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





**UNIVERSITE BATNA 1 HADJ LAKHDAR INSTITUT DES SCIENCES VETERINAIRES ET DES SCIENCES AGRONOMIQUES DEPARTEMENT DE TECHNOLOGIE ALIMENTAIRE** LABORATOIRE SCIENCES DES ALIMENTS





**De DOCTORAT EN SCIENCES** 

**Spécialité : Technologie Alimentaire Option : Technologie Alimentaire** 

Présentée par : Baississe Salima

Influence des techniques de séchage et d'extraction sur les propriétés des

pectines extraites de deux espèces de la famille de Cucurbitaceae

Jury:

Président Rapporteur

: Mme. Dridi S. : Mr. Fahloul D. **Examinateurs** : Mr. Belattar N.E. Mr. Madani H. Mme. Abdessemed D.

MCA Professeur Professeur MCA MCA

Université de Batna 1 Université de Batna 1 Université de Sétif Université de Batna 2 Université de Batna 1

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2017-2018



قال الله تعالى:

﴿ وَإِنَّ يُودُسَ لَمِنَ الْمُرْسَلِينَ إِذْ أَبَقَ إِلَى الْغُلْكِ الْمَعْمُونِ فَسَاعَةَ فَكَانَ مِنْ الْمُدْمَخِينَ فَالْتَعَمَّهُ الْمُومَتُ وَعُوَ عُلِيهٌ فَلَوْلاً أَذَهُ كَانَ مِنْ الْمُسَرِّحِينَ لَلَبِهَ فِي بَلْنِهِ إِلَى يَوْهِ يُبْعَثُونَ فَنَبَدْذَاهُ بِالْعَرَاء وَعُوَ سَقِيةً وَأَنْبَتْنَا عَلَيْهِ

[العافات: 139-146]

(Jonas était certes, du nombre des Messagers (140) Quand il s'enfuit vers le bateau comble (141) Il prit part au tirage au sort qui le désigna pour être jeté [à la mer] (142) Le poisson l'avala alors qu'il était blâmable (143) S'il n'avait pas été parmi ceux qui glorifient Allah (144) il serait demeuré dans son ventre jusqu'au jour où l'on sera ressuscité (145) Nous le jetâmes sur la terre nue, indisposé qu'il était. (146) Et Nous fîmes pousser au-dessus de lui une plante de courge (147) [Sura as saaffaat :139-146]

#### Résumé

Les pectines sont des hydrocolloïdes alimentaires complexes spécifiques du règne végétal. L'industrie agroalimentaire utilise la pectine comme additif de texturation, pour ses propriétés gélifiantes, émulsifiantes, épaississantes. Cette étude a été réalisée dans le but d'apporter des informations détaillées sur l'effet des techniques de séchage et de l'extraction par fractionnement sur les caractéristiques physicochimiques (composition, viscosité intrinsèque, poids moléculaire et concentration de recouvrement géométrique) et rhéologiques (courbes d'écoulement et de viscosité), ainsi que les propriétés polyélectrolytiques et tensio-actives des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de courge (Cucurbita maxima) et courgette (Cucurbita pepo). Les résultats obtenus ont montré que la courge et la courgette sont riches en pectines : en moyenne 14 % MS dans la pulpe et 8 % MS dans l'écorce pour la courge et de 31 % MS dans la pulpe et 15 % MS dans l'écorce pour la courgette. Le séchage des matières premières utilisées pour l'extraction augmente le rendement en pectines. Ces macromolécules présentent des caractéristiques physicochimiques, rhéologiques et des propriétés polyélectrolytiques et tensio-actives similaires à celles rapportées en littérature (pectines de pomme et d'agrumes). Les pectines extraites présentent une forte activité émulsifiante surtout celle extraite de la courgette, ce qui rend ces matières une source importante de pectines destinées à l'industrie de fabrication des mousses et émulsions alimentaires.

*Mots clés* : pectines, *Cucurbita maxima*, *Cucurbita pepo*, extraction par fractionnement, comportement rhéologique, tensio-active, séchage.

#### الملخص

البكتينات من الهيدرو هلاميات الغذائية المعقدة خاصة بالمملكة النباتية. تستخدم الصناعة الغذائية البكتين كمضاف للبنية من اجل خصائصها المخثرة و المستحلبة و المكثفة. انجزت هذه الدراسة بهدف اعطاء معلومات مفصلة عن تأثير التجفيف و الاستخلاص بالتجزئة على الخصائص الفيز وكيميائية ( البنية راللزوجة الذاتية, الوزن الجزيئي و التركيز التراكب الهندسي) و الريولوجية (اللزوجة و منحنيات التدفق), اضافة الى الخصائص الكهروبائية و التوتر السطحي للبكتنات المستخلصة من له من و قشور اليقطين (Cucurbita maxima ) و القرع الصيفي ( Cucurbita pepo).

اوضحت النتائج المتحصل عليها ان اليقطين و القرع الصيفي غنيتان بالبكتين : في المتوسط 14 % م ج في اللب و 8 % م ج في القشور بالنسبة لليقطين و 31 % م ج فى اللب و 15 % م ج في قشور القرع الصيفي. تجفيف المواد الاولية المستخدمة في الاستخلاص ترفع من مردود البكتين. تظهر هذه الجزيئات خصائص فيز وكيميائية ( البنية ,اللزوجة الجوهرية , الوزن الجزئي و التركيز التراكب الهندسي) و ريولوجية (اللزوجة و منحنيات التدفق), اضافة الى خصائص الخصائص الخصور القرع الصيفي م مماثلة لتلك التي ذكرت في الادبيات . تملك البكتين موجهة لصناعصة المتحابي فيز وكيميائية ( البنية , اللزوجة الجوهرية , الوزن الجزئي و هماثلة لتلك التي ذكرت في الادبيات . تملك البكتينات المستخلصة نشاط استحلابي قوي خاصة تلك المستخلصة من القرع الصيفي ،

الكلمات المفتاحية : بكتين، Cucurbita pepo، Cucurbita maxima، و الاستخلاص بالتجزئة، السلوك الريولوجى، تجفيف. Abstract

Pectin are complex food hydrocolloids specific to the plant kingdom. The food industry uses pectin as a texturizing additive for its gelling, emulsifying, thickening properties. This study

was carried out in order to provide detailed information on the effect of drying techniques and fractionation extraction on the physicochemical characteristics (composition, intrinsic viscosity, molecular weight and geometric overlap concentration) and rheological characteristics (flow and viscosity curves), as well as the polyelectrolyte and surface-active properties of the pectin extracted from the pulp and peel of pumpkin (*Cucurbita maxima*) and zucchini (*Cucurbita pepo*). The results showed that pumpkin and zucchini are rich in pectin: on average 14 % DM in the pulp and 8 % DM in the peel for the pumpkin and 31 % DM in the pulp and 15 % DM in the peel for zucchini. Drying the raw materials used for extraction increases the pectin yield. These macromolecules exhibit physicochemical characteristics, rheological behavior, polyelectrolyte and surface-active properties similar to those reported in the literature (apple and citrus pectin). The extracted pectin has a strong emulsifying activity especially that extracted from zucchini, which makes them an important source of pectin for the foam and emulsion food manufacturing industry.

**Key words**: pectin, *Cucurbita maxima*, *Cucurbita pepo*, fractionation extraction, rheological behavior, surfactant, drying.

Dédicace

A mes très chers parents les deux étoiles de ma vie, sans eux je ne aurai pas pu être ce que je suis, en reconnaissance de leurs efforts, leurs amours et leurs encouragements durant toutes ma vie, mes études et mes recherches, Mon très cher frère ABD EL Malek, sa femme Badiaa et ses enfants Mon très cher frère ABD EL Hakim, sa femme Siham et ses enfants Mon très cher frère ABD EL Karim, sa femme Nassima et ses enfants Mon très cher frère ABD EL Karim, sa femme Nassima et ses enfants

Mon Frère Nasro

# $\mathcal{E}t$

Mes très douces sœurs Hanane, Souad et Leila Ma très chère sœur Yasmina et son époux Yassine et ses enfants Ma très chère sœur Sabrina et son époux Nour Eddine et ses enfants Ma très chère sœur Ferouz et son époux Hassan et ses enfants.

Salima

# REMERCIEMENTS

Louange à ALLAH le tout Miséricordieux, le très Miséricordieux ; et prières et salut sur son prophète. Je remercie vivement Monsieur le Professeur FAHLOUL Djamel d'avoir accepté de diriger ce travail, pour sa confiance, ses nombreux conseils, son enseignement, sa patience, qui m'ont guidé toujours avec bonne humeur au cours de la thèse. Je remercie les membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer mon travail : Mme. Dridi Seloua, Mr. Belattar Nour-Eeddine., Mr. Madani Hakim. et Mme. Abdessemed Dalila.

Il est difficile de remercier en quelques lignes toutes les personnes que j'ai rencontrées et avec qui j'ai pu partager des moments agréables pendant ces années... Je remercie vivement tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail en particulier Mr Mezdour Samir, Mme Boulelouah Nadia, Mme Aloui-Lombarkia Ourida , Mme Zitouni Bariza et Mme Kherchouche Dalila.

Je tiens également à remercier vivement Mr le Professeur Hadj SADOK Abedelkadr de son soutien et son aide et toute l'équipe de laboratoire de rhéologie Département de chimie industrielle appliquée à l'agroalimentaire de l'université de Blida



# Table des matières

Liste des abréviations Liste des figures Liste des tableaux

Introduction

1

# Partie bibliographique

	Chapitre 1 : Structure et propriétés physicochimiques et technologiques des pectines	
1.	Structure chimique	3
2.	Propriétés physicochimiques	5
2.1.	Masse moléculaire	5
2.2.	Solubilité des pectines	6
2.3.	Propriétés rhéologiques des pectines	6
2.3.1.	Propriétés d'écoulement	7
2.3.1.1.	Ecoulement rhéofluidifiant	7
2.3.1.2.	Fluides alimentaires à seuil d'écoulement	7
2.3.2.	Modélisation du comportement rhéologique	8
2.4.	Propriétés viscoélastiques	10
2.5.	Charge électrophorétique (potentiel Zéta)	10
2.5.1	Mobilité des colloïdes	10
2.5.2.	Potentiel Zêta	11
2.5.3.	Comportement polyélectrolytique	14
2.6.	Interactions moléculaires	14
2.7.	Propriétés tensio-actives	15
2.7.1.	Adsorption des tensio-actives aux interfaces	16
2.7.2.	Stabilité des interfaces : Effet Gibbs –Marangoni	16

3.	Propriétés technologiques des pectines	17
3.1.	Propriétés émulsifiantes	18
3.2.	Propriétés gélifiantes	19
3.3.	Propriétés stabilisantes	20
3.4.	Propriétés épaississantes	21
4.	Extraction des pectines	21
4.1.	Echelle industrielle	21
4.2.	Prétraitements physiques	23
4.2.1.	Ultrasons	23
4.2.2.	Micro-ondes	23
4.2.3.	Pression	23
4.3	Standardisation des pectines	23
5.	Problèmes liés à l'extraction des pectines	24
	Chapitre 2 : Généralités sur la famille de Cucurbitaceae	
1.	Principaux genres de la famille Cucurbitaceae	27
2.	Principales espèces du genre Cucurbita	28
2.1.	Potiron (Cucurbita maxima)	28
2.2.	Butternut (Cucurbita moschata)	28
2.3.	Courgette ( <i>Cucurbita pepo</i> )	28
3.	Valeur nutritionnelle et propriétés thérapeutiques	29
4.	Production	30
4.1.	Production mondiale	30
4.2	Production en Algérie	31
4.3	Choix de la famille de <i>Cucurbitaceae</i> pour l'extraction des pectines	32
	Chapitre 3 : Séchage et qualité des aliments déshydratés	
1.	Définition du séchage	33
2.	Principe du séchage	34
3.	Modes du séchage	34
3.1.	Séchage par ébullition	34

Séchage par entrainement	34
Différentes techniques de séchage appliquées aux produits alimentaires	35
Séchage par air chaud	35
Séchage à air chaud combiné avec la déshydratation osmotique	35
Séchage sous vide	36
Séchage solaire	36
Séchoirs directs	36
Séchoirs indirects	37
Séchage par micro-onde	37
Qualité technologique des produits réhydratés	38
Réhydratation ou solubilité	38
Capacité de rétention d'eau	38
	Séchage par entrainement Différentes techniques de séchage appliquées aux produits alimentaires Séchage par air chaud Séchage à air chaud combiné avec la déshydratation osmotique Séchage sous vide Séchage solaire Séchage solaire Séchoirs directs Séchoirs indirects Séchage par micro-onde Qualité technologique des produits réhydratés Réhydratation ou solubilité

# Partie expérimentale

# Chapitre 1 : Matériels et méthodes

1.	Matériel végétal	41
2.	Cinétique de séchage et modélisation	42
2.1	Cinétique de séchage	42
2.1.1	Conditions de séchage par air chaud et lyophilisation	42
2.1.2	Etapes de séchage	44
2.1.3.	Analyse de la cinétique de séchage	48
2.2.	Etude de l'effet du séchage et la technique d'extraction par fractionnement sur	
	les pectines obtenues	49
2.2.1.	Extraction des pectines	49
2.2.1.1.	Conditions de solubilisation	49
2.2.1.2.	Précipitation	50
3.3.	Analyse des matières premières et de pectines extraites	54
3. 3.1.	Détermination des caractéristiques morphologiques	54
3.3.2.	Détermination de principaux composants des légumes étudiés	54
3.3.3	Détermination de la couleur	57
3.3.4.	Rendement en pectines	58
3.3.5.	Détermination de degré d'estérification	59
3.4.	Etudes des propriétés physicochimiques et rhéologiques	59
3.4.1.	Solubilité	59

3.4.2.	Détermination de la viscosité intrinsèque et du poids moléculaire des pectines	60
3.4.2.1.	Modèles mathématiques de détermination de la viscosité intrinsèque	60
3.4.3.	Détermination du poids moléculaire des pectines extraites	63
3.4.4.	Détermination de la flexibilité des pectines étudiées	63
3.4.5.	Phénomènes d'interactions moléculaires	64
3.4.6	Modélisation du comportement rhéologique des pectines en solution	64
3.4.6.1.	Réalisation des courbes d'écoulement	64
3.4.6.2.	Modélisation du comportement rhéologique	65
3.4.7.	Estimation des paramètres hydrodynamiques	66
4.	Propriétés fonctionnelles des pectines extraites	68
4.1.	Détermination des propriétés polyéléctriques (potentiel Zéta)	68
4.2.	Détermination des propriétés tension-actives et rhéologie à l'interface des	
	pectines obtenues	69
4.2.1.	Détermination des propriétés tension actives	69
4.2.2.	Propriétés rhéologiques de surface huile/ eau et air/eau	70
4.3.	Etude du pouvoir émulsifiant des pectines étudiées	71
5.	Analyse statistique	72

# Chapitre 2 : Résultats et discussion

1.	Cinétique de séchage et modélisation	73
1.1.	Critères morphologiques	73
1.2.	Cinétique de séchage	74
1.3.	Modélisation de la cinétique de séchage	76
1.4.	Effet du séchage sur la structure physique des produits étudiés	80
2.	Etude de l'effet du séchage sur les caractéristiques physicochimiques des	
	matières premières et des pectines obtenues	82
2.1.	Effet du séchage sur les caractéristiques physicochimiques et la couleur de la	
	courge et de la courgette	82
2.1.1.	Effet des techniques de séchage sur les caractéristiques physicochimiques	82
2.1.1.1.	Teneur en eau et matière sèche	82
2.1.1.2.	Teneur en sucres totaux	83
2.1.1.3.	Teneur en vitamine C	84
2.1.1.4.	Teneur en polyphénols totaux	85
2.1.2.	Couleur	85

2.2.	Effet du séchage sur le rendement et les propriétés physicochimiques des	
	pectines	90
2.2.1.	Effet du séchage sur le rendement en pectines	90
2.2.2.	Effet du séchage sur la composition des pectines obtenues	91
2.2.3	Couleur des pectines extraites	100
2.3.	Effet du séchage sur les propriétés physicochimiques des pectines extraites	102
2.3.1.	Viscosité intrinsèques, poids moléculaire et flexibilité des pectines extraites	102
2.3.2.	Interactions moléculaires	108
2.3.3.	Propriétés rhéologiques des pectines en solution	109
2.3.3.1.	Comportement rhéologique	109
2.3.3.2.	Modélisation de comportement rhéologique des pectines	109
2.3.3.3	Comportement viscoélastique	123
2.4.	Propriétés hydrodynamiques des pectines extraites	123
3.	Propriétés fonctionnelles des pectines extraites	129
3.1.	Propriétés polyéléctriques (Potentiel Zéta) des pectines extraites de la pulpe de	
	la courge	129
3.2.	Propriétés tensio-actives des pectines de courge	135
3.3.	Propriétés émulsifiantes des pectines extraites	139
4.	Analyses statistiques	150
4.1.	Analyse de variance	150
4.1.1	Effet des facteurs de l'extraction sur le rendement	150
4.1.2.	Effet des facteurs de l'extraction sur la composition des pectines	150
4.2.	Effet des facteurs de l'extraction sur les propriétés physicochimiques	162
4.3.	Effet des facteurs de l'extraction sur les propriétés émulsifiantes	169
	Conclusion	
	Références bibliographiques	
	Annexes	
	Publications	

A.R.I.F.L.	Agence pour la Recherche et l'Information en Fruits et Légumes
AFTER	African Food Tradition rEvisited by Researc
A <sub>w</sub>	Activité de l'eau
°B	Degré brix
C	Coulombs, charge électrique
СМС	Concentration micellaire critique
CDTA	Acide Cyclohexane Diamino Tétracétique
CIELab	Commission Internationale de l'Eclairage, L : clarté, a : gamme de l'axe
	de rouge vers le vert et b : gamme de l'axe de jaune vers le bleu
СТАВ	Bromure de céthyltriméthyl ammonium
DMSO	Diméthylsulfoxyde
Da	dilatons
Dam	Degré d'amidation
D-galA	D- galacturonic acid
DE	Degré d'estérification
DHT	Dihydro-testostérones
DII	Déshydratation – imprégnation par immersion
DSA	Direction Des Services Agricoles
EDTA	Éthylènediaminetétraacétique
G* (ŵ)	Module de cisaillement complexe
G'(@)	Module de stockage de cisaillement
G"(@)	Module de perte de cisaillement
На	Hectare
HM	Hautement méthylées
HPLC-ESLL	Chromatographie liquide haute performance d'exclusion stérique
	couplée à la diffusion de la lumière laser
HR	Humidité relative
K <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann
kcal	Kilocalorie
LM	Faiblement méthylées
mV	Millivolt
μg	Microgramme
PI	Poiseuille

рКа	Indication de la « constante d'acidité
PM	Poids moléculaire
PZ	Potentiel Zéta
Qx	Quintaux
Rha	Rhamnose
°Sag	Unité de mesure de la gélification
ТА	Tensio-actif
Vd	Viscosité dynamique
Z	Valence des contre -ions
ζ	Flexibilité
[η]	Viscosité intrinsèque
ε	Constante diélectrique (C/Vm)
τ	Contrainte de cisaillement
Ψ	Energie potentielle
П	Tension de surface (mN/m)

Figure 1:	Structure chimique des pectines	4
Figure 2 :	Stabilité thermique des pectines	5
	Calcul du seuil d'écoulement avec le « Vane method ». a) à vitesse de cisaillement faible constante, b) par augmentation faible de la contraint	0
Figure 4:	<ul><li>(a) Exemple de modélisation avec Herschel-Bulkley (seuil dynamique)</li><li>et (b) Représentation des seuils d'écoulement</li></ul>	9
Figure 5:	Représentation schématique de la double couche et du potentiel Z (cas	-
	d'une particule chargé positivement) (A) et Modèle de Stern-Gouy-	
	Chapman (B)	13
Figure 6:	Viscosité intrinsèque, DM, Dam et pKa des pectines	15
Figure 7 :	a) Schéma d'un tensio-actif; b) Positionnement du tensio-actif à	
	l'interface eau/huile	16
Figure 8 :	Effet Gibbs-Maragoni : a) gradient de tension de surface ; b) effet	
<b>F</b> : 0	hydrodynamique	17
Figure 9 :	Concentration micellaire critique (CMC)	1/
Figure 10 :	Affinite des pectines aux cations divalents	20
Figure 11:	Stabilité des boissons laitières acides en présence des	01
<b>F</b> ! <b>10</b>	pectines	21
Figure 12 :	Procede typique pour la production de pectine a partir d'ecorces	22
F: 10	d'agrumes sechees	22
Figure 13 :	Schema d'extraction de différentes populations de pectine a partir de	26
<b>T</b> ! 14	materiaux de paroi cellulaire vegetale	26
Figure 14 :	Répartition géographique et origine de principaux genres de la famille	27
Figure 15:	Principales espèces du genre <i>Cucurbita</i> (A : <i>Cucurbita pepo B</i> , <i>C</i> :	2,
	Cucurbita moschata et D : Cucurbita maxima)	29
Figure 16:	Cinétique de réhydratation : (a) variation de l'humidité et (b) teneurs en solides en fonction de temps de réhydratation de la carotte dans une	
	solution sucrée à différentes concentrations	40
Figure 17 :	Légumes utilisés dans l'étude	41
Figure 18 :	Principe de fonctionnement de l'étuve pilote de type Memmert	43
Figure 19 :	Constituants du lyophilisateur expérimental	44
Figure 20:	Trancheuse électrique de type Perfetta DPE et râpeuse manuelle utilisées	
Figure 91 .	dans l'étude Produite à sécher sous forme de longilles et ror delles	45
Figure 21 :	riounts a sectier sous forme de famelles et rondelles	45
rigure 22 :	wise en place des coupes preparees dans l'étuve thermique	46

Figure 23 :	Coupes destinées à l'étude de la cinétique du séchage	47
Figure 24 :	Courge et courgette lyophilisées et séchées par air chaud	48
Figure 25 :	Principales étapes d'extraction expérimmentale des pectines (A:	
	Solubilisation, B : Précipitation, C : Récupération des pectines par	
	filtraition)	51
Figure 26 :	Diagramme expérimental d'extraction des pectines	52
Figure 27 :	Cercle et diagramme de chromacité	58
Figure 28 :	Rhéomètre de type Anton Paar MCR-301 à géométrie plan- plan	60
Figure 29 :	Schéma des cylindres coaxiaux	61
Figure 30 :	Zetasizer Nano ZS utilisé pour la mesure du PZ et conductivité électrique	68
Figure 31 :	Principe de mesure de tension de surface par tensiomètre Tracker	69
Figure 32:	Cinétique du séchage de la courge et de la courgette en fonction de la température et de l'énaisseur	75
Figure 33 :	Modélisation de la cinétique du séchage de la courgette par 4 modèles	15
0	(Two-tem, logarithmique, Henderson et Pabis et Henderson et Pabis	
Figure 24 .	modifié)	77
rigure 54 :	(Two-tem, logarithmique, Henderson et Pabis et Henderson et Pabis modifié)	78
Figure 35 :	Surface de réponse de l'effet combiné de la température et de l'épaisseur sur la diffusivité effective pour la courgette (a) et pour la courge	79
Figure 36 :	Rétrécissement axiale de la courge et de la courgette au cours du temps	
Figure 27 .	de séchage à différentes températures	81
rigure 57 :	temps	82
Figure 38:	Profil de couleur de principales espèces des <i>Cucurbitaceae</i> (A : écorces)	86
Figure 39 :	Profil de couleur des principales espèces des <i>Cucurbitaceae</i> (B:	00
	pulpes)	88
Figure 40 :	Profil de couleur des principales espèces des <i>Cucurbitaceae</i> (C:	00
Figure 41 :	Distribution des espèces étudiées et autres espèces de la famille	00
	<i>Cucurbitaceae</i> sur le cercle chromatique	89
Figure 42 :	Distribution des légumes étudiés à l'état frais et après séchage sur le	
F' 42	diagramme de chromacité	90
rigure 43 :	et écorces)	92
Figure 44 :	Profil de la couleur pour les pectines extraites des courges et des	74
	courgettes fraiches (pulpes et écorces)	100
Figure 45 :	Profil de la couleur pour les pectines extraites des courges et des	

