terminons ces remerciements en saluant chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

À la mémoire de mon cher père,

*Même si tu n'es plus à mes côtés, ton souvenir reste à jamais
gravé dans mon cœur.*

*Tes sacrifices, tes valeurs et ton amour continuent de guider
chacun de mes pas.*

J'aurais tant souhaité partager avec toi cette réussite.

*Que Dieu t'accorde Sa miséricorde et t'accueille dans Son vaste
paradis*

À ma chère mère

*Aucune expression ne saurait traduire pleinement ma profonde
gratitude pour ton amour, ton soutien et tes sacrifices
inestimables.*

*Ta patience, tes encouragements et ta présence constante m'ont
permis d'avancer malgré les difficultés.*

*Tu as toujours été ma plus grande force et mon modèle de
courage.*

*Que ce travail soit pour toi un témoignage de reconnaissance et
de respect.*

A mes frères : Azo, Saleh, Abdo, Fateh

*A mes sœurs : Hadjila, Samia, Khawla et Nadjet
A Hadil et Bouchra*

Khalissa

À Allah, le Tout-Puissant,

Pour Sa grâce, Sa lumière et Ses bénédictions qui m'ont guidée tout au long de ce parcours.

À moi-même,

En hommage à ma persévérance, ma patience et aux efforts soutenus qui ont permis de transformer ce rêve en réalité.

À mon idole, à mon seul héros, mon cher papa,

À celui qui a marqué mes premiers pas, qui m'a portée sur son dos et me porte toujours dans son cœur. Pour ta sagesse, tes sacrifices et ton soutien infaillible. Ce succès est le reflet de ta force et de ta dignité.

À mon ange, à mon paradis, ma chère maman,

À celle qui m'a donné la vie, qui a éclairé mes jours et m'a menée là où je suis aujourd'hui. Pour tes prières silencieuses et ta tendresse infinie qui ont été mon refuge dans les moments de doute. Ma vie ne serait rien sans toi.

À ma chère sœur Maria,

Pour ton soutien moral, tes encouragements permanents et ta présence précieuse à mes côtés. Tu es bien plus qu'une sœur, tu es ma confidente.

À mes chers frères, Hicham et Cherif,

Pour votre appui, votre complicité et votre fierté à mon égard. Merci d'avoir été mes compagnons de route et de m'avoir encouragée à toujours donner le meilleur de moi-même.

Chahinez

ملخص :

تركز هذه الدراسة على تحسين استخلاص البكتين من قشور الليمون باستعمال حمض الهيدروكلوريك، اعتماداً على منهجية سطح الاستجابة (RSM) وتصميم بوكس-بانكن لدراسة تأثير نسبة الصلب/السائل، درجة الحرارة، وزمن الاستخلاص على المردود. تم إجراء 15 تجربة وتحليل النتائج باستعمال Minitab 19 لتحديد الظروف المثلى. كما أُجريت تحاليل فيزيوكيميائية وتقنية FTIR لتوصيف البكتين والتأكد من بنيته الكيميائية. أظهرت النتائج أن المردود تراوح بين 24% و25%، وأن البكتين المستخلص يصنف ضمن البكتين عالي الأسترة (HM)، مما يؤكد إمكانية تثمين قشور الليمون لإنتاج بكتين عالي الجودة للتطبيقات الصناعية.

الكلمات المفتاحية:

البكتين، قشور الليمون، الاستخلاص الحمضي، التجلط الهلامي، منهجية سطح الاستجابة (RSM)، تصميم بوكس-بانكن.

Résumé :

Cette étude vise l'optimisation de l'extraction de la pectine à partir des écorces de citron par acide chlorhydrique, en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et le plan de Box-Behnken afin d'évaluer l'effet du rapport solide/liquide, de la température et du temps d'extraction sur le rendement. Quinze essais ont été réalisés et analysés avec Minitab 19 pour déterminer les conditions optimales. Des analyses physicochimiques et FTIR ont été effectuées pour caractériser la pectine. Le rendement obtenu varie entre 24 % et 25 %, et la pectine est classée comme pectine hautement (HM), confirmant le potentiel de valorisation des écorces de citron pour la production de pectine industrielle.

Mots-clés :

Pectine, écorces de citron, extraction acide, gélification, méthodologie de surface de réponse (RSM), plan de Box-Behnken.

Abstract:

This study focuses on optimizing pectin extraction from lemon peels using hydrochloric acid via Response Surface Methodology (RSM) and Box-Behnken design to study the effect of solid/liquid ratio, temperature, and extraction time. Fifteen experiments were conducted and analyzed using Minitab 19 to determine optimal conditions. Physicochemical and FTIR analyses were used for characterization. The yield ranged from 24% to 25%, and the extracted pectin was identified as High-methoxyl pectin (HM), highlighting the valorization potential of lemon peels for industrial pectin production.

Keywords:

Pectin, lemon peels, acid extraction, gelation, Response Surface Methodology (RSM), Box-Behnken design.

Table des matières

Remerciements	I
Dédicaces	II
Résumé	IV
Table des matières	V
Liste des Tableaux	VII
Liste des Figures	VIII
Liste des Abréviations	X
Introduction	1
Première partie : Etude bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur les pectines	
I.1 Histoire de la pectine	2
I.2 Définition des pectines	2
I.2.1 Structure et classification des domaines polysaccharidiques	2
I.2.1.1 Homogalacturonane (HG)	3
I.2.1.2 Le rhamnogalacturonane I (RG-I)	3
I.2.1.3 Le rhamnogalacturonane II (RG-II)	3
I.2.1.4 Le xylogalacturonane	4
I.3 Classification et types de pectines	4
I.4 Sources naturelles des pectines	5
I.5 Les propriétés physique et chimique de pectine	6
I.5.1 Solubilité et précipitation	7
I.5.2 Stabilité et dégradation	7
I.5.3 Gélification	7
I.5.4 Degré d'estérification (DE)	8
I.5.5 Degré de méthoxylation (DM)	8
I.5.6 Degré d'amidation (DA)	8
I.5.7 Viscosité des pectines en solution	8
I.5.8 Masse moléculaire des pectines	9
I.5.9 Emulsification	9
I.6 Procédés d'extractions	9
I.6.1 Extraction par voie chimique (Méthode conventionnelle)	10
I.6.2 Extraction par voie physique (Techniques assistées)	10
I.6.2.1 Extraction assistée par ultrasons (UAE)	10
I.6.2.2 Extraction assistée par micro-ondes (MAE)	10
I.6.3 Extraction par voie enzymatique	10
I.7 Applications industrielles des pectines	10
I.7.1 Application dans l'industrie alimentaire	11
I.7.2 Application dans l'industrie pharmaceutique	11
I.7.2.1 Propriétés thérapeutiques, régulation digestive et détoxification	11
I.7.2.2 Utilisations topiques, pansements et cicatrisation des plaies	11
I.7.2.3 Systèmes d'administration des médicaments et libération contrôlée	11
I.7.3 Application dans traitement des eaux usées	12
I.7.3.1 Adsorption des métaux lourds	12

I.7.3.2	Adsorption des colorants	12
	Chapitre II : Méthodologie de la recherche expérimentale (M.R.E)	
II.1	Généralités sur les plans d'expériences	14
II.1.1	Définition et principe des plans d'expériences	14
II.1.2	Définition et intérêts	14
II.1.3	La Réponse	14
II.1.4	Le Facteur	14
II.1.5	Domaine de variation du facteur	14
II.1.6	Domaine expérimental d'intérêt	15
II.1.7	Variables centrées réduites	15
II.1.8	Matrice d'expériences et plan d'expérimentation	15
II.2	Méthodologie et types de plans utilisés	16
II.2.1	Plans factoriels complets	16
II.2.2	Plans factoriels fractionnaires	16
II.3	Plans de surface de réponse (RSM)	17
II.3.1	Plan de Box-Behnken (BBD)	17
II.4	Modélisation et analyse	18
II.4.1	Définition générale de l'ANOVA	18
	Deuxième Partie : Etude Expérimentale	
	Chapitre III : Matériel et méthodes	
III.1	Introduction	19
III.2	Matériels et produits utilisés	19
III.2.1	Matériel végétal (Matière première)	19
III.2.2	Produits chimiques utilisés	19
III.2.3	Matériel utilisé	19
III.3	Méthodes expérimentales	20
III.3.1	Préparation de la matière première (écorce de citron)	20
III.3.2	Protocole d'extraction de la pectine	23
III.3.3	Application du plan d'expériences	26
III.3.4	Analyse physico-chimiques	28
	Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1	Introduction	34
IV.2	Spectroscopie infrarouge de la pectine extraite	34
IV.3	Influence des conditions opératoires d'extraction	37
IV.4	Résultats des analyses physico-chimiques d'un échantillon de pectine	41
IV.5	Optimisation du rendement d'extraction de la pectine par la méthodologie des surfaces de réponse	45
	Conclusion générale	55
	Références	56

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Les sources et des teneurs en pectine	6
Tableau II.1	Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs	16
Tableau III.1	Facteurs et domaine d'étude.	26
Tableau III.2	Matrice expérimentale du plan d'expériences [Box-Behnken] pour l'optimisation de l'extraction.	27
Tableau IV.1	Rendements obtenus pour les expériences du plan Box-Behnken	46
Tableau IV.2	Le coefficient de détermination R^2 pour le rendement	48
Tableau IV.3	Les conditions optimales d'extraction de la pectine et validation expérimentale du modèle.	55

Liste des Figures

Figure I. 1	Structure générale de la pectine	3
Figure I. 2	Représentation structurale et classification des domaines polysaccharidiques de la pectine : HG, RG-I, RG-II et XG	4
Figure I. 3	Mécanisme de gélification de pectines HM	8
Figure I. 4	Représentation schématique des chaînes d'un réseau d'hydrogels dans l'eau	12
Figure I. 5	Utilisation de la pectine à structure boîte d'œuf pour l'adoucissement de l'eau	13
Figure II. 1	Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.	15
Figure II. 2	Exemple graphique de l'optimisation de la réponse	17
Figure II. 3	Plan de Box- Behnken pour trois facteurs	18
Figure III. 1	Découpage de l'écorce de citron	20
Figure III. 2	L'écorce de citron sèche	21
Figure III. 3	Broyage de l'écorce de citron.	22
Figure III. 4	Tamissage de l'écorce de citron.	22
Figure III. 5	Poudre de l'écorce de citron.	23
Figure III. 6	Montage d'extraction de la pectine par chauffage à reflux	24
Figure III. 7	Précipitation de la pectine après ajout de l'éthanol (3V)	25
Figure III. 8	Filtration de la pectine sur papier filtre.	25
Figure III. 9	Aspect de la pectine avant et après séchage.	26
Figure III. 10	L'échantillon séché.	29
Figure III. 11	L'échantillon dans le four à moufle.	29
Figure III. 12 et 13	Détermination du poids équivalent par titrage	31
Figure III. 14 et 15	Détermination de la teneur en méthoxyle par titrage.	32
Figure IV. 1	Spectre IR de la poudre d'écorce de citron.	35
Figure IV. 2	Spectre IR de la pectine extraite par HCl.	36
Figure IV. 3	Spectres IR des pectines extraites à différentes conditions opératoires.	38
Figure IV. 4	Altération de la couleur de l'échantillon par oxydation.	41
Figure IV. 5	Diagramme de Pareto des effets standardisés pour le rendement d'extraction.	47
Figure IV. 6	Diagramme des effets principaux pour le rendement	49
Figure IV. 7	Graphique des interactions entre les facteurs (R, TEM, TMP)	50

Figure IV. 8	Graphiques de contour du rendement d'extraction de la pectine.	51
Figure IV. 9	Présentation des surfaces de réponse dans un espace à trois dimensions fonction de en rapport et le temps d'extraction	52
Figure IV. 10	Présentation des surfaces de réponse dans un espace à trois dimensions fonction de rapport et la température d'extraction	52
Figure IV. 11	Présentation des surfaces de réponse dans un espace à trois dimensions fonction de la température et le temps d'extraction	53
Figure IV. 12	Représenté Graphique d'optimisation des réponses	54

Liste des Abréviations

ANOVA : Analyse de la Variance

DE : Degré d'estérification

DM : Degré de méthoxylation

DA : Degré d'amidation

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

GalA : Acide galacturonique

HG : Homogalacturonane

HM : Pectines hautement méthylées

LM : Pectines faiblement méthylées

M.R.E : Méthodologie de la recherche expérimentale

MeO : Teneur en méthoxyle

MHS : Modèle de Marc-Houwink-Sakurada

RG-I : Rhamnogalacturonane de type I

RG-II : Rhamnogalacturonane de type II

RSM : Response Surface Methodology

XGA : Xylogalacturonane

Introduction générale

Introduction

Les fruits constituent une source naturelle riche en fibres et en vitamines, ce qui leur confère une importance considérable dans de nombreux domaines scientifiques et applications industrielles. Avec l'essor de leur utilisation dans les unités de transformation, des quantités importantes de déchets sont générées, notamment les écorces, souvent rejetées sans valorisation efficace, ce qui entraîne des problèmes liés à leur accumulation et à leur dégradation. En Algérie, les industries de jus rejettent annuellement des tonnages importants d'écorces de citron, une ressource encore sous-exploitée qui représente pourtant une matière première de choix pour la production de biomolécules.

Les pectines sont des polysaccharides complexes d'origine végétale, constitués principalement d'acide galacturonique, et présentant une structure variable selon leur origine botanique, ce qui explique la diversité de leurs propriétés physico-chimiques et fonctionnelles [1-2]. Elles sont largement utilisées dans l'industrie agroalimentaire comme agents gélifiants, ainsi que dans certaines applications pharmaceutiques et technologiques, en raison de leur capacité à former des gels en milieu sucré et acide [1-2].

L'extraction des pectines peut être réalisée selon plusieurs méthodes. Toutefois, l'extraction acide demeure la technique la plus simple et la plus couramment utilisée [3]. Dans cette optique, l'objectif principal de ce présent travail est l'optimisation de l'extraction de la pectine à partir des écorces de citron en utilisant la Méthodologie des Surfaces de Réponse (RSM).

Pour ce faire, un plan d'expériences de type Box-Behnken a été mis en œuvre sous le logiciel Minitab afin d'identifier les conditions opératoires optimales (température, temps d'extraction et le rapport solide/liquide) permettant d'obtenir le meilleur rendement possible.

Parallèlement, une étude expérimentale complémentaire a été menée afin de confronter et valider les résultats obtenus à partir du plan d'expériences. Cette approche vise à approfondir l'analyse de l'influence des conditions opératoires d'extraction sur les propriétés physico-chimiques de la pectine issue des écorces de citron. L'extraction a été réalisée par hydrolyse acide en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de normalité 0,5 N, en faisant varier trois paramètres fondamentaux du procédé, à savoir le rapport solide/liquide, la température et le temps d'extraction. Les pectines obtenues dans les différentes conditions expérimentales ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette technique a permis d'identifier les principaux groupements fonctionnels constitutifs du polymère et d'évaluer l'impact des paramètres opératoire sur sa structure chimique.

Première partie
Etude bibliographique

Chapitre I
Généralités sur les
pectines

I.1. Histoire de la pectine

La découverte de la pectine remonte à la fin du XVIII^e siècle. En 1790, le chimiste français Louis Nicolas Vauquelin isola pour la première fois la pectine du fruit du tamarin, initiant ainsi les recherches sur cette substance végétale [1]. En 1825, le chimiste français Henri Braconnot extrait la substance et la nomma « pectine », dérivé des mots grecs « pektikos » ou « pektos », signifiant « coaguler » ou « se solidifier », en référence à la capacité de la pectine à former des gels [1-4]. Depuis lors, l'intérêt scientifique pour la pectine n'a cessé de croître, favorisant le développement de la compréhension de sa structure, de ses propriétés et de ses applications [4]. Au début du XX^e siècle, la pectine commença à être produite industriellement et fut largement utilisée comme gélifiant dans l'industrie alimentaire, notamment comme additif alimentaire, sous le code européen E440 [2].

I.2. Définition des pectines

Les pectines sont des biopolymères d'origine végétale appartenant à la famille des polysaccharides. Elles sont principalement présentes dans les couches primaires et supérieures des légumes, ou forment un ciment intercellulaire assurant l'adhérence cellulaire.

En biochimie, les pectines sont caractérisées par leur richesse en résidus d'acide galacturonique (GalA), situés entre les liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$ [5]. Bien que les pectines puissent être extraites d'un grand nombre de végétaux, les sources industrielles principales sont le marc de pomme et les écorces d'agrumes (citron, orange) [2].

Le taux de pectine et la composition chimique peuvent varier grandement en fonction du type de plante, de son âge et de son lieu d'origine. Néanmoins, la pectine commercialisée est majoritairement issue des écorces d'agrumes (25 à 30% de matière sèche) ou du résidu de pomme (15 à 18% de matière sèche). On les utilise fréquemment dans l'industrie agroalimentaire comme agents épaississants et gélifiants [6].

I.2.1. Structure et classification des domaines polysaccharidiques de la pectine

La pectine est un copolymère naturel constitué majoritairement de deux segments : l'homogalacturonane (HG) et le rhamnogalacturonane I (RG-I). Les propriétés fonctionnelles de la pectine sont définies par les interactions entre ces deux segments, qu'elles se produisent à l'intérieur d'une seule chaîne (intramoléculaires) ou entre différentes chaînes (intermoléculaires). En fonction de la source végétale, d'autres segments supplémentaires peuvent être ajoutés (RG-II, XGA, AGA, arabinogalactanes, arabinane). Les régions RG-I, RG-II et AG-I contiennent des chaînes latérales (zones « velues »), ce qui caractérise la pectine [7].

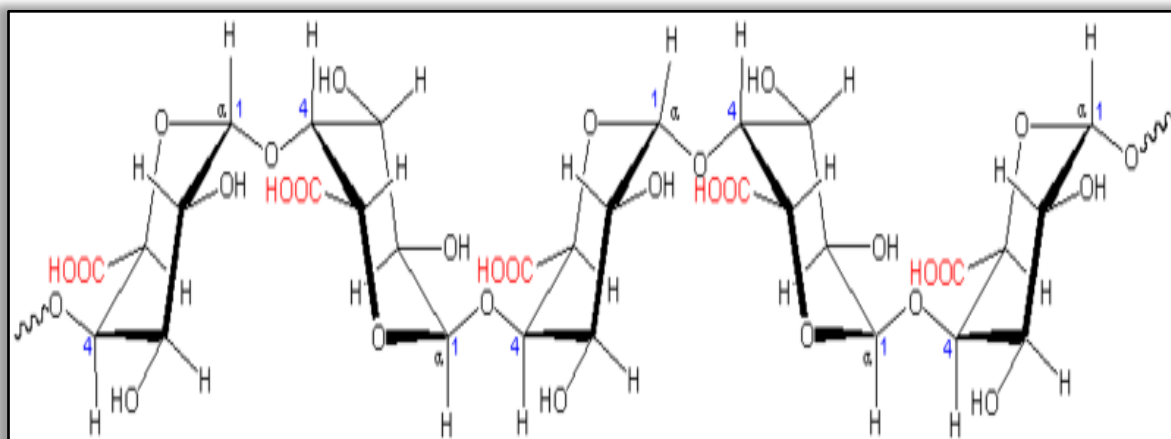


Figure I. 1: structure générale de la pectine [8].