Figure 46:	courgettes lyophilisées (pulpes et écorces) Profil de la couleur pour les pectines extraites des courges et des	101
	courgettes séchées par air chaud (pulpes et écorces)	101
Figure 47 :	Viscosité réduite et inhérente des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de courge par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C	103
Figure 48 :	Viscosité réduite et inhérente des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de courgette par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.	103
Figure 49 :	Variation de la viscosité spécifique ( $\eta$ sp) en fonction du paramètre c[ $\eta$ ] de la pectine de la courge extraite par fractionnement	110
Figure 50 :	Variation de la viscosité spécifique ( $\eta$ sp) en fonction du paramètre c[ $\eta$ ] de la pectine de la courgette extraite par fractionnement	111
Figure 51 :	Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour les solutions des pectines extraites des pulpes et des écorces de la courge fraiche par fractionnement, préparées à différentes concentrations et déterminée à 20°C	113
Figure 52 :	Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour les	
	solutions des pectines extraites des pulpes et des écorces de la courgette	
	fraiche par fractionnement, préparées à différentes concentrations et	
	déterminée à 20°C	114
Figure 53 :	Courbes d'écoulement des pectines des courges extraites par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium), déterminées à 20°C	115
Figure 54 :	Courbes d'écoulement des pectines des courgettes extraites par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium), déterminées à	110
Figure 55:	Modélisation de comportement rhéologique de la pectine extraite de la pulpe et de l'écorce de la courge par l'eau, solubilisée dans le tampon acide citrique / citrate de sodium (0,2 M) à 20°C. (a) pulpe, (b):	110
Figure 56 :	écorce. Modélisation de comportement rhéologique de la pectine extraite de la pulpe et de l'écorce de la courge par l'HCl, solubilisée dans le tampon l'acide citrique /citrate de sodium (0,2 M) à 20°C. (a) pulpe, (b):	117
Figure 57 :	écorce Modélisation de comportement rhéologique de la pectine extraite de la pulpe de la courge par l'oxalate d'ammonium, solubilisée dans le	118
Figure 58 A:	Comportement viscoélastique de la pectine de la courgette extraite de la	119
Figure 58 B:	pulpe par fractionnement, réalisé à 20°C Comportement viscoélastique de la pectine de la courgette extraite de	124
	i ecorce par fractionnement, realise a 20°C	125

Figure 58 C:	Comportement viscoélastique de la pectine de la courge extraite de l'écorce par fractionnement réalisé à 20°C.	126
Figure 59 :	Représentation en 3D et du contour de l'effet d'interaction de (a) concentrations de pectine et pH, (b) force ionique et pH, (c) concentrations de pectine et force ionique sur Z-potentiel de pectine extraite de la pulpe de la courge par l'eau, avec une modélisation par le modèle Paraboloïde	132
Figure 60 :	Représentation en 3D et du contour de l'effet d'interaction de (a)	
	concentrations de pectine et pH et (b) force ionique et pH sur Z-potentiel	
	de pectine extraite de la pulpe de la courge par l'HCl avec une	133
	modélisation par le modèle Paraboloïde	
Figure 61 :	Représentation en 3D et du contour de l'effet d'interaction de (a)	
	concentrations de pectine (%) et pH, (b) force ionique et pH sur Z-	
	potentiel de pectine extraite d'écorce de courge par l'eau, avec une	134
	modélisation par le modèle Paraboloïde	
Figure 62:	Cinétique de la tension superficielle ( $\Pi = \gamma 0 - \gamma$ ) à l'interface huile/eau et	107
	air/eau obtenue par le tensiomètre à gouttes	137
Figure 63 :	Evolution de la tension de surface à l'interface huile/eau (A) et air/eau	
	(B) de la pectine de courge à différentes concentrations et à 20°C ( $\circ\Pi$ à	
	la concentration 0,1% pH 7 ; • $\Pi$ à la concentration 0,1 % pH4 ; $\nabla \Pi$ à	
	la concentration 0,5 % pH4 ; $\triangle \Pi$ à la concentration 0,5 % pH 7)	138
Figure 64 :	Tension de surface en fonction de temps <sup><math>1/2</math></sup> à l'interface air/eau	140
Figure 65 :	Tension de surface en fonction de temps $-\frac{1}{2}$ à l'interface air /eau	140
Figure 66:	Tension de surface en fonction de temps $\frac{1}{2}$ à l'interface huile/eau	141
Figure 67 :	Tension de surface en fonction de temps $-\frac{1}{2}$ à l'interface huile /eau	141
Figure 68 :	Photographies des émulsions préparées à base des pectines de courge et de courgette extraites de la pulpe et de lécorce (courge : 1927, 1923, 1868, 1844,1878; courgette : 1732 ; 2008 ; 2011), prélevées par une caméra digitale (FINEPIX JV200, JAPN) observées au microscope optique (ZEISS ; 10*2,5 objective).	147
Figure 69:	Photographies des émulsions préparées à base des pectines de courge dans les différentes conditions choisies (A) émulsions après 24h, (B) émulsions après 21j, (C) émulsions après 30 jours (Photographies prélevées par une caméra digitale (FINEPIX JV200, JAPN) observées au microscope optique (ZEISS; 10*2,5 objective)	148
Figure 70 :	Evolution de la stabilité des émulsions préparées à base de la pectine de courge à 0,1 % et 0,5 %, stockées pendant 30 jours 4°C et 23°C.	149

Figure 71 a:	Coefficient du modèle de réponse du rendement aux facteurs	
	d'extraction	159
Figure 71 b:	Coefficient du modèle de réponse composition des pectines aux	
	facteurs d'extraction (acides uroniques)	159
Figure 71c :	Coefficient du modèle de réponse composition des pectines aux	
	facteurs d'extraction (teneur en méthanols, oses neutres et	
	polyphénols)	160
Figure 72:	Dispersion des facteurs d'extraction et la structure des pectines	162
Figure 73 :	Diagramme de Daniel pour les propriétés physicochimiques des pectines	
	(a, b, c, d, e, f, g, h)	162-166
Figure 74:	Dispersion des facteurs d'extraction, structure des pectines et ses	
	propriétés physicochimiques et hydrodynamiques	167
Figure 75:	Marge de confiance l'effet des conditions d'extraction sur la	
	composition et les propriétés physicochimiques et hydrodynamiques	167
Figure 76:	Surface de réponse des propriétés physicochimiques et	
	hydrodynamiques des pectines aux conditions expérimentale	168
Figure 77:	Effet des facteurs d'extraction seuls et combinés sur le rendement, la	
	composition et l'activité d'émulsification exprimée en turbidité	169
Figure 78:	: Surface de réponse pour l'activité émulsifiante des pectines en fonction	
	des conditions d'extractions	169

Tableau 1 :	Valeur	nutritionnelle	principaux	légumes	de	la	famille
	Cucurbita	ceae)		•••••		•••••	
Tableau 2 :	Production	n de courge et co	urgette dans la '	Wilaya de Ba	tna		, 
Tableau 3 :	Présence o	et proportion des	divers élément	ts structuraux	k de la	pectin	e dans la
	pomme, la	a betterave à sucr	es et le soja	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	• • • • • • • • • •	•••••	, •••••
Tableau 4:	Caractéris	tiques générales	de courge et cou	urgette	• • • • • • • • •		•••••
Tableau 5	Principaux modèles de modélisation de la cinétique de séchage						
Tableau 6 :	Code des pectines extraites.						
Tableau 7 :	Composar	ntes trichromatiqu	ues normalisées	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	• • • • • • • • •	•••••	•••••
Tableau 8:	Caractéris	tiques morpholog	giques de courg	e et la courge	ette		, • • • • • • • • • • • • • •
Tableau 9 :	Teneurs d	es principaux cor	nstituants de cou	urge et courg	ette à l'	état fra	ais
Tableau10 :	Teneurs d	les principaux co	onstituants de c	courge après	séchag	ge à di	fférentes
	températu	res	•••••	••••••••••••	••••	•••••	•••••
Tableau 11 :	Valeurs d	es composants o	de l'espace cou	ileur pour le	es espè	ces éti	udiées et
	d'autres es	spèces de la fami	lle Cucurbitace	ae	• • • • • • • • •		•••••
Tableau 12 :	Rendemer	nt et composition	chimique des	pectines extr	aites d	e la pu	lpe et de
	l'écorce d	e la courge fraic	he (Cucurbita	<i>maxima</i> ) pa	r fracti	onnem	ent (eau,
	HCl et oxa	alate d'ammoniu	m) à 20°C	•••••	•••••	•••••	
Tableau 13:	Rendemer	nt et composition	chimique des	pectines extr	aites d	e la pu	lpe et de
	l'écorce d	e la courgette	fraiche (Cucurb	<i>pita pepo</i> ) pa	r fracti	onnem	ent (eau,
	HCl et oxa	alate d'ammoniu	m) à 20°C	••••••	•••••	•••••	
Tableau 14:	Rendemer	nt et composition	chimique des	pectines extr	aites d	e la pu	lpe et de
	l'écorce d	e la courge (Ci	ıcurbita maxim	a) lyophilisé	es par	fractic	onnement
	(eau, HCl	et oxalate d'amn	nonium) à 20°C	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	•••••	•••••
Tableau 15:	Rendemer	nt et composition	chimique des	pectines extr	aites d	e la pu	lpe et de
	l'écorce ly	yophilisées de la	courgette (C	ucurbita pep	o) par	fractic	onnement
	(eau, HCl	et oxalate d'amn	nonium) à 20°C	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	•••••	•••••
Tableau 16:	Rendemer	nt et composition	chimique des	pectines extr	aites d	e la pu	lpe et de
	l'écorce d	le la courge (C	Cucurbita max	xima) séchée	es par	air cha	aud par
	fractionne	ment (eau, HCl e	t oxalate d'amr	nonium) à 20	)°C	•••••	•••••
Tableau 17 :	Rendemer	nt et composition	chimique des	pectines extr	aites d	e la pu	lpe et de
	l'écorce s	séchées par air	chaud de la	courgette	(Cucur	bita p	epo) par
	fractionne	ment (eau, HCl e	t oxalate d'amr	nonium) à 2	0°C		•••••

Tableau 18 :	Propriétés physicochimiques et hydrodynamiques des pectines extraites de la			
	pulpe et de l'écorce de la courge par fractionnement et solubilisées dans de la	100		
	solution acide citrique/ citrate de sodium à 0,2 M à pH 4 et à 20°C			

**Tableau 19 :**Propriétés physicochimiques et hydrodynamiques des pectines extraites de la<br/>pulpe et de l'écorce de la courgette par fractionnement et solubilisées dans de<br/>la solution acide citrique/ citrate de sodium à 0,2 M à pH 4 et à 20°C......107

- Tableau 21 :
   Paramètres des modèles calculés après ajustement des données expérimentales (20°C) des systèmes aqueux préparés à différentes concentrations des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de la courge par l'HCl.

   121
- Tableau 22 :
   Paramètres des modèles calculés après ajustement des données expérimentales (20°C) des systèmes aqueux préparés à différentes concentrations des pectines extraites de la pulpe de la courge par l'oxalate d'ammonium.

   122
- **Tableau 24:** Paramètres hydrodynamiques des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce<br/>de la courgette par fractionnement.128

- **Tableau 30:**Analyse de variance pour la teneur en acides uroniques.....153

Tableau 31:	Analyse de variance pour la teneur en acide galacturonique	154
Tableau 32:	Analyse de variance pour la teneur en oses neutres	156



Les pectines sont une famille de polysaccharides complexes hétérogènes dont la chaine principale est constituée par des zones d'homogalacturonans HG, où le motif de base est constitué par l'acide galacturonique. Ces zones sont interrompues par des zones rhamnogalacturonanes. Cette chaine est substituée par des oses neutres surtout d'arabanes et de galactanes (**Thibault et** *al.*, **2000; Girar et Calu, 2006).** 

La pectine est un additif alimentaire largement utilisé en industrie agro-alimentaire pour ses propriétés gélifiantes, stabilisantes épaississantes et émulsifiantes (Akhtar et *al.*, 2002; Leroux et *al.*, 2003; Yapo et *al.*, 2006; Willats et *al.*, 2006).

Plusieurs études ont montré que les caractéristiques biochimiques de la pectine dépendent de la source et de la méthode d'extraction employée (Voragen et *al.*, 1995; Ralet et *al.*, 2003; Phillips et Williams, 2009).

La pectine est extraite des parois des végétaux supérieurs, particulièrement : écorces de citron, pulpe de pomme et pulpes de betterave à sucre, c'est-à-dire à partir des pulpes résiduelles obtenues lors de la fabrication des jus de fruits. Industriellement, les pectines sont extraites de la matière première par traitement chimique en milieu acide dilué à chaud.

Pour assurer un fonctionnement régulier des unités de production de pectine, il faut que la matière première soit disponible tout au long de l'année.

Parmi les techniques de conservation qu'on peut utiliser pour assurer cette disponibilité : le séchage. Ce dernier est un procédé de conservation extrêmement ancien, dont l'objet principal est de convertir les produits périssables en produits stabilisés par abaissement de l'activité de l'eau du produit.

Deux principaux problèmes techniques attachés au séchage sont :

• le risque d'altération de la forme, de la texture et des qualités nutritionnelles et organoleptiques du produit.

• la consommation énergétique considérable.

Notre travail consiste à étudier les pectines des pulpes et d'écorces fraiches et séchées de deux espèces de la familles *Cucurbitaceae* : la courge (*Cucurbita maxima*) et la courgette (*Cucurbita pepo*), où très peu d'études ont été effectuées (**Ptichkina et al., 2008; NosáÍova et al., 2011; Ko<sup>\*</sup>st'álová al., 2013a, b**).

Ce travail vise à étudier l'influence de deux techniques de séchage (air chaud et lyophilisation) et la technique de fractionnement (trois solvants) pour extraire les pectines.

Cette thèse est structurée comme suit :

- une partie bibliographique qui présente une synthèse des données rapportées en littérature sur : la famille des *Cucurbitaceae* (principales espèces cultivées à travers le monde, valeur nutritionnelle et production), les pectines (structure chimique, propriétés physicochimiques, comportement rhéologique, propriétés tensio-actives, propriétés technologiques et extraction industrielle) et techniques de séchage et qualité des aliments séchés.
- une partie expérimentale constituée de deux chapitres :
  - ✓ le chapitre "matériels et méthodes" qui comporte une description détaillée des conditions expérimentales choisies, les paramètres à étudier et les méthodes utilisées pour déterminer ces paramètres, avec une modélisation de la cinétique de séchage et du comportement rhéologique.
  - ✓ le chapitre "résultats et discussion" qui comporte les différents résultats obtenus et l'interprétation de ces résultats avec une analyse statistique.
- Conclusion et perspectives.

# Partie bibliographique luc

Chapitre 1: Chapitre 1: Structure et propriétés physicochimiques et technologiques des pectines

#### Chapitre 1 : Structure et propriétés physicochimiques et technologiques des pectines

Les épaississants et gélifiants alimentaires, parfois appelés gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes, sont des macromolécules qui se dissolvent ou se dispersent aisément dans l'eau pour aboutir à une augmentation très grande de la viscosité et, quelquefois, sous l'action d'agents physiques (température) et/ou chimiques (présence d'ions, co-soluté...), à un effet gélifiant. Il s'agit essentiellement de polyosides, d'origine végétale ou microbienne.

Parmi ces macromolécules figurent les pectines, qui sont assez fréquemment utilisées dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques pour leurs propriétés gélifiantes, épaississantes, émulsifiantes et stabilisantes.

Ce chapitre se limitera à la description des principales propriétés épaississantes et gélifiantes en relation avec ses propriétés physicochimiques, rhéologiques, électrophorétiques et tensioactives.

## **1. Structure chimique**

La pectine est un polysaccharide des parois cellulaires végétales. Le squelette de la pectine est composé majoritairement d'unités (200-1000) d'acide D-galacturonique (D-galA) reliées par des liens glycosidiques (1-4). Dans une plus faible proportion (1 à 4 %), des unités L-rhamnoses (Rha) liées par des liens (1-2) viennent interrompre la chaîne principale.

Les zones fortement substituées par ces résidus sont dites hérissées parce qu'elles contiennent les ramifications composées de sucres simples majoritairement de L-arabinose, du D-galactose et de D-xylose et minoritairement du D-glucose, D-mannose, L-fucose et de l'acide D-glucuronique. Ces zones hérissées sont séparées par des zones lisses contenant presque exclusivement des résidus D-galA.

Les zones lisses sont très résistantes à l'hydrolyse acide comparativement aux zones hérissées qui sont beaucoup plus sensibles (**Voragen et** *al.***, 1995**). En plus de l'hydrolyse acide, la pectine peut subir une attaque enzymatique par la polygalacturonase, la pectate lyase, la pectine lyase, la rhamnogalacturonase, la pectine méthylestérase et la pectine acétylestérase.

La pectine peut avoir différents degrés d'estérification (DE). Le DE est le pourcentage de groupements carboxyles estérifiés par une molécule de méthanol. La pectine d'un DE inférieur à 50% est dite faiblement méthylée (LM), celle dont le DE est supérieur à 50 % est

dite hautement méthylée (HM) et finalement, lorsque le DE est inférieur à 10 %, la pectine est appelée acide pectique (figure 1) (**Phillips et Williams, 2009 ; Imeson, 2010**).



Figure 1 : Structure chimique des pectines (Phillips et Williams, 2009).

La pectine commerciale peut aussi contenir des groupes amides. Le degré d'amidation est le nombre de groupes carboxyliques amidés par 100 unités D-galA. La structure tertiaire de la pectine est une hélice tridimensionnelle. La rigidité de la pectine est causée principalement par les monomères D-galA liés par un lien axial-axial. Les groupements méthoxyles n'ont pas d'effet sur la flexibilité du polysaccharide, contrairement au rhamnose dont une faible quantité suffit à l'augmenter. La présence de groupements amides augmente la ù2rigidité des chaînes de la pectine. Le pH du milieu influence la structure, elle est stable à des pH entre 3 et 4. À pH plus acide, les groupements méthoxyle et acétyle sont éliminés et les sucres neutres sont hydrolysés. En milieu très acide, la pectine se décompose en gaz carbonique, en furfural et autres produits de dégradation. En milieu alcalin, les groupements esters de la pectine sont saponifiés. À pH neutre, la saponification est accompagnée d'une réaction de dépolymérisation (Voragen et *al.*, 1995) (figure 2).



Figure 2: Stabilité thermique des pectines (Renard, 2010).

# 2. Propriétés physicochimiques

# 2.1. Masse moléculaire

Selon **Ralet et** *al.* (2002), la masse moléculaire des pectines est une donnée difficile à mesurer, cette difficulté est due à trois raisons :

✓ les pectines sont des macromolécules hétérogènes.

 ✓ une fois extraites et purifiées, elles deviennent parfois insolubles dans l'eau qui est pourtant le solvant qui a servi à leur extraction.

 ✓ molécules polyanioniques par définition, les pectines forment - à la suite d'interactions électrostatiques - des agrégats multimoléculaires.

La détermination de la masse moléculaire des pectines doit être effectuée par plusieurs méthodes physico-chimiques complémentaires, dont la convergence des résultats permettra d'établir une valeur significative de la masse moyenne.

Afin d'en améliorer la précision, les méthodes devront être étalonnées par l'utilisation d'oligogalacturonides et d'acides pectiques et auront recours, pour s'affranchir des interactions électrostatiques intermoléculaires, à l'utilisation de tampons compatibles avec la méthode physico-chimique.

Ralet et *al.* (2003), ont développé une technique HPLC d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière laser (laser light scattering) qui améliorerait sensiblement la caractérisation du poids moléculaire des pectines.

En fonction des techniques utilisées pour les extraire et les analyser, la masse moléculaire des pectines est située entre 50000 et 150000 Da (Voragen et *al.*, 1995). Le caractère anionique de la pectine la rend susceptible aux interactions avec les protéines.

## 2.2. Solubilité des pectines

Les pectines sont des hydrocolloïdes c'est-à-dire des polysaccharides qui, par définition, sont solubles dans l'eau. Cette propriété est à la base même de leur valorisation dans le secteur agroalimentaire.

Toutefois, lors de la solubilisation d'un polymère, il y a compétition entre les interactions macromolécule/solvant et les interactions macromolécule/ macromolécule.

La solubilité des pectines, comme tous les poly-électrolytes est contrôlée par un certain nombre de facteurs liés essentiellement à leurs structures et notamment :

- leur masse moléculaire.
- l'importance de leur taux de ramification.
- la valeur de leur degré de méthylation, ainsi que la répartition des groupements méthyles le long de la chaîne pectique.

• le pKa intrinsèque des GalA est de l'ordre de 3. Ainsi, lorsque le pH des solutions est supérieur à 3 –4, les pectines sont sous leur forme ionique (**Ralet** *al.*, 2003 ; Imeson, 2010).

Les substances pectiques sont par ailleurs solubles dans les solvants organiques tels que le formamide, le diméthylformamide, le DMSO. Elles peuvent être aisément précipitées en présence de solvants organiques (acétone, éthanol, isopropanol), de détergents quaternaires (cetavlon ou CTAB – bromure de cetyltrimethyl-ammonium), de cations mono- et multivalents (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>) et de polymères basiques (protéines et polyamides).

# 2.3. Propriétés rhéologiques des pectines

La rhéologie étudie les propriétés d'écoulement et de déformation de la matière. La composition et la structure d'un produit alimentaire déterminent ses propriétés rhéologiques.

Les paramètres rhéologiques peuvent être utilisés comme des caractéristiques intrinsèques de la qualité d'un produit, ils peuvent également fournir des informations concernant l'organisation structurelle des aliments et être mis en relation avec les caractéristiques structurales, un lien peut aussi, parfois, être établi avec la perception et les attributs sensoriels.

Les propriétés rhéologiques des dispersions végétales, dépendent de plusieurs facteurs tels que :

- $\checkmark$  la concentration des particules.
- $\checkmark$  leur distribution en taille.

✓ leur forme et de leur déformabilité.

Beaucoup d'aliments montrent des propriétés de liquides, dans le sens où ils ne résistent pas à de fortes vitesses de cisaillement : lait, miel, huile, jus, beurre ... etc. Ces produits sont souvent transportés par pompage et il est donc nécessaire de connaitre le plus clairement possible leur comportement en situation d'écoulement, et donc leur viscosité. En outre la viscosité est une composante importante des caractéristiques sensorielles et donc de la texture du produit.

## 2.3.1. Propriétés d'écoulement

Les mesures rhéologiques peuvent être réalisées aux grandes déformations pour caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux. Sous l'effet d'une contrainte suffisante, les fluides alimentaires s'écoulent.

## 2.3.1.1. Ecoulement rhéofluidifiant

Comme la plupart des fluides alimentaires suffisamment concentrés ; les pectines présentent un comportement non newtonien rhéofluidifiant : la viscosité apparente définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) et de la vitesse de cisaillement ( $\gamma$ ) correspondant, qui décroît progressivement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

Ce caractère rhéofluidifiant typique des suspensions concentrées est une conséquence des réorganisations structurelles au sein du système en écoulement : les éléments dispersés s'organisent mutuellement de façon à faciliter l'écoulement (**Duran et Costell, 1982**).

Les agrégats éventuels de particules se déstructurent, des couches du produit s'organisent progressivement et s'orientent parallèlement à l'écoulement. Cet effet est le plus souvent réversible quasi instantanément, c'est à dire que le milieu ne présente pas de thixotropie marquée.

De même, à taux de cisaillement élevé, les agrégats sont complètement décomposés et qu'avec le haut niveau de cisaillement, les agrégats sont désagrégés et alignés. Dans ces conditions l'écoulement devient newtonien (**Duran et Costell, 1982**).

## 2.3.1.2. Fluides alimentaires à seuil d'écoulement

Certaines préparations alimentaires présentent un seuil d'écoulement défini comme la contrainte minimale qui doit être appliquée pour engendrer une déformation irréversible ,c'est-à-dire, pour que le produit commence à s'écouler. Le seuil d'écoulement est associé à la existant entre les particules tassées les unes contre les autres au sein de la suspension

concentrée. Il est défini comme la contrainte ( $\tau_0$ ) nécessaire pour engendrer une rupture de cette cohésion et engendrer l'écoulement décrit précédemment (**Dzuy et Boger, 1983**).

## 2.3.2. Modélisation du comportement rhéologique

Il existe des modèles mathématiques d'écoulement tels que l'équation d'Herschel-Bulkley, Casson, Sisko et Bingham permettant de décrire la courbe d'écoulement en intégrant le seuil d'écoulement (**Rao et Steffe, 1997**) (figures 3 et 4).

L'accroissement de la vitesse d'écoulement est uniforme et égal à la dérivée de Vy par rapport à y. dans le cas d'un fluide newtonien, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à ce taux de déformation.

$$\tau_{yz} = \frac{\eta dv_y}{d_y}.$$
(1)

Le coefficient de proportionnalité  $\eta$  est appelé viscosité dynamique du fluide. Il s'exprime en Poiseuille (PI). On définit également le coefficient de viscosité cinématique comme le rapport de la viscosité dynamique à la masse volumique du produit :  $v = \eta/\rho$ . (v est la viscosité cinématique).

L'ordre de grandeur de la viscosité dynamique est de 10<sup>-3</sup> PI pour le lait ou de 10<sup>-2</sup> PI pour un jus de fruit. Toutefois, la viscosité étant très sensible à de multiples facteurs (température, concentration de sucres ou matières grasses ...) ces valeurs ne sont à considérer que comme des ordres de grandeur.

# **Classification des fluides :**

On peut classer les fluides non newtoniens en plusieurs catégories liées à des comportements rhéologiques différents. Parmi ces fluides, certains ont un comportement newtonien à la différence près qu'il faut atteindre une contrainte de cisaillement minimale avant que l'écoulement ne se produise.

On leur donne le nom de plastique ou plastique de type Bingham. Ce type des fluides répondent à l'équation suivante :

$$\tau_{yz} = \tau 0 + \frac{KdV}{ddy}....(2)$$

Où  $\tau_0$  est seuil d'écoulement et k est coefficient de consistance.

Les fluides pseudo-plastiques regroupent la grande majorité des fluides non newtoniens. Ils répondent à l'équation suivante :

n est l'indice d'écoulement, Avec n <1



**Figure 3 :** Calcul du seuil d'écoulement avec le « Vane method » a) à vitesse de cisaillement faible constante, b) par augmentation faible de la contrainte (**Steffe, 1992**).



Figure 4 : (a) Exemple de modélisation avec Herschel-Bulkley (seuil dynamique) et(b) Représentation des seuils d'écoulement (Rao et Steffe, 1997).

Les fluides dilatants ont un comportement rhéologique opposé à celui des pseudoplastiques. Les fluides ayant un tel comportement sont très rares : on peut y trouver par exemple les solutions d'amidon. Leur équation caractéristique est la suivante :



Enfin, les fluides plastiques du type Casson sont proches des pseudo-plastiques avec la nécessité d'une contrainte minimale. Le chocolat en est le représentant le plus classique.

# Avec n <1

Ce modèle est connu sous le nom de modèle de Herschel-Bulkley.

Dans toutes ces équations  $\tau_{yz}$  est le taux de déformation,  $\eta$  est appelé viscosité dynamique et  $\frac{dv_y}{d_y}$  est vitesse d'écoulement, le coefficient multiplicatif k est appelé coefficient de consistance et n est l'indice découlement.

#### 2.4. Propriétés viscoélastiques

Le seuil d'écoulement constitue une première caractéristique des propriétés « au repos » d'une purée de fruits conférée par l'organisation structurelle du produit, il marque la limite entre les propriétés statiques du produit et son écoulement. Des mesures rhéologiques aux petites déformations peuvent également être réalisées pour caractériser les propriétés statiques et étudier la microstructure du produit.

La caractérisation la plus appropriée est la mesure des propriétés viscoélastiques en régime dynamique. Les oscillations de faible amplitude, réalisées dans le domaine des propriétés linéaires, sont non destructives. Elles permettent de caractériser le produit par le module complexe et ses composantes [modules complexe (G\*), composante élastique (G') et composante visqueuse (G'')] traduisant la rigidité de la suspension à une fréquence donnée et par le comportement du produit à différentes échelles de temps d'observation (spectre en fréquence), renseignant ainsi sur la structure « au repos » de la suspension en lien avec sa composition (**Rao et Steffe, 1997).** Le tableau en annexes résume les différents paramètres rhéologiques utilisent dans le domaine de rhéologie alimentaire adoptés par **Dealy (1994) cité** par **Bourne (2002).** 

#### 2.5. Charge électrophorétique (potentiel Zéta)

#### 2.5.1. Mobilité des colloïdes

En raison de leur taille, les colloïdes ont une très grande surface spécifique, et du fait du grand rapport de celle-ci à leur masse, les colloïdes ont une très faible tendance à la

sédimentation. En conséquence, des propriétés telles la solvatation et l'ionisation superficielle, qui ont un rapport étroit avec la surface, deviennent très importantes.

Dans le cas des particules hydrophiles, un nombre relativement grand de molécules de solvant sont fixées à leur surface et le contact entre particules est empêché par le « sandwich du solvant ».

L'origine de la charge électrique portée par une particule colloïdale peut être variable. Dans le cas de dispersions aqueuses, l'origine la plus fréquente est la fixation d'ions négatifs, surtout (OH<sup>-</sup>). Lorsque ces ions sont éliminés, la dispersion peut devenir instable. D'autres origines possibles de la charge négative sont l'ionisation des atomes à la surface de la particule (par exemple, le relâchement d'ions H<sup>+</sup> dans le milieu) ou le remplacement d'élément dans la maille cristalline par des éléments de charge différente.

L'agitation thermique dans la solution tend, par le mouvement brownien, à distribuer uniformément les particules en suspension, les molécules et les ions. Il en résulte, pour une particule individuelle, des déplacements observables qui procèdent des innombrables collisions entre toutes les particules du système, y compris les molécules du solvant. L'énergie disponible pour réaliser le déplacement d'une particule est égale à 3RT/2, et elle est insuffisante pour déplacer la plupart des particules responsables de la turbidité (R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue) (**Masschelein, 1996**).

#### 2.5.2. Potentiel Zêta

Dans les suspensions colloïdales, la majorité des particules sont chargées négativement. La stabilité de telles solutions colloïdales résulte principalement des caractéristiques électriques des particules qui composent ces solutions. Bien que les colloïdes soient chargés, la solution entière demeure électriquement neutre.

Des ions de charge contraire sont menés vers les colloïdes par attractions électrostatiques à longue portée. L'attraction de ces contre-ions a pour conséquence un gradient de concentration entre la surface de la particule et l'ensemble de la solution. Dès lors, deux forces concurrentes – l'attraction électrostatique et la diffusion- déploient en une couche diffuse les charges ioniques contenues dans la solution, et l'accroissement de la concentration des contre–ions au voisinage immédiat de la surface de la particule. Cette concentration s'estompe progressivement lorsqu'elle s'écarte de l'interface solide-liquide.

L'épaisseur de la couche des contre-ions dépend du rayon ionique des cations en solution aqueuse (par ex., approximativement 133\*10<sup>-12</sup>m pour le potassium, 95 à 98\*10<sup>-12</sup>m
pour le sodium, 99\*10<sup>-12</sup>m le calcium, alors que pour les ions d'aluminium, de magnésium et de fer, les valeurs correspondantes sont respectivement 45 à 50,65, et 67\*10<sup>-12</sup>m). Dès lors, le rapport charge/surface est plus élevé pour les ions multivalents que pour les éléments monovalents. En raison de la répulsion mutuelle des contre -ions, les éléments à haute densité de charge ionique se fixent préférentiellement dans la couche contre -ionique.

Les premiers ions adsorbés sont fortement attirés par la particule, et leur charge électrique établit une force électromotrice entre la particule et l'eau.

Les contre- ions captés sont disposés en une couche rigide, appelée couche de Stern, et se déplacent avec le colloïde dans le liquide. Au-delà de la couche rigide se situe une couche diffuse, depuis l'endroit du plan de cisaillement des contre-ions. La concentration de ces derniers décroit graduellement, tandis que celle des iso-ions augmente. Le diamètre effectif de la particule inclut les contre –ions de la double couche. Comme conséquence de la présence de ces ions hydratés, la densité apparente de la particule est réduite et sa vitesse de sédimentation subit une diminution importante.

La masse de solution où se trouve une distribution aléatoire des ions, se situe au-delà de la couche diffuse. Dans la couche de Stern, le potentiel électrique chute de  $\psi_0$  à  $\psi_d$ . L'épaisseur de la couche de Stern équivaut approximativement aux dimensions des ions. Immédiatement au-delà de cette distance se situe le plan de cisaillement qui sépare la couche rigide de Stern, de la couche diffuse de Gouy – Chapman. La différence de potentiel entre ce plan et la solution qui contient les suspensions colloïdales est appelée potentiel zéta (PZ) ou potentiel électrocinétique (figure 5).

La diminution de potentiel dans la partie diffuse de la double couche en tant que fonction de la distance X depuis la paroi de la particule, est approchée par l'équation suivante :

$$\Psi = \Psi_d e^{-kx}.....(6)$$

Où (sous hypothèse simplificatrice que PZ < 25 mV)  $\psi$  est l'énergie potentielle à la distance X de la paroi de la particule, distance qui inclut les contre -ions (c'est-à-dire immédiatement avant le plan de cisaillement), K vaut l'inverse de l'épaisseur de la double couche et, pour des électrolytes symétriques, elle est exprimée comme suit :

$$\mathbf{K} = \sqrt{\frac{8\pi e^2 n \Sigma C z^2}{\varepsilon K_B T}}....(7)$$

Page | 12

Où e = charge de l'électron  $(1/185^{\circ}C)$ 

n =nombre d'ions par unité de volume (m<sup>3</sup>)

- z = valence des contre ions. $\varepsilon$  =constante diélectrique (C/Vm)
- $K_B$  = constante de Boltzmann : 13,8\* 10<sup>-24</sup> J/K
- C= charge électrique, coulombs

T= température absolue.



Figure 5 : Représentation schématique de la double couche et du potentiel Z (cas d'une particule chargé positivement) (A) et Modèle de Stern-Gouy-Chapman (B) (Masschelein, 1996).

La valeur du potentiel sur le plan de cisaillement est désignée comme potentiel zêta du colloïde (PZ). Etant donné la dépendance du PZ au pH en présence de sels d'aluminium comme coagulants, la fonction proposée pour relier le PZ au potentiel de surface est PZ  $\approx 0.5$   $\psi_0$  (3). En conséquence, lorsque PZ = 0, le potentiel de surface est éliminé (Masschelein, 1996).

### 2.5.3. Comportement polyélectrolytique

Selon **Thibault et al.**, (**1991**), les pectines portent des sites ioniques de même signe, rapprochés et solidaires les uns des autres : il s'agit de polyélectrolytes. En solution, ils se dissocieront en polyion et contre-ions dont la distribution dans le solvant est très influencée par le champ électrostatique élevé crée par l'ensemble des charges portées sur le polymère. Ce phénomène est beaucoup moins marqué dans les solutions d'électrolytes simples où la répartition des charges est uniforme.

La dissociation des groupes acides peut être suivie par potentiométrie et un certain nombre de théories ont été développées pour décrire ces comportements qui en raison des forces électrostatiques élevées, ne s'apparentent plus au cas des monoacides.

### 2.6. Interactions moléculaires

Les interactions impliquées entre les molécules modifient leur comportement en solution. La force, la spécificité ainsi que la nature attractive ou répulsive des interactions sont variables. Les interactions moléculaires peuvent être classées de par leur nature covalente, électrostatique, due à des forces de van der Waals ou encore à des répulsions stériques (**Yapo et al., 2007**).

Les interactions répulsives sont non spécifiques et proviennent de répulsions stériques ou d'interactions électrostatiques. Les interactions attractives peuvent être faibles ou fortes, spécifiques ou non spécifiques. Les liaisons covalentes sont spécifiques contrairement aux interactions électrostatiques, aux forces de van der Waals et aux interactions hydrophobes.

Les interactions entre les molécules sont souvent exprimées sous la forme d'énergie potentielle. L'énergie potentielle entre deux molécules dépend de leur position relative. La force nécessaire pour séparer deux molécules sphériques simples, d'une distance intermoléculaire r vers l'infini, peut être exprimée par la différence d'énergie potentielle impliquée en fonction de la distance intermoléculaire.

Selon **Doublier et Cuvelier (2006) et Masuelli (2011)**, une caractéristique globale des macromolécules alimentaires en milieu aqueux peut être réalisée par des mesures de viscosité en milieu dilué de manière à déterminer la viscosité intrinsèque [ $\eta$ ] (figure 6). Ce paramètre varie en fonction de la masse moléculaire moyenne selon des relations de type Mark-Houwink.

La variation de la viscosité intrinsèque avec la force ionique totale de la solution (en tenant compte de la concentration en ions compensateurs libres) est bien décrite, pour les ions

monovalents, par une loi telle que : [IIJP = [IIL] + S JI-It2. L'extrapolation à force ionique infinie ([II]oo) est assez proche des valeurs obtenues en conditions non perturbées (figure 6) ; la constante S a été mise en relation avec la flexibilité de la chaîne (**Morris et al., 2008**) et cela a contribué à montrer que les pectines étaient des molécules semi-flexibles.

L'évolution de la viscosité (réduite ou inhérente) avec la concentration en solution diluée, permet aussi de mesurer des coefficients (de Huggins ou de Kraemer) qui caractérisent les interactions polymère/solvant et donc permettent de détecter indirectement la présence ou l'absence d'agrégats. Ces coefficients (dont la somme algébrique est théoriquement de 0,5) devraient être systématiquement donnés avec les viscosités intrinsèques, ainsi que la force ionique à laquelle les mesures ont été faites.



Figure 6: Viscosité intrinsèque, DM, Dam et pKa des pectines (Renard, 2010).

### 2.7. Propriétés tensio-actives

Les tensio-actifs sont des molécules de faible poids moléculaire. Elles sont constituées de deux séquences distinctes (figure 7) :

- o une partie hydrophile appelée tête polaire, ayant une bonne affinité pour l'eau.
- une partie hydrophobe constituée d'une ou plusieurs chaînes carbonées, appelées aussi de chaîne aliphatique.

Diverses espèces peuvent être amenées à s'adsorber à une interface : des molécules dites tensio-actives, des protéines, des polymères ou des particules. Le point commun entre ces espèces est qu'elles possèdent à la fois un caractère hydrophile et un caractère hydrophobe. Du fait de leur structure amphiphile, les tensio-actifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces eau/huile pour former des monocouches.



Figure 7 : a) Schéma d'un tensio-actif ; b) Positionnement du tensio-actif à l'interface eau / huile (Vergés, 2005).

L'énergie d'adsorption est de l'ordre de l'énergie thermique kT, de sorte qu'il existe un équilibre d'adsorption/désorption. La présence de ces molécules tensioactives modifie considérablement les propriétés de l'interface et la stabilité des films interfaciaux.

### 2.7.1. Adsorption des tensio-actifs aux interfaces

La concentration surfacique du tensio-actif (TA) est un paramètre important puisqu'elle détermine la tension interfaciale de la monocouche. L'évolution de la tension de surface interface avec TA est décrite par l'équation d'adsorption de Gibbs.

### 2.7.2. Stabilité des interfaces : effet Gibbs - Marangoni

L'étirement d'une interface engendre une différence de concentration du tensio-actif qui la recouvre. Ceci entraîne alors des gradients de tension de surface qui génèrent une force F par unité de longueur. Les molécules de tensio-actif migrent donc des zones fortement concentrées vers les zones faiblement concentrées, entraînant avec elles des molécules de la phase continue. La quantité appelée tension interfaciale, caractérise la variation d'énergie libre, associée à une variation TA de la surface entre les deux milieux (figure 8).

Lorsque la concentration en tensio-actif est faible, la tension interfaciale diminue. La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration critique au-delà de laquelle la tension interfaciale reste quasi-constante. La raison est que les molécules tensioactives ont la propriété de s'auto-associer dans le volume à partir de cette concentration seuil. Elles forment

alors des agrégats supramoléculaires de quelques nanomètres de diamètre : les micelles (figure 9). De ce fait, les molécules ne s'adsorbent plus à l'interface et la tension interfaciale n'évolue plus au-delà de la CMC.



**Figure 8 :** Effet Gibbs-Maragoni : a) gradient de tension de surface ; b) effet hydrodynamique (**Vergés, 2005**).



Figure 9 : Concentration micellaire critique (CMC) (Vergés, 2005).

# 3. Propriétés technologiques des pectines

Les pectines sont des hydrocolloïdes principalement utilisées pour leurs propriétés texturantes, qui sont souvent obtenues à de faibles concentrations (< 1 %). Les caractéristiques des hydrocolloïdes sont obtenues grâce à leur capacité d'interagir avec l'eau et à la réorganiser. Leur solubilité dépend de leur structure linéaire ou ramifiée ainsi que de la charge ionique (**Bauer et al., 2010**).

### 3.1. Propriétés émulsifiantes

De nombreux produits alimentaires sont des émulsions ou qui ont passé par le stade d'émulsion au cours de leur élaboration : lait, jus de fruit, beurre, mayonnaise, glace etc. Pourtant, ces produits sont finalement relativement peu connus d'un point de vue théorique et présentent des caractéristiques physiques tout à fait particulières.

Une émulsion consiste en un mélange de deux liquides (classiquement eau et huile) non miscibles, dont l'un est sous la forme de gouttelettes au sein du second. Le premier est appelé la phase dispersée, le second la phase continue. Dans le cas eau-huile, on peut ainsi avoir de l'huile dispersée dans l'eau (sauce, lait, etc.) ou de l'eau dispersée dans l'huile (beurre, margarine, etc.). On peut également obtenir des systèmes plus complexes d'eau dans l'huile dans l'eau par exemple, ce qui permet de réduire le taux de matières grasses de l'émulsion. Ainsi, pour deux constituants de base, on peut obtenir plusieurs émulsions différentes qui présenteront des caractéristiques rhéologiques ou de texture différentes.

Bien que les pectines soient utilisées essentiellement comme agent structurant, épaississant ou gélifiant, **Phillips et Williams (2009)**, expliquent qu'il est possible de les utiliser comme agent stabilisant. A faible concentration, les hydrocolloïdes ont plutôt un effet déstabilisant sur l'émulsion car ils créent un effet de déplétion.

A plus forte concentration, ils forment un réseau qui emprisonne les gouttes et empêche le crémage. Ils stabilisent ainsi l'émulsion. Bien que les protéines soient généralement de meilleurs émulsifiants que les hydrocolloïdes, elles sont confrontées à des problèmes de dénaturation lorsque les conditions environnementales ne sont pas favorables. Cela n'est pas le cas pour ces émulsifiants à base de polysaccharides qui forment une couche stabilisante plus épaisse et protègent les gouttes contre l'agrégation pour des conditions peu favorables aux protéines (acidification, gamme de températures...).

Actuellement, plusieurs études s'intéressent à l'étude du cas des complexes formés entre une protéine et un polysaccharide (pectine) comme étant une bonne combinaison en tant que stabilisants. Ces complexes sont formés soit par liaison covalente soit par des interactions électrostatiques. Ils améliorent la solubilité de la protéine, sa stabilité dans des conditions peu favorables (faible pH, force ionique élevée) ainsi que ses propriétés émulsifiantes. La grande taille et l'hydrophile du polysaccharide permettent une répulsion stérique à longue portée entre les gouttes, ce qui est un avantage lorsque, sous certaines conditions extérieures, les protéines confèrent aux surfaces des gouttes, des propriétés attractives. Il est possible d'obtenir une émulsion en mélangeant de l'eau et de l'huile, mais les deux phases se séparent rapidement en un système se présentant sous la forme de deux couches superposées d'eau et d'huile. Pour obtenir un système plus stable, il est nécessaire d'inclure préalablement des émulsifiants qui se placent sur la paroi des gouttelettes de la phase dispersée et forment une couche de protection limitant (ou ralentissant) les contacts gouttelette- gouttelette et donc à priori fragile.

### 3.2. Propriétés gélifiantes

Les pectines sont des gélifiants typiques. Les gels des pectines hautement méthylées sont formés par interactions intermoléculaires conduisant à des réseaux tridimensionnels. Les zones de jonction peuvent résulter de ponts hydrogènes, d'associations hydrophobes, d'interactions ioniques, de liaisons covalentes ou d'enchevêtrements. Les gels thermoréversibles sont obtenus par dispersion à chaud du polyoside et la gélification se produit au refroidissement (**Bauer et al., 2010**).

Les gels de pectates et d'alginates sont obtenus dès l'addition ou la libération d'ions  $ca^{2+}$  dans la solution ; si la dose de  $ca^{2+}$  est assez faible, le gel pourra être légèrement thermoréversible. Un domaine particulier d'application des alginates et pectates est celui des aliments reconstitués : analogues de viandes, de fruits, imitations de caviar, oignons préformés, etc. le principe général des très nombreux brevets déposés dans ce secteur est fondé sur la formation de gels non thermoréversibles.

Ces imitations peuvent être préparées à partir de purées convenablement colorées et aromatisées qui contiennent le pectate ou l'alginate sous forme de sel de sodium. La gélification est provoquée immédiatement après la mise en forme par l'intermédiaire d'un bain de sel de ca<sup>2+</sup> (lactate, phosphate) ou par libération progressive du calcium incorporé sous forme complexée (phosphate tricalcique par exemple). Cette libération de ca<sup>2+</sup> est assurée par abaissement progressif du pH avec de la glucono- $\sigma$ -lactone.