I.2.1.1. Homogalacturonane (HG) :

La pectine contient environ 65 % d'homogalacturonane (HG) dans sa structure, ce qui en fait le composant le plus abondant. Il s'agit d'un homopolymère constitué de chaînes linéaires d'unités d'acide galacturonique reliées entre elles par des liaisons glycosidiques de type α (1→4). La position C6 de l'acide galacturonique peut subir une estérification partielle au niveau du groupement carboxyle, tandis que les positions O-2 et O-3 peuvent être acétylées au niveau des groupements hydroxyle (OH) [7].

I.2.1.2. Le rhamnogalacturonane I (RG-I) :

Le rhamnogalacturonane I (RG-I) représente environ 20 à 30 % de la structure de la pectine et se caractérise par une structure plus complexe que celle de l'homogalacturonane (HG). Son squelette principal est constitué de la répétition d'un disaccharide [$-\alpha$ -D-GalA-1,2- α -L-Rha-1,4-]. Cette structure se distingue par la présence de nombreuses chaînes latérales attachées aux résidus de rhamnose, composées le plus souvent de sucres neutres tels que l'arabinose et le galactose, formant ainsi des arabinanes, des galactanes et des arabinogalactanes [8].

I.2.1.3. Le rhamnogalacturonane II (RG-II) :

Le rhamnogalacturonane II (RG-II) est l'un des domaines pectiques les plus complexes sur le plan structural et représente environ 10 % de la pectine. Il est constitué d'un court squelette principal de type homogalacturonane formé d'unités d'acide galacturonique reliées par des liaisons α (1→4), auquel sont attachées plusieurs chaînes latérales contenant environ 12 types de sucres différents tels que l'apiose, le rhamnose, l'arabinose, le galactose, le fucose, le xylose, le glucose, l'acide glucuronique et certains sucres méthylés comme le 2-O-méthyl-xylose et le 2-O-méthyl-fucose [9-10].

I.2.1.4. Le xylogalacturonane :

Le xylogalacturonane (XGA) est formé d'une chaîne principale de type homogalacturonane, sur laquelle viennent se fixer de petites unités de xylose (β -D-xylopyranose) liées au niveau de la position O-3 des résidus d'acide galacturonique [10].

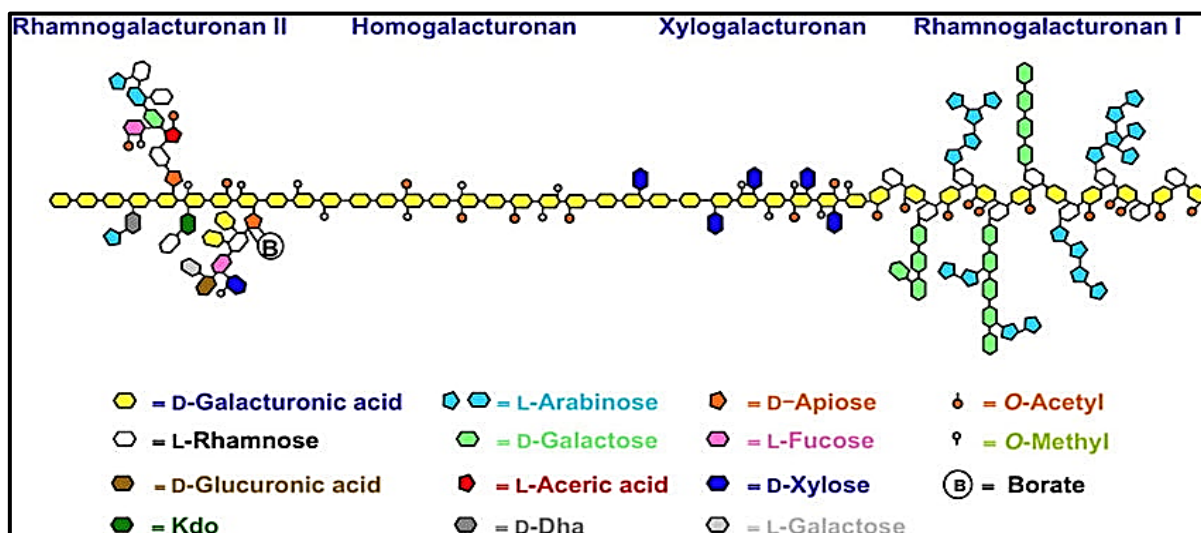


Figure I. 2: Représentation structurale et classification des domaines polysaccharidiques de la pectine : HG, RG-I, RG-II et XG [11].

I.3. Classification et types de pectines

Les pectines sont des polysaccharides de paroi végétale dont les propriétés dépendent fortement de leur degré de méthylation/estérification. Les principales classes industrielles sont les pectines hautement méthylées (HM) et faiblement méthylées (LM), chacune avec des mécanismes de gélification et des usages différents. Ainsi, on identifie deux principales catégories.

I.3.1. Pectines hautement méthylées (HM) :

Les pectines « hautement méthylées » (HM pour High Methoxyl) possédant un degré de méthylation supérieur à 50 % [2].

I.3.2. Pectines faiblement méthylées (LM) :

Les pectines « faiblement méthylées » (LM pour Low Methoxyl), qui présentent un degré de méthylation inférieur à 50%, sont obtenues à partir des pectines HM par le biais de diverses réactions chimiques [2].

I.4. Sources naturelles des pectines :

La pectine est principalement extraite de sources végétales et se trouve en grande quantité dans les fruits et les légumes. L'industrie utilise surtout le marc de pomme et les écorces d'agrumes comme l'orange et le citron, en raison de leur teneur élevée en pectine et de leur disponibilité en tant que sous-produits de l'industrie des jus [12-16]. Ces matières sont considérées comme des sources commerciales importantes de pectine grâce à leur qualité et à leur facilité d'extraction [13-15]. En plus de ces sources principales, la pectine peut être obtenue à partir d'autres matériaux végétaux tels que le tournesol, la betterave sucrière, la mangue, la citrouille, la pomme de terre, la pastèque, la banane et les graines de lin, ainsi que de nombreux déchets agricoles et industriels qui constituent des sources alternatives intéressantes [1,15].

Ces déchets comprennent également différentes peaux et résidus de fruits comme la mangue et la papaye, qui contiennent des quantités variables de pectine pouvant être exploitées pour l'extraction [1,17]. D'autres sources, comme les déchets de fruits tropicaux et notamment la peau du fruit du dragon, sont également mentionnées comme sources non conventionnelles de pectine [18]. Il est à noter que la teneur en pectine varie selon le type de plante et la nature de la matière première. Les écorces d'agrumes et le marc de pomme restent parmi les sources les plus utilisées, car elles fournissent des quantités importantes et une bonne qualité de pectine, tandis que les autres sources, en particulier les déchets agricoles, sont de plus en plus valorisées dans une démarche de récupération et de réutilisation des déchets [1,4,16].

Tableau I. 1: Sources naturelles de pectine

Fruit / Source	Teneur en pectine	Source
Marc de pomme (Apple pomace)	10–15% (parfois jusqu'à ~17%)	[14, 15, 18]
Écorces d'agrumes (Orange/Citrus peels)	20–30%	[14,15, 18]
Peaux de banane	Incluses parmi les sources commerciales	[16]
Têtes de tournesol (Sunflower heads)	10–20%	[1, 15]
Betterave sucrière (Sugar beet)	10–20% (peut être plus selon l'extraction)	[1]
Écorces de mangue	~13–14% environ	[1]
Écorces de grenade	~8,5%	[1]
Graines de lin	~0,35–0,65%	[1]
Pomme de terre (Pulpe de pomme de terre)	~4–14%	[1]
Citrouille (Pumpkin)	~8–10%	[1]
Pastèque	~13–19%	[1]
Poire	Teneur variable selon l'extraction	[1]
Écorce du fruit du dragon (Dragon fruit Peel)	Non précisément définie (mais riche en pectine en tant que déchet)	[18]

I.5. Les propriétés physiques et chimiques de pectine :

I.5.1. Solubilité et précipitation :

La pectine se caractérise par sa solubilité dans l'eau où elle forme une solution colloïdale visqueuse, tandis qu'elle reste insoluble dans les solvants organiques tels que l'éthanol, ce qui permet sa précipitation facile lors de leur ajout [2, 14, 19]. La solubilité de la pectine dépend de sa structure, notamment de la masse moléculaire, du degré de méthylation et du degré de ramification, étant plus élevée lorsque la masse moléculaire est faible et la structure plus ramifiée [8,19]. Elle est également influencée par la distribution des groupements chimiques le long de la chaîne, les charges présentes empêchant l'agrégation des molécules et favorisant leur dispersion dans le milieu aqueux [8]. De plus, la solubilité varie selon le type de pectine, certaines étant solubles dans l'eau tandis que d'autres sont liées par des liaisons ioniques ou covalentes au sein des parois cellulaires, ce qui influence leur facilité d'extraction et de dissolution [4,18].

I.5.2. Stabilité et dégradation :

La pectine présente une certaine stabilité en solution, en particulier dans des milieux légèrement acides, où elle conserve sa structure pendant une certaine durée [2,20]. Toutefois, elle peut subir des modifications chimiques en solution, telles que la perte de certains groupements ou la réduction de la longueur des chaînes, entraînant ainsi des changements de ses propriétés physiques [19-20]. Elle peut également se dégrader progressivement dans différentes conditions, aussi bien en milieu acide qu'alcalin, ce qui affecte sa structure et ses fonctions [19-20]. Par ailleurs, la pectine peut être dégradée sous l'action d'enzymes spécifiques qui modifient sa structure au sein des parois cellulaires végétales, ce qui conduit à des changements de texture et à une diminution de la qualité des produits alimentaires [1].

I.5.3. Gélification :

La propriété de gélification est l'une des caractéristiques les plus importantes de la pectine, car elle permet la formation d'un gel constitué d'un réseau tridimensionnel capable de retenir l'eau, conférant ainsi une texture spécifique aux produits [1,8]. Cette propriété dépend du type de pectine, la pectine à haut degré de méthylation formant un gel en présence de sucre, tandis que la pectine à faible degré de méthylation est capable de gélifier en présence d'ions métalliques tels que le calcium [1,8]. La structure de la pectine, notamment le degré de méthylation et la masse moléculaire, influence également la résistance du gel et ses propriétés, ce qui la rend adaptée à diverses applications alimentaires telles que les confitures et les produits gélifiés [1,15]. Le gel formé par la pectine se distingue aussi par sa capacité à améliorer la texture et la stabilité des produits, tout en apportant une sensation agréable en bouche [15].

La figure.I.3 montre les deux types d'interactions prédominantes dans le mécanisme de gélification des pectines HM (hautement méthylées) [21].

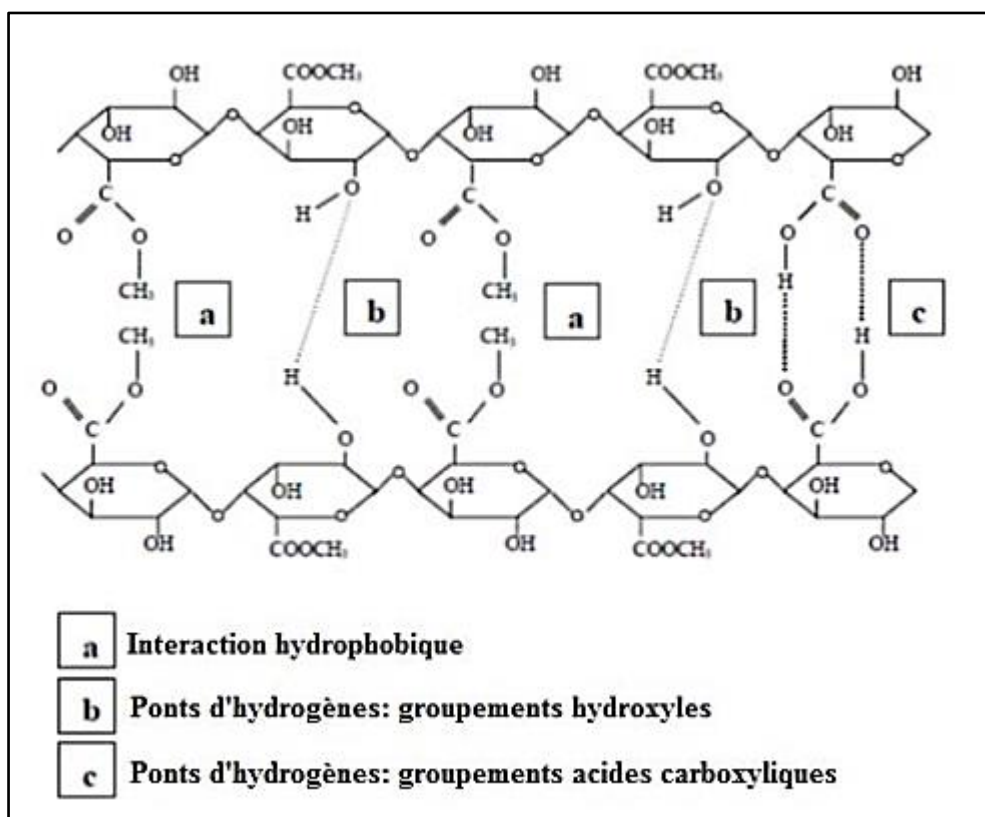


Figure I. 3: mécanisme de gélification de pectines HM [21].

I.5.4. Degré d'estérification (DE) :

Le degré d'estérification correspond au rapport des groupes carboxyle dans les monomères d'acide galacturonique estérifiés de la pectine [11].

I.5.5. Degré de méthylation (DM) :

Il s'agit du rapport des groupes acides méthylés sur les chaînes linéaires d'acide galacturonique de la pectine, représentant le niveau de méthylation de ces groupes [8].

I.5.6. Degré d'amidation (DA):

Ce procédé consiste en le remplacement du groupe méthoxyle de la pectine par un groupe amide, par réaction de l'ammoniac ou d'amines avec le groupe ester, ce qui conduit à la formation d'un groupe amide dans la pectine [8].

I.5.7. Viscosité des pectines en solution :

Les pectines présentent une viscosité relativement basse par rapport à d'autres hydrocolloïdes d'origine végétale. Dans l'eau, elles donnent lieu à des solutions visqueuses et la détermination de leur viscosité est bénéfique pour analyser leur dégradation ou pour effectuer certaines évaluations.

leur masse moléculaire. La viscosité des substances pectiques dépend de leur concentration et de leur poids moléculaire, cependant, en raison de la nature polyélectrolytique des pectines, elles présentent un comportement spécifique : la viscosité est également influencée par le DM, la présence d'électrolytes et le pH [22].

I.5.8. Masse moléculaire des pectines :

Actuellement, la détermination de la masse moléculaire des pectines représente un défi en raison des problèmes d'hétérogénéité. Selon le modèle de Marc-Houwink-Sakurada (MHS), la masse moléculaire (M) est déterminée à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (I.1)$$

Les constantes de MHS sont notées K et a.

On peut également déterminer la masse moléculaire moyenne en poids et en nombre à l'aide d'autres techniques, comme la chromatographie (via perméation de gel) ou le détecteur de diffusion de lumière (laser light scattering detector). La pectine commerciale possède une masse moléculaire qui fluctue entre 50,000 et 150,000 daltons [22].

I.5.9. Emulsification :

En tant que composés tensioactifs, les émulsifiants dans les films de pectine réduisent la tension superficielle aux interfaces eau-lipide, où les polysaccharides stabilisent le système en formant un réseau polymère épais autour des surfaces lipidiques pour empêcher la séparation des phases. Ce processus d'émulsification améliore non seulement l'adhésion structurale et la stabilité au sein de la matrice de pectine, mais renforce également la barrière à l'humidité du film, permettant ainsi une méthode de fabrication efficace en une seule étape [23].

I.6. Procédés d'extraction:

La récupération des pectines est une étape essentielle dans la valorisation de matières végétales. Elle consiste à récupérer les polysaccharides présents dans les parois cellulaires en transformant la protopectine insoluble en une forme soluble et extractible. Il existe différentes méthodes d'extraction qui varient en fonction de leur principe et de leur efficacité. Ces méthodes peuvent être regroupées en trois grandes catégories:

I.6.1. Extraction par voie chimique (Méthode conventionnelle) :

Dans le domaine industriel, la méthode classique reste la plus utilisée pour l'extraction des pectines. Elle repose sur une hydrolyse thermique réalisée en milieu acide dilué, avec un pH soigneusement contrôlé entre 1,5 et 3. Cette acidité, associée à l'élévation de la température, entraîne une désorganisation de la paroi végétale en rompant les liaisons covalentes ainsi que les interactions hydrogène. Ce phénomène permet la libération des chaînes de pectine et favorise leur dissolution dans le solvant. Néanmoins, la réussite de cette extraction est très liée à la gestion du temps de traitement et de la température, ces facteurs ayant un impact direct sur le rendement obtenu et la qualité de la pectine extraite [1,7].

I.6.2. Extraction par voie physique (Techniques assistées) :

Les nouvelles technologies visent à réduire le temps d'extraction et la consommation de solvants tout en augmentant le rendement [8] :

I.6.2.1. Extraction assistée par ultrasons (UAE) :

Actuellement, l'usage des ultrasons est vu comme une alternative très performante. Cette technique fonctionne grâce à des ondes sonores de haute fréquence (environ 20 kHz) qui créent ce qu'on appelle la cavitation acoustique. Dans le solvant, des microbulles se forment puis éclatent brutalement, dégageant ainsi une forte énergie. Ce choc mécanique vient briser les parois des cellules végétales, ce qui libère la pectine et l'aide à se diffuser plus vite dans le liquide [7].

I.6.2.2. Extraction assistée par micro-ondes (MAE) :

Dans cette méthode, les micro-ondes chauffent très rapidement l'eau située au coeur des tissus végétaux. Cette montée de chaleur crée une pression à l'intérieur des cellules, ce qui finit par les faire éclater. À ce moment précis, les polysaccharides sont libérés de manière directe. Cette méthode permet donc d'obtenir de la pectine rapidement tout en maintenant son intégrité structurale [7].