Il est à noter que ces imitations, basées sur la formation de gels non thermoréversibles, se prêtent à des traitements thermiques divers, tels que l'appertisation, la cuisson ou la friture.

Plusieurs études ont montré qu'en plus du Ca<sup>+2</sup>, la pectine présente une affinité vis -à vis d'autres cations divalents (figure 10).



Figure 10 : Affinité des pectines aux cations divalents (Renard, 2010).

Le choix d'un gélifiant devra se faire en fonction des autres constituants du milieu et des caractéristiques choisies : présence d'électrolytes, thermo-réversibilité, texture, aspect du gel.

# 3.3. Propriétés stabilisantes

Dans ce cas, la propriété recherchée permet d'éviter la séparation d'un milieu hétérogène (ex : mix pour glace/préparation de fruits avec morceaux/boissons cacaotées...). Cette propriété peut être obtenue de différentes manières :

- ✓ soit par augmentation de la viscosité, mais qui peut être un facteur limitant pour certaines applications où une forte viscosité est incompatible avec la rhéologie du produit.
- ✓ soit par création d'un réseau suffisamment efficace pour maintenir des particules en suspension mais suffisamment faible pour ne pas être perceptibles (ex : les gels-liquides).

Exemple : les pectines HM de haut DE possèdent cette propriété spécifique de pouvoir stabiliser des particules de caséines acides, par interactions pectines HM-caséines, dans des boissons laitières acidifiées (figure 11). La pectine agit dans ce cas comme un défloculant et stabilise les caséines par encombrement stérique. En présence de pectine, les particules ne s'agrègent plus et la formation d'un sédiment est évitée (**Renard, 2010**).



Figure 11: Stabilité des boissons laitières acides en présence des pectines (Renard, 2010).

# 3.4. Propriétés épaississantes

Cette propriété est obtenue quand les molécules modifient le comportement de la phase continue du fait de leur structure (PM/encombrement/...) sans pouvoir créer de zones de jonction. Les pectines HM de haut poids moléculaire dans les milieux non propices à la gélification (ex : boisson fruitée) présentent cette propriété.

En ce qui concerne les pectines LM, on parlera plutôt de comportement typiquement viscoélastique, dont chacune des composantes peut être modifiée en fonction, par exemple, de la teneur en calcium du milieu réactionnel (**Phillips et Williams, 2009**).

# 4. Extraction des pectines

# 4.1. Echelle industrielle

L'extraction des pectines se fait, dans l'industrie, à partir de déchets de citrons (2,5 % de la masse de la pulpe fraiche) et de pomme (0,5-1,6 % de la masse fraiche), c'est-à-dire à partir des sous-produits obtenus lors de la fabrication des jus de fruits. Il en existe également de grandes quantités dans les pulpes de betterave sucrière, mais leurs propriétés gélifiantes ne sont pas optimales. Les produits obtenus sont généralement à fort DM (70-75) ; si nécessaire ils sont ensuite désestérifiés partiellement (**Phillips et Williams, 2009**).

Après inactivation des enzymes par ébullition, la pectine est solubilisée par des solutions aqueuses acides, à chaud (généralement 90 à 100°C), en milieu acide (pH compris entre 1,5 et 3) et pour des temps variables (0,5 à 6 heures) (**Ralet et** *al.*, **2003**).

Le soluté extractible, filtré ou centrifugé, le cas échéant débarrassé de l'amidon (digestion par amylases), est additionné d'isopropanol : la pectine précipite. La précipitation peut également être obtenue à l'aide de cations polyvalents. Le précipité est filtré, séché et broyé (figure 12).

Les conditions d'extraction, principalement, la température, le pH et la durée du traitement en milieu acide conditionnent le DM final. On peut également réaliser une amidification partielle. En théorie, d'autres sources de pectines sont utilisables : carotte, capitules de tournesol, marc de betterave (**Bauer et** *al.*, **2010**).



Figure 12 : Procédé typique pour la production de pectine à partir d'écorces d'agrumes séchées (May, 1990).

### 4.2. Prétraitements physiques

### 4.2.1. Ultrasons

Appliquée à l'extraction des pectines de marc de pomme, la sonication préalable à l'extraction augmente de 23 à 28 % les rendements massiques d'extraction sans que la texture du gel obtenue ne soit altérée.

### 4.2.2. Micro-ondes

Très largement employées en chimie organique contemporaine, l'utilisation des microondes pour extraire les pectines diminuerait les temps et donc les coûts d'extraction. Cette méthode est appliquée à l'extraction des pectines à partir de l'albédo des agrumes, l'utilisation des micro-ondes limiterait- en comparaison avec des protocoles conventionnels - les phénomènes de dépolymérisation de ces dernières préservant par voie de conséquence leurs propriétés physico-chimiques (**Wang et** *al.***, 2007**).

# 4.2.3. Pression

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

# 4.3. Standardisation des pectines

La standardisation de pectine varie selon l'origine géographique, ainsi que les variations saisonnières, la maturité et la qualité la matière première. Différents types de pectines sont standardisés selon diverses spécifications commerciales. La pectine HM est normalisée à un degré de gélification uniforme qui exprime combien de kilogrammes de sucre peut être gélifié par 1 kg de pectine pour donner un gel standard avec une composition spécifique et force de gel. Diverses méthodes sont utilisées pour mesurer la force du gel, mais la plus commune est la méthode SAG: le gel est préparé et laissé durcir dans des verres spéciaux, après quoi est inversé et la déformation est mesurée. La plupart des pectines HM sont normalisées à 150 degrés USA-SAG, ce qui signifie que 1 kg de pectine normalisée permet de gélifier 150 kg de sucre à pH compris entre 2,2 et 2,4 et un taux de solides solubles de 65 %.

La pectine commerciale LM est normalisée dans un système de gelée d'essai avec diverses concentrations de calcium pour refléter la variation de la teneur en calcium entre différents types de fruits. La force du gel et la résistance à la rupture sont déterminés par des essais de compression sur un analyseur de texture. Les pectines commerciales qui doivent être utilisées comme stabilisant dans les yaourts à boire ou d'autres boissons lactées acidifiées peuvent être classés selon la formation des sédiments: un système de boisson modèle est préparé et la quantité du sédiment formé lors de la centrifugation est utilisée pour classer la pectine.

La pectine est stockée de façon optimale dans un endroit sec et bien ventilé dans un emballage étanche à la vapeur. À 70 % d'humidité relative, la pectine HM atteint généralement un équilibre hydrique d'environ 12 %. La stabilité de la pectine LM est nettement meilleure car il est difficile de détecter une perte de propriétés fonctionnelles au cours d'une année lorsque le produit est conservé à 20°C (**Imeson, 2010**).

# 5. Problèmes liés à l'extraction des pectines

Selon **Thibault et al.**, (**1991**), **q**uand il s'agit d'extraire les pectines d'un matériel végétal pour en étudier la structure ou les propriétés physico-chimiques, plusieurs précautions doivent être prises.

Les premières concernent la fixation du matériel végétal. En effet, des enzymes, notamment celles capables de dégrader les polysaccharides pariétaux, sont toujours présentes. Le moyen de les inactiver le plus employé est de traiter le matériel végétal par un alcool bouillant et le séchage.

Selon **Voragen et al. (1995)**, un seul type d'extraction ne suffit pas à extraire quantitativement les pectines et des méthodes d'extraction fractionnées des pectines ont été développées (figure 13). Un protocole de l'extraction séquentielle est fréquemment utilisé :

- ✓ L'extraction par l'eau ou par les tampons froids ou chauds qui donne des pectines hautement méthylées ou de faibles masse ;
- ✓ L'extraction par des agents chélatants (oxalate d'ammonium, EDTA et CDTA), les cations divalents à froid ou à chaud, qui donne des pectines faiblement méthylées qui seraient retenues dans la paroi par des interactions avec les ions calcium. Le CDTA est le plus efficace que l'EDTA ou l'oxalate à même pH et à des températures plus faibles. Ces traitements sont les seuls capables d'extraire des pectines sans qu'il y ait dégradation ;
- ✓ L'extraction par un acide dilué à chaud, généralement de l'acide chloridrique, parfois l'acide nitrique, permet d'extraire des pectines plus retenues dans la paroi. Dans ces

conditions il y a hydrolyse des liaisons glycosidiques essentiellement dans les chaînes latérales et dans une moindre mesure entre rhamnose et acide uronique ;

✓ L'extraction par la soude diluée à froid qui peut provoquer une rupture des liaisons ester (esters méthyliques mais aussi d'éventuels esters phénoliques) et dégrader le squelette rhamnogalacturonique par β-élimination.

D'autres agents peuvent être utilisés tels que :

- Le carbonate de sodium dilué (0,05 M) à température ambiante en présence de borohydrure de sodium (N aBH4) pour éviter les phénomènes oxydatifs (Jarvis,1982, cité par Thibault et al., 1991),
- Le chlorite *de* sodium sodium afin d'extraire les pectines retenues dans la paroi par des esters ou éthers phénoliques (Selvendran *et al.*, 1985, cités par Thibault et al., 1991),
- Le solvant *de* la cellulose (MMNO-DMSO) qui dissout entièrement les parois et les substances pectiques sont par la suite récupérées par précipitation fractionnée (Chamhat *et al.*, 1984 cités par Thibault et al., 1991).

Le caractère polymérique et polyélectrolytique des pectines leur confère un certain nombre de caractéristiques qu'il faut prendre en compte pour pouvoir les étudier dans des conditions rigoureuses. Ces caractéristiques concernent essentiellement les propriétés de solubilité et de fixation d'ions. Elles peuvent aussi expliquer un certain nombre de dégradations. Elles sont donc importantes à considérer quand on veut respecter l'intégrité des molécules pectiques au cours des étapes de fractionnement ou de purification.



Figure 13 : Schéma pour l'extraction de différentes populations de pectine à partir de matériaux de paroi cellulaire végétale (Voragen et al., 1995)

Chapitre 2: Chapitre 2: Généralités sur la famille des Cucurbitaceae

# Chapitre 2 : Généralités sur la famille des Cucurbitaceae

### 1. Principaux genres de la famille Cucurbitaceae

Plantes herbacées, annuelles ou vivaces, souvent grimpantes par des vrilles ; tige anguleuse, collenchyme angulaire, feuilles palm nervées. C'est une famille modérément grande de plantes à fleurs (**Ajuru et Okoli, 2013**). La fleur en général solitaire, axillaire, presque toujours unisexuée, plante monoïque ou dioïque. Périanthe inséré au sommet de l'hypantium en deux verticilles de 5 généralement. Calice souvent à sépales libres, pétales plus ou moins soudés. Le fruit souvent volumineux, dont l'écorce est dure qu'on appelle péponide. A l'intérieur, graines nombreuses aplaties, chaque graine contient des cotylédons charnus et riches en huile. L'embryon renferme de la cucurbitine (acide aminé) qui paralyse les vers plats (ténias).

Il existe près de 100 à 130 genres et plus de 750 à 800 espèces dans la famille, Cucurbitaceae. (Ajuru et Okoli, 2013; Saboo et *al.*, 2013). Les genres les plus cultivés dans le monde et les plus importants sur le plan économique sont *Cucurbita*, *Cucumis*, *Citrullus*, *Luffa*, *Trichosanthe*, *Lagenaria*, *Benincasa* (Saboo et *al.*, 2013; Khalaf et Raizada, 2016; Kozik et Paris, 2016). La figure 14 représente la répartition géographique et origine des principales espèces de la famille *Cucurbitaceae* sur le plan économique (Khalaf et Raizada, 2016) (voir tableau en annexes).



Figure 14 : Répartition géographique et origine des principaux genres de la famille *Cucurbitaceae* sur le plan économique (Khalaf et Raizada, 2016).

### 2. Principales espèces du genre Cucurbita

### 2.1. Potiron (Cucurbita maxima)

Aux États-Unis, les espèces de *Cucurbita* qui ont des fruits ronds et orange sont appelées les citrouilles, tandis que ceux qui ont des fruits d'autres couleurs et formes s'appellent les courges. *Cucurbita* maxima, en général, a une meilleure qualité en saveur et texture que *Cucurbita moschata*, mais *Cucurbita moschata* a une résistance supérieur aux maladies que celle de *Cucurbita maxima* (**Hui et al., 2004**).

La courge est une plante annuelle à tige herbacée, de la famille des cucurbitacées. Il existe des formes de courges longues et rampantes (coureuses) ou courtes et buissonnantes (non-coureuses). Les feuilles sont larges, rudes au toucher et plus ou moins velues. Les fruits sont orangés rouge vif, d'un poids moyen de 22 à 45 kg, utilisés, en général cuit à divers stades de leur développement, pour l'alimentation humaine (potiron, courgette, etc.) ou animale (citrouilles) : certaines variétés sont employées pour la décoration (coloquintes, gourdes) (**Guiné et al., 2011**).

### Potimarron (Cucurbita maxima)

La plante rampe peu avec de nombreuses ramifications, les feuilles sont peu découpées. Les fruits de taille moyenne de 1 à 1,5 kg en forme de figue sont de couleur orange vif, la chair du fruit est jaune crème.

### 2.2. Butternut (Cucurbita moschata)

Le fruit est vert foncé avec une strie blanche et une verrue. Les fruits ont environ 15 à 20 cm de long, et la chair est jaune. Les graines sont plates (d'environ 1,2 cm de long par 0,8 cm de large), blanches, effilées à une extrémité avec des bords rainurés (**Ajuru et Okoli, 2013**). La plante est rampante avec un développement peu important, les feuilles sont de taille moyenne. Les variétés sont des variétés population ou des hybrides F1 (**Kalloo et** *al.*, **2006 cités par Rai et** *al.*, **2008**).

### 2.3. Courgette (*Cucurbita pepo*)

La courgette est consommée depuis fort longtemps (7000 ans avant J C). C'est une cucurbitacée non coureuse dont le fruit est consommé à un stade précoce bien avant la maturité au 1/4 ou au 1/3 de leur développement définitif. La fleur femelle est également utilisée en cuisine. Généralement la courgette a une forme allongée. Quelques variétés sont rondes. La figure 15 présente les principales espèces du genre *Cucurbita* (**Rai et al., 2008; Ajuru et Okoli, 2013; Saboo et al., 2013).** 



**Figure 15** : Principales espèces du genre *Cucurbita* (A : *Cucurbita pepo B*, *C* : *Cucurbita moschata* et D : *Cucurbita maxima*) (Saboo et al., 2013).

# 3. Valeur nutritionnelle et propriétés thérapeutiques

Les Cucurbitacées sont un excellent groupe de fruits dans la nature ayant la composition de tous les constituants essentiels requis pour une bonne santé des humains (**Shrivastava et Roy, 2013**). Les Cucurbitacées (*Cucurbitaceae*) sont parmi des familles de plantes les plus importantes fournissant aux humains des produits comestibles et fibres utiles (**Saboo et** *al.*, **2013**).

La courgette contient très peu de calories (tableau1), mais une forte teneur en vitamines, fibres et minéraux. Très digestible, elle convient à tous, même aux tout-petits. En plus de sa haute teneur en potassium, la courgette est riche en magnésium (26 mg/100 g en moyenne) et en fibres (1,13 g/100 g en moyenne). (Agence pour la Recherche et l'Information en Fruits et Légumes) (A.R.I.F.L.).

Elle contient également de la rutine, un composé phénolique de la famille des flavonoïdes. Ce dernier présente une activité antioxydante in vitro pouvant protéger contre le

cholestérol LDL (mauvais cholestérol). La courgette contient aussi de grandes quantités de lutéine, mais aussi de zéaxanthine, deux composés de la famille des caroténoïdes.

Selon **Deyo et O'Malley (2008),** la courge présente plusieurs caractéristiques bénéfiques pour la santé :

- ✓ richesse en bêta-carotène : ce caroténoïde est essentiel pour l'être humain, car il aide à la régénération des cellules, est favorable à une bonne vue, à la croissance des os et pour lutter contre les infections. Le bêta-carotène a un effet antioxydant, il améliore certaines fonctions du système immunitaire, notamment la vision dans l'obscurité et il prévient du cancer et du diabète.
- ✓ faciliter le transit intestinal : 100 g de ce fruit renferment 1,3 g de fibres (tableau 1). Les fibres aident la digestion et la prévention de maladies cardiovasculaires, du cancer, de l'hypoglycémie. Le pouvoir laxatif de la courge est renforcé par le mannitol qu'elle contient. Le mannitol est un glucide laxatif.
- ✓ fournir des minéraux essentiels tels que le phosphore, magnésium, potassium et fer. Après le calcium, le phosphore est le 2<sup>ème</sup> minéral le plus abondant dans l'organisme. Il est utile pour le cerveau, et est essentiel pour la bonne santé osseuse et dentaire.
- ✓ richesse en vitamines B2, B5 (appelée acide pantothénique), C et E : ce sont des vitamines essentielles pour le bon fonctionnement de nos cellules mais aussi pour la croissance des tissus. Elles ont une action antioxydante (notamment la vitamine E), et elles nous protègent contre les infections (particulièrement la vitamine C). La vitamine B5 aide à maintenir l'équilibre hormonal et à soulager le stress.
- ✓ un allié anti-cholestérol : la chair de la courge contient des pectines qui retardent le passage des sucres dans le sang et permettent de diminuer l'absorption du cholestérol.
- ✓ présence de phytostérols : les graines de la courge contiennent des composés protecteurs nommés phytostérols. Ces derniers sont capables de réduire le risque de cancer de la prostate.

# 4. Production

# 4.1. Production mondiale

La culture de la courgette est très répandue au Mexique et aux USA, dans le Moyen-Orient et les pays du Maghreb, ainsi qu'en Europe méridionale : Sucres (g)

Fibres (g)

Protéines (g)

Lipides (g)

Composition biochimique	Courge	Courgette	Concombre
Eau (g)	80–96	95–98	91–97
Apport énergétique (calo)	15–36	7–16	9–16
Carbohydrates total (g)	4.9	4	2.8

2.5 - 3.2

0.5–1.3

0.6-1.8

Tr-0.2

1.3 - 2.2

0.6–1.4

0.4

Tr

1.8-2.6

0.3-0.7

0.6–1.4

Tr-0.2

**Tableau 1**: Valeur nutritionnelle des principaux légumes de la famille *Cucurbitaceae*,(exprimée en g100g MS) (**Hui et al., 2004**).

- la Turquie est un gros producteur de courgettes. Les surfaces atteignent 20,000 hectares.
- en Afrique, le total des surfaces est très incertain. Sans doute plus de 20,000 hectares.
- les pays du Sud cultivent des variétés blanches coureuses. Dans le Maghreb, les variétés dites "grises" - de couleur verte clair veiné de gris vert - dominent le marché.
- le Mexique est le principal producteur de l'Amérique centrale.

La courgette s'est très bien acclimatée en Europe. Elle occupe environ 40,000 hectares et les surfaces ne cessent de progresser. En 1990, la production totale s'élevait à 650,000 tonnes. L'Italie est le premier pays producteur, avec 350,000 tonnes, soit 55 % du marché européen. A la seconde place, l'Espagne produit 150.000 tonnes. Puis vient la France, avec 113,000 tonnes. Les conditions climatiques de l'Europe du Nord sont bien sûr moins favorables à la courgette. Elle se développe néanmoins aux Pays-Bas, en Belgique et en Grande-Bretagne, en cultures sous abris.

Le marché est également important aux USA. Les surfaces sont estimées à 26,000 hectares. Les Américains sont de grands consommateurs de courgettes.

Les pays qui produisent le plus de potiron sont la Chine, l'Inde et la Russie. Le Monde en produit 22,9 millions de tonnes tandis que l'Europe en propose 2,9 millions de tonnes.

### 4.2. Production en Algérie

La production de courgettes dépasse 227 000 tonnes et a doublé depuis 2000. Les zones de production sont Mostaganem, Alger, Boumerdes, M'sila, Tipaza, ... Les cultures sous tunnel à Tipaza, Biskra, Alger et Mostaganem représentent une production de 33 000

tonnes. Les statistiques de la culture de courge et courgette pour la Wilaya de Batna sont données par la **DAS (2016)** (tableau 2). La culture maraîchère est en augmentation progressive. Elle est de 275000qx en 2014 et de 3660250 qx en 2017.

Années	20	)14	20	)15	20	)16
	Superficie (ha)	Production (qx)	Superficie (ha)	Production (qx)	Superficie (ha)	Production (qx)
Courge	147	3626	329	78960	340	8500
Courgette	-	-	-	-	320,00	58 410,00

Tableau 2 : Production de courge et courgette dans la wilaya de Batna (DAS, 2016).

# 4.3. Choix de la famille de Cucurbitaceae pour l'extraction des pectines

La pectine commerciale est préparée principalement à partir de sous-produits de l'industrie alimentaire, tels que Les marcs de pomme, les écorces d'agrumes et la pulpe de betterave (tableau 3) (Imeson 2010). La famille des cucurbitacées se compose de plusieurs espèces qui sont très importantes en termes de nutrition et de technologie. Très peu d'études ont été réalisées sur les pectines de courge et courgette et ses propriétés physicochimiques et rhéologiques (Fissore et *al.*, 2009 ; Jacobo-Valenzuela et *al.*, 2011 ;2013 ; Li et *al.*, 2013).

**Tableau 3** : Présence et proportion des divers éléments structuraux de la pectine dans la pomme, la betterave à sucre et le soja (Voragen et al., 2001).

	Pomme	Pulpe de betterave à	Soja		
		sucre			
Polysaccharides totaux (% MS)	20	67	16		
Substances pectiques (% de total)	42	40	59		
Eléments structurale de pectines :					
Homogalacturonane	36	29	0		
Xylogalacturonane	4	<1	21		
Rhamnogalacturonane II	10	4	4		
Rhamnogalacturonane :	4	8	15		
Arabane	27	46	60		
Arabinogalactane 1	30	12			
Arbinogalactane II	-	0	0		

Chapitre 3 : Séchage et qualité des aliments déshydratés dratés

# Chapitre 3 : Séchage et qualité des aliments déshydratés

# 1. Définition du séchage

Selon **Bonazzi et Bimenet (2002)**, le séchage est un procédé très ancien de conservation des produits agricoles et alimentaires. Il permet de convertir des denrées périssables en produits stabilisés, par abaissement de l'activité de l'eau  $(a_w)$  jusqu'à une valeur inférieure à 0,5. Ces produits sont stockés à température ordinaire, avant d'être réhydratés pour une utilisation dans un procédé industriel ou dans une préparation culinaire.

L'utilisation du séchage dans les IAA a de multiples buts :

- accroître la durée de conservation des produits (viandes, poissons, fruits, graines, pâtes, épices, thé, champignons, ...);
- stabiliser les produits agricoles (maïs, luzerne, riz, lait, ...) et amortir le caractère saisonnier de certaines activités ;
- transformer les produits par des réactions biochimiques ou biologiques (produits de salaison, touraillage de malt, ...);
- stabiliser des coproduits industriels pour l'alimentation animale (pulpes de sucrerie ou d'amidonnerie, farines de viande et de poisson, lactosérum, ...);
- produire des ingrédients ou des additifs pour une seconde transformation, également appelés produits alimentaires intermédiaires (PAI);
- permettre de réduire considérablement la masse et le volume des produits, ce qui facilite leurs transports, stockage et manutention. Il sert aussi à donner une présentation, une structure ou une fonctionnalité particulière au produit (café instantané, flocons de purée de pomme de terre, ...).