I.6.3. Extraction par voie enzymatique :

L'extraction enzymatique est une méthode écologique « verte ». Elle utilise des enzymes qui agissent sur la paroi des plantes pour libérer la pectine. Ces enzymes dégradent seulement la cellulose et l'hémicellulose sans modifier la structure de la pectine. Même si cette méthode prend plus de temps, elle permet d'obtenir une pectine de bonne qualité, tout en évitant l'utilisation de produits chimiques agressifs [7-8].

I.7. Applications industrielles des pectines :

I.7.1. Application dans l'industrie alimentaire :

La pectine est utilisée dans la préparation des gelées, confitures, confiseries et crèmes glacées afin d'améliorer la texture et de préserver les propriétés organoleptiques. Dans les produits laitiers, notamment les yaourts, elle agit comme agent émulsifiant en empêchant la séparation des phases. Les pectines à haut degré de méthoxylation limitent l'agrégation des caséines en milieu acide lors des traitements thermiques, ce qui permet leur utilisation dans les yaourts à boire et les boissons lactées aux fruits [1,3-4].

Dans les produits de confiserie, elle permet d'obtenir une texture gélifiée souple, tandis que les pectines à faible teneur en méthoxyle sont adaptées aux systèmes peu acides, tels que le loukoum. Elle contribue également au contrôle de la cristallisation de la glace, à l'amélioration de la texture des sauces, et peut remplacer la gélatine dans les desserts. En panification, elle participe à la rétention des gaz au sein de la pâte [1,3-4].

I.7.2. Application dans l'industrie pharmaceutique :**I.7.2.1. Propriétés thérapeutiques, régulation digestive et détoxification**

La pectine présente des effets antibactériens, antidiarrhéiques et hypolipémiants, contribuant à la réduction du cholestérol et à la protection du système cardiovasculaire. Elle intervient également dans la régulation du transit intestinal en augmentant la viscosité et le volume des selles, ce qui permet son utilisation dans le traitement de la constipation et de la diarrhée. Elle est intégrée dans certaines formulations pharmaceutiques, où elle exerce un effet protecteur contre les intoxications par des cations toxiques et favorise l'élimination de métaux tels que le mercure et le plomb [1,4].

I.7.2.2. Utilisations topiques, pansements et cicatrisation des plaies

La pectine est utilisée comme agent émollient dans les pastilles pour la gorge et comme stabilisant dans les produits cosmétiques. Elle entre également dans la fabrication de dispositifs médicaux adhésifs, notamment les systèmes de colostomie. Sous forme d'hydrogels et de films, elle est utilisée dans les pansements afin de favoriser la cicatrisation, de maintenir un environnement humide, de limiter les infections et de faciliter l'élimination des tissus nécrosés. Les associations avec le chitosane favorisent la prolifération cellulaire, tandis que celles avec la cellulose permettent un arrêt rapide des saignements. L'incorporation de substances actives, telles que l'hespéridine, améliore la cicatrisation et réduit l'inflammation [1,4 ,24].

I.7.2.3. Systèmes d'administration des médicaments et libération contrôlée

La pectine est utilisée comme matrice dans les systèmes de libération contrôlée des médicaments, notamment sous forme d'hydrogels. Elle permet de moduler la vitesse de libération grâce à des interactions covalentes, ioniques et hydrogène avec les principes actifs. Elle est particulièrement adaptée à une administration ciblée au niveau du côlon, où elle est dégradée par les enzymes bactériennes, ce qui permet son utilisation dans le traitement de pathologies intestinales telles que la colite ulcéreuse, la maladie de Crohn et le cancer du côlon. Les hydrogels de pectine sont également utilisés dans les formes comprimées en tant qu'agents liants et matrices de libération [4].

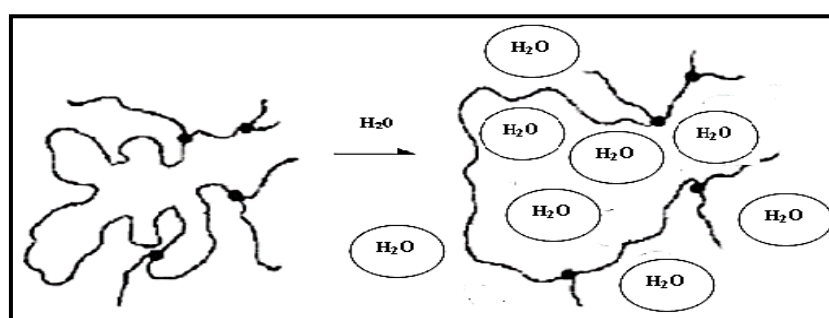


Figure I. 4: Représentation schématique des chaînes d'un réseau d'hydrogels dans l'eau [25].

I.7.3. Application dans le traitement des eaux usées

I.7.3.1. Adsorption des métaux lourds

La pollution de l'eau par les métaux lourds est un problème grave et difficile à traiter. Les hydrogels de pectine sont utilisés pour éliminer des métaux tels que le plomb, le cuivre, le cobalt et le zinc. Ils possèdent une capacité d'adsorption élevée et peuvent être réutilisés, ce qui les rend efficaces pour le traitement de l'eau [4].

I.7.3.2. Adsorption des colorants

Les colorants industriels causent des dommages importants à l'environnement. La pectine est utilisée pour éliminer des colorants tels que le violet de méthyle, le bleu de méthylène et l'orange de méthyle. Elle présente une forte capacité d'adsorption et une grande efficacité dans la purification de l'eau, avec des processus conformes aux exigences thermodynamiques et cinétiques [4].

Dans les pectines à faible méthoxylation, les groupements carboxyles libres interagissent avec Ca^{2+} pour créer des zones de réticulation ordonnées. Ces régions dites “egg-box” confèrent au gel une structure élastique. La densité du réseau dépend du degré de méthylation, du pH et de la concentration ionique, contrôlant ainsi la rigidité et la stabilité du gel [26].

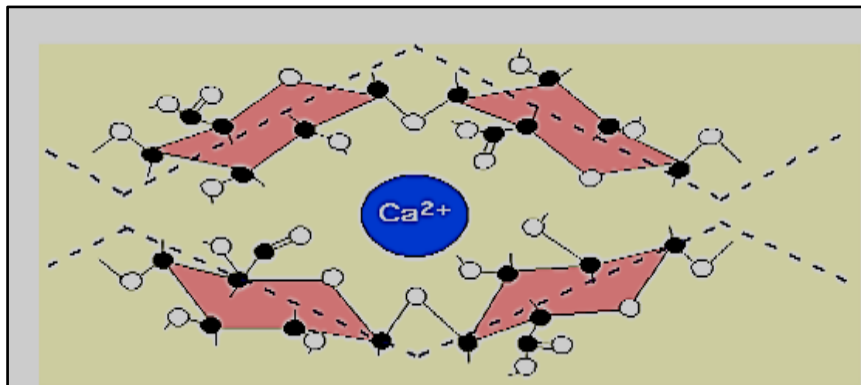


Figure I. 5: Utilisation de la pectine à structure boîte d’œuf pour l’adoucissement de l’eau [26].

Chapitre II

Méthodologie de la recherche expérimentale (M.R.E)

II.1. Généralités sur les plans d'expériences :

II.1.1. Définition et principe des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences est une approche méthodologique qui permet de répondre aux exigences de la recherche scientifique en faisant varier simultanément les niveaux de plusieurs facteurs à chaque essai. Cette méthode, issue des statistiques appliquées, consiste à optimiser l'organisation des essais afin de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant diminuer la pertinence de l'étude. Elle permet ainsi de détecter les interactions entre les variables et de modéliser facilement les résultats pour identifier les optimaux, tout en garantissant une précision maximale avec un minimum d'essais menés [27].

II.1.2. Définition et intérêts

La méthode des plans d'expériences consiste en une organisation raisonnée d'essais pour l'étude d'un phénomène, tout en minimisant le nombre d'expériences nécessaires [28]. Cette méthode permet d'optimiser les résultats tout en diminuant significativement le coût et le temps associé au nombre de tentatives à effectuer [29].

II.1.3. La Réponse

La réponse est la variable de sortie que l'on mesure pour chaque essai du plan. Elle sert de critère de performance et permet d'évaluer l'impact des variations des facteurs d'entrée sur le comportement du système étudié [28,30].

II.1.4. Le Facteur

Les facteurs correspondent aux paramètres d'entrée que nous choisissons de faire varier pour observer leur impact réel sur le système. Ces derniers peuvent être quantifiables, tels que la température ou la pression (facteurs quantitatifs), ou constituer des options distinctes comme la nature du matériel utilisé (facteurs qualitatifs). Afin d'organiser l'étude, chaque variable est analysée selon des limites définies, appelées « niveaux », généralement un niveau bas et un niveau haut .L'avantage de cette méthode est qu'elle ne se limite pas à l'analyse d'un seul paramètre à la fois ; elle permet également de détecter les interactions, c'est-à-dire la façon dont les facteurs se combinent entre eux pour modifier la réponse finale [28-30].

II.1.5. Domaine de variation du facteur

Le domaine de variation d'un facteur est l'intervalle compris entre sa valeur minimale (niveau bas -1) et sa valeur maximale (niveau haut +1) [28,30].

II.1.6. Domaine expérimental d'intérêt

Le domaine expérimental est l'espace multidimensionnel défini par l'ensemble des limites de tous les facteurs étudiés [28]. C'est à l'intérieur de cet espace que le modèle établi est considéré comme valide [30].

II.1.7. Variables centrées réduites

Les variables sont transformées en variables codées afin d'uniformiser leur traitement et de permettre la comparaison des effets des facteurs indépendamment de leurs unités de mesure. Cette transformation consiste à attribuer :

valeur minimale $\rightarrow -1$

valeur maximale $\rightarrow +1$

Cette codification permet une comparaison homogène des effets des facteurs et facilite la construction des modèles mathématiques ainsi que l'analyse des résultats [31-32].

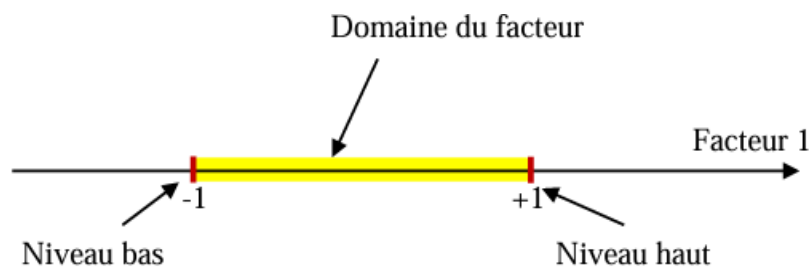


Figure II. 1: Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.

Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut [33].

II.1.8. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

La matrice d'expériences est un tableau structuré regroupant l'ensemble des essais réalisés dans une étude:

les lignes représentent les expériences,

les colonnes représentent les facteurs,

les valeurs correspondent aux niveaux des facteurs (codés ou réels).

Elle permet d'organiser les expériences et de construire des modèles mathématiques reliant les facteurs à la réponse à l'aide de méthodes statistiques telles que la régression. Elle constitue la base fondamentale de toute démarche de plan d'expériences [31-32].

Tableau II.1: Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs [32].

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	1	1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	-1	-1	0
5	1	0	1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	-1	0	-1
9	0	1	1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	-1	-1
13-15.	0	0	0

II.2. Méthodologie et types de plans utilisés

II.2.1. Plans factoriels complets

Les plans factoriels complets sont des plans d'expériences dans lesquels toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs sont étudiées. Dans le cas où « k » facteurs sont considérés et que chacun possède deux niveaux, le nombre total d'essais est égal à (2^k) . Ces plans permettent de mettre en évidence les effets principaux des facteurs ainsi que les interactions éventuelles entre eux. Ils se caractérisent par leur facilité de construction, la simplicité d'interprétation des résultats et la possibilité d'établir directement un modèle mathématique [31].

II.2.2. Plans factoriels fractionnaires

Les plans factoriels fractionnaires sont issus d'un fractionnement des plans factoriels complets et permettent d'étudier « k » facteurs avec un nombre réduit d'expériences par rapport à (2^k) , généralement sous la forme $(2^{(k-p)})$. Ils reposent sur l'hypothèse que certaines interactions d'ordre élevé peuvent être négligées, ce qui permet de réduire la taille du plan

expérimental. Ces plans sont plus économiques, plus rapides à mettre en œuvre et nécessitent moins d'essais [31-34].

II.3. Plans de surface de réponse (RSM)

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) est une approche statistique utilisée pour modéliser et optimiser des systèmes expérimentaux afin de comprendre la relation entre les facteurs et la réponse et d'atteindre les conditions optimales de fonctionnement.

Elle repose sur des modèles polynomiaux du second degré comprenant :

les effets linéaires des facteurs

les interactions entre facteurs

les effets quadratiques

Ces modèles permettent de construire une surface de réponse représentant l'évolution de la réponse en fonction des facteurs, facilitant ainsi la prédiction des résultats et la détermination du point optimal du système [31-34].

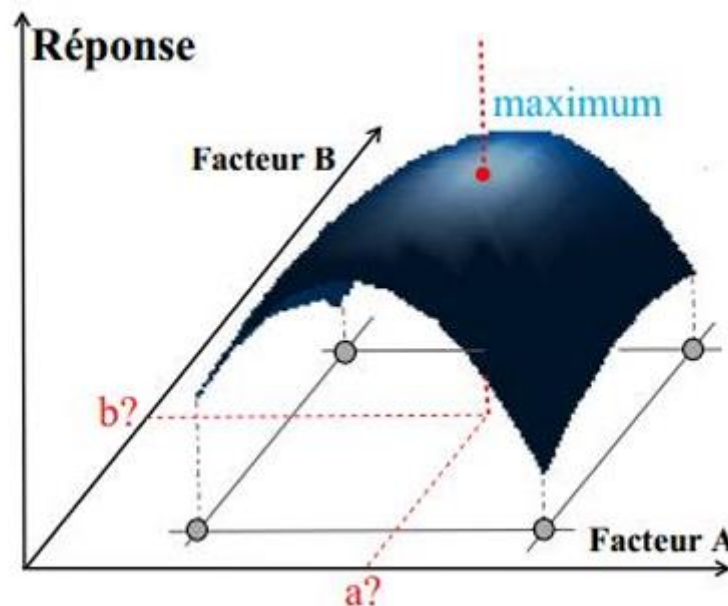


Figure II. 2: Exemple graphique de l'optimisation de la réponse [33].

II.3.1. Plan de Box-Behnken (BBD) :

Le plan de Box-Behnken est un plan de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) utilisé pour la modélisation des modèles du second ordre afin d'étudier l'effet de plusieurs facteurs sur une réponse. Il repose sur trois niveaux seulement pour chaque facteur : -1, 0 et +1, et se caractérise par une propriété de séquentialité permettant d'ajouter de nouveaux facteurs sans modifier la structure initiale du plan [31, 33].

Ce plan est constitué de points expérimentaux qui ne sont pas situés aux sommets du domaine expérimental, mais répartis au milieu des arêtes du domaine avec des points centraux. Dans le cas de trois facteurs, il comprend généralement 12 essais sur les arêtes et 3 points centraux, soit un total de 15 expériences, avec des coordonnées de type $(0, \pm 1, \pm 1)$ [31-33].

Il est utilisé pour réduire le nombre d'expériences tout en permettant la construction d'un modèle du second ordre et l'estimation de certaines interactions entre facteurs dans le cadre de la méthodologie des surfaces de réponse [32].

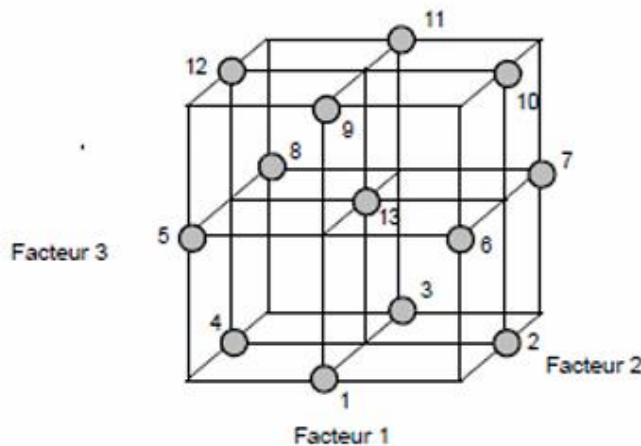


Figure II. 3: Plan de Box- Behnken pour trois facteurs [33].

II.4. Modélisation et analyse :

II.4.1. Définition générale de l'ANOVA :

L'Analyse de la Variance (ANOVA) est une technique statistique destinée à examiner les interactions et les effets propres à divers facteurs de contrôle dans un schéma d'essai. Son objectif principal est de déterminer comment des paramètres expérimentaux précis influencent les résultats finaux ou les conclusions d'une étude [35].

Deuxième Partie

Etude Expérimentale

Chapitre III
Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Le présent travail expérimental a été réalisé au niveau des laboratoires de la Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj. Les manipulations ont été effectuées durant la période allant de Janvier à Avril 2026.

L'objectif principal de cette étude est d'optimiser les conditions opératoires pour l'extraction de la pectine à partir des écorces de citron. Cette démarche vise à maximiser le rendement d'extraction en étudiant l'influence de trois paramètres fondamentaux :

- La température d'extraction.
- Le temps d'extraction.
- Le rapport S/L.

Pour atteindre cet objectif, nous avons appliqué une méthodologie basée sur un plan d'expériences. Cette approche statistique nous permet de modéliser le processus, d'analyser les interactions entre ces trois variables et de déterminer avec précision les conditions optimales pour obtenir un rendement maximal.

III.2. Matériels et produits utilisés

III.2.1. Matériel végétal (Matière première) :

Le citron : Les fruits de citron (*Citrus limon*) utilisés dans cette étude ont été récoltés durant le mois de Janvier 2026. Les échantillons ont été acquis auprès du marché local de la commune d'El Anasser (Bordj Bou Arreridj, Algérie). Nous avons veillé à choisir des fruits sains, matures et exempts de toute dégradation apparente.

III.2.2. Produits chimiques utilisés :

Pour la réalisation des différentes analyses et extractions, les réactifs chimiques suivants ont été utilisés :

- Acide chlorhydrique (**HCl**) (0,5N) et (0,25N).
- Éthanol (C_2H_5OH) de pureté **96%**.
- Éthanol d'une pureté de **75%**.
- Hydroxyde de sodium (**NaOH**) (0,1N) et (0,25N).
- Rouge de phénol (Indicateur coloré).