Il faut souligner que de nombreux produits alimentaires et biologiques subissent un séchage au cours de leur transformation et/ou de leur conservation. C'est souvent une opération qui intervient en fin de fabrication, avant l'étape de commercialisation et qui contrôle en grande partie la qualité et les propriétés d'usage du produit. Le séchage peut également se produire à titre accessoire au cours de nombreuses opérations (cuisson, torréfaction, refroidissement, congélation, stockage à température ordinaire ou en entrepôt frigorifique, broyage, ...).

Selon Bimbenet et al. (2002), le séchage des produits peut être obtenu par :

• évaporation ou par ébullition :

- Sous pression atmosphérique à l'aide d'un courant d'air chaud.
- Sous vide par chauffage :
  - $\checkmark$  Par contact direct avec une surface solide chaude.
  - ✓ Par rayonnement.
- sublimation lors de la lyophilisation.

### 2. Principe du séchage

Selon **Cheftel et Cheftel (1976)**, la déshydratation d'un produit est l'enlèvement d'une partie ou la totalité de l'eau qu'il renferme. Dans la pratique on entend par un produit sec (déshydraté) un produit ne contenant plus que son eau de constitution (liée).

Chaque phénomène de séchage est caractérisé simultané par un transfert de chaleur et un transfert de matière. La vitesse de séchage est seule affectée par le transfert de chaleur et de matière à la surface d'un produit.

L'énergie apportée par l'air représente son pouvoir déshydratant, plus il est sec et chaud, plus son pouvoir déshydratant est élevé. Le produit à sécher répond par vaporisation de l'eau qu'il contient dans l'air, cependant selon sa teneur, le produit à sécher répond différemment à un même apport d'énergie.

# 3. Modes du séchage

Le séchage consiste à éliminer l'eau d'un produit par évaporation. Il existe en effet des procédés de déshydratation sans évaporation de l'eau, soit par pressage, soit par extraction solide-liquide. Le pressage, dans le cas des fruits, conduit au jus de fruits et à un sous-produit, la pulpe : cela ne conduit pas aux fruits séchés. L'extraction consiste à immerger les morceaux de fruits dans une solution concentrée de sucres : il s'agit de la «déshydratation – imprégnation par immersion : DII ».

### 3.1. Séchage par ébullition

Le séchage par ébullition consiste à élever la température du produit jusqu'à ce que sa pression de vapeur devienne égale à la pression ambiante, ce qui constitue la définition de la température d'ébullition.

### **3.2.** Séchage par entrainement

Dans ce mode de séchage, de loin le plus répandu surtout pour les fruits, le produit humide est mis en contact avec un gaz (le plus généralement l'air dans le cas des fruits) qui apporte la chaleur d'évaporation et emporte la vapeur générée. C'est ainsi qu'un air à 20°C, s'il est assez sec, permet le séchage de fruits, toutefois à une vitesse très lente. A l'échelle industrielle, la température d'air utilisée varie entre 40 à 100°C.

Le produit se met spontanément à une température (bien plus basse que sa température d'ébullition), telle que sa pression de vapeur d'eau soit supérieure à la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air de séchage. La surface du produit est à la même température que l'air à son contact. On note la faible valeur de cette température de produit malgré la température élevée de l'air. Cette température, dite « température de thermomètre humide de l'air », n'est malheureusement celle du fruit qu'au début du séchage, et si le fruit est très humide ( $A_w = 1$ ).

# 4. Différentes techniques de séchage appliquées aux produits alimentaires

### 4.1. Séchage par air chaud

Le séchage à l'air chaud est une méthode de déshydratation largement répandue à cause de sa simplicité et des faibles coûts de production (**Bauer et** *al.*, **2010**).

Le séchage à l'air chaud utilise la température de l'air avec une certaine vitesse pour enlever l'humidité d'un solide ayant une épaisseur donnée. Ces paramètres ont un effet très important sur la cinétique de séchage et sur la qualité des produits secs.

Le principe de ce type du séchage consiste à placer un corps humide dans un courant d'air suffisamment chaud et sec. Dans ces conditions, un écart de température et de pression partielle d'eau s'établit spontanément entre ce corps et l'air, permettant ainsi :

- un transfert de chaleur par convection qui est dû au gradient de température entre l'air et la surface du produit.
- un transfert d'eau dû au gradient de pression de vapeur d'eau entre la surface du produit et celle dans l'air (**Bimbenet et** *al.*, **2002**).

Ce type de séchage présente l'inconvénient de provoquer des pertes aromatiques et nutritionnelles, un rétrécissement du produit et une texture de produit extrêmement dure.

### 4.2. Séchage à air chaud combiné avec la déshydratation osmotique

La déshydratation osmotique est attribuée au phénomène d'osmose, qui se manifeste à travers les membranes cellulaires des tissus. Le moteur de ce transfert est une différence de concentration entre la solution et le matériau à traiter.

Il se traduit par deux écoulements simultanés à contre –courant : une diffusion de l'eau des cellules du produit (la solution la moins concentrée) vers la solution hypertonique où l'aliment est plongé (déshydratation). L'aliment peut ainsi perdre jusqu'à 50 % de la teneur initiale en eau en moins de 3 heures.

Le principe de la déshydratation partielle par osmose étant une diffusion de l'eau libre contenue dans les tranches de fruits vers la solution de déshydratation entrainant avec elle certaines substances hydrosolubles et acides organiques dans le sens opposé, les substances en concentration élevée dans la solution migrent de la solution vers l'intérieur des fruits.

Ces échanges de part et d'autres de la membrane semi-perméable des cellules des fruits continuent jusqu'à ce que l'équilibre osmotique soit atteint dans le système (Acheheb, 2003).

### 4.3. Séchage sous vide

Le séchage sous vide consiste à baisser la température d'ébullition de l'eau dans le vide, l'eau libre peut-être vaporisée aux températures considérablement aux dessous de 100°C presque aussi rapidement qu'il peut être avec le séchage à une température élevée au-dessus de 100°C.

Donc, l'augmentation du taux de séchage est assurée en évitant des défauts qui peuvent être développés surement dans le cas de séchage au-dessus de 100°C.

### 4.4. Séchage solaire

Les séchoirs solaires sont faciles à construire avec des outils et des matériaux localement disponibles et peuvent fonctionner par convection naturelle. Evidemment la quantité de soleil et d'humidité affectera les performances du séchoir. Les séchoirs solaires se divisent en deux modèles, du type directs et indirect.

Aussi, ces systèmes peuvent être actifs ou passifs. Tous les avis examinés s'accordent que des températures de séchage comprises entre 35°C et 82°C sont les plus communes (Benkhelfellah et *al.*, 2005).

### 4.4.1. Séchoirs directs

Ils comportent une enceinte fermée munie d'un couvercle transparent. La récolte y est placée sur des claies et l'énergie solaire est absorbée à la fois par la récolte et par la masse interne du séchoir. La température dans ces séchoirs peut s'élever à plus de 100°C d'après le genre et la masse de la récolte à déshydrater. Le produit à obtenir ne doit pas être surchauffé. La couverture transparente peut être simple ou double épaisseur. La double couverture a pour effet de réduire les pertes de chaleur et d'augmenter la température dans la chambre de séchage. Elle a l'avantage d'abaisser suffisamment l'HR de l'air (**Bassey, 1983**).

### 4.4.2. Séchoirs indirects

Dans ce mode de séchage, l'énergie solaire n'entre pas directement en contact avec la récolte. L'air servant à la déshydratation est chauffé dans un collecteur d'air solaire et on le fait ensuite circuler à travers la récolte. L'air peut être mis en circulation par un ventilateur ou par simple convection naturelle.

L'énergie solaire est captée dans le réchauffeur d'air par effet de serre engendré par la couverture transparente et l'absorbeur. En raison de sa légèreté, l'air chaud monte par le collecteur incliné dans la chambre de séchage où est placée la récolte.

### 4.5. Séchage par micro-onde

Le séchage aux micro-ondes est très efficace pour les produits ayant une teneur en eau inférieure à 20 %. Il représente une alternative pour améliorer la qualité des produits déshydratés (Hill, 1996 ; Alibas-Ozkan, 2006).

Les micro-ondes peuvent être appliquées seules ou alors combinées avec d'autres types de séchage, lorsqu'une faible teneur en eau est présente dans l'aliment, car le séchage conventionnel nécessite alors beaucoup de temps, mais par micro-onde elle réduit considérablement le temps de séchage.

Le mot micro-onde est la traduction littérale de l'anglais micro-waves (wave = onde) (Combes, 1995). Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 30 GHz, c'est-à-dire par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm. Sur le spectre électromagnétique, elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges (Anizon et *al.*, 2006).

Ces micro-ondes agissent sur les ions et sur les molécules polaires, l'eau en particulier, en les orientant et en leur transmettant par agitation moléculaire, une énergie cinétique transformée alors en chaleur. L'élévation de température provient donc des frottements entre les molécules agitées par le champ alternatif et les molécules voisines, ces frottements sont favorisés par l'état du produit en milieu liquide, l'effet sera plus sensible du fait de la facilité des molécules à se déplacer.

Le séchage des produits alimentaires par micro-ondes a fait l'objet de nombreuses études. Ces dernières ont concerné essentiellement les cinétiques de séchage, la combinaison des micro-ondes avec d'autres processus de séchage telles que l'air, la lyophilisation, le vide...etc. et la modélisation du chauffage et du séchage par micro-ondes (**Hill, 1996**).

### 5. Qualité technologique des produits réhydratés

La qualité du produit devient de plus en plus importante dans le processus de séchage des aliments. La déshydratation des produits alimentaires doit préserver les critères de qualité comme les facteurs : couleur, forme, et texture alimentaire. En outre, de nouveaux facteurs de qualité doivent être considérés, comme le taux de la réhydratation.

La réhydratation ce n'est pas l'inverse du séchage, la migration de soluté, le changement de texture, la perte des composées volatiles, toutes ces modifications sont irréversibles.

L'eau qui est enlevé d'un aliment pendant la déshydratation ne peut pas être remplacée de la même manière quand la nourriture est réhydratée.

La perte de pression osmotique cellulaire, les changements de la perméabilité de membrane de cellules, la migration de corps dissous, la cristallisation des polysaccharides et la coagulation des protéines cellulaires toutes contribuant aux changements de texture et aux pertes volatiles et sont irréversibles (**Fellow, 2000**).

### 5.1. Réhydratation ou Solubilité

La réhydratation est un paramètre d'analyse de qualité des produits séchés, une bonne réhydratation c'est-à-dire une meilleure qualité de ces produits, parce que les pores permettent à l'eau de rentrer dans les cellules (figure 3) (**Rastogi et** *al.*, **2004 cités par Da-Wen, 2005**).

Il a été constaté que l'augmentation des températures du produit est accompagnée par une augmentation de la dénaturation des protéines qui diminue la solubilité du produit (Albagnac et *al.*, 2002).

### 5.2. Capacité de rétention d'eau

Le taux et la capacité de la réhydratation peuvent être employés comme indicateur de la qualité des produits alimentaires; ces nourritures qui sont séchées dans des conditions

optimales subissent moins de dommages et se réhydratent plus rapidement et complètement que les aliments mal séchés.

La diminution de la capacité de rétention de l'eau se manifeste à la réhydratation. Elle peut être due à plusieurs facteurs tels que :

- ✓ une agrégation de protéines sous l'effet de la chaleur.
- ✓ l'augmentation de la concentration en sels et de la désorption d'eau.
- $\checkmark$  la destruction des gels (pectines, amidon).

des modifications de la pression osmotique causées par la destruction des membranes cellulaires (Albagnac et *al.*, 2002).

La figure 16 illustre la cinétique de réhydratation de la carotte en fonction du temps dans une solution sucrée à différentes concentrations selon **Rastogi et** *al.***, 2004 cités par Da-Wen, (2005).** 



Figure 16 : Cinétique de réhydratation : (a) variation de l'humidité et (b) teneurs en solides en fonction du temps de réhydratation de la carotte dans une solution sucrée à différentes concentrations (Rastogi et *al.*, 2004 cités par Da-Wen, 2005).

# Partie experimentale le

Chapitre I : Matériels et méthodes d

# Chapitre 1 : Matériels et méthodes

# 1. Matériel végétal

Les matières végétales utilisées dans cette étude sont deux légumes de la famille *Cucurbitaceae* : la courge de nom scientifique *Cucurbita maxima* et la courgette de nom scientifique *Cucurbita pepo*. Ces matières ont été achetées du marché local pendant la période allant des mois de décembre à février entre 2011 au 2017 (figure 17). Les caractéristiques générales de ces deux légumes sont rassemblées dans le tableau 4.

Légume	Courge	Courgette	
Famille	Cucurbitaceae	Cucurbitaceae	
Genre	Cucurbita	Cucurbita	
Espèce	Cucurbita maxima	Cucurbita pepo	
Nom en Arabe	القرع	كوسى	
Nom en Français Courge		Courgette	
Nom en Anglais	Pumpkin	Zucchini	
Botanique Légume fruit		Légume fruit	
Lieu de culture Biskra		El-kennar (Jijel)	
Durée de culture5 mois		45 à 60 jours	
Stade de récolte	maturité	Avant la maturité	
Forme	Cylindrique oblongue	Cylindrique oblongue	

 Tableau
 4 : Caractéristiques générales de courge et courgette.



Figure 17: Légumes utilisés dans l'étude.

# 2. Cinétique de séchage et modélisation

# 2.1. Cinétique de séchage

Dans le présent travail, deux techniques de séchage ont été choisies, le séchage par air chaud et la lyophilisation, afin de réaliser les objectifs suivants :

- ✓ L'étude de l'influence de l'épaisseur du produit à sécher sur la cinétique de séchage par air chaud et lyophilisation. Le séchage par air chaud est réalisé à trois températures (50°C, 70°C et 80°C).
- ✓ détermination de l'influence des conditions de séchage choisies sur :
- les principaux composants bioactifs : vitamine C, polyphénols et pigments déterminés par la mesure de la couleur) des produits analysés.
- Le rendement en pectines extraites des pulpes et des écorces de courge et courgette.
- Les caractéristiques physicochimiques et technologiques des pectines extraites.

**Chong et** *al.* **(2014),** ont mentionné que l'épaisseur de produits alimentaires à sécher peut varier entre 5 et 9 mm.

# 2.1.1. Conditions de séchage par air chaud et lyophilisation

### Principe du séchage par air chaud

Le séchage implique la transformation de phase de l'eau liquide vers la vapeur ; au transfert de chaleur de l'air vers le produit à sécher vient se superposer un transfert de masse, celui de la vapeur d'eau du produit vers l'air. Le transfert de chaleur a pour but de fournir l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau, dont la chaleur latente est importante (2260 KJ, soit 540 Kcal pour évaporer 1 Kg d'eau) (**Bauer et** *al.*, **2010**).

# Dispositif expérimental du séchage par air chaud

Les essais de séchage sont réalisés à l'aide d'une étuve pilote expérimentale de séchage par convection du type Memmert. L'étuve permet d'assurer un séchage de longue durée, dont les conditions sont bien déterminées et parfaitement maîtrisées en température (+  $30^{\circ}C < T < 220^{\circ}C$ ), vitesse (0 < V < 3 m.s<sup>-1</sup>) et en humidité de l'air (de l'humidité ambiante jusqu'à 0,3 kg H<sub>2</sub>O/ kg air/sec).

L'étuve utilisée est une enceinte thermorégulée de dimensions (L x H x P) égales à  $240 \times 80 \times 180$  mm. Elle est dotée d'une ventilation naturelle par convection à thermosiphon (figure 18).

Le brassage d'air s'effectue par une turbine installée à l'intérieur, sur la paroi du fond de l'appareil. L'air frais d'admission (1) pour le renouvellement d'atmosphère passe toujours par une chambre de pré-conditionnement (2), aussi bien sur les étuves à convection par thermosiphon que sur celles à turbine de brassage. L'air pré-conditionné entre dans le caisson interne (4) par des fentes (3) situées sur les parois latérales.

La turbine de brassage (5) installée sur la paroi interne arrière assure un débit de ventilation plus important que la convection et les courants sont forcés par lames horizontales. Le registre à clapet (6) situé sur la paroi arrière permet de doser le volume de renouvellement d'atmosphère en agissant sur l'évacuation (7) et appelant une admission.



Figure 18 : Principe de fonctionnement de l'étuve pilote de type Memmert.

L'air traverse perpendiculairement, de bas en haut, les morceaux des légumes déposés sur une grille (3 mm de diamètre) avec un espace de 12 mm entre deux grilles successives. Pour maîtriser la variation des propriétés de l'air au contact du produit, toutes les expériences de séchage ont été effectuées sur une monocouche de morceaux de légumes étudiés.

# Principe du séchage par lyophilisation

La lyophilisation consiste à congeler le produit, puis à sublimer la glace, c'est-à-dire à la faire passer directement de l'état solide à l'état de vapeur (**Albagnac et** *al.*, **2002**).

# Dispositif expérimental de séchage par lyophilisation

Lyophilisateur, serpentin à grande surface d'échange, dégivrage par injection d'air chaud. Commande Lyo-Display plus : interface simple avec affichage digital des paramètres
de fonctionnement (température / pression), gestion manuelle ou automatique des différentes phases du processus (congélation, préchauffage pompe, dessiccation primaire, dessiccation secondaire, dégivrage).

Le lyophilisateur est constitué par

- $\checkmark$  une plaque de base.
- $\checkmark$  une chambre.
- $\checkmark$  une pompe à vide + séparateur d'huile + tuyau.
- ✓ le capteur de vide non obligatoire qui permettra l'affichage de la pression sur le panneau de commande (intégré dans LSC Plus).
- ✓ une vanne d'isolement ou l'électrovanne (permet la régulation du vide).
- ✓ une vanne de rupture de vide (intégrée dans LSC Plus).
- ✓ des accessoires pour la chambre (figure 19).



Figure 19 : Constituants du lyophilisateur expérimental.

Le lyophilisateur utilisé dans cette étude est du type PHYWE Christ BETA 1.

## 2.1.2. Etapes de séchage

## ✓ Triage et nettoyage

La première étape consiste à trier des bonnes courges et courgettes, ensuite à éliminer la poussière par nettoyage à l'eau.

# ✓ Découpage

Pour la forme rondelle, le découpage a été réalisé à l'aide d'une trancheuse électrique, où le produit est découpé à deux épaisseurs (5 mm et 9 mm). Cette trancheuse est du type Perfetta DPE, elle se compose d'une lame circulaire tournante, de diamètre variable de 1 à 10 mm. Pour la forme lamelle, le découpage a été fait par une râpeuse manuelle en inox (figures 20 et 21).



**Figure 20 :** Trancheuse électrique de type Perfetta DPE et râpeuse manuelle utilisées dans l'étude.



Figure 21 : Produits à sécher sous formes des lamelles et rondelles.

# ✓ Remplissage

Le dépôt des produits à sécher sur les grilles de l'étuve thermique se fait d'une manière à assurer une bonne circulation de l'air chaud (figure 22).



Figure 22 : Mise en place des coupes préparées dans l'étuve thermique.

# ✓ Séchage

Deux types du séchage ont été choisis dont le principe est complètement différent : le séchage par air chaud et la lyophilisation. Pour le séchage à air chaud, tous les essais de séchage par l'air qui circule à une vitesse de 1,5 m.s<sup>-1</sup> et à différentes températures (50°C, 70°C et 80°C). Avant tout essai du séchage, l'étuve est préchauffée. Une fois le régime stationnaire atteint, le produit est introduit dans l'étuve.

Pour la lyophilisation, l'air circule à une température de - 40°C et à une pression de 0,1 MPa.

La cinétique de séchage a été réalisée par suivi des pertes du poids en pesant le produit chaque 30 mn au moyen d'une balance de précision ; la déformation physique (diminution épaisseur et longueur) a été déterminée au moyen d'un pied à coulisse (Ingco Digital Cliper) (figure 23):

- ✓ la masse d'eau évaporée.
- ✓ la masse d'eau résiduelle.
- ✓ les teneurs en eau du produit par rapport à la masse humide et à la matière sèche du produit séché atteinte au temps t.
- ✓ le taux de rétraction du produit (%).



Figure 23 : Coupes destinées à l'étude de la cinétique de séchage.

Une fois le séchage terminé, les rondelles et les lamelles de chaque légume étudié, dont les teneurs résiduelles d'eau sont  $\leq$  de 10 % sur base sèche, sont conditionnées dans des sacs et boites en plastique et conservées à la température ambiante en vue de les utiliser dans les différentes analyses et l'extraction de pectine (figure 24).



Figure 24: Courge et courgette lyophilisées et séchées par air chaud.

# 2.1.3. Analyse de la cinétique de séchage

La complexité des phénomènes intervenants au cours du séchage, la difficulté de déterminer certains paramètres comme la diffusivité, et le fait qu'il est toujours nécessaire d'avoir recours á l'expérimentation pour ajuster des constantes, ont fait que certains spécialistes se sont orientés vers une démarche empirique, l'idée étant à partir de quelque simple expérience de séchage, de déterminer une loi applicable au plus grand nombre de conditions opératoires.

La courbe présente la teneur en eau moyenne (X) du produit, rapportée à la quantité de matière sèche, en fonction du temps (t) est obtenue directement à partir de l'enregistrement de la masse au cours du temps X = f(t), connaissant la teneur en eau initiale du produit.

### Modélisation de la cinétique de séchage :

De nombreux modèles empiriques, semi-empiriques ou théoriques ont été proposés pour décrire le comportement des courbes de cinétique de séchage déterminées expérimentalement. Le tableau 5 rapporte les principaux modèles utilisés (Akpinar et al., 2006 ; Akpinar et Bicer, 2008 ; Kutlu et Isci, 2017).

Tableau 5 : Principaux modèles de modélisation de la cinétique de séchage

Nom du modèle	Modèle	N°
Newton	$X^* = \exp(k t)$	(8)
Henderson & Pabis	$X^* = a \times exp(k t)$	(9)
Page modifié	$X^* = \exp(-(k t)^n)$	(10)
Wang & Singh	$X^* = 1 + a \times t + b \times t^2.$	(11)
Approach of the diffusion	$X^* = a \times exp(-k t) + (1 - a) \times exp(-k b t)$	(12)
Verna et al.	$X^* = a \times exp(-kt) + (1-a) \times exp(-k't)$	(13)
Two terms (deux mandat)	$X^* = a \times exp(-kt) + b \times exp(-k't)$	(14)
Henderson & Pabis modifié	$X^* = a \times exp(-k t) + b \times exp(-k' t) + c \times exp(-k'' t) \dots$	(15)
Henderson & Pabis modifié	$X^* = a \times exp(-kt) + b \times exp(-k't) + c \times exp(-k''t) \dots$	(14)

X : teneur en eau (Kg d'eau /kg de MS); a, k, k', k'' n, b et c sont les constantes des modèles et t : temps de séchage (h).

Dans le présent travail les modèles suivants ont été utilisés pour étudier la cinétique de séchage : Henderson & Pabis, Two terms, Henderson & Pabis modifié et logarithmique (Sacilik, 2007, cité par Kutlu et Isci, 2017).