III.2.3. Matériels utilisé :

Pour la réalisation de ce travail expérimental, les équipements suivants ont été utilisés :

- Étuve (Memmert) : utilisée pour le séchage de la matière végétale et de la pectine obtenue.

- Four à moufle (Nabertherm) : Utilisé pour la calcination des échantillons afin de déterminer la teneur en cendre
- Balance électronique : de précision 10^{-4} g, utilisée pour les pesées de la prise d'essai et du produit final.
- Agitateur à plaque chauffante (IKA-WERK) : utilisé pour assurer le chauffage du bain-marie et l'agitation du mélange.
- Broyeur électrique (ELECTRO Bend) : utilisé pour la préparation de la poudre d'écorces de citron.
- Mortier en verre : utilisé pour le broyage final de la pectine déshydratée.
- Thermomètre : utilisé pour le suivi rigoureux de la température d'extraction.

III.3. Méthodes expérimentales

III.3.1. Préparation de la matière première (écorce de citron) :

Pour la préparation de la matière première, il est nécessaire de se procurer des citrons, puis de procéder aux différentes étapes de préparation.

III.3.1.1. Lavage et découpage :

Dans un premier temps, les citrons sont soigneusement lavés à l'eau afin d'éliminer les impuretés et les saletés présentes à leur surface. Ensuite, les écorces sont séparées de l'endocarpe à l'aide d'un couteau, de manière à récupérer uniquement la partie externe. Enfin, ces écorces sont découpées en petits carrés afin de faciliter les opérations de séchage.



Figure III. 1: découpage de l'écorce de citron (Photo originale).

III.3.1.2. Séchage :

Après découpage, les écorces de citron ont été soumises à une étape de séchage dans une étuve. Le séchage a été réalisé à une température contrôlée de 60 °C pendant une durée de 5 jours, afin d'éliminer efficacement l'humidité tout en préservant les composés pectiques. Cette étape permet d'obtenir des écorces sèches, stables et adaptées aux étapes ultérieures de broyage et d'extraction.



Figure III. 2: l'écorce de citron sèche (Photo originale).

III.3.1.3. Broyage :

Après l'étape de séchage, les écorces de citron sèches sont broyées à l'aide d'un broyeur afin d'obtenir une poudre fine. Ensuite, cette poudre est tamisée à l'aide d'un tamiseur équipé d'un tamis de 250 μm , afin d'homogénéiser la taille des particules et d'obtenir une poudre uniforme, adaptée aux étapes d'extraction ultérieures.



Figure III. 3: broyage de l'écorce de citron. (Photo originale)



Figure III. 4: Tamisage de l'écorce de citron. (Photo originale)

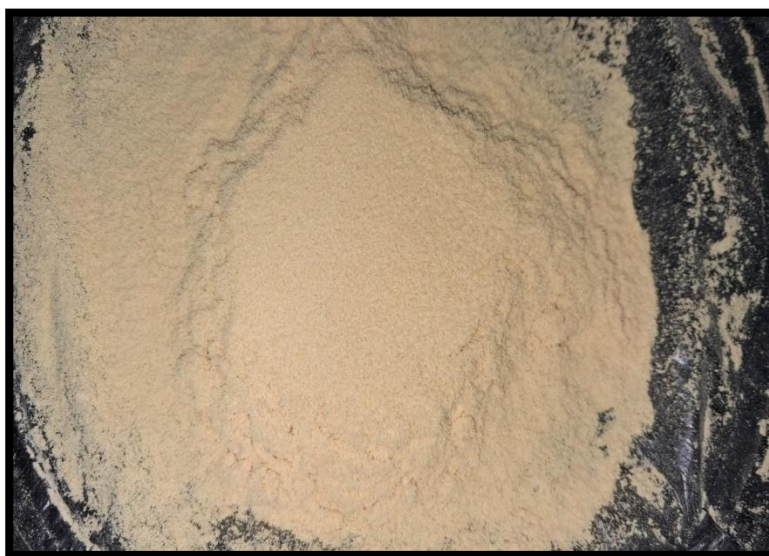


Figure III. 5: Poudre de l'écorce de citron. (Photo originale)

III.3.2. Protocole d'extraction de la pectine :

III.3.2.1. Solubilisation (Hydrolyse acide) :

L'extraction est réalisée par hydrolyse acide à chaud en utilisant un montage à reflux (Figure III.6). Le mélange (1 g de poudre de zeste et HCl 0,5 N) est placé dans un bain-marie chauffé sous agitation magnétique. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- Solvant : Acide chlorhydrique (HCl 0,5 N).
- Rapport solide/liquide : 1/20, 1/25 et 1/30 (g/ml).
- Température : 40, 60 et 80 °C.

- Temps d'extraction : 60, 80 et 100 min.

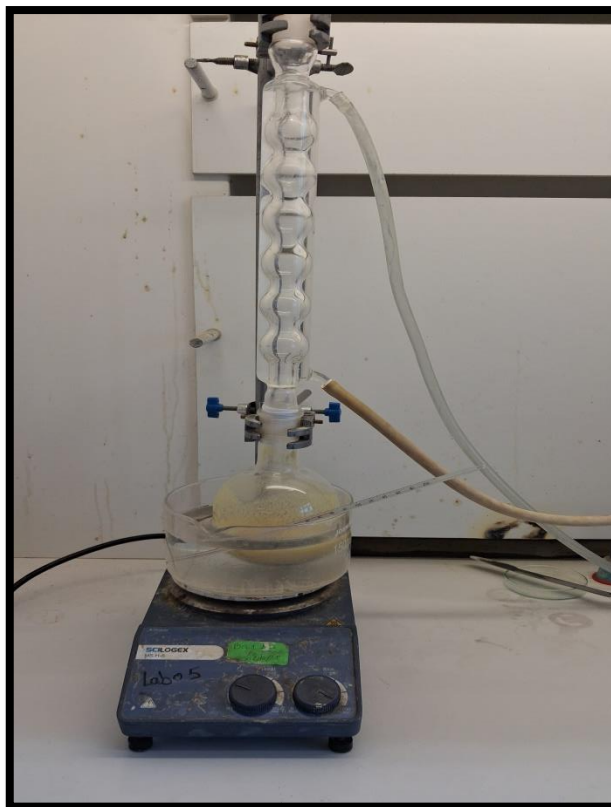


Figure III. 6 : Montage d'extraction de la pectine par chauffage à reflux. (Photo originale)

III.3.2.2. Filtration et Refroidissement :

Dès que le temps de chauffage est écoulé, le mélange réactionnel est immédiatement plongé dans un bain de glace pendant une durée de 5 à 10 minutes. Cette étape de refroidissement rapide est cruciale pour stopper brusquement la réaction d'hydrolyse et prévenir toute dégradation thermique des chaînes de pectine, ce qui permet de préserver l'intégrité structurale de la pectine. Une fois refroidi, le mélange est soumis à une filtration à l'aide d'une passoire (ou un tamis fin) afin de séparer le jus pectique (phase liquide) des résidus solides de la matière végétale.

III.3.2.3. Précipitation :

Le jus pectique obtenu est mélangé à trois volumes (3V) d'éthanol à 96%. Le mélange est laissé au repos pendant 20 à 30 minutes afin de favoriser l'agrégation des chaînes de pectine et la formation d'un précipité gélatineux en surface.

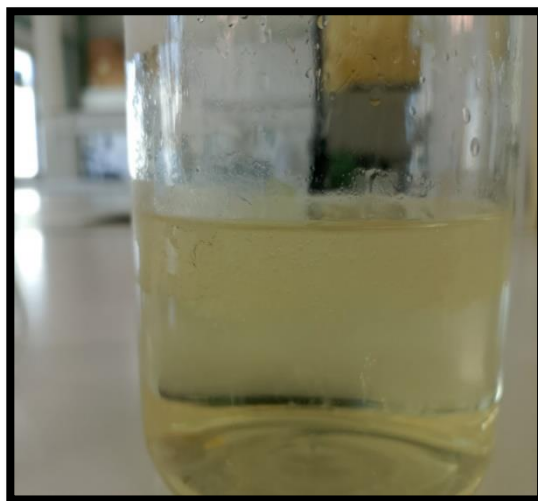


Figure III. 7: Précipitation de la pectine après ajout de l'éthanol (3V). **(Photo originale)**

III.3.2.4. Filtration et Lavage :

Le précipité obtenu est récupéré par filtration sur papier filtre. Afin d'éliminer les traces d'acide et les impuretés, la pectine est lavée successivement avec de l'éthanol à 75% puis à 96%. Le lavage est répété jusqu'à l'élimination totale des résidus chlorures.



Figure III. 8: filtration de la pectine sur papier filtre. **(Photo originale)**

III.3.2.5. Séchage et Stockage :

La pectine purifiée est séchée dans une étuve à 50 °C pendant 5 heures jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Enfin, elle est broyée à l'aide d'un mortier en verre pour obtenir une poudre fine, puis stockée dans un flacon hermétique à l'abri de l'humidité.



Figure III. 9: Aspect de la pectine avant et après séchage. (Photo originale)

III.3.3.Application du plan d'expériences :

Choix des facteurs d'étude :

Tableau III. 1: Facteurs et domaine d'étude.

	Facteurs	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
X1	Le rapport S/L (g/ml)	20	25	30
X2	Le temps (min)	60	80	100
X3	La température (°C)	40	60	80

La sélection des facteurs influençant l'extraction constitue une étape cruciale dans la mise en œuvre de notre dispositif expérimental. Contrairement aux approches classiques, notre étude s'appuie sur la méthodologie des surfaces de réponse afin d'optimiser le rendement en pectine. Nous avons ainsi retenu trois facteurs déterminants qui affectent directement l'hydrolyse et la solubilisation des polysaccharides :

- **X1 = Le rapport S/L:** représente le rapport entre la masse de la matière première solide et le volume de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) utilisée comme solvant d'extraction. La masse étant maintenue constante dans toutes les expériences, la variation du rapport S/L dépend du volume de la solution acide utilisée.
- **X2 = TEM (Temps d'extraction) :** désigne la durée nécessaire pour rompre les liaisons entre la pectine et les parois cellulaires.
- **X3 = TMP (Température) :** représente le niveau thermique appliqué pour favoriser le transfert de masse lors de l'extraction.

Ces paramètres ont été étudiés selon un domaine expérimental codé entre -1 (niveau bas) et +1 (niveau élevé), avec un point central noté 0. Ce dispositif permet de mettre en évidence la nature

non linéaire du système, où le rendement maximal ne dépend pas d'une augmentation indéfinie d'un facteur, mais d'un équilibre optimal entre ces trois variables.

Tableau III. 2: Matrice expérimentale du plan d'expériences [Box-Behnken] pour l'optimisation de l'extraction.

N° d'expérience	X1= rapport (g/ml)	X2= temps (min)	X3=température (°C)
1	20	60	60
2	30	60	60
3	20	100	60
4	30	100	60
5	20	80	40
6	30	80	40
7	20	80	80
8	30	80	80
9	25	60	40
10	25	100	40
11	25	60	80
12	25	100	80
13	25	80	60
14	25	80	60
15	25	80	60

III.3.4. Analyse physico-chimiques:

III.3.4.1.La spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière, se manifestant par l'absorption, l'émission ou la diffusion de l'énergie. Elle repose sur le transfert d'énergie entre le rayonnement et les molécules à des fréquences bien déterminées, correspondant à des niveaux énergétiques vibrationnels discrets. Cette absorption est liée à la présence de dipôles électriques au sein des molécules et entraîne des vibrations des liaisons chimiques. Ainsi, le spectre infrarouge permet d'obtenir des informations sur les vibrations moléculaires, la nature des liaisons chimiques ainsi que leur environnement local [36].

III.3.4.2. Rendement :

Après l'extraction, les pectines humides sont séchées dans une étuve à une température de 50°C jusqu'à obtention d'un poids constant, c'est-à-dire jusqu'à ce que la masse ne varie plus. Ensuite, elles sont refroidies puis pesées avec précision à l'aide d'une balance analytique. Le rendement en pectine est exprimé par la masse de pectine sèche extraite par rapport à la masse de la matière première (écorces de citron séchées) utilisée lors de l'extraction.

Le rendement en pectine est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{P}{E} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

- **R. pectine (%)** : le rendement de la pectine extraite en pourcentage
- **P** : le poids de la pectine extraite après séchage
- **E** : le poids des écorces de citron séchées utilisées pour l'extraction

III.3.4.3. Teneur en humidité :

L'humidité est déterminée selon la méthode de l'AOAC, 1980. Une prise de 1g de la pectine de citron a été chauffée dans l'étuve à 105°C pendant 4h. La teneur en humidité a été exprimée en pourcentage H%.

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$[H\%] = \frac{[M2-M3]}{[M2-M1]} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

M₁ : la masse du papier vide.(verre à montre)

M₂ : la masse du papier +la prise d'essai avant le séchage.

M₃ : la masse du papier +la prise d'essai après le séchage.

H : humidité.

Le pourcentage en matière sèche (MS%) est exprimée selon la formule suivante :

$$\text{MS}\% = (100\% - \text{H}\%) \quad (\text{III.3})$$



Figure III. 10: l'échantillon séché. (Photo originale)

III.3.4.4. Teneur en cendre :

Le taux de cendres est estimé par un échantillon 1g.

La pectine incinérée dans un four à moufle à 600°C pendant 4h selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en cendre} = \frac{\text{Masse de cendre}}{\text{Masse de pectine}} \times 100 \quad (\text{III.4})$$



Figure III. 11: l'échantillon dans le four à moufle. (Photo originale)

III.3.4.5. Poids équivalent :

Le poids équivalent, la teneur en méthoxyle, et l'acide galacturonique sont déterminés selon la méthode par Owens et al, 1952. La valeur du poids équivalent est utilisée pour calculer la teneur en acide galacturonique.

L'expérimentation est effectuée selon le protocole suivant :

- Une prise d'essai de 0.5g de pectine de citron est ajoutée à 5ml d'éthanol
- Ensuite on ajoute 1g de de chlorure de sodium (NaCl) dans la solution
- Puis, on additionne 10ml d'eau distillée avec 6 gouttes de rouge de phénol (comme indicateur coloré)
- Une agitation rapide est appliquée pour s'assurer que la pectine soit bien solubilisée.
- La solution est titrée avec du NaOH (0.1N) (pour neutraliser les groupes acides libres – c'est-à-dire **les groupes –COOH libres de la pectine**) avec une agitation jusqu'à ce que la couleur (rouge de phénol) devient rose persistante pendant au moins 30 secondes et on note V1

L'équation suivante est utilisée pour calculer le poids équivalent :

$$\text{Poids équivalent} = \frac{\text{Masse de l'échantillon} \times 1000}{\text{Volume de NaOH} \times \text{Normalité de NaOH}} \quad (\text{III.5})$$

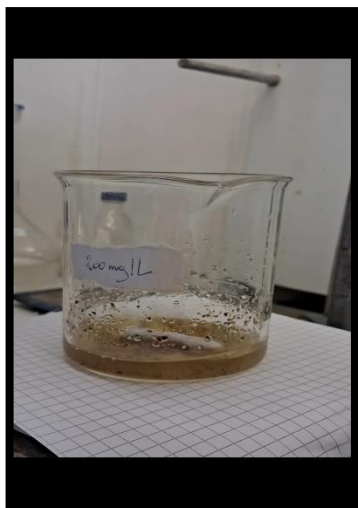


Figure III.12

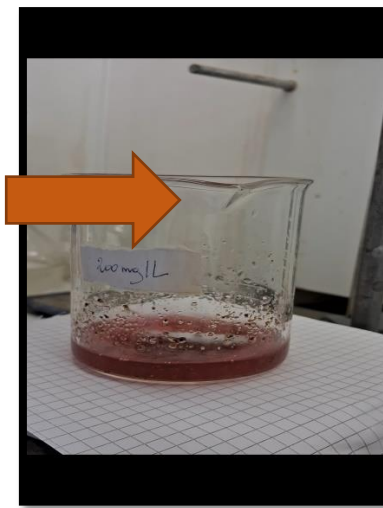


Figure III.13

Figure III. 12et 13 : Détermination du poids équivalent par titrage (Photo originale)

III.3.4.6. Teneur En Méthoxyle :

La solution neutralisée obtenue précédemment est utilisée pour la détermination de la teneur en méthoxyle (MeO).

- L'addition de 25 ml de NaOH 0.25N à la solution neutralisée avec agitation.
- Puis la solution est laissée reposer pendant 30 min à température ambiante.
- Ensuite, 25ml de HCl (0.25N) est ajoutée et la solution est titrée avec du NaOH (0.1N) jusqu'au virage de la couleur de l'indicateur coloré (rouge de phénol) au rose et on note V2

Le calcul du teneur en méthoxyle est selon l'équation suivante :

$$\text{MeO}(\%) = \frac{\text{még de NaOH} \times 31 \times 100}{\text{Masse de l'échantillon}(\text{mg})} \quad (\text{III.6})$$

Où : még : mélli équivalent. 31 : masse moléculaire de méthoxyle (MeO).

Le nombre de milli-équivalents est donné par la relation :

$$\text{még de NaOH} = (V2 \times N) \quad (\text{III.7})$$

V₂ : volume de NaOH utilisé lors du titrage (en mL).

N : normalité de la solution de NaOH (en N).

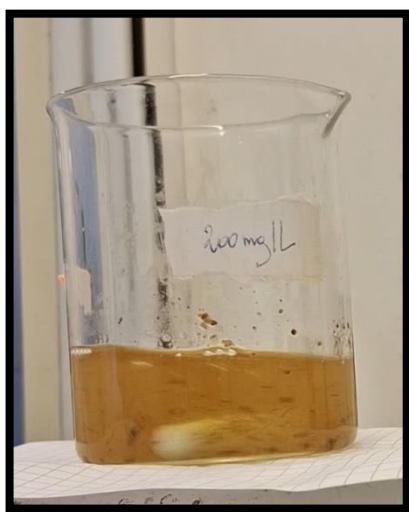


Figure III.14

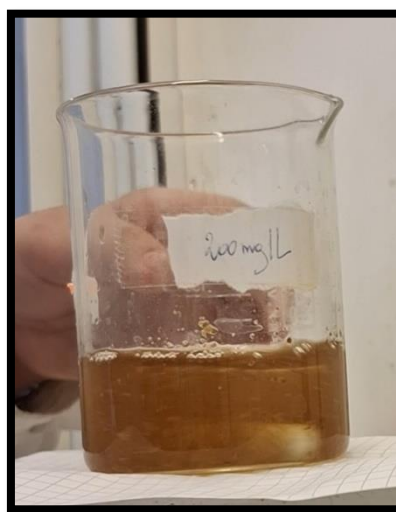


Figure III.15

Figure III. 14et 15 : Détermination de la teneur en méthoxyle par titrage. (Photo originale)

III.3.4.7. Teneur en acide galacturonique :

La teneur en acide galacturonique est calculée par l'utilisation de la valeur de poids équivalent et la teneur en Méthoxyle (MeO) par l'équation suivante :

$$\text{AGU}(\%) = \frac{176(\text{még de NaOH pour l'acide libre} + \text{még de NaOH pour saponification}) \times 100}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \quad (\text{III.8})$$

Où : 176 : masse moléculaire de l'acide uronique.