2.2. Etude de l'effet du séchage et la technique d'extraction par fractionnement sur les pectines obtenues

# **2.2.1. Extraction des pectines**

## 2.2.1.1. Conditions de solubilisation

Les pectines étudiées sont extraites de la pulpe et de l'écorce de courge (*Cucurbita maxima*) et courgette (*Cucurbita pepo*). La protopectine est hydrolysée à chaud, par fractionnement en utilisant trois solvants :

 $\circ~$ eau chauffée à 80°C - 82°C pendant 60 mn.

 $\circ$  acide chlorhydrique (HCl) à pH 1,8 pendant 60 mn à 80°C - 82°C.

o Oxalate d'ammonium ( $(NH_4)_2C_2O_4$ ) à pH 4,6 pendant 60 mn à 80°C - 82°C.

Dans les trois niveaux, le rapport matière première fraiche/ eau distillée égal : 250 g/750 ml. Le choix des paramètres d'extraction est réalisé après une synthèse de plusieurs travaux antérieurs similaires. Le dispositif expérimental choisi pour l'extraction des pectines est celui préconisé par **Koubala et** *al.* (2008) (figures 25 et 26).

L'extraction commence par une solubilisation de la protopectine dans l'eau (250g de matière première sous forme de lamelle/750 ml d'eau distillée) à chaud (80°C - 82°C) pendant 60 mn. Elle est réalisée dans un bain-marie du type IKA-HEIZBAD HB-250 sous agitation continue en utilisant un agitateur du type IKA provided overhead stirrer RW 28 pendant 60 mn. Le pH est ajusté à l'aide d'un pH- mètre du type WTW inoLab.

Après la première solubilisation, le jus pectique est récupéré par filtration à travers un tissu en mousseline, refroidie à 20°C et stocké au réfrigérateur à 4°C pendant 24 h ; et le résidu obtenu ( $R_1$ ) est récupéré pour réaliser la deuxième extraction par HCl à pH 1,8 dans les mêmes conditions de températures et de temps. Après 60 mn, le jus pectique de la deuxième extraction a été récupéré et suit les mêmes opérations que le premier ; le nouveau résidu ( $R_2$ ) est récupéré pour réaliser l'extraction par l'oxalate d'ammonium à pH 4,6 dans les mêmes conditions.

Après le séjour au réfrigérateur, les jus obtenus sont concentrés sous vide par un rotavapeur du type Heidolph LABOROTA 4010- disgital à une vitesse de 150 rpm et une température de 35°C pendant 20 à 30 mn, centrifugés à 2000 t/mn pendant 20 mn et enfin filtrées une deuxième fois à travers un papier Whatman de 150 mm ø, Cat N° 589.

## 2.2.1.2. Précipitation

La précipitation des pectines a été faite par le sulfate d'aluminium, sous forme de pectinates d'aluminium, dont 50 ml du sulfate d'aluminium à 25 % a été ajouté à chaque 1 ml de jus pectique obtenu. Le pH a été ajusté entre 4 et 4,2 par l'ajout de l'ammoniaque concentré

(Chaftel et Chaftel, 1976). Les pectines fraîches obtenues ont subi un ensemble de lavages successifs par des solvants organiques, dont les plus utilisés sont : l'éthanol pur, l'éthanol à 70 %, l'éthanol acidifié et l'acétone. Ces lavages visent à éliminer le maximum d'impuretés. Les pectines obtenues ont été lyophilisées dans un lyophilisateur de type PHYWE Christ BETA 1 et stockées dans des flacons en verres. Dans ces conditions, 36 échantillons pectiques ont été obtenues (tableau 6).



**Figure 25 :** Principales étapes d'extraction expérimmentale des pectines (A : Solubilisation, B : Précipitation, C : Récupération des pectines par filtraition).



Figure 26 : Organigramme expérimental d'extraction des pectines (Koubala et al., 2008).

 Tableau 6: Code des pectines obtenues.

Pectines	Code					
Pectine de pulpe de courgette fraiche extraite par l'eau	Pectine 1					
Pectine de pulpe de courgette fraiche extraite par HCl						
Pectine de pulpe de courgette fraiche extraite par oxalate d'ammonium						
Pectine d'écorce de courgette fraiche extraite par l'eau						
Pectine d'écorce de courgette fraiche extraite par HCl						
Pectine d'écorce de courgette fraiche extraite par oxalate d'ammonium	Pectine 6					
Pectine de pulpe de courge fraiche extraite par l'eau	pectine 7					
Pectine de pulpe de courge fraiche extraite par HCl	pectine 8					
Pectine de pulpe de courge fraiche extraite par oxalate d'ammonium	pectine 9					
Pectine d'écorce de courge fraiche extraite par l'eau	pectine 10					
Pectine d'écorce de courge fraiche extraite par HCl	pectine 11					
Pectine d'écorce de courge fraiche extraite par oxalate d'ammonium	pectine 12					
Pectine de pulpe de courgette lyophilisée extraite par l'eau	Pectine 13					
Pectine de pulpe de courgette lyophilisée extraite par HCl	Pectine 14					
Pectine de pulpe de courgette lyophilisée extraite par oxalate d'ammonium	Pectine 15					
Pectine d'écorce de courgette lyophilisée extraite par l'eau	Pectine 16					
Pectine d'écorce de courgette lyophilisée extraite par HCl	Pectine 17					
Pectine d'écorce de courgette lyophilisée extraite par oxalate d'ammonium	Pectine 18					
Pectine de pulpe de courge lyophilisée extraite par l'eau	Pectine 19					
Pectine de pulpe de courge lyophilisée extraite par HCl	Pectine 20					
Pectine de pulpe de courge lyophilisée extraite par oxalate d'ammonium						
Pectine d'écorce de courge lyophilisée extraite par l'eau	Pectine 22					
Pectine d'écorce de courge lyophilisée extraite par HCl	Pectine 23					
Pectine d'écorce de courge lyophilisée extraite par oxalate d'ammonium	Pectine 24					
Pectine de pulpe de courgette séchée par air chaud extraite par l'eau	Pectine 25					
Pectine de pulpe de courgette séchée par air chaud extraite par HCl	Pectine 26					
Pectine de pulpe de courgette séchée par air chaud extraite par oxalate d'ammonium	Pectine 27					
Pectine d'écorce de courgette séchée par air chaud extraite par l'eau	Pectine 28					
Pectine d'écorce de courgette séchée par air chaud extraite par HCl	Pectine 29					
Pectine d'écorce de courgette séchée par air chaud extraite par oxalate d'ammonium	Pectine 30					
Pectine de pulpe de courge séchée par air chaud extraite par l'eau	Pectine 31					
Pectine de pulpe de courge séchée par air chaud extraite par HCl	Pectine 32					
Pectine de pulpe de courge séchée par air chaud extraite par oxalate d'ammonium						
Pectine d'écorce de courge séchée par air chaud extraite par l'eau	Pectine 34					
Pectine d'écorce de courge séchée par air chaud extraite par HCl	Pectine 35					
Pectine d'écorce de courge séchée par air chaud extraite par oxalate d'ammonium	Pectine 36					

#### 3.3. Analyse des matières premières et de pectines extraites

## 3.3.1. Détermination des caractéristiques morphologiques

La morphologie est réalisée sur 20 (courges) à 50 (courgettes) échantillons, sur lesquels sont déterminés :

a) les dimensions des légumes (longueur et largeur) au moyen d'un pied à coulisse (Ingco Digital Cliper);

b) le poids des légumes au moyen d'une balance analytique à précision de ±0,01(Sartorius).

#### 3.3.2. Détermination des principaux composants des légumes étudiés

#### Détermination de la teneur en eau

La dessiccation de la matière fraîche à la température de 103±2°C dans une étuve isothermique et ventilée à la pression atmosphérique, jusqu'à une mesure pratiquement constante du poids (Nielsen, 2010).

L'évaluation de la teneur en eau des échantillons analysés se fait selon la formule suivante :

$$H(\%) = \left(\frac{M_1 - M_2}{P}\right) \times 100....(16)$$

Où : H : taux d'humidité ou teneur en eau exprimé en % ;  $M_1$  : masse en g de la capsule avec l'échantillon avant le séchage ; M2 : masse en g de la capsule avec l'échantillon après le séchage et P : masse en g de la prise d'essai.

La détermination de la matière sèche se fait selon l'expression suivante :

MS = (100 - H)....(17)

Dont MS : est la matière sèche obtenue (%).

## Détermination du pH

Le pH des légumes frais et séchés a été mesuré sur le broyat obtenu après broyage des produits dans un mortier en porcelaine au moyen d'un pH-mètre préalablement étalonné. Le pH-mètre est normalisé en utilisant des tampons de pH standard, la mesure est appliquée à 20±2°C. Le pH est mesuré directement par immersion de l'électrode du pH-mètre dans le produit à analyser (**Nielsen, 2010**).

#### Détermination de la teneur en sucre totaux

La méthode de **Dubois et** *al.* (1956), permet de doser les oses, en utilisant le phénol et l'acide sulfurique concentré. En présence de ces deux réactifs, les oses donnent une couleur jaune crème, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de ces derniers. La densité optique est déterminée à 485 nm par un spectrophotomètre UV. La quantité de sucres totaux est déterminée en se reportant sur la courbe d'étalonnage d'équation de régression obtenue par le glucose (matière première) et galactose pour les pectines (voir annexe).

# Détermination de l'acide galacturonique par la méthode Blumenkrantz et Asboe – Hansen (1973)

A 200  $\mu$ l de solution à doser, on ajoute 1,2 ml d'une solution de tétraborate de sodium à 0,125 M dans l'acide sulfurique concentré. Le mélange est homogénéisé au vortex, et réfrigéré dans la glace. Les tubes sont ensuite portés à 100°C au bain-marie durant 5 minutes. Après refroidissement dans un bain de glace, on ajoute 20  $\mu$ l d'une solution de m-HDP (méta-hydroxy-diphényle) à 0,15 % dans une solution de soude à 0,5 %. Les tubes sont agités.

Une coloration rose se développe pendant 5 minutes. La lecture des densités optiques est réalisée à 520 nm. Les quantités de sucres en solution peuvent être établies en comparaison avec une gamme étalon d'acide galacturonique (voir annexe).

### Détermination de la vitamine C

Dosage de la vitamine C (acide ascorbique) par la méthode titrimétrie. Titrage d'une solution de vitamine C avec une solution de 2,6-DCPIP (Diclorophénol-indophénol). Le dosage s'effectue en suivant la cinétique de décoloration du pigment en présence de l'acide ascorbique (**AFTER, 2011**). La teneur en vitamine C donnée en mg/100g de MS est donnée par la formule suivante :

Vitamine C(mg/100g) = C × 
$$\frac{V_1}{V_2}$$
 ×  $\frac{0.2}{p}$  × 100.....(18)

Où : V1 (ml) : volume de solution de 2,6-DCPIP utilisé pour titrer la solution étalon de vitamine C ; V<sub>2</sub> (ml) : volume de solution de 2,6-DCPIP utilisé pour titrer l'extrait vitaminé ; C (g/l): la concentration de la solution étalon de vitamine C; P (g) la prise d'essai en gramme.

#### Détermination des polyphénols

En présence de phénols, le mélange de l'acide phosphotungstique  $(H_3PW_{12}O_{40})$  et phosphomolibdique  $(H_3PM_{12}O_{40})$  est réduit en oxyde bleu de tungstène  $(W_8O_{23})$  et de molybdène  $(M_8O_{23})$ , que l'on détermine par colorimétrie (**AFTER**, **2011**). La quantité de polyphénols est déterminée en se reportant sur la courbe d'étalonnage d'équation de régression obtenue. Les résultats sont exprimés en microgrammes d'équivalent de l'acide gallique par milligramme d'extraits (µg EQ/mg).

#### Détermination de l'acidité titrable

Titration de l'acidité d'une solution aqueuse avec une solution volumétrique standard d'hydroxyde de sodium (0,1N) en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré (**Nielsen, 2010**). L'acidité titrable est exprimée en gramme d'acide citrique pour 100g de produit. Elle est calculée en tenant compte de la masse molaire de l'acide citrique (0,07g/mmol):

Acidité titrable 
$$\left(\frac{meq}{100g}\right) = \left(\frac{250}{m}\right) \times \left(\frac{V1}{10}\right) \times \left(\frac{100}{V0}\right) 0,07....(19)$$

Soit : M (g) la masse de produit prélevé;  $V_0$  (ml): volume de la pris d'essai;  $V_1$  (ml): volume de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé (0,1 N) ; 0,07 : facteur de conversion de l'acidité titrable en équivalant d'acide citrique.

## Détermination de la teneur en cendres

L'incinération d'une prise d'essai ( $\mathbf{M}_i$ ) dans un four à moufle, à une température de 550 ±05°C jusqu'à l'obtention d'un résidu blanc ( $\mathbf{M}_f$ ). L'utilisation d'un acide fort, souvent l'acide nitrique est possible pour les matières organiques complexes (**Nielsen, 2010**). La teneur en cendres est calculée après la détermination de la teneur en cendres, cette dernière et donnée par la formule suivante :

Cendre (%) = 
$$\frac{\text{Mi}-\text{Mf}}{P} \times 100....(20)$$

Où  $M_i$ : masse initiale « avant incinération» matière « sèche +capsule » (g) ;  $M_f$ : masse finale « après incinération » « cendre +capsule » (g) ; **P** : Masse de prise d'essai (g).

### 3.3.3. Détermination de la couleur

La quantification des changements de couleur des matières premières avant et après séchage et des pectines obtenues est déterminée en utilisant un colorimètre portatif du type Color Reader CR-10 permettant l'acquisition automatisée des paramètres L\*, a\*, b\*, dans le système Hunter-Lab.

Les points de couleur associée aux principaux illuminant A, B C et E sont placés sur le diagramme xy, sur la courbe des sources thermiques. On obtient ainsi, pour les différents illuminants normalisés (tableau 7).

Е	Xe=100	Ye=100	Ze=100	xe= 0,333	ye= 0,333
Α	Xa=109,85	YA=100	Za=35,58	xA = 0,448	yA = 0,407
С	Xc=98,07	Yc=100	Zc=118,23	$x_c = 0,310$	yc = 0,316
D65	XD65=95,04	YD65=100	ZD65=108,88	xd= 0,313	yD= 0,329

Tableau 7 : Composantes trichromatiques normalisées.

Selon **Geniet (2007)**, Le système L\*a\*b\* est réalisé par les transformations suivantes : où, *YI* désigne la luminance visuelle de l'illuminant I.

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_1}\right)^{\frac{1}{3}} - 16....(21)$$

$$a^* = 500 \left(\frac{X}{X_1}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_1}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
(22)

$$b^* = 200 \left(\frac{Y}{Y_1}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_1}\right)^{\frac{1}{3}}....(23)$$

$$C^* = (a^*)^2 + (ab^*)^2$$
.....(24)

Où : L\**la clarté* CIE 1976 (Lightness), a\* mesure le rapport rouge -vert et b\* mesure le rapport jaune –bleu, C\* la distance à l'axe 0z, qui représente la saturation, est appelée *la chroma* CIE 1976. (*h*) est défini par les relations :

 $a^*=C^*\cos(h)$  et représente *l'angle b^\*=C^\** sin (h) *de teinte* (Hue).

Il varie entre 0° et 360°, l'origine correspondant à un rouge pourpre.

La figure 27 représente le cercle chromatique de l'espace des couleurs CIELab (ou Lab) et le diagramme de chromacité du système xy.



Figure 27 : Cercle et diagramme de chromacité.

La distance entre couleurs  $(C_1)$  et  $(C_2)$  est alors définie dans cet espace par la formule suivante :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^{*})^{2} + (\Delta a^{*})^{2} + (\Delta a b^{*})^{2}}....(25)$$

Les résultats obtenus permettent d'évaluer les pigments naturellement présents dans les produits analysés et l'évolution de leurs teneurs au cours du séchage et l'extraction des pectines.

## 3. 3.4. Rendement en pectines

Après extraction, les pectines humides obtenues de deux parties utilisées (*Cucurbita maxima et Cucurbita pepo*) sont lyophilisées, puis pesées au moyen d'une balance de type SARTORIUS.

Le rendement est exprimé en poids de pectines sèches extraites à partir de 100 g matière fraîche (pulpe et/ou écorces) selon la formule suivante donnée par **Ptichkina et** *al.* ( **2008**) :

R (g/100 g) = 
$$\frac{P}{P'} \times 100$$
....(26)

 $O\dot{u}$  : P : Poids de pectines lyophilisées, P' : Poids de la matière première fraîche.

#### 3.3.5. Détermination de degré d'estérification

Le dosage des groupements méthyles se fait selon la méthode préconisée par **Torralbo** et *al.* (2012). 250 mg de pectine sont incubées avec 2 ml d'éthanol 96 % et 25 ml de l'eau bidistillée à température ambiante pendant 30 mn sous agitation. Après incubation, les groupements méthyl de l'acide galacturonique sont titrés avec NaOH 0,1 mol/L, soit m Eq' est la quantité de NaOH nécessaire. Les groupements carboxyles sont saponifiés par 10 ml NaOH 0,25 ml/L et incubation à température (25°C) de 30 mn (obscurité). Les groupements méthyles sont neutralisés par 10 ml de HCL 0,25 ml/L. Après incubation pendant 30 mn à température ambiante et à l'obscurité. Titre par NaOH 0,1 mol/L, soit mEq'' est la quantité de NaOH nécessaire. La détermination du degré d'estérification est réalisée selon la formule suivante :

$$DE(\%) = \left(\frac{mEq''}{mEq'+mEq''}\right) * 100....(27)$$

Où mEq' représente des milliéquivalents de NaOH utilisés dans les carboxyles libres le titrage et mEq" sont des milliéquivalents de NaOH utilisés dans l'estérification des groupements carboxyles.

#### 3.4. Etudes des propriétés physicochimiques et rhéologiques

Les mesures en écoulement permettent d'une part de visualiser le comportement rhéologique d'une solution à une concentration constante (newtonien, rhéofluidifiant, viscoplastique...) et d'autre part, de pouvoir suivre l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration (**Bimbenet et** *al.*, **2002**).

La viscosité intrinsèque représente le degré d'encombrement de la molécule (Linden et Lorient, 1994). L'étude des propriétés rhéologiques des pectines extraites consiste en la détermination des paramètres suivants : la viscosité intrinsèque, le poids moléculaire, la flexibilité, le comportement rhéologique, les interactions moléculaires et les paramètres hydrodynamiques.

#### 3.4.1. Solubilité

Les conditions de la solubilité des pectines lyophilisées sont celles préconisées par **Masuelli (2011)** : peser 0,6 g de pectines lyophilisées par une balance de précision du type Meller AE 240, ajouter 15 ml d'une solution de NaCl à 0,1 M (106482 1000, UN /823 MERCK KGaA/Germany). Le mélange est chauffé à 40°C pendant 2 h, sous agitation

continue à vitesse de 1200 à 1400 rpm/mn, dans un agitateur du type Heidolph MRHeiStamaard. Une solution mère de 4 % a été obtenue.

Le pH de la solution mère est déterminé par un pH mètre du type pHenomenal®, il est de l'ordre de 4,5. A partir de la solution obtenue, une gamme de concentrations : 0,5 % ,1 %, 2 %, 3 % et 4 % a été réalisée. La mesure de la viscosité des solutions pectiques préparées a été fait par un Rhéomètre du type Anton Paar MCR 301/2 (figure 28).

# 3.4.2. Détermination de la viscosité intrinsèque et du poids moléculaires des pectines

# 3.4.2.1. Modèles mathématiques de détermination de la viscosité intrinsèque

# • Principe

Un liquide est caractérisé par sa viscosité  $\eta$  qui correspond au rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation. La viscosité est exprimée en Pa.s (**Doublier et Cuvelier, 2006**). L'obtention des courbes de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration en pectine nécessite la mesure de la viscosité apparente en fonction du gradient de cisaillement.



Figure 28 : Rhéomètre du type Anton Paar MCR-301 à géométrie plan- plan.

### Choix de la géométrie

Les mesures rhéologiques des purées ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar MCR-301, équipé de cylindres coaxiaux (ou système Couette), le produit étudié est placé entre les deux cylindres coaxiaux, de rayons R<sub>e</sub> et R<sub>i</sub>, et de hauteur h (figure 29). Le choix de cette géométrie se justifie par les faibles quantités des pectines disponibles.

La mesure de la viscosité de la solution pectique préparée se fait par rhéomètre du type Anton Paar MCR-301, ses accessoires présentent les dimensions suivantes :

- ✓ la tige : DG26, 716282.
- ✓ le cylindre porte échantillon : DG26, 7 SS/20720.

La viscosité apparente des solutions des pectines étudiées est mesurée à  $20^{\circ}$ C en utilisant un rhéomètre du type Anton Paar MCR-301 à géométrie de couette cylindrique. Ce dernier bénéficie d'un avantage de sensibilité approprié pour les produits à faible viscosité. La courbe d'écoulement est comprise entre 10 et 1000 s<sup>-1</sup>.



Figure 29 : Schéma des cylindres coaxiaux.

La viscosité intrinsèque est déterminée en extrapolant à concentration nulle les deux régressions linéaires correspondant aux équations de Huggins et de Kraemer.

Selon **Doublier et Cuvelier (2006),** la mesure de la viscosité intrinsèque (ou l'indice de viscosité) est une mesure permettant la détermination du poids moléculaire moyen en viscosité de la solution du polymère. L'indice de viscosité limite peut se trouver à l'aide de deux équations celle de **Huggins** et celle de **Kraemer**.

Généralement, la viscosité relative ( $\eta$  de solution / $\eta$  de solvant) varie entre 1,2 et 2,0 (Morris et Ross Murphy, 1981 ; da Silva et Rao, 1992, cités Rao, 2007), alors que la viscosité spécifique correspondante varie entre 0,2 et 1,0 (Rao, 2007).

La viscosité intrinsèque des pectines étudiées est déterminée à base de la détermination expérimentale de la viscosité des solutions préparées de ces pectines, celle-ci représente la viscosité apparente. Trois équations sont utilisées : Huggins et Kraemer (Morris et *al.*, 2008) et Solomon-Ciutâ (Morris et *al.*, 2014):

Equation d'Huggins:

$$\frac{(\eta_{\rm sp})}{c} = [\eta](1 + K_H[\eta]C) \dots (28)$$

Equation de Kraemer:

$$\frac{\operatorname{Ln}(\eta_{\operatorname{rel}})}{\mathsf{C}} = [\eta](1 - K_K[\eta]C).$$
(29)

Equation de Solomon-Ciutâ:

$$[\eta] = \frac{2\eta_{\rm sp} - 2\ln(\eta_{\rm rel})^{1/2}}{c}....(30)$$

Où C: concentration (g/ml),  $\eta_{rel}$ : viscosité relative,  $\eta_{sp}$ : viscosité spécifique, [ $\eta$ ]: viscosité intrinsèque (dl/g), K<sub>H</sub>: constante d' Huggins, K<sub>K</sub>: constante de Kraemer.

Les équations (28) et (29) sont de forme Y = m x + b. La viscosité intrinsèque est la viscosité lorsque C tend vers zero.

Selon Li et *al.* (2013), les viscosités relative et spécifique sont définies par les formules suivantes :

$$\eta_{\rm rel} = \frac{\eta}{\eta_{\rm s}}....(31)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_{rel} - 1....(32)$$

Page | 62

Avec  $\eta$ : viscosité apparente,  $\eta_s$ : viscosité du solvant.

### 3.4.3. Détermination du poids moléculaire des pectines extraites

Selon **Doublier et Cuvelier (2006) et Masuelli (2011),** le poids moléculaire des pectines étudiées est déterminé en fonction de la viscosité intrinsèque selon la relation de Mark -Houwink- Sakurada (M-H-S) suivante :

 $[\eta] = KM_w^a$ .....(33)

Où : M : masse moléculaire (kdalton),  $[\eta]$  : viscosité intrinsèque (dl/g), K et  $\alpha$  : constantes de M-H-S.

Les paramètres de M-H-S sont déterminés en utilisant l'équation suivante:

$$Ln[\eta] = LnK + aLnM_w....(34)$$

Avec 'K' et 'a' sont les constantes de M-H-S.

K et a sont des constantes déterminées expérimentalement, elles sont directement liées aux interactions polymère – solvant et à la température. La constante  $\alpha$  varie entre 0,5 à 0,8 (dans le bon solvant) (**Doublier et Cuvelier, 2006**). Ces deux constantes définissent le caractère semi-flexible des pectines (**Ralet et** *al.*, **2003**).

Selon Anger et Berth (1986) et Iglesias et Lozano (2004), pour les pectines, les valeurs de ces constantes sont :  $K = 9,55* 10^{-4}$  et a = 0,73.

## 3.4.4. Détermination de la flexibilité des pectines étudiées

Un autre paramètre très important pour les pectines, la flexibilité notée ( $\xi$ ) est directement liée au poids moléculaire et à la viscosité intrinsèque de ces molécules. Les pectines sont des macromolécules semi-flexibles, dont ( $\xi$ ) varie entre 0,017 à 0,074, selon **Axelos et Thibault (1991)** cités par **Guillotin (2005)**. Ce paramètre peut être calculé en utilisant la formule suivante:

$$[\eta] = \xi(M_w)^b....(35)$$

Avec les limites b = 0.5 et b = 0.8 respectivement, indiquant les situations modèles du solvant et du bon solvant.

### 3.4.5. Phénomènes d'interactions moléculaires

Les pectines sont des polysaccharides hétérogènes, dont la structure des molécules constitue des zones lisses formées d'acides homogalacturonane et des zones dites hérissées formées d'un squelette principal formé de rhamnogalacturonane branché par des chaines latérales d'oses neutres (**Yapo et al., 2007**). Les fonctions carboxyles de ces composants peuvent être substituées par des groupements non glucidiques (groupements méthyles, acétyles et acide ferulique).

Les zones non substituées sont à la base des interactions intramoléculaires (la molécule se relie sur elle-même) et d'associations intermoléculaires (la molécule s'associe à une autre molécule). Les chaines sont parfaitement indépendantes dans la solution lorsque le polymère est complètement soluble, les enchevêtrements apparaissent progressivement au-delà de la concentration dite critique ( $C^*$ ) (occupation totale du volume par les macromolécules).

La concentration critique (C\*) (c'est le point limite entre le régime dilué et semi-dilué) est déterminée en première approximation par le croisement des deux segments de droite provenant d'une courbe maitresse donnant la viscosité à gradient de vitesse nul ou très faibles en fonction de la concentration en polymères ou du paramètre de recouvrement C[ $\eta$ ] en représentation log/log (**Doublier et Cuvelier, 2006**).

## 3.4. 6. Modélisation du comportement rhéologique des pectines en solution

#### 3.4.6.1. Réalisation des courbes d'écoulement

Selon **Kilcast** (2004), la rhéologie est la science de la matière en écoulement, elle fournit une caractérisation très complète et très précise de la structure, permettant des corrélations et des interprétations moléculaires.

Le principe des tests de rhéologie est l'application d'une contrainte appelée cisaillement sur le matériel à étudier et la mesure de sa déformation et /ou sa résistance à cette contrainte.

Le cisaillement est une action qui consiste à faire glisser deux plans l'un parallèlement à l'autre, lors d'une expérience, ce mouvement est obtenu par un rhéomètre, cet instrument permet d'obtenir des courbes appelées rhéogrammes qui servent à décrire les propriétés d'écoulement du polymère, qu'est dans notre cas les pectines. Le dispositif instrumental le plus courant pour caractériser un fluide alimentaire consiste en deux cylindres coaxiaux entre lesquels on place la solution pectique à étudier.

Selon **Bimbenet et** *al.* (2002), en faisant tourner un cylindre par rapport à l'autre, on mesure le couple qui permet de calculer la contrainte tangentielle moyenne. D'autre part, la vitesse de rotation permet de calculer la valeur moyenne du module de la composante du gradient de vitesse. En effet, on a :

 $\partial \upsilon x / \partial z = d\upsilon / dR \approx \omega R / R_2 - R_1$  (36)

Où :  $R_2$  est le rayon intérieur du cylindre ;  $R_1$ , le rayon extérieur du petit cylindre ; R, le rayon moyen et  $\omega$ , la vitesse angulaire en radiant par seconde.

#### **Protocole opératoire**

L'étude du mode rhéologique des solutions à base des pectines étudiées a été fait en même temps que la mesure de la viscosité. Dans ce cas, l'écoulement de la solution de pectine en fonction de la vitesse de cisaillement a été suivi, souvent appelé le taux de cisaillement et à concentration constante. Ces écoulements sont obtenus par un rhéomètre du type Anton Paar MCR 301/2MCR. Les courbes d'écoulement sont mesurées à une plage de 0,01 à 1000, à une température de 20°C.

#### 3.4.6.2. Modélisation du comportement rhéologique

Les modèles rencontrés dans la littérature pour décrire les comportements rhéologiques de pectines extraites sont empiriques ou théoriques. Ces modèles permettent de représenter les courbes de variation de la contrainte de cisaillement en fonction du temps.

Les modèles suivants ont été utilisés pour modéliser les données rhéologiques expérimentales :

1. Modèle de Newton:

 $\tau = \mu \gamma \qquad (37)$ 

2. Modèle de Bingham plastique :

$$\tau = \tau 0 + \mu \gamma....(38)$$

#### 3. Modèle de Loi de puissance

 $\tau = K \gamma^n .....(39)$ 

4. Modèle d'Herschel- Bulkley :

Où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement (Pa),  $\gamma$  : vitesse de cisaillement (s<sup>-1</sup>),  $\mu$  : viscosité Newtonienne (Pa.s), K : coefficient de consistance (Pa.s<sup>n</sup>), n : (sans dimension) l'indice de comportement d'écoulement et  $\tau$ 0 contrainte seuil (**Steffe, 1996**).

L'ajustement des résultats expérimentaux à l'aide de ces équations permet de décrire les propriétés d'écoulement sur une gamme assez large de vitesse de cisaillement : de 0,06 à 1000s<sup>-1</sup>, permettant ainsi une assez bonne détermination des paramètres d'écoulement rhéologique.

## 3.4.7. Estimation des paramètres hydrodynamiques

En solution, la pectine apparaît comme un biopolymère présentant des propriétés physico-chimiques originales par rapport aux macromolécules neutres. Les paramètres suivants ont été étudiés dans ce travail:

 Le rayon hydrodynamique (R<sub>H</sub>) (nm) : selon Masuelli (2011), R<sub>H</sub> est donné par la formule suivante:

$$[\eta] M_w = \nu_{(a/b)} N_A \frac{3}{4} \pi (R_H)^3 \dots$$
(41)

Avec  $v_{a/b} = 2,5$ ,  $[\eta]$ : viscosité intrinsèque (dl/g),  $M_w$ : poids moléculaire (g/mol), Na : nombre d'Avogadro (6,022\*10<sup>23</sup>mol<sup>-1</sup>);

 Le coefficient de diffusion (D) : le coefficient de diffusion des pectines dans l'eau peut être évalué grâce à la relation d'Einstein (Masuelli, 2011). Ce paramètre est très important sur le plan physicochimique et biologie moléculaire. Il est donné par la formule suivante :

$$D\left(\frac{cm^{2}}{s}\right) = 8,34 \times 10^{-8} \left(\frac{T}{\eta(M_{W})^{1/3}}\right)....(42)$$

Avec T: est la température en (K),  $\eta$ : viscosité de la solution de pectine.

Les propriétés hydrodynamiques des pectines sont fortement influencées par la viscosité( $\eta$ ), la viscosité intrinsèque ([ $\eta$ ]), le poids moléculaire, le coefficient de diffusion (D) et le rayon hydrodynamique (Rh).

Ces paramètres nous ont permis de déterminer la taille de la macromolécule. Dans ce sens, nous pouvons utiliser ces paramètres pour calculer le rayon de gyration, le temps de relaxation, le volume hydrodynamique, le coefficient de friction et le paramètre de Scheraga-Mandelekern.

3. Le rayon de la giration (Rg) est donné par la formule suivante selon Masuelli (2011):

$$\varphi = \frac{[\eta] M_{w}}{6^{3/2} (R_{g})^{3}}....(43)$$

avec  $\varphi$  est le paramètre de Floey il est égal à 2,5 \*10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>, c'est une valeur universelle pour tous les polymères flexibles (**Morris et** *al.*, **2008**).

4. Le temps de relaxation (t<sub>r</sub>): est associée à la relaxation individuelle du polymère (Kjoniksen, 2004), il est calculé à base du coefficient de diffusion (D) par la formule suivante :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{q^2 t_r}....(44)$$

avec q : le vecteur d'onde de diffusion, selon Li et *al.* (2013), une valeur de 60 nm est utilisé pour la calibration des mono-dispersés.

Le volume hydrodynamique est donné par la formule de Papanagopoulos et Dondos (1995):

Page | 67

Où V<sub>H</sub> est le volume hydrodynamique de macromolécule (m<sup>3</sup>).

 Le paramètre de Scheraga-Mandelekern est donnée par l'équation de De La Torre et Bloomfield (1978):

$$\beta = \frac{(M_w[\eta])^{1/3} \eta_0}{(100)^{1/3} f}.$$
(46)

Où f: coefficient de friction,  $\eta 0$ : viscosité du solvant (tampon acide citrique / citrate de sodium), elle est de 1,054 mPa.s.

Le coefficient friction (f) est calculé à base du coefficient de diffusion par la formule suivante :

$$D = \frac{K_B T}{f}....(47)$$

Où K<sub>B</sub> constante de Boltzmann (1,381\*10<sup>-16</sup> erg K<sup>-1</sup>) (**Morris et al., 2014**) ou (1,381\*10<sup>-23</sup> J K<sup>-1</sup>) (**Masaro et Zhu, 1999**).

# 4. Propriétés fonctionnelles des pectines extraites

# 4.1. Détermination des propriétés électrophorétiques (potentiel Zéta)

## Principe

Le potentiel Zéta (PZ) est évalué à l'aide d'un appareil permettant de mesurer la mobilité éléctrophorétique des particules (Laser Doppler Velocimetry) par l'utilisation Zetasizer Nano ZS Instrument (société Malvern) (figure 30).





# **Conditions expérimentales :**

Le PZ a été déterminé en fonction du pH (4, 7 et 9), de la concentration de la solution des pectines (0,1%, 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % et 4 %) et de la force ionique de la solution tampon acide citrique/citrate de sodium ( $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M). L'ajustement du pH se fait par NaOH ou HCL à 0,1 M et /ou 0,01 M. Les mesures ont été réalisées à température de 25°C, en prenant en compte que l'indice de réfraction des pectines (nD = 1,33). La cellule utilisée est une cellule capillaire 'Folded Capillary cell (DTS1060)' (voir schéma en annexes).

# 4.2. Détermination des propriétés tensio-actives et rhéologie à l'interface des pectines obtenues

## 4.2.1. Détermination des propriétés tensio-actives

# Principe

La tension interfaciale entre deux milieux liquide-liquide ou liquide-gaz peut être calculée à partir de l'étude du contour d'une goutte présentant une symétrie de révolution. La forme de la goutte est déterminée par la combinaison de la tension interfaciale et des effets de la gravitation.

Les effets de la tension interfaciale forcent la goutte à prendre une forme sphérique tandis que les effets de la gravitation ont tendance à l'allonger pour lui donner une forme en poire dans le cas d'une goutte pendante et à l'aplatir dans le cas d'une goutte posée. Lorsque l'importance de ces effets est du même ordre on peut déterminer la forme du contour apparent et aussi les angles de contact entre la goutte et son support (figure 31).



Figure 31 : Principe de mesure de la tension de surface par un tensiomètre Tracker.

#### Mode opératoire

La tension superficielle huile-eau et air-eau ( $\Pi$ ) a été mesurée en fonction du temps pour des composants simples (pectine et huile de colza) et pour leur mélange en utilisant un tensiomètre automatisé.

Les mesures étaient basées sur l'analyse de la forme de goutte axisymétrique d'une gouttelette émulsion qui à 0, 1 et / ou 0,5% solution de pectine de courge à pH (4 et 7). Un volume de gouttelettes de 9  $\mu$ L a été utilisé. La cinétique d'adsorption a été suivie pendant 1 à 15 h à 20 ° C. Les résultats sont présentés en termes de tension de surface ( $\Pi$ ):

$$\Pi(t) = \Upsilon_0 - \Upsilon(t)....(48)$$

Où  $\gamma_0$  est la tension superficielle à  $t_0$  et  $\gamma t$  est la tension superficielle mesurée à l'instant t).

Les valeurs des tensions de surface des interfaces air / eau et huile de colza / eau sont de  $\gamma 0 = 71,0$  mN /m et 25mN / m pour l'huile de colza respectivement).

#### 4.2.2. Propriétés rhéologiques de surface huile / eau et air-eau

Les propriétés rhéologiques de surface ont été déterminées par la technique des gouttelettes oscillantes (**Tracker Teclis-IT Concept, France**) décrite par Benjamin et al., **1996 citées par Mezdour et al.**, **(2008) et Mezdour et al.**, **(2011).** Pour les fluctuations de la zone sinusoïdale, l'amplitude de surface a été choisie dans le domaine linéaire et fixée à 10 %.

La fréquence a été variée de 0,001 à 0,1 Hz et aucune variation de E versus n'a été trouvée, ce qui signifie un comportement "solide" de l'interface dans la plage de fréquence étudiée. Ainsi E a été étudié à une seule fréquence en Hz. Le module complexe E \* a été obtenu à partir de la réponse de la surface à une déformation par dilatation / compression.

Par analogie avec la rhéologie 3D, la partie réelle correspond aux propriétés de stockage et la partie imaginaire aux propriétés dissipatives. Le module complexe a ensuite été exprimé par:

$\mathbf{E} *= d_{\sigma}/d_{A/A} \dots \dots$
--

F'	_	F * cos	'n																													(5)	$\mathbf{O}$	١
			$\Psi$	• • •	•••	 • • •	•••	• • •	• • •	•••	••	••	•••	• • •	•••	••	• • •	••	• • •	••	•••	• • •	•••	 •••	• • •	• • •	•••	• • •	•••	• • •	•••	 (5)	v,	1

Où E' est le comportement élastique, E'' comportement visqueux et  $\varphi$  est l'angle entre la surface de déformation et la surface de tension (0 et 90°).

# 4.3. Etude du pouvoir émulsifiant des pectines étudiées

## Préparation de l'émulsion

L'activité émulsifiante et la stabilité de l'émulsion ont été évaluées en utilisant la procédure de **Dalev et Simeonova (1995)** avec une légère modification. Des émulsions huiledans-eau (H / E) ont été préparées en ajoutant 3 ml d'huile de tournesol (niveau d'huile final 30 % en poids) à 3 ml de solution de pectine [0,5 % (poids / poids) et 0,1 % (poids / poids)] contenant 0,02 % de NaN<sub>3</sub> comme bactéricide dans un tube de centrifugation transparent en polypropylène gradué de 30 ml, ont été préparés sous agitation à température ambiante pendant une nuit Les émulsions ont été centrifugées vigoureusement dans un mélangeur à vortex équipé d'un dispositif de maintien de tube.

Les émulsions ont finalement été centrifugées dans une centrifugeuse sigma à 527 g, pendant 5 min, à 23°C. L'activité de l'émulsion a été évaluée comme une turbidité T (**Pearce & Kinsella, 1978**), cité par **Jiang et al., 2012**):

$$T = \frac{2,303 \times A}{L}....(50)$$

Où T est la turbidité en 1/cm, A est l'absorbance à 500 nm et L est la longueur du trajet de la cuvette: 1 cm. L'absorbance a été mesurée immédiatement à 500 nm après la préparation de l'émulsion diluée avec un spectrophotomètre UV.

L'étude de la stabilité des émulsions préparées a été réalisée en suivant d'une part l'évolution de la turbidité et d'autre part l'évolution du diamètre des gouttelettes d'huile des émulsions préparées du premier jour jusqu'au trentième jour de stockage à 4°C et à 23°C. Le diamètre ( $\mu$ m) des gouttelettes d'huile est obtenu après analyse des images des photographies prélevées par une caméra digitale (FINEPIX JV200, JAPAN) observées au microscope optique (ZEISS ; 10\*2,5 objective) (**Lutz et al., 2009 ; Jung et wicker, 2012**).

L'analyse des images a été réalisée à l'aide d'un logiciel Motic Image Plus, version 2.0, suivi par une analyse statistique par le logiciel GraphPad Prism 5 Démo pour la détermination de la fréquence distribution des diamètres des particules observées.

# 5. Analyse statistique

Les données obtenues ont été évaluées statistiquement par l'analyse de variance (ANOVA) en utilisant un Statistia CF. La moyenne des différents traitements a été considérée statistiquement significative à des valeurs p < 0,05. La signification de p < 0,05, p < 0,01 et p < 0,001 a été mentionnée par \*, \*\* ou \*\*\*, respectivement. La modélisation de cinétique de séchage et les caractéristiques rhéologiques ont été réalisées par le logiciel SigmaPlot V. 11.

Le bon ajustement de chaque modèle a été évalué en calculant la moyenne module d'écart relatif en pourcentage, X (%) (**Cepeda et al., 1999**), l'erreur-type, MRS, et le coefficient de corrélation ( $\mathbb{R}^2$ ) :

$$X(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{N} (\text{Yexp}(i) - (\text{Ypre}(i))^2)}{N - n}....(51)$$

$$R^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (Y_{i} - \overline{Y})^{2}}{\sum_{i=1}^{N} (Y_{i} - \overline{Y})^{2}}.$$
(53)

La réponse des différents paramètres étudiés aux facteurs choisis est réalisée par le logiciel Modde6.

Chapitre 2 Résultats et discussion<sup>101</sup>

# **Chapitre 2 : Résultats et discussion**

# 1. Cinétique de séchage et modélisation

# 1.1. Critères morphologiques

Les caractéristiques morphologiques des deux légumes étudiés sont déterminées par le calibrage. Ce dernier est un paramètre de différenciation commerciale et il est fortement recommandé. Ce paramètre est déterminé par la longueur (à partir de l'apex du produit sans tenir compte du pédoncule), la largeur et le poids.

Les résultats obtenus pour le calibrage de deux légumes étudiés sont illustrés dans le tableau 8.

Paramètres	Courge	Courgette
Poids (g)	6970±6,27	42,84±1,97
Longueur (cm)	19,20±5,91	11,43±0,99
Largeur (cm)	12,93±2,50	$2,356 \pm 0,30$
Nombres graines	395,00±4,0	-
Nom scientifique	Cucurbita maxima	Cucurbita pepo

**Tableau 8 :** Caractéristiques morphologiques de la courge et la courgette.

Les résultats obtenus montrent que les deux légumes étudiés présentent une très grande hétérogénéité en ce qui concerne les paramètres du calibrage (poids, longueur et largeur).

La courge (*Cucurbita maxima*) est un des fruits légumes qui présente un calibre grand de même ordre que la pastèque et le melon jaune, appartenant aux genres *Citrullus* pour la première et *Cucumis* pour le deuxième, de la même famille. Alors que la courgette est petite par rapport à la courge sur le plan calibrage : un poids moyen de 42,84 $\pm$ 1,97 g, une longueur moyenne de 11,43 $\pm$ 0,99 cm et une largeur moyenne de 2,36 $\pm$ 0,30 cm.

Les grains de courges aplaties, blanches à brun pâle de surface lisse de 1,5-2,5 cm x 1-1,5 cm. Ces graines présentent une grande importance, du fait de leur richesse en substances nutritives, en particulier les matières lipidiques. Actuellement, elles font l'objet de nombreuses études à travers le monde.

Cette étude est intéressante puisqu'elle définit les caractéristiques commerciales normalisées de l'homogénéité de la matière première. Ces caractéristiques déterminées par la

catégorie, le calibre (exprimé par la longueur minimale et maximale en cm ou par le diamètre minimal et maximal en mm) et le code de calibre.

# 1.2. Cinétique du séchage

La première grandeur qui caractérise l'état d'hydratation d'un produit est sa teneur en eau (X, exprimée en Kg d'eau par Kg de matière sèche) qui mesure la quantité totale de l'eau dans le matériau. Les aliments et en particulier les fruits et légumes frais sont des aliments très périssables du fait de la forte teneur en eau de ces aliments, qui dépassent 80 %.

Dans le but de déterminer la meilleure température de séchage de la matière première destinée à l'extraction des pectines (courge et courgette). La cinétique du séchage par air chaud en fonction de la température (50°C, 70°C et 80°C) et de l'épaisseur des matières premières (1,5 mm, 5 mm et 9 mm) a été réalisée. Les résultats de la perte de poids et les modifications de la forme des produits analysés exprimées par la diminution de l'épaisseur et la longueur sont illustrés sur la figure 32.

Selon la figure 32, des conclusions peuvent être tirées :

- pour une température de 70°C et en démarrant avec des couples poids/épaisseurs suivants : 7,37g/1,5mm, 3,82g/5mm et 5,595g/9mm, la courgette à 120 mn perd respectivement les teneurs en eau suivantes : 61,17 %, 48,0 % et 28,60 %. Ce résultat montre que quoique le poids de courgette à 1,5 mm soit le plus grand (7,37g), elle perd la moitié de son eau, alors qu'à 9 mm d'épaisseur (5,59 g) le produit ne perd que 25 % (28,60 %).
- l'épaisseur est un des facteurs qui influencent la vitesse de l'élimination de l'eau.
  l'élimination de la totalité de l'eau du produit est atteinte pendant 5 h avec 4,04 % d'humidité sur base humide (0,24 % sur base sec) pour la courgette ayant 7,37 g/ 1,5 mm, 6,65 % d'humidité sur base humide (0,142 % sur base sec) pour la courgette ayant 5,595 g/ 9 mm et 13,14 % d'humidité sur base humide (0,076 % sur base sec) pour la courgette ayant 3, 82 g/ 5 mm.



**Figure 32 :** Cinétique du séchage de la courge et de la courgette en fonction de la température et de l'épaisseur.

- pour la courge, à la même température, les résultats montrent qu'à partir d'un couple poids/ épaisseur de 4,85 g/5 mm et de 2,82g/9mm, le produit perd respectivement 12,058 % et 48,06 % d'humidité. Ici le poids a un effet remarquable sur la cinétique.
- le séchage est terminé pendant un temps variant de 3,5 h à 5 h à 70°C, avec 7,0 %, 3,47 % et 3,48 % d'humidité sur base humide (0,070 %, 0,287 %, et 0,287% respectivement sur base sec) pour les coupes de courge ayant les dimensions suivantes : 4,28 g/5 mm, 2,82 g/9 mm et 10 g/1,5 mm. Cette différence entre les deux produits peut être expliquée par la différence de la structure physique entre les deux produits (densité, porosité...etc.).
- l'augmentation de la température du séchage à 80°C accélère le phénomène, où le séchage est achevé pendant 2,5 h avec un taux d'humidité de 5,56 % sur base humide (0,177 % sur bas sec). Alors que le séchage à 50°C prend 5 h pour l'élimination de 77,65 % d''humidité de courge de 10g/1,5 mm d'épaisseur, avec un taux d'humidité résiduelle sur base humide de 3,47 % (0,276 % sur bas sec).