III.3.4.8. Degré D'estérification :

Le degré d'estérification reliée est La teneur en méthoxy

Les pectines appartiennent à un des trois groupes définis par leurs degrés d'estérification qui sont exprimés par leur proportion de la fonction ester $-\text{COOCH}_3$ par rapport à la fonction acide $-\text{COOH}$. Il existe donc des pectines hautement méthoxylées ou HM dont le degré de méthylation est supérieur à 50 %, des pectines faiblement méthoxylées ou FM dont le degré de méthylation est compris entre 5 et 50 %, et des acides pectiques dont le degré de méthylation est inférieur à 5 %. Les unités répétitives qui sont prises en considération pour cette mesure sont données ci-dessous [5].

Le degré d'estérification de la pectine (DE) est calculé comme suit :

$$\text{DE}(\%) = \frac{176 \times \text{MeO}(\%) \times 100}{31 \times \text{AGU}(\%)} \quad (\text{III.9})$$

Où : MeO : teneur en méthoxyle.

AGU : teneur en acide galacturonique

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'extraction de la pectine à partir des écorces de citron.

L'objectif principal de cette étude est l'optimisation des conditions opératoires d'extraction afin d'obtenir un rendement maximal en pectine, à l'aide d'un plan d'expériences de type Box-Behnken réalisé sous le logiciel Minitab.

Les différents paramètres étudiés sont :

1. La température d'extraction
2. Le temps d'extraction
3. Le rapport S/L.

Afin de vérifier et de confirmer les résultats obtenus à partir du plan d'expériences, une étude expérimentale complémentaire a été réalisée. Cette étude a permis d'évaluer plus précisément l'influence des conditions d'extraction sur les propriétés physico-chimiques de la pectine extraite des écorces de citron.

Les échantillons de pectine élaborés sous différentes conditions opératoires ont fait l'objet d'une analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette méthode analytique a été utilisée afin de mettre en évidence les fonctions chimiques caractéristiques de la matrice pectique et d'apprécier les modifications structurales induites par les paramètres d'extraction.

L'étude a particulièrement porté sur les variations du degré d'estérification ainsi que sur les éventuelles altérations de la structure macromoléculaire, dans le but d'établir une relation entre les conditions expérimentales appliquées et les propriétés structurales et fonctionnelles des pectines obtenues.

IV.2. Spectroscopie infrarouge de la pectine extraite

IV.2.1. Analyse FTIR de la poudre d'écorce de citron et de la pectine extraite

Le spectre infrarouge de la poudre d'écorce présente une large bande intense centrée autour de 3400 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (O–H) des polysaccharides et de l'eau liée (**voir figure-IV-1**)

Les bandes observées vers $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C–H aliphatiques.

Une bande faible à modérée autour de $1730\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ est associée aux groupements carbonyles (C=O) d'esters, indiquant la présence naturelle de pectine dans la matrice végétale.

La région $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ montre des contributions combinées provenant :

- des groupements carboxylates (COO^-),
- des structures aromatiques de la lignine.

La zone comprise entre $1200\text{ et }900\text{ cm}^{-1}$, très caractéristique des polysaccharides, correspond aux vibrations C-O-C et C-O des cycles pyranose, confirmant la richesse de l'écorce en cellulose, hémicellulose et pectine.

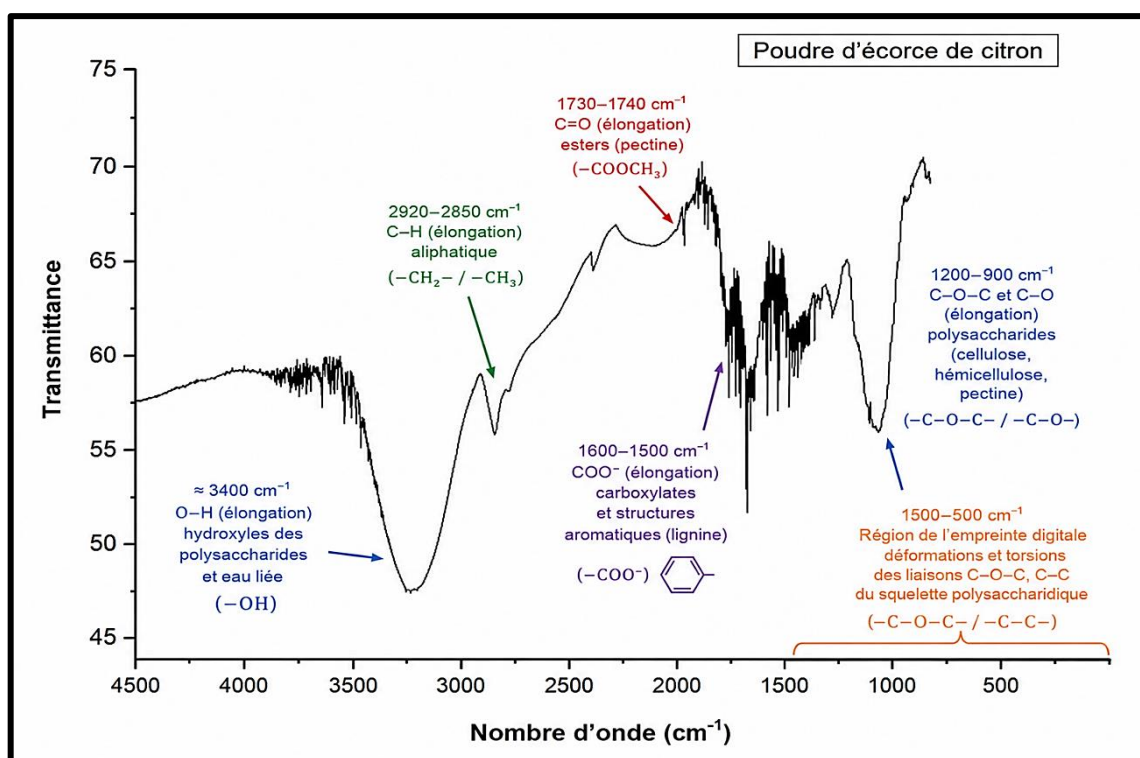


Figure IV. 1: Spectre IR de la poudre d'écorce de citron.

La région de l'empreinte digitale en spectroscopie IR se situe généralement entre $1500\text{ et }500\text{ cm}^{-1}$. Elle reflète les vibrations complexes de la structure polysaccharidique, notamment les déformations et torsions des liaisons C-O-C et C-C dans le squelette de sucre. Cette zone est très utile pour confirmer l'identité de la pectine.

IV.2.2. Spectre FTIR de la pectine extraite par HCl

Après extraction acide, le spectre montre des modifications significatives (voir figure-IV-2) :

La bande large à 3400 cm^{-1} devient plus intense, traduisant une concentration plus élevée en groupements hydroxyles caractéristiques des polysaccharides.

La bande à 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ ester) apparaît plus nette et mieux définie, confirmant l'enrichissement en pectine méthyl-estérifiée.

La bande vers $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ correspond aux groupements carboxylates (COO^-) issus d'une déméthylation partielle sous l'effet du traitement acide.

On observe également une intensification marquée de la région $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, signature des liaisons glycosidiques ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) du squelette galacturonique de la pectine.

Par ailleurs, la diminution des bandes associées aux composés aromatiques ($\approx 1510\text{ cm}^{-1}$) indique une réduction significative de la lignine après extraction.

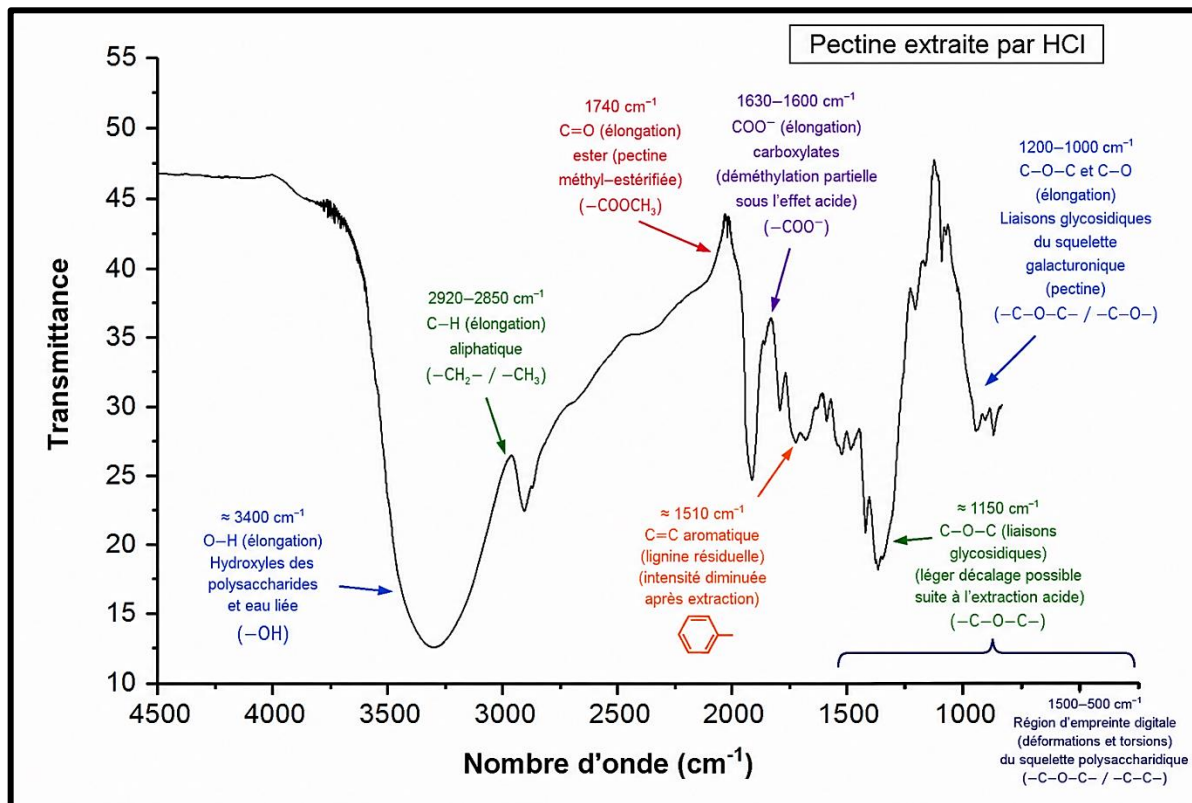


Figure IV. 2: Spectre IR de de la pectine extraite par HCl.

Empreinte digitale **Spectre de l'extract (pectine obtenue après extraction à chaud) :**

- La région $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ montre des **bandes similaires**, ce qui indique que le squelette polysaccharidique est conservé.
- On peut observer des **légers déplacements ou variations d'intensité**, par exemple :
 - Un léger décalage vers le bas de la bande C-O-C ($\sim 1150\text{ cm}^{-1}$) peut indiquer des interactions avec l'acide HCl utilisé pour l'extraction.

Des intensités légèrement plus faibles peuvent refléter la présence de petites quantités d'impuretés ou de résidus de fibres.

IV.3. Influence des conditions opératoires d'extraction à chaud sur la qualité physico-chimique de la pectine obtenue à partir des écorces de citron

Dans ce travail, l'objectif principal est d'évaluer l'influence des conditions opératoires d'extraction sur la qualité physico-chimique de la pectine obtenue à partir des écorces de citron. L'extraction a été réalisée par hydrolyse acide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de normalité 0,5 N, en faisant varier trois paramètres clés : le rapport solide/liquide, la température et le temps d'extraction.

Le rapport solide/liquide, exprimé en gramme de matière première (poudre d'écorce de citron) par volume de solvant acide, a été étudié selon plusieurs niveaux (de 1 g/20 mL à 1 g/30 mL), afin d'analyser son effet sur l'efficacité de l'extraction et la solubilisation de la pectine. Par ailleurs, la température d'extraction a été modulée entre 40°C et 80°C, dans le but d'optimiser la cinétique d'extraction tout en limitant la dégradation thermique du polymère. De même, le temps d'extraction a été varié entre 60 et 100 minutes afin d'évaluer son impact sur le rendement et l'intégrité structurale de la pectine.

Après extraction, la pectine a été précipitée par ajout de trois volumes d'éthanol à 96 %, suivie d'un temps de repos de 20 à 30 minutes permettant l'agrégation des chaînes polysaccharidiques et la formation d'un précipité gélatineux.

Les pectines obtenues dans les différentes conditions expérimentales (échantillons A, B, C, D, E, F et G) ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), afin d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques et d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la structure chimique, notamment le degré d'estérification et l'état de dégradation du polymère.

IV.3.1. Interprétation des spectres FTIR des différentes pectines extraites

Les spectres FTIR des différentes pectines extraites (voir **fig.IV.3**) mettent en évidence les principales bandes caractéristiques de la structure polysaccharidique de la pectine. Les signaux observés dans les régions associées aux groupements hydroxyles ($-OH$), aux fonctions ester ($C=O$), aux groupements carboxylates (COO^-) ainsi qu'aux liaisons glycosidiques ($C-O-C$) confirment la présence de la matrice pectique dans l'ensemble des échantillons analysés.

L'étude comparative des spectres montre également des variations d'intensité et de position de certaines bandes en fonction des conditions opératoires d'extraction. Ces modifications traduisent des changements structuraux affectant notamment le degré d'estérification et l'intégrité de la chaîne polysaccharidique. Les différences observées entre les échantillons indiquent ainsi que les paramètres d'extraction influencent directement les propriétés chimiques et structurales des

pectines obtenues, pouvant conduire soit à une meilleure conservation de la structure estérifiée, soit à des phénomènes de dé-estérification et de dégradation partielle sous l'effet de conditions d'extraction plus sévères.

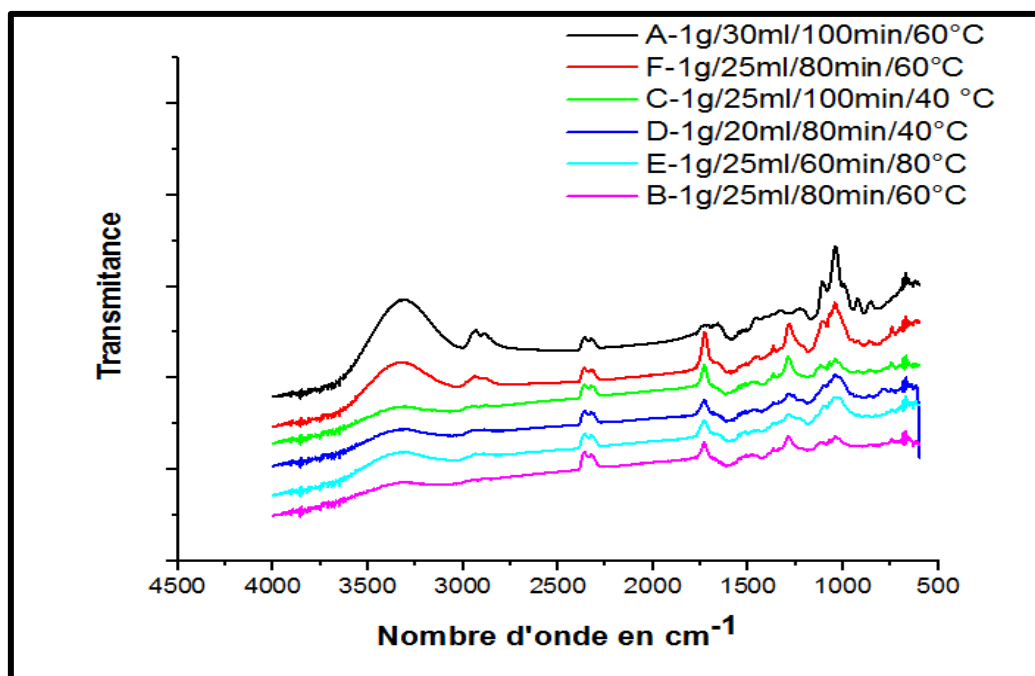


Figure IV. 3: Spectres IR des pectines extraites à différentes conditions opératoires.

IV.3.2. Influence du rapport solide/liquide

Un volume élevé de solvant (rapport solide/liquide faible) favorise la diffusion des molécules de pectine depuis la matrice végétale vers le milieu extractif, améliorant ainsi l'efficacité de l'extraction et permettant une meilleure préservation des groupements ester. Cela se traduit, au niveau des spectres FTIR (**voir fig. IV.3**) par une intensité plus marquée de la bande caractéristique des fonctions ester ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$), indiquant un degré d'estérification élevé. En revanche, un faible volume de solvant limite les phénomènes de diffusion et de transfert de matière, ce qui conduit à une extraction incomplète et favorise des phénomènes de dégradation, notamment la dé-estérification, mise en évidence par une augmentation des bandes associées aux groupements carboxylates ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature scientifique. Plusieurs études ont montré que le rapport liquide/solide constitue un paramètre clé influençant à la fois le rendement d'extraction et la qualité structurale de la pectine. Par exemple, des travaux sur l'extraction de la pectine à partir d'écorces d'agrumes ont démontré que l'augmentation du rapport liquide/solide améliore significativement le rendement et le degré d'estérification, en facilitant la diffusion et la solubilisation des composés pectiques [37]. De même, d'autres études ont confirmé

que les paramètres opératoires, notamment le rapport solide/liquide, interagissent fortement avec le pH, la température et le temps pour influencer à la fois le rendement et le degré d'estérification de la pectine extraite [38]. Par ailleurs, il a été établi que l'extraction de la pectine dépend fortement des conditions de diffusion et de transfert de matière, elles-mêmes directement liées au volume de solvant utilisé.

Ainsi, les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude confirment les tendances décrites dans la littérature, montrant que l'optimisation du rapport solide/liquide est essentielle pour obtenir une pectine de haute qualité, caractérisée par un degré d'estérification élevé et une structure chimique préservée.

IV.3.3. Influence de la température d'extraction

La température d'extraction joue un rôle déterminant dans le processus d'extraction de la pectine, en influençant simultanément la cinétique de diffusion, le rendement d'extraction et la stabilité structurale du polymère. L'augmentation de la température favorise la rupture des parois cellulaires et améliore le transfert de matière, ce qui conduit à une augmentation du rendement. Cependant, à des températures élevées, notamment en milieu acide, les réactions d'hydrolyse des liaisons ester sont accélérées, entraînant une diminution du degré d'estérification (DE). Cette évolution se traduit, au niveau des spectres FTIR (voir fig. IV.3) par une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des esters ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) et une augmentation de celle des groupements carboxylates ($\sim 1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$).

Dans cette étude, une température d'environ 60°C apparaît comme un compromis optimal, permettant d'assurer une extraction efficace tout en limitant les phénomènes de dégradation. À 40°C , l'extraction est incomplète en raison d'une cinétique lente, tandis qu'à 80°C , bien que le rendement soit amélioré, une dégradation significative de la pectine est observée.

Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux rapportés dans la littérature. Par exemple, Canteri-Schemin et al. [39] ont montré que l'augmentation de la température améliore le rendement d'extraction de la pectine à partir d'écorces d'agrumes, mais entraîne une diminution du degré d'estérification à des températures élevées. De même, Fishman et al. [40] ont démontré que les conditions thermiques sévères favorisent l'hydrolyse acide et la dépolymérisation de la pectine. Par ailleurs, Yapo et al. [41] ont confirmé que la température et le temps d'extraction influencent fortement les propriétés structurales et fonctionnelles des pectines extraites.

Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude confirment les tendances décrites dans la littérature, soulignant que la maîtrise de la température est essentielle pour optimiser à la fois le rendement et la qualité de la pectine.

IV.3.4. Influence du temps d'extraction

L'augmentation du temps d'extraction exerce une influence significative sur la structure chimique de la pectine, en particulier sur l'intégrité des groupements ester. En milieu acide, une durée d'extraction prolongée favorise l'hydrolyse progressive des liaisons ester (déméthylation), ce qui se traduit par une diminution du degré d'estérification (DE). Cette évolution est généralement observée sur les spectres FTIR (**voir fig. IV.3**) par une réduction de l'intensité de la bande caractéristique des esters ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) et une augmentation concomitante de la bande des groupements carboxylates ($\sim 1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$), indiquant une transformation vers une pectine faiblement estérifiée.

Cependant, un temps d'extraction intermédiaire, de l'ordre de 80 minutes, apparaît comme optimal dans cette étude, car il permet d'assurer une extraction suffisante de la pectine tout en limitant les phénomènes de dégradation. En effet, des temps trop courts conduisent à une solubilisation incomplète du polymère, tandis que des temps excessifs entraînent une dépolymérisation de la chaîne pectique et une altération de ses propriétés fonctionnelles, notamment sa capacité de gélification.

Ces observations sont en accord avec plusieurs travaux de la littérature. Par exemple, Yapo [42] a montré que l'augmentation du temps d'extraction améliore initialement le rendement, mais conduit à une diminution du degré d'estérification en raison de l'hydrolyse acide des groupements méthoxyles. De même, Fishman [43] a démontré que des durées d'extraction prolongées favorisent la dégradation de la structure pectique et la réduction de sa masse molaire. Par ailleurs, Canteri-Schemin [44] ont confirmé que le temps d'extraction, en interaction avec la température et le pH, influence fortement les propriétés physico-chimiques de la pectine, notamment son degré d'estérification et son pouvoir gélifiant.

Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude corroborent les données de la littérature, soulignant que le temps d'extraction doit être rigoureusement contrôlé afin d'optimiser à la fois le rendement et la qualité de la pectine. Un temps modéré permet d'obtenir une pectine structurée, présentant un bon compromis entre stabilité chimique et propriétés fonctionnelles.

Conclusion

L'analyse FTIR des échantillons A, B, C, D, E, F et G montre clairement que :

- ❖ Les conditions opératoires influencent fortement :
 - ✓ la structure chimique de la pectine
 - ✓ son degré d'estérification
 - ✓ sa pureté
- ❖ Les variations observées dans les bandes 1730 cm^{-1} (ester) et 1600 cm^{-1} (acide)

Indiquent une transition progressive entre :

- ✓ pectine **hautement estérifiée (HM)**
- ✓ pectine **faiblement estérifiée (LM)**

Les résultats obtenus montrent que les conditions opératoires d'extraction, notamment le rapport solide/HCl, le temps et la température, ont une influence significative sur les propriétés physico-chimiques de la pectine extraite.

Les conditions optimales correspondent à :

- un rapport solide/liquide adéquat,
- un temps d'extraction intermédiaire (~80 min),
- une température modérée (~60°C), permettant d'obtenir une pectine :
- à forte teneur en groupements esters,
- structurellement stable,
- et adaptée aux applications industrielles (gélification).

IV.4. Résultats des analyses physico-chimiques d'un échantillon de pectine extrait à chaud

Au cours de la réalisation des essais, un changement de couleur de l'échantillon a été observé.



Figure IV. 4: Altération de la couleur de l'échantillon par oxydation.

Notamment lors de l'étape de séchage, où la pectine est passée du blanc à une couleur brun foncé. Ce changement est attribué à un phénomène d'oxydation dû à l'exposition à l'oxygène de l'air, en particulier en raison des moyens limités qui n'ont pas permis un contrôle optimal des conditions de conservation et de séchage. Sur le plan scientifique, cela s'explique par l'oxydation de certains composés associés à la pectine, notamment des composés phénoliques réagissant avec l'oxygène, entraînant la formation de composés colorés responsables de cette modification.

Cependant, ce changement de couleur n'affecte pas la structure fondamentale de la pectine, puisque sa présence et ses propriétés ont été confirmées par des analyses de spectroscopie

infrarouge (FTIR), qui ont mis en évidence la conservation de ses groupes fonctionnels caractéristiques.

Afin de caractériser la pectine obtenue, plusieurs analyses physico-chimiques ont été réalisées.

IV.4.1. Teneur en humidité:

La teneur en humidité de la pectine extraite a été déterminée à partir des masses mesurées avant et après séchage. Les valeurs obtenues sont : $M_1 = 19,53$ g, $M_2 = 20,53$ g et $M_3 = 20,494$ g. Le calcul a permis d'obtenir une humidité de 3,6 %, correspondant à une matière sèche de 96,4 %.

$$H = \frac{20,53 - 20,494}{20,53 - 19,53} \times 100$$

$$H = 3,6\%$$

$$MS = 100 - H$$

$$MS = 96,4\%$$

Cette faible teneur en humidité indique une bonne efficacité du procédé de séchage ainsi qu'une faible quantité d'eau résiduelle dans la pectine obtenue. Un taux d'humidité réduit constitue un paramètre important pour la conservation et la stabilité du produit, car il limite le développement microbien ainsi que les réactions de dégradation susceptibles d'altérer les propriétés physico-chimiques de la pectine.

Par ailleurs, la valeur élevée de la matière sèche traduit une bonne qualité du produit extrait et favorise sa stabilité durant le stockage. Ces résultats montrent donc que les conditions expérimentales appliquées ont permis d'obtenir une pectine relativement stable et adaptée à une éventuelle valorisation dans les domaines alimentaire, pharmaceutique ou biomatériaux.

IV.4.2. Teneur en cendre :

La teneur en cendres de la pectine extraite a été déterminée après calcination de l'échantillon. Le calcul effectué à partir d'une masse de résidu minéral de 0,0127 g pour 1 g de pectine analysée a permis d'obtenir une teneur en cendres de 1,27 %.

$$\text{Teneur en cendre} = \frac{0,0127\text{g}}{1\text{g}} \times 100$$

$$\text{Teneur en cendre} = 1,27\%$$

Cette faible teneur en cendres traduit une quantité réduite de matières minérales résiduelles dans la pectine obtenue, ce qui indique un bon niveau de pureté du produit extrait ainsi qu'une efficacité satisfaisante des étapes de lavage et de purification au cours du procédé d'extraction.

La détermination de la teneur en cendres constitue un paramètre important dans l'évaluation de la qualité des pectines, car une forte proportion de résidus minéraux peut affecter les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles du biopolymères, notamment ses capacités gélifiantes et sa stabilité. Ces résultats montrent que la pectine obtenue possède des caractéristiques de pureté et de stabilité compatibles avec une utilisation potentielle dans plusieurs secteurs industriels, notamment les domaines agroalimentaire, pharmaceutique et biotechnologique.

IV.4.3. Poids équivalent :

Le poids équivalent de la pectine extraite a été déterminé par titrage acido-basique. À partir d'un volume de NaOH de 4,633 mL utilisé pour neutraliser 0,5 g d'échantillon, le poids équivalent calculé est de 1080 g/mol.

$$V_1 = 4,633 \text{ ml}$$

$$\text{Poids équivalent} = \frac{0,5 \text{ g} \times 1000}{4,633 \text{ ml} \times 0,1 \text{ N}}$$

$$\text{poids équivalent} = 1080$$

Cette valeur relativement élevée du poids équivalent indique une faible proportion de groupements carboxyliques libres au sein de la structure pectique. Ce résultat suggère que la pectine obtenue possède un degré d'estérification relativement important ainsi qu'une structure macromoléculaire peu altérée par les conditions d'extraction.

Le poids équivalent constitue un paramètre essentiel dans la caractérisation physico-chimique des pectines, car il permet d'évaluer indirectement la quantité de fonctions acides libres présentes dans le polymère. Une valeur élevée est généralement associée à une meilleure intégrité structurale et à des propriétés fonctionnelles intéressantes, notamment en termes de gélification, de stabilité et de comportement rhéologique.

Ainsi, les résultats obtenus traduisent une bonne qualité de la pectine extraite et confirment l'efficacité des conditions opératoires appliquées pour préserver la structure du biopolymère.

IV.4.4. Teneur En Méthoxyle :

La teneur en méthoxyle de la pectine extraite a été déterminée par titrage après saponification des groupements estérifiés. À partir d'un volume de NaOH de 8,833 mL utilisé pour l'analyse de 0,5 g d'échantillon, la teneur en méthoxyle calculée est de 5,47 %.

$$V_2 = 8,833 \text{ ml}$$

$$\text{MeO}(\%) = \frac{8,833 \times 0,1 \times 31 \times 100}{0,5 \times 1000}$$

$$\text{MeO} = 5,47\%$$

Cette valeur indique que la pectine obtenue possède un degré de méthylation modéré, traduisant la présence d'une proportion significative de groupements méthyles estérifiés sur les chaînes d'acide galacturonique. La teneur en méthoxyle constitue un paramètre important dans la caractérisation des pectines, car elle influence directement leurs propriétés fonctionnelles, notamment le pouvoir gélifiant, la viscosité et le comportement rhéologique.

Une teneur moyenne en groupements méthoxyles suggère que la pectine extraite présente un équilibre entre stabilité structurale et réactivité chimique. Ce type de pectine peut ainsi développer des propriétés technologiques intéressantes pour différentes applications industrielles, en particulier dans les domaines agroalimentaire et pharmaceutique.

Par ailleurs, cette valeur montre que les conditions d'extraction appliquées ont permis de préserver une partie importante des fonctions estérifiées de la structure pectique tout en limitant les phénomènes excessifs de dé-estérification.

IV.4.5. Teneur en acide galacturonique :

La teneur en acide galacturonique de la pectine extraite a été déterminée à partir des volumes de NaOH utilisés lors des dosages du poids équivalent et de la teneur en méthoxyle. Le calcul effectué a permis d'obtenir une teneur en acide galacturonique de 47,40 %.

$$\text{AGU}(\%) = \frac{176(4,633 \times 0,1 + 8,833 \times 0,1) \times 100}{0,5 \times 1000}$$

$$\text{AGU}(\%) = 47,40\%$$

Cette valeur confirme la présence importante d'unités d'acide galacturonique, constituants fondamentaux de la structure de la pectine. La teneur en acide galacturonique représente un paramètre essentiel dans l'évaluation de la qualité des pectines, car elle reflète le degré de pureté ainsi que l'intégrité de la chaîne polysaccharidique extraite.

Une proportion relativement élevée en acide galacturonique indique que le procédé d'extraction a permis de préserver une part importante de la structure pectique tout en limitant la dégradation des chaînes macromoléculaires. Ce paramètre influence également les propriétés fonctionnelles de la pectine, notamment sa capacité de gélification, sa viscosité et son comportement rhéologique.

Par ailleurs, cette teneur suggère que la pectine obtenue possède des caractéristiques favorables pour une éventuelle utilisation dans les secteurs agroalimentaire, pharmaceutique et

biotechnologique, où les propriétés structurales et fonctionnelles des pectines jouent un rôle déterminant.

IV.4.6.Degré D'estérification :

Le degré d'estérification (DE) de la pectine extraite a été déterminé à partir des valeurs de la teneur en méthoxyle et de la teneur en acide galacturonique. Le calcul effectué a permis d'obtenir un degré d'estérification de 65,5 %.

$$DE(\%) = \frac{176 \times 5,47(\%) \times 100}{31 \times 47,40(\%)}$$

$$DE(\%) = 65,5\%$$

Cette valeur indique que la pectine obtenue appartient à la catégorie des pectines hautement estérifiées (DE > 50 %). Ce type de pectine se caractérise par une forte proportion de groupements carboxyliques estérifiés par des groupements méthyles, traduisant une bonne conservation de la structure chimique du polymère au cours du procédé d'extraction.

Le degré d'estérification constitue un paramètre fondamental dans la caractérisation des pectines, car il influence directement leurs propriétés fonctionnelles et technologiques, notamment le pouvoir gélifiant, la viscosité, la stabilité et les conditions de formation des gels. Les pectines hautement estérifiées présentent généralement une bonne aptitude à former des gels en présence de fortes concentrations en sucre et en milieu acide, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour les applications agroalimentaires.

Par ailleurs, cette valeur relativement élevée du degré d'estérification suggère que les conditions opératoires appliquées ont permis de limiter les phénomènes de dé-estérification et de préserver une part importante des fonctions estérifiées de la chaîne pectique. Ces résultats témoignent ainsi de la bonne qualité structurale et fonctionnelle de la pectine obtenue.

IV.5. Optimisation du rendement d'extraction de la pectine par la méthodologie des surfaces de répons :

Afin d'optimiser le rendement d'extraction de la pectine, les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide du logiciel Minitab en appliquant la méthodologie des surfaces de réponse (RSM).

Cette approche statistique permet d'étudier l'influence des différents facteurs, leurs interactions ainsi que la détermination des conditions optimales du procédé.

La matrice d'expériences de Box-Behnken et les résultats expérimentaux (réponses), obtenus lors de la réalisation des 15 essais, sont présentés dans Tableau IV.1

Le logiciel (minitab 19) a été utilisé pour le calcul des coefficients du modèle et des écarts types correspondants.

IV.5.1. Résultats des rendements d'extraction

Les rendements obtenus pour les différentes expériences réalisées selon le plan Box-Behnken sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau IV. 1: Rendements obtenus pour les expériences du plan Box-Behnken

N° d'essai	X1	X2	X3	REND
1	-1	-1	0	16,00
2	1	-1	0	17,22
3	-1	1	0	14,88
4	1	1	0	18,18
5	-1	0	-1	19,18
6	1	0	-1	18,00
7	-1	0	1	16,00
8	1	0	1	19,43
9	0	-1	-1	16,57
10	0	1	-1	25,42
11	0	-1	1	18,60
12	0	1	1	16,00
13	0	0	0	25,01
14	0	0	0	24,36
15	0	0	0	24,00

IV.5.2. Equation de régression en unités non codées

D'après les résultats obtenus par logiciel (minitab 19), l'équation du modèle faisant intervenir le poids des facteurs et des interactions influentes s'écrit donc :

$\begin{aligned} \text{Rendement} = & 24,457 + 0,846 R + 0,760 t - 1,141 T - 4,440 R^2 - 3,447 t^2 \\ & - 1,865 T^2 + 0,520 Rt + 1,153 RT - 2,860 tT \end{aligned}$	(IV.1)
---	--------

IV.5. 3. Le diagramme de Pareto des effets standardisés :

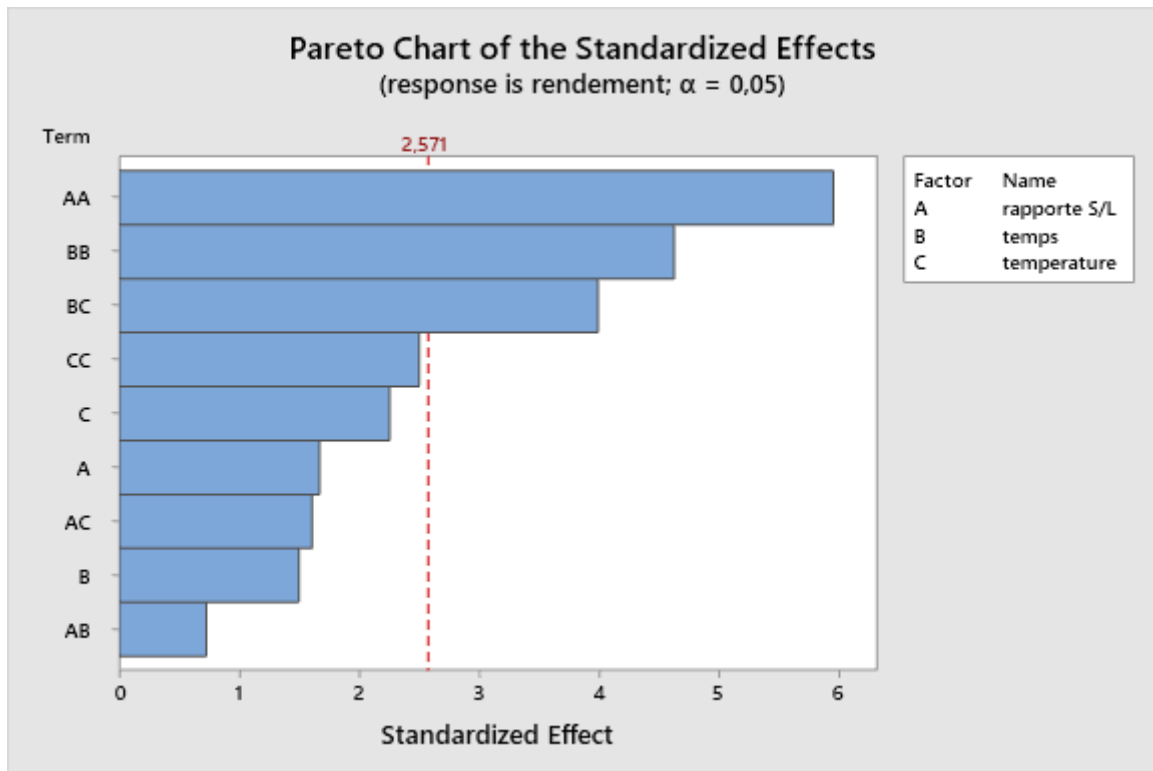


Figure IV. 5 : Diagramme de Pareto des effets standardisés pour le rendement d'extraction.