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par **Guiné et** *al.* (**2011**) pour la courge dans le même intervalle de température allant de 30°C à 70°C. Ces auteurs ont rapporté que le séchage est achevé pendant 8 h, 5,5 h, 4 h, 3,5 h et 2 h, respectivement pour les températures de 30°C,40°C, 60°C et 70°C, avec respectivement des taux d'humidité résiduelle de 3,5 %, 4,6 %, 4,1 %, 3,2 % et 2,7% sur base humide.

De même **Ismail et Kocabay (2016),** ont étudié la cinétique du séchage et son effet sur la couleur de la courge en fonction de la technique utilisée dans le processus (air chaud, infrarouge, micro-onde et séchage solaire). Ces auteurs ont trouvé que le séchage par air chaud à 50°C et 70°C de courge permet de réduire le taux humidité résiduelle à 0,07 % pendant 300 mn à 70°C et 450 mn à 50°C.

#### 1.3. Modélisation de la cinétique du séchage

Dans ce travail, la cinétique de séchage a été modélisée par 4 modèles mathématiques. Les figures 33 et 34 illustrent les résultats obtenus. Les valeurs calculées des paramètres statistiques utilisés sont reportées dans les tableaux en annexes. Les différents modèles sont comparés en s'appuyant sur les valeurs du coefficient de détermination ( $\mathbb{R}^2$ ), du ki-carré réduit ( $\chi^2$ ) et de la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne ( $\mathbb{R}MSE$ ).

Dans les conditions expérimentales étudiées, ces valeurs varient respectivement de 0,84 à 0,999, de 0,002 à 672321 et de 0,23 à 189,87. Les valeurs élevées de R<sup>2</sup> et les faibles valeurs de  $\chi^2$  et RMSE pour les modèles : logarithmique et Tow-Term indiquent un bon ajustement de ces modèles aux résultats expérimentaux.

L'utilisation de ces modèles permet de déterminer la diffusivité effective ( $De_{ff}$ ) en fonction des conditions expérimentales choisies. Les résultats obtenus montrent que ce paramètre varie entre 1,77E-8 à 5,41E-4 m<sup>2</sup>/s pour la courgette et de 1,60E-9 à 5,349E-4 m<sup>2</sup>/s pour la courge. La figure 35 montre l'effet combiné de l'épaisseur et de la température sur ce paramètre.



**Figure 33**: Modélisation de la cinétique du séchage de la courgette par 4 modèles (Two-term, logarithmique, Henderson et Pabis et Henderson et Pabis modifié).



**Figure 34** : Modélisation de la cinétique du séchage de la courge par 4 modèles (Two-term, logarithmique, Henderson et Pabis et Henderson et Pabis modifié)


**Figure 35:** Surface de réponse de l'effet combiné de la température (T°) et de l'épaisseur (ep) sur la diffusivité effective pour la courgette (a) et pour la courge (b).

L'analyse statistique du paramètre d'amélioration relative de la diffusivité effective pour la courgette montre un effet négligeable de la température et un effet négatif de l'épaisseur. L'équation du modèle de régression ajustée aux données expérimentales est obtenue avec une valeur faible de  $R^2=17\%$ , et r=41%:

 $D_{eff} = 3,27 * 10^{-6} + 2,71 * 10^{-7} \text{ep} - 1,32 * 10^{-7} \text{T} - 2,36 * 10^{-8} \text{ep}^2 + 1,10 * 10^{-9} \text{T}^2.$ 

De même pour la courge, les résultats montrent un effet négligeable de la température et un effet négatif de l'épaisseur. L'équation du modèle de régression ajustée aux données expérimentales est obtenue avec une valeur faible de  $R^2=15$  %, et r=39 % :

 $D_{eff} = 2.9610^{-4} + 2,76 * 10^{-5} \text{ep} - 2.50 * 10^{-5} \text{T} - 2,51 * 10^{-6} \text{ep}^2 + 1,04 * 10^{-7} \text{T}^2$ 

## 1.4. Effet du séchage sur la structure physique des produits étudiés

Selon **Hatamipour et Mowla (2002)**, les produits agricoles perdent beaucoup de leurs caractéristiques physiques et structurales par des modifications produites durant le séchage. Cela influe négativement sur la présentation du produit sur le plan commercial.

Afin de déterminer quelles sont les meilleures dimensions qui donnent le moins de déformation possible, l'évolution de l'épaisseur et la longueur de courge et courgette au cours du séchage ont été suivies en fonction du temps et de la température.

Les résultats de la cinétique des pertes de la structure physique (épaisseur et longueur) de la courge et la courgette sont illustrés sur les figures 36 et 37. Selon la figure 36, à 70°C les épaisseurs de deux légumes étudiées se stabilisent après un temps du séchage varié entre 240-300 mn. La courgette atteint une épaisseur finale de :

- 0 0,18 mm à partir d'une épaisseur de 1,5 mm à 240 mn.
- o 1,82 mm à partir d'une épaisseur de 5 mm à 300 mn.
- 2,54 mm à partir d'une épaisseur de 9 mm à 300 mn.

La courge atteint une épaisseur finale de :

- 0,25 mm à partir d'une épaisseur de 5 mm à 300 mn ;
- o 3,40 mm à partir d'une épaisseur de 9 mm à 300 mn.

Pour la longueur, la figure 37, montre que les longueurs de deux légumes étudiées se stabilisent après un temps du séchage variant entre 240-360 mn à 70°C. Les résultats montrent que la courge est plus stable vis-à-vis de la variation de la longueur que la courgette :

- ✓ la diminution de la longueur commence juste après la mise en température de séchage, où elle diminue de 6,35 mm à 1,39 mm au bout de 360 mn.
- ✓ pour la courge, la diminution de la longueur ne commence qu'après un temps de séjour dans l'étuve thermique variant selon l'épaisseur ; pour une épaisseur de 5 mm, les variations ne commencent qu'après 120 mn de séchage (39,04 mm à 25,13 mm), puis elle se stabilise entre 120 mn à 300 mn et atteint la longueur finale de 19,94 mm à 360 mn. La stabilité de la courge vis-à-vis de la variation de sa longueur augmente à 9 mm d'épaisseur, où les variations significatives ne commencent qu'à partir de 180 mn de séchage (de 29,15 mm à 21,25 mm), puis elle reste stable jusqu'à la fin du séchage (240 mn).



**Figure 36 :** Rétrécissement axial de la courge et de la courgette au cours du temps du séchage à différentes températures.



Courge et courgette à 1.5 mm d'épaiseur

**Figure 37:** Rétrécissement longitudinal de la courge et de la courgette au cours du temps du séchage à différentes températures.

Pour le séchage par lyophilisation, les résultats obtenus dans les conditions de sublimation à une température de - 40°C et un sous-vide de 0,1 mPa de pression ont montré qu'il y a une conservation quasi-totale de la structure physique des légumes lyophilisés.

# 2. Etude de l'effet du séchage sur les caractéristiques physicochimiques des matières premières et des pectines obtenues

2.1. Effet du séchage sur les caractéristiques physicochimiques et la couleur de la courge et de la courgette

#### 2.1.1. Effet des techniques de séchage sur les caractéristiques physicochimiques

Afin de déterminer la meilleure technique de séchage (air chaud et/ou lyophilisation) qui permet de conserver, le mieux possible, les substances bioactives des légumes étudiés contre la dégradation thermique, les teneurs des principaux constituants de la courge et de la courgette (sucres totaux, vitamine C, polyphénols et les acides organiques) ont été déterminées, à l'état frais et après séchage par air chaud (50°C, 70°C et 80°C) et par lyophilisation. Les tableaux 9 et 10 illustrent les résultats obtenus.

#### 2.1.1.1. Teneur en eau et matière sèche

Le premier caractère qui définit la qualité organoleptique des produits alimentaires et les conditions optimales pour les conserver est la teneur en eau.

Les résultats des teneurs en eau et de la matière sèche sont rapportés dans le tableau 9 qui montre que la teneur moyenne en eau des légumes étudiés est 91,00 %, alors que la MS est inférieure à 8,98±2,01 %.

Paramètres	Courge	Courgette
Humidité (%)	91,20±0,79	91,02±2,013
Matière sèche (%)	8,80±0,79	8,98±2,013
Cendres (g/100)	1,16±0,01	$1,18 \pm 0,11$
Sucres totaux (g/100g MS)	73,22±2,68	35,09±0,19
Vitamine C (mg/100g)	$7,00 \pm 1,50$	32,29 ±1,04
Poly phénol (mg/100g)	81,10 ± 1,5	97,60± 0,001
Acidité (mg/100g)	0,25±0,04	$0,16 \pm 0,31$
рН	5,94±0,67	5,86 ±0,05

Tableau 9 : Teneurs des principaux constituants de courge et courgette à l'état frais.

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Fennema et *al.* (2004) (80,00- 96,00 %) et Guiné et *al.* (2011) (91,00 %) pour la courge. Dans le même sens, Are´valo-Pinedo et Fernanda (2006) cités par Alibas-Ozkan (2007), ont rapporté que la courge présente une faible teneur en matières sèche, qui varie entre 8 et 10 %.

Cette teneur en eau élevée rend ces légumes très périssables, d'où la nécessité de les sécher pour les stabiliser et prolonger leur durée de vie. Le séchage à différentes températures étudiées permet de réduire le taux d'humidité initialement élevé à des taux très faibles (< 5 %), ce qui assure une meilleure stabilité de ces produits au cours du stockage.

## 2.1.1.2. Teneur en sucres totaux

Le deuxième composant essentiel sont les polysaccharides qui présentent la quasitotalité de la manière sèche et rendent ces aliments une source importante d'apport énergétique pour l'organisme. Les résultats obtenus montrent que le taux des sucres totaux exprimé en % de MF est de 6,44 $\pm$ 0,23 % (73,22 $\pm$ 2,68g de MS/100g) pour la courge fraîche et de 3,22 $\pm$ 0,19 % pour la courgette fraîche (35,09 $\pm$ 0,19 g de MS/100g) (tableau 9). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par **Fennema et** *al.* (2004) (4,6-5,6 %) et **Guiné et** *al.* (2011) (4,7 %) pour la courge, alors que **Favier et** *al.* (1995) ont rapporté des valeurs moyennement faibles de 2,8 g/100g de MF pour la courge et de 1,9 g/100g de MF pour la courgette. De même, **Vierling (2003)** a rapporté des valeurs de l'ordre de 2,9 g/100g de MF pour la famille *de Solanacea* et *Cucurbetacea* concernant les glucides.

Ces variations s'expliquent par les facteurs : espèces, variétés, régions géographiques et pratiques culturelles. Ces facteurs influencent énormément la composition des fruits et légumes.

Les sucres subissent une caramélisation à hautes températures. Ce phénomène s'explique sur le plan biochimique par un ensemble de réactions successives aboutissant à la formation de composés cycliques de coloration brune. Donc, le choix de la technique de séchage est assez important pour conserver la qualité du produit en particulier la fraction glucidique qui constitue l'objectif de ce travail.

Les résultats montrent que le séchage par air chaud augmente le taux de sucre surtout pour la courgette, le taux augmente de  $35,085\pm0,19$  g/100g de MS à 54,579 g/100 MS,  $55,68\pm4,28$  g/100 MS et 75,326 g/100 MS, avec l'élévation de la température respectivement à  $50^{\circ}$ C, 70°C et  $80^{\circ}$ C. Alors que pour la courge, le séchage par air chaud à  $80^{\circ}$ C et la lyophilisation provoquent une diminution de la teneur en sucres. Cette teneur diminue de  $73,22\pm2,68$  g/100g de MF à  $64,66\pm0,001$  g/100g de MS par la lyophilisation et  $69,73\pm0,001$  g/100g de MS pour le séchage par air chaud à  $80^{\circ}$ C. Alors qu'à  $50^{\circ}$ C, il y a une forte accumulation des sucres ( $82,57\pm3,47$  g/100g de MS) (tableau 9).

## 2.1.1.3. Teneur en vitamine C

Les espèces de la famille *Cucurbitaceae* sont une source importante de substances bioactives comme les vitamines (A, C et E) (Guiné et *al.*, 2011 ; Are´valo-Pinedo et Fernanda 2006 cités par Alibas-Ozkan (2007). Selon Seneser and Scherz (1999), la courge contient 12 mg/100g MF de vitamine C et 280 µg/100g MF de vitamine A et 1 mg/100g MF de vitamine E. Favier et *al.* (1995) ont rapporté des valeurs de 20 mg/100g pour la courgette fraîche et de 2 mg/100g pour la courge fraîche. Alors que Rinzler (2009) a rapporté des valeurs assez faibles de 4 mg/100 de MF pour la courgette. Vierling (2003) a rapporté des valeurs de l'ordre de 25 mg/100g de MF pour la famille de *Solanaceae* et *Cucurbetaceae* pour la vitamine C.

Les résultats obtenus dans ce travail pour le dosage de la vitamine C à l'état frais sont élevés par rapport aux données citées précédemment. La teneur est de  $32,29\pm1,04$  g/100g de MF pour la courgette et de  $7,00\pm1,50$  g/100 de MF pour la courge (tableau 9).

# 2.1.1.4. Teneur en polyphénols totaux

Les valeurs trouvées pour les polyphénols sont  $81,10\pm1,5$  mg/100g pour la courge fraîche et 97,6±0,001 mg/100g pour la courgette fraîche (tableau 9). La courgette est plus riche en polyphénols que la courge dont la majorité sont des anthocyanines (**Noda et** *al.*, **2000 ; Chen, 2015**).

Les composés phénoliques ou les polyphénols sont des métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal étant trouvé dans tous les fruits et les légumes, Ils sont synthétisés par l'ensemble des végétaux et ils participent aux réactions de défense face à différents stress biotiques (agents pathogènes, blessures, symbioses) ou abiotiques (lumière, rayonnements UV, faible température, carences), les polyphénols contribuent à la qualité organoleptique des aliments issus des végétaux (couleur, astringence, arôme, amertume).

Le séchage provoque des pertes importantes en vitamine C et polyphénols (tableau 10).

**Tableau 10 :** Teneurs des principaux constituants de courge après séchage à différentes températures.

Matières premières	Courge					
	Etat frais	50°C	70°C	80°C		
Humidité (%)	91,20±0,79	3,43±0,00	4,61±0,00	5,56±0,00		
Matière sèche (%)	8,80±0,79	96,60±0,00	95,39±0,00	94,44±0,00		
Sucres totaux (g/100g MS)	73,22±2,68	82,57±3,47	71,40±0,001	69,73±0,001		
Vitamine C (mg/100g)	$7,00 \pm 1,50$	23,3±0,21	2,70±0,24	1,0±0,076		
Poly phénol (mg/100g)	81,10 ± 1,5	15,94 ±5,0	-	-		
Acidité (mg/100g)	0,25±0,04	3,92±0,19	1,25±0,02	1,6±0,001		

2.1.2. Couleur

Les valeurs de l'espace couleur L\*a\*b\* sont illustrées sur le tableau 11 et les figures 38, 39 et 40. Ces résultats montrent que la courge et la courgette présentent un profil de couleur complètement différent exprimé par les composants a, b, L, Chromacité, et Hue (angle de teinte). Cela signifie que les pigments présents dans les deux légumes peuvent être différents.



Figure 38 : Profil de la couleur des principales espèces des Cucurbitaceae (A : écorces).

La courge et la courgette sont également riches en caroténoïdes principalement cucurbitaxanthine A pour la courge et B- carotène, lutéine et zeaxanthine pour la courgette (Chen, 2015).

L'utilisation du système Lab. pour quantifier la couleur permet de faire positionner les légumes étudiés sur le cercle chromatique d'une part, et d'autre part de déterminer la distance entre ces aliments sur le cercle (exprimé par le paramètre  $\Delta E$ ). Ce paramètre est utilisé aussi pour évaluer l'effet du séchage sur la couleur du produit. Les résultats obtenus sont illustrés sur le cercle de chromacité dans la figure 41. Cette figure montre que :

- la courgette (pulpe et écorces) et l'écorce de la pastèque sont positionnées dans la partie verte du cercle avec un signe négatif du composant «a » et un angle h° >100°.
- la courge (pulpe et écorce) et le melon jaune (pulpe et écorce) sont positionnés dans la partie jaune du cercle, avec un signe positif du composant « «a » et un angle 50° < h < 90°.</li>

**Tableau 11 :** Valeurs des composants de l'espace couleur pour les espèces étudiées etd'autres espèces de la famille *Cucurbitaceae*.

Espèces	a	b	C	H°	L
Ecorce de courgette	-5,8±2,1	30,1±4,6	29,5±3,9	102,7±2,1	55,4±4,3
Ecorce de courge	16,1±1,95	28,28±6,16	37,51±5,58	61,36±3,61	52,71±0,88
Ecorce de pastèque	3,45±0,05	13,45±0,15	13,9±0,2	104,25±4,7	35,55±1,8
Ecorce de melon jaune canari	1,25±0,85	24,05±2,55	24,1±2,6	87,2±1,6	60,35±0,85
Pulpe de courgette	-2,28±1,11	29,94±1,59	29,83±0,90	91,96±4,88	77,38±2,03
Pulpe de courge	22,88±1,48	38,77±3,65	46,73±3,91	59,23±3,78	56,08±5,76
Pulpe de pastèque	13,18±3,2	15,7±3,85	20,65±4,3	51,0±4,1	37,32±6,6
Pulpe de melon canari	6,52±1,92	25,12±5,0	23,90±3,50	82,38±5,25	54,15±5,22
Graines de courge	5,39±1,24	25,40±1,75	26,28±1,64	78,53±2,82	57,64±1,80
Graines de pastèque	-1,2±1,06	11,8±0,55	11,9±062	95,7±5,2	41,0±2,6
Graines de melon jaune	7,67±1,07	33,82±1,83	34,52±1,88	77,23±1,13	56,38±1,4



Figure 39 : Profil de couleur des principales espèces des *Cucurbitaceae* (B : pulpes).



Figure 40 : Profil de couleur des principales espèces des *Cucurbitaceae* (C : graines).



**Figure 41 :** Distribution des espèces étudiées et autres espèces de la famille *Cucurbitaceae* sur le cercle chromatique.

Dans l'industrie alimentaire les matières premières végétales et animales sont soumises à des traitements entrainant leur transformation mécanique, chimique et thermique, au cours de ces différents procédés, l'apparition de composés colorés, généralement bruns, ainsi que la décoloration ou la décomptions des pigments naturels sont les principaux problèmes rencontrées (MacDougall, 2002 ; Bauer et *al.*, 2010) (voir annexes).

Afin d'estimer l'effet de types du séchage sur la couleur des légumes etudiés, une conversion des données du système Lab a été faite pour déterminer les paramètres du système XYZ de CIE ; en déterminant les coordonnées XY de ce système, cela permet de positionner les légumes étudiés sur le diagramme de chromacité par rapport au blanc

de référence dans l'objectif de déterminer la longueur dominante du pigement dominant des légumes étudiés avant et après séchage des matières permières étudiées (figure 42).



**Figure 42 :** Distribution des légumes étudiés à l'état frais et après séchage sur le diagramme de chromacité (CTT : courgette, CG : courge).

Les résultats montrent que les pigments dominants de la courge et la courgette présentent une longueur d'onde qui varie entre 562 et 570 nm à l'état frais. Le séchage par lyophilisation garde la couleur naturelle des produits analysés, où la longueur d'onde des produits lyophilisés est ~ égale à celle obtenue à l'état frais. Alors que le séchage par air chaud provoque une dégradation remarquable des pigments naturels des légumes étudiés, d'où la diminution de la valeur de la longueur d'onde dominante à une valeur < 560 nm.

# 2.2. Effet du séchage sur le rendement et sur les propriétés physicochimiques des pectines

## 2.2.1. Effet du séchage sur le rendement en pectines

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les pectines de deux espèces de la famille des *Cucurbitaceae :* la courge (*Cucurbita maxima*) et la courgette (*Ccurbita pepo*), dont le but de déterminer le rendement, les propriétés physicochimiques et technologiques de ces pectines. Pour extraire cette macromolécule à partir des matières premières fraiches et séchées

par lyophilisation et par air chaud à 50°C une extraction par fractionnement à trois solvants : eau, HCl et oxalate d'ammonium a été réalisée.

A l'état frais (figure 43), les rendements en pectines extraites varient entre  $2,52\pm0,01$  à  $6,02\pm0,2$  g/100g de MS pour l'écorce et la pulpe de courge et de  $1,69\pm0,91$  à  $14,93\pm0,06$  g/100g de MS pour l'écorce et la pulpe de courgette. Quel que soit le solvant utilisé pour l'extraction des pectines, la courgette est plus riche en cette substance que la courge. De plus, quelle que soit l'espèce utilisée, la pulpe est plus riche en pectine que l'écorce.

L'extraction des pectines à partir des matières premières séchées donne des rendements importants par rapport à l'utilisation des matières fraîches. Les résultats obtenus montrent que les rendements obtenus à partir de la courge lyophilisées varient entre  $5,74\pm0,1$  et 23,91±4,9 g/100g de MS, alors que ceux obtenus à partir de courge séchée par air chaud varient de 5,85 ±0,5 et 21,30±4,0 g/100 g MS (figure 43).

De même pour la courgette, les rendements varient entre  $4,36\pm1,0$  et  $23,74\pm0,3$  g/100g de courgette lyophilisée et de  $2,78\pm0,4$  à  $26,68\pm2,9$  g/100g de MS. Ces résultats sont confirmés par l'augmentation de la teneur en sucres totaux des matières premières après séchage. Les variations saisonnières, la maturité et la qualité la matière première influencent énormément la quantité et la qualité des pectines (**Imeson, 2010**). Thakur et al., (1997), ont rapporté les teneurs en pectine de 21 fruits les plus étudiés à travers le monde (voir tableau en annexes).

#### 2.2.2. Effet du séchage sur la composition des pectines obtenues

La composition chimique des pectines extraites des matières premières selon les conditions expérimentales choisies est illustrée dans les tableaux 12-17. Les teneurs en sucres totaux et en acides uroniques totaux des pectines obtenues des matières fraiches sont respectivement de  $53,72\pm0,22$  g/100g à  $77,28\pm0,12$  g/100g et de  $45,21\pm0,5$  g/100g à  $57,83\pm0,2$  g/100g. Le séchage augmente moyennement la teneur en ces composants.

Ces résultats sont dans l'intervalle des valeurs trouvées par **Nosál'ová et** *al.* (2011) et par **Košťálová et** *al.* (2013a) pour les pectines extraites de *Cucurbita pepo* L, var, styriaca fraîche. Pour le premier groupe d'auteurs, les valeurs variant entre  $51,1\pm1,8$  % et  $77,0\pm1,4$  % pour les sucres totaux et entre  $39,5\pm2,1$  % et  $75,3\pm2,1$  % pour les acides uroniques, pour le deuxième groupe d'auteurs, les valeurs