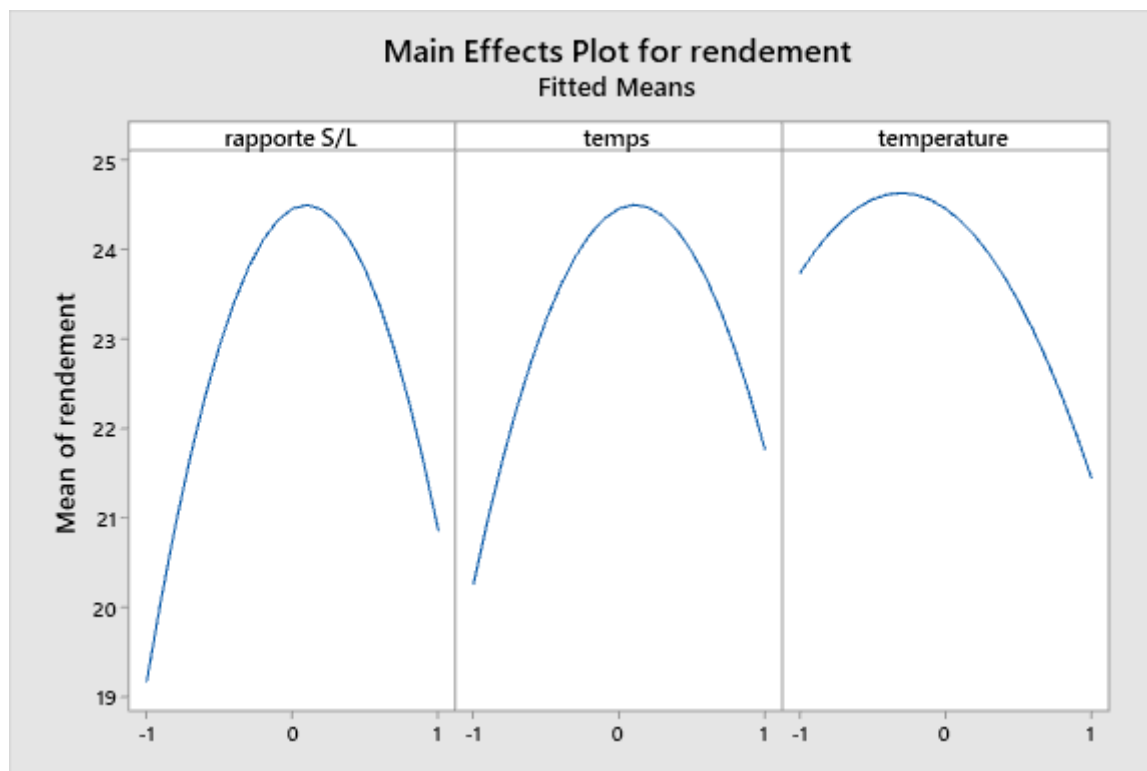
Cette figure représente le diagramme de Pareto des effets standardisés. Elle montre que les termes quadratiques, notamment AA (rapport S/L^2) et BB (temps²), exercent l'influence la plus significative sur le rendement d'extraction. De plus, l'interaction entre la température et le temps (BC) est également significative. Cela indique que le système présente un comportement non linéaire et dépend fortement des effets combinés des facteurs. Par conséquent, le rendement optimal est obtenu à des niveaux intermédiaires des variables, confirmant que le point central (0,0,0) représente les conditions optimales du procédé.

Tableau IV. 2: Le coefficient de détermination R² pour le rendement.

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	24,457	0,827	29,59	0,000	
rapporte S/L	0,846	0,506	1,67	0,155	1,00
temps	0,760	0,506	1,50	0,194	1,00
température	-1,141	0,506	-2,25	0,074	1,00
rapporte S/L*rapporte S/L	-4,440	0,745	-5,96	0,002	1,01
temps*temps	-3,447	0,745	-4,63	0,006	1,01
température*température	-1,865	0,745	-2,50	0,054	1,01
rapporte S/L*temps	0,520	0,716	0,73	0,500	1,00
rapporte S/L*température	1,153	0,716	1,61	0,168	1,00
temps*température	-2,860	0,716	-3,99	0,010	1,00

Récapitulatif du modèle

S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq(pred)
1,43180	94,46%	84,49%	15,27%

IV.5. 4.Diagrammes des effets principaux :**Figure IV. 6 :** Diagramme des effets principaux pour Le rendement.

L'image des effets principaux illustre clairement le comportement des trois facteurs étudiés (rapport S/L, TEM, TMP). On observe que chacun d'eux présente une courbe en forme de parabole, avec un maximum situé au centre (niveau codé 0). Cela signifie que le rendement est optimisé lorsque les conditions expérimentales sont maintenues à des valeurs intermédiaires.

Aux extrêmes (-1 et +1), qu'il s'agisse de faibles ou de fortes valeurs, le rendement diminue de manière significative. Ce comportement met en évidence la nature non linéaire du système : il ne suffit pas d'augmenter ou de diminuer un facteur pour améliorer le rendement, mais plutôt de trouver un équilibre précis.

Ainsi, le rapport S/L, la durée de réaction et la température possèdent chacune une valeur optimale qui maximise la performance. Le système est donc sensible aux variations et nécessite un ajustement rigoureux des conditions pour atteindre le rendement maximal.

IV.5.5. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs :

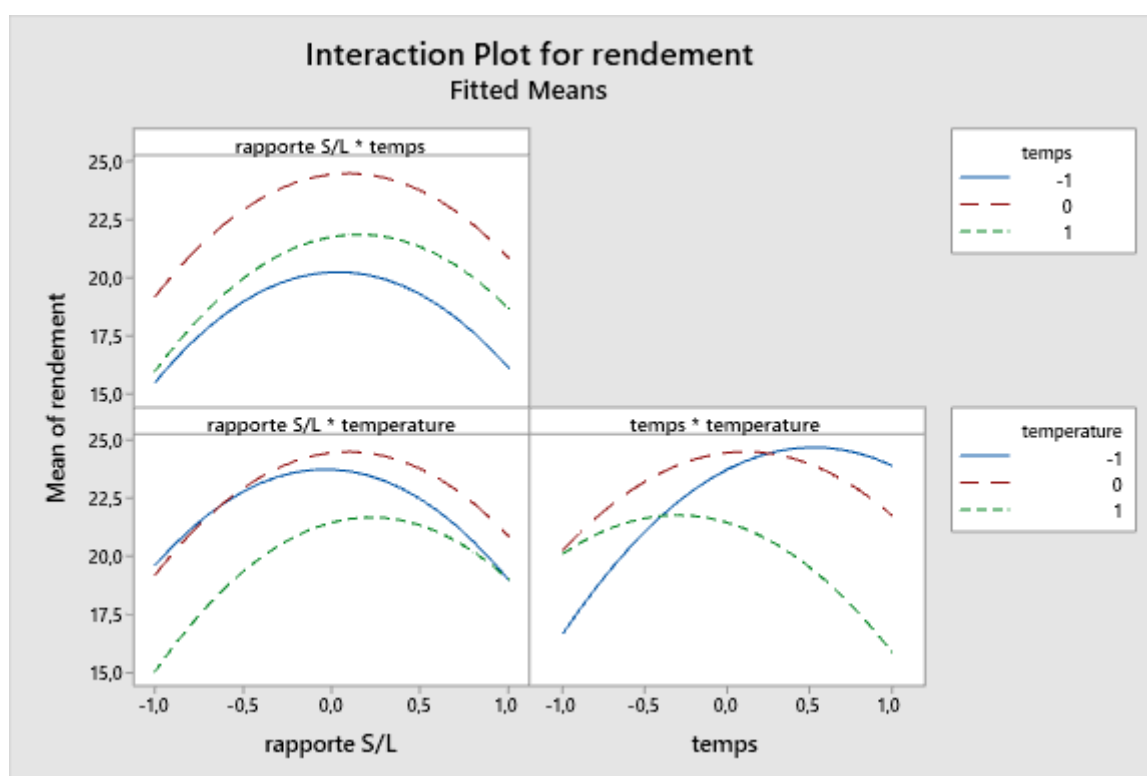


Figure IV. 7 : Graphique des interactions entre les facteurs (R, TEM, TMP).

Cette figure représente le graphique des interactions, illustrant comment le rendement d'extraction n'est pas seulement influencé par chaque facteur pris séparément, mais aussi par certaines combinaisons spécifiques.

L'interaction entre le temps et la température (TEM*TMP) apparaît comme la plus importante : elle révèle que ces deux paramètres doivent être ajustés ensemble pour obtenir un rendement optimal. L'interaction entre le rapport S/L et la température (rapport S/L*TMP) joue un rôle secondaire, indiquant que la température peut moduler l'effet du rapport S/L, mais de manière moins marquée. Enfin, l'interaction entre le rapport S/L et le temps (rapport S/L*TEM) reste négligeable et n'apporte pas de variation significative au rendement dans le domaine d'étude considéré.

IV.5.6. Les graphiques de contour pour le rendement

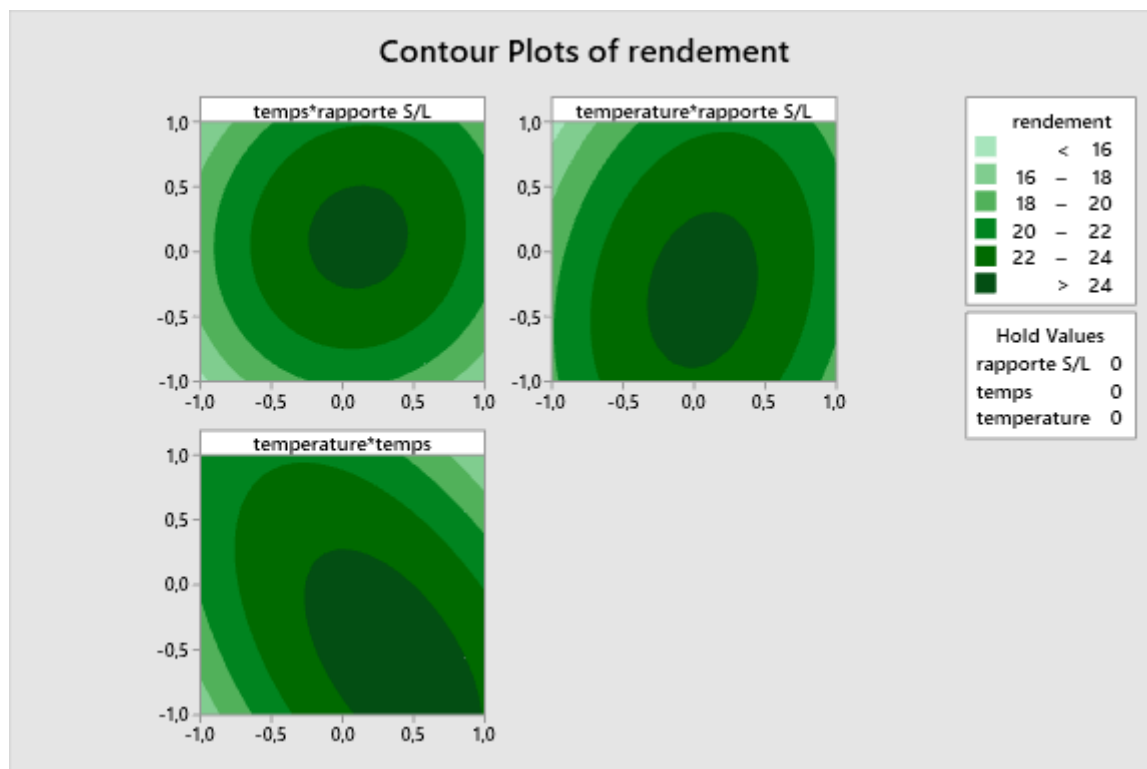


Figure IV. 8: Graphiques de contour du rendement d'extraction de la pectine.

Les courbes de contour représentent la relation entre deux facteurs en maintenant le troisième constant. Les résultats obtenus montrent que la relation entre le temps et le rapport S/L présente une forme circulaire, indiquant l'absence d'une interaction significative entre ces deux facteurs, chacun agissant de manière indépendante sur le rendement d'extraction de la pectine. En revanche, les relations (rapport S/L $\times$ température) et (température $\times$ temps) présentent des formes elliptiques, ce qui traduit l'existence d'une interaction entre ces variables. Par ailleurs, les valeurs maximales du rendement sont localisées dans la zone centrale des graphes, indiquant que les conditions optimales d'extraction sont obtenues à des niveaux intermédiaires des trois facteurs. Cela s'explique scientifiquement par un équilibre entre la température, le temps et le rapport S/L,

permettant la libération de la pectine sans dégradation significative, ce qui fait de la condition centrale (0,0,0) le point optimal du procédé.

IV.5.7. Représentation graphique des surfaces de réponse

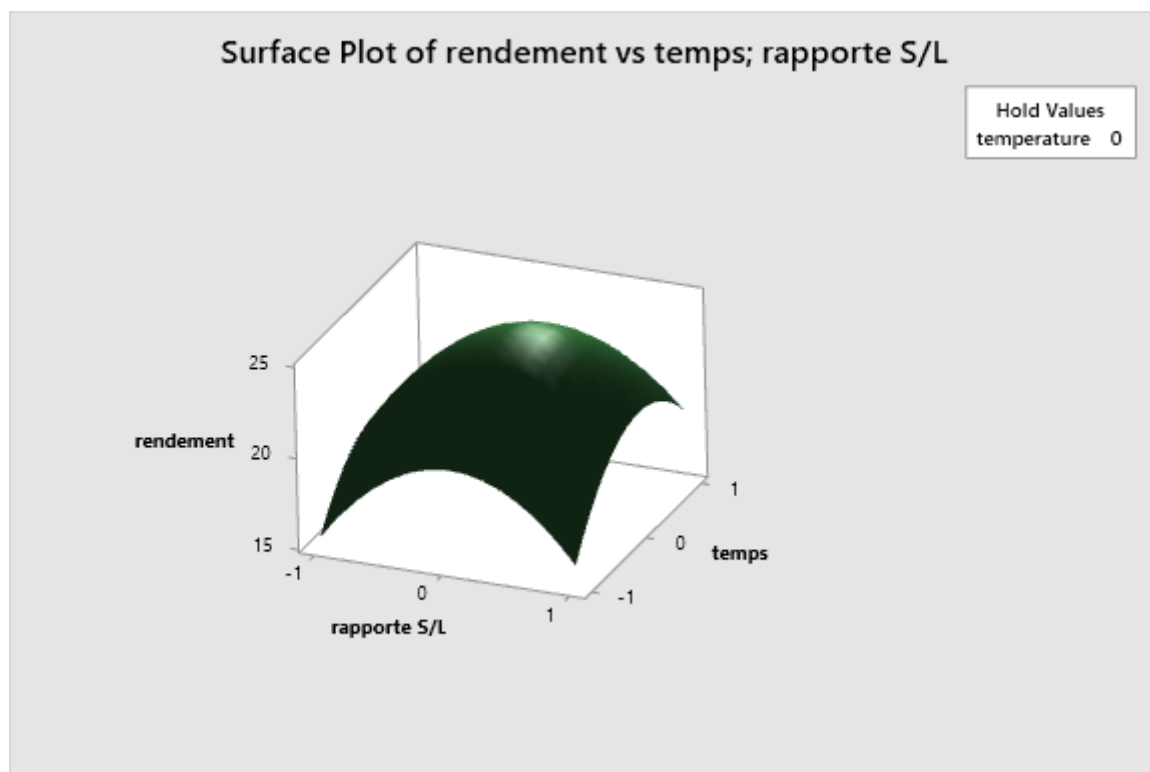


Figure IV. 9: Présentation des surfaces de réponse dans un espace à trois dimensions fonction de le rapporte S/L en HCl et le temps d'extraction.

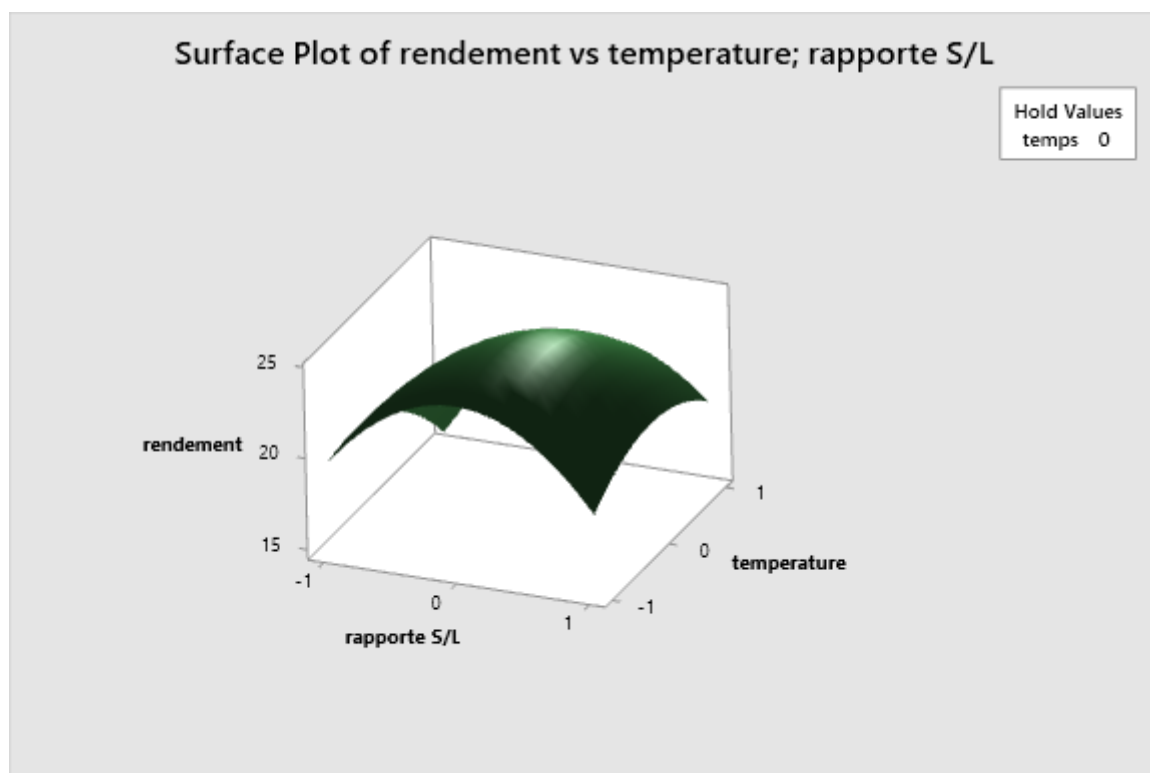


Figure IV. 10: Présentation des surfaces de réponse dans un espace à trois dimensions fonction de le rapporte S/L en HCl et la température d'extraction.

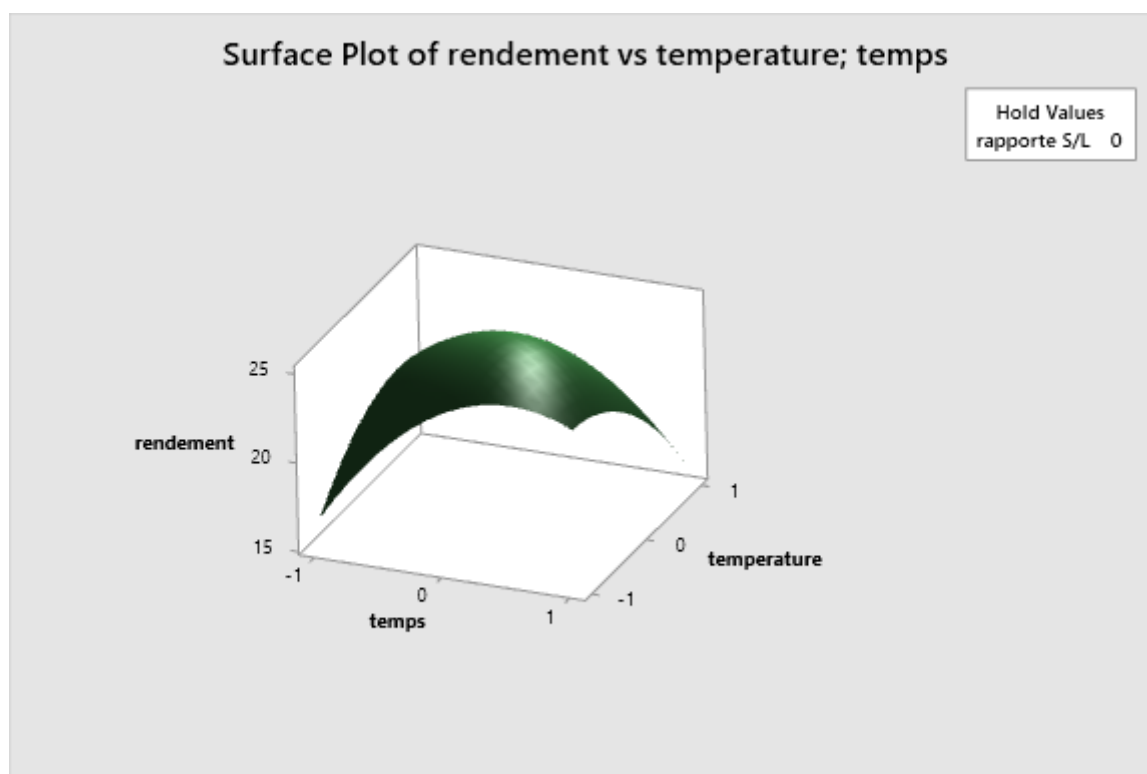


Figure IV. 11: Présentation des surfaces de réponse dans un espace à trois dimensions fonction de la température et le temps d'extraction.

Les surfaces de réponse tridimensionnelles permettent de visualiser l'effet combiné des facteurs sur le rendement d'extraction. Les résultats montrent des surfaces en forme de dôme, indiquant la présence d'un maximum à l'intérieur du domaine expérimental. Ce pic est situé dans la zone centrale, ce qui confirme que le rendement optimal n'est pas atteint aux valeurs extrêmes des facteurs, mais plutôt à des niveaux intermédiaires et équilibrés.

Sur le plan scientifique, cette tendance s'explique par le fait que l'augmentation de la température, du temps et du rapport S/L favorise initialement l'extraction en améliorant la diffusion et la rupture des parois cellulaires. Toutefois, des valeurs trop élevées entraînent une dégradation de la pectine. Ainsi, la présence d'un maximum central confirme que la condition (0,0,0).

IV.5.8. Graphique d'optimisation des réponses :

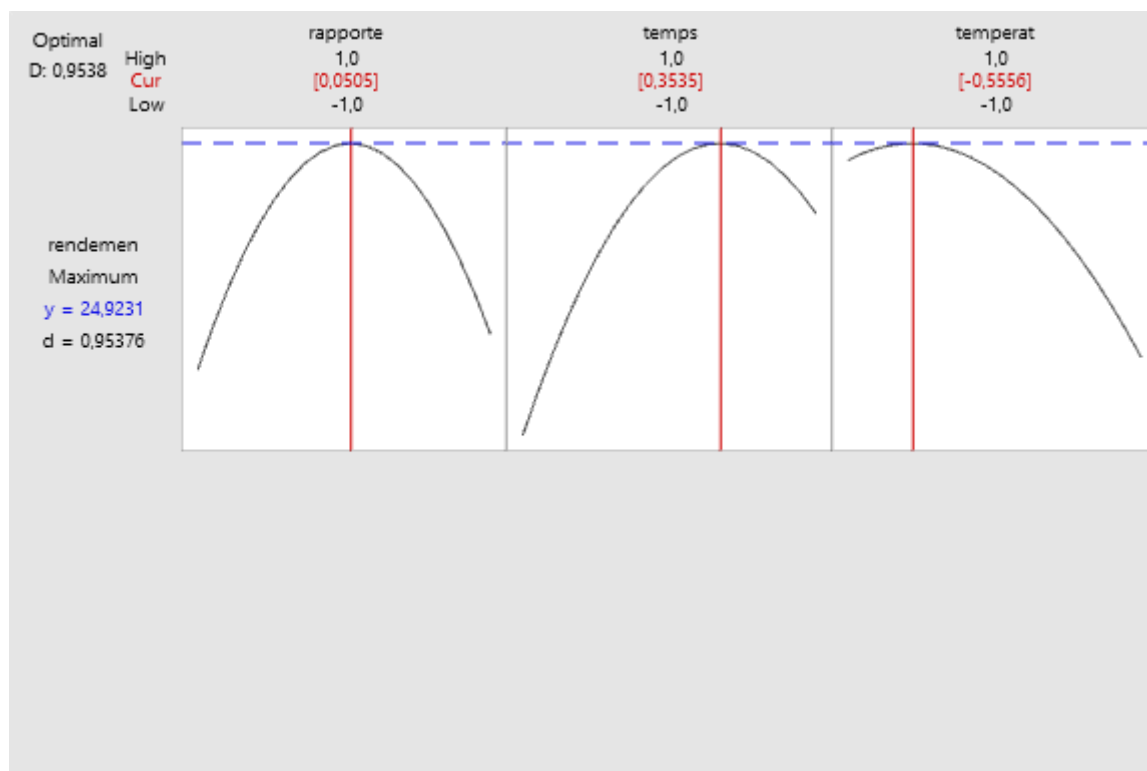


Figure IV. 12: représenté Graphique d'optimisation des réponses .

La figure suivante présente le graphique d'optimisation obtenu à l'aide de l'outil Réponse Optimizer du logiciel Minitab 19, permettant d'identifier les conditions opératoires optimales pour maximiser le rendement en pectine en fonction des facteurs étudiés (rapport solide/liquide S/L, temps d'extraction TEM et température TMP).

L'analyse du graphique montre une valeur de désirabilité globale (D) égale à 0,9538. Cette valeur, proche de 1, indique une très bonne adéquation du modèle et confirme la fiabilité des prédictions obtenues. Dans ces conditions optimales, le rendement maximal de pectine prédit par le logiciel est de 24,9231 %.

L'interprétation des courbes de réponse met en évidence que l'optimum est atteint aux points où les lignes verticales de référence intersectent les sommets des courbes de chaque facteur étudié. Les conditions optimales correspondent aux niveaux codés suivants :

- Rapport S/L : 0,0505 ;
- Temps d'extraction (TEM) : 0,3535 ;
- Température (TMP) : -0,5556.

Ces résultats confirment l'influence combinée des paramètres opératoires sur le rendement d'extraction de la pectine, et démontrent l'efficacité de la méthodologie des surfaces de réponse pour l'optimisation du procédé étudié.

Pour valider l'efficacité du modèle mathématique issu de l'optimisation par la méthodologie des surfaces de réponse (RSM), nous avons réalisé un essai expérimental en adoptant les conditions optimales suggérées par le logiciel Minitab 19.

Tableau IV. 3: les conditions optimales d'extraction de la pectine et validation expérimentale du modèle

Paramètres d'optimisation	-1	0	1	Valeurs optimales obtenues
Rapport Solide/Liquide (ml/g)	20	25	30	25,2525
Temps (min)	60	80	100	87,07
Température (°C)	40	60	80	49
Rendement théorique (%)	/	/	/	24.92 %
Rendement expérimental (%)	/	/	/	21.92 %

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour mettre au point le procédé d'extraction de la pectine à partir des écorces de citron par hydrolyse acide (HCl), nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse basée sur le plan d'expériences de Box-Behnken. Cette approche a permis d'étudier l'influence de trois paramètres principaux : le rapport solide/liquide, le temps d'extraction et la température.

L'analyse statistique réalisée sous le logiciel Minitab 19 a montré que le système étudié présente un comportement non linéaire. Les résultats obtenus indiquent que le rendement optimal en pectine est atteint pour des valeurs intermédiaires des facteurs étudiés, traduisant l'existence d'un équilibre entre les conditions opératoires. L'interaction entre le temps d'extraction et la température s'est révélé la plus influente sur le procédé.

L'optimisation réalisée à l'aide de l'outil « Response Optimizer » a permis de déterminer les conditions opératoires optimales correspondant à un rendement théorique prédit de 24,92 %. La validation expérimentale réalisée au laboratoire dans ces mêmes conditions a conduit à un rendement réel de 21,92 %. Malgré une légère différence entre les valeurs théorique et expérimentale, les résultats obtenus restent acceptables et confirment globalement la validité et la fiabilité du modèle mathématique établi.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a confirmé la présence des principaux groupements fonctionnels caractéristiques de la pectine. Les analyses physico-chimiques ont également montré que la pectine obtenue appartient à la catégorie des pectines hautement méthylées (HM Pectin).

En conclusion, cette étude met en évidence le potentiel remarquable des écorces de citron comme source naturelle prometteuse pour la production de pectine de haute qualité, tout en contribuant efficacement à la valorisation des déchets agroalimentaires.

Perspectives

Il serait intéressant de poursuivre cette étude par :

- la détermination de la masse moléculaire et de la viscosité de la pectine
- l'étude de ses propriétés de gélification en présence des ions calcium
- Utilisation d'un hydrogel à base de pectine pour la libération contrôlée d'un principe actif

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] Chandel V, Biswas D, Roy S, Vaidya D, Verma A and Gupta A, “Current advancements in pectin: extraction, properties and multifunctional applications”, *Foods*, Vol. 11 (No 17), 2022.
- [2] Donato L, “Gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques”, Thèse de doctorat, France, 2004.
- [3] Srivastava P and Malviya R, “Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry: an overview”, *Indian J Nat Prod Resour*, Vol. 2 (No 1), 2011.
- [4] Yi L, Cheng L, Yang Q, Shi K, Han F, Luo W and Duan S, “Source, extraction, properties and multifunctional applications of pectin: a short review”, *Polymers*, Vol. 16, 2024.
- [5] Combo AMM, Aguedo M and Paquot M, “Les oligosaccharides pectiques: production et applications possibles”, *Biotechnol Agron Soc Environ*, Vol. 15 (No 1), 2011.
- [6] Groult S, “Les aérogels de pectine: matériaux avancés pour l’isolation thermique et la libération de médicaments”, Thèse de doctorat, Université Paris Sciences et Lettres, Paris, 2019.
- [7] Belkheiri A, Forouhar A, Ursu AV, Dubessay P, Pierre G, Delattre C et al., “Extraction, characterization and applications of pectins from plant by-products: a review”, *Appl Sci*, Vol. 11 (No 14), 2021.
- [8] Mahé J, “La pectine: applications d’un polymère biodégradable dans le domaine de la santé”, Thèse de doctorat, Université d’Angers, Angers, 2018.
- [9] Mohnen D, “Pectin structure and biosynthesis”, *Curr. Opin. Plant Biol.*, Vol. 11, 2008.
- [10] Naseri AT, Thibault JF and Ralet MC, “Citrus pectin: structure and application in acid dairy drinks”, *Tree For Sci. Biotechnol.*, Vol. 2, 2008.
- [11] Sundar Raj AA, Rubila S, Jayabalan R and Ranganathan TV, “A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses”, *Scientific Reports*, Vol. 1 (No 12), 2012.
- [12] Franchi ML, Marzioletti MB, Pose GN and Cavalitto SF, “Evaluation of enzymatic pectin extraction by a recombinant polygalacturonase from apple and pear pomace and characterization of the extracted pectin”, *J Food Process Technol*, Vol. 5, 2014.
- [13] Cui SW and Chang YH, “Emulsifying and structural properties of pectin enzymatically extracted from pumpkin”, *LWT Food Sci Technol*, Vol. 58, 2014.
- [14] Chua BL, Tang SF, Ali A and Chow YH, “Optimisation of pectin production from dragon fruit peel waste: drying, extraction and characterisation”, *SN Appl Sci*, Vol. 2, 2020.
- [15] Gawkowska D, Cybulska J and Zdunek A, “Structure-related gelling of pectins and linking with other natural compounds: a review”, *Polymers*, Vol. 10 (No 7), 2018.

- [16] Li Q, Putra NR, Rizkiyah DN, Abdul Aziz AH, Irianto I and Qomariyah L, “Orange pomace and peel extraction processes towards sustainable utilization: a review”, *Molecules*, Vol. 28 (No 8), 2023.
- [17] Lara-Espinoza C, Carvajal-Millán E, López-Franco Y, Balandrán-Quintana R and Rascón-Chu A, “Pectin and pectin-based composite materials: beyond food texture”, *Molecules*, Vol. 23 (No 4), 2018.
- [18] Thakur BR, Singh RK, Handa AK and Rao MA, “Chemistry and uses of pectin: a review”, *Crit Rev Food Sci Nutr*, Vol. 37 (No 1), 1997.
- [19] Sebaoui O, “Modélisation et optimisation de l’extraction de la pectine à partir du zeste de citron et son utilisation dans l’encapsulation des composés phénoliques”, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2018.
- [20] Chetouani A, “Elaboration et bioévaluation de nouvelles classes d’hydrogels à base de pectine”, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, 2015.
- [21] Van Alebeek GJWM, Schols HA and Voragen AGJ, “Amidation des oligogalacturonides méthylestérifiés: examen des produits de réaction à l’aide de MALDI-TOF MS”, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 46 (No 4), 2001.
- [22] Taif A and Aliche I, “Extraction et fonctionnalisation des pectines par des groupements amides: application à la préparation d’un shampoing”, Mémoire de Master, Université de Blida 1, Blida, Algérie, 2018.
- [23] Faucher J, “Les plans d’expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [24] May CD, “Industrial pectins: sources, production and applications”, *Carbohydr Polym*, Vol. 12, 1990.
- [25] Dilmi A, “Préparations, caractérisations et applications pharmaceutiques des hydrogels à base de 2-hydroxyethyl methacrylate et des biopolymères”, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, 2020.
- [26] Grant GT, Morris ER, Rees DA, Smith PJC and Thom D, “Calcium-induced gelation of pectin”, *FEBS Letters*, Vol. 32 (No 1), 1973.
- [27] Kivak T, “Optimization of surface roughness and flank wear using the Taguchi method in milling of Hadfield steel with PVD and CVD coated inserts”, *Measurement*, Vol. 50, 2014.
- [28] Karam S, “Application de la méthodologie des plans d’expériences à l’optimisation des processus de dépôt”, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, 2004.
- [29] Treuillet S, Driouchi D and Ribereau P, “Ajustement des paramètres d’une chaîne de traitement d’images par un plan d’expériences factoriel fractionnaire”, *Traitement du Signal*, Vol. 20 (No 4), 2003.

- [30] Lepadatu D, “Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d’expériences et surface de réponse”, Thèse de doctorat, Université d’Angers, Angers, 2006.
- [31] Harholt J, Suttangkakul A and Scheller HV, “Biosynthesis of pectin”, *Plant Physiology*, Vol. 153 (No 2), 2010.
- [32] Goupy J, “Les plans d’expériences”, *Rev MODULAD*, No 34, 2006.
- [33] Sefrou Z, “Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble: optimisation expérimentale et statistique”, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, 2020.
- [34] Allalata Q, “L’impact de l’utilisation des plans d’expérience sur l’optimisation des résultats”, Mémoire de master, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2023.
- [35] Pérez-Espitia PJ, Du WX, Avena-Bustillos RJ, Soares NFF and McHugh TH, “Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties – A review”, *Food Hydrocolloids*, Vol. 35, 2014.
- [36] Pelletier M, “Application de la spectroscopie infrarouge à l’étude de l’organisation de l’eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2:1”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1999.
- [37] Bahare P, Khodaiyan F, Mousavi ZE and Hosseini SS, “Optimization of aqueous pectin extraction from *Citrus medica* peel”, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 178, 2017.
- [38] Chaharbaghi E, Khodaiyan F and Hosseini SS, “Optimization of pectin extraction from pistachio green hull as a new source”, *Carbohydrate Polymers*, 2017.
- [39] Canteri-Schemin MH, Fertonani HCR, Waszczynskyj N and Wosiacki G, “Extraction of pectin from apple pomace”, *Food Chemistry*, Vol. 92 (No 4), 2005.
- [40] Fishman ML, Chau HK, Hoagland P and Ayyad K, “Characterization of pectin, flash-extracted from orange albedo by microwave heating”, *Carbohydrate Research*, Vol. 341 (No 11), 2006.
- [41] Yapo BM, “Effect of extraction conditions on the yield, purity and physicochemical properties of pectin from citrus peel”, *Food Research International*, Vol. 40 (No 2), 2007.
- [42] Yapo BM, “Effect of extraction conditions on the yield, purity and physicochemical properties of pectin”, *Food Research International*, Vol. 40, 2007.
- [43] Fishman ML et al., “Characterization of pectin extracted from citrus by different methods”, *Carbohydrate Research*, Vol. 341, 2006.
- [44] Canteri-Schemin MH et al., “Extraction of pectin from citrus peels”, *Food Chemistry*, Vol. 92, 2005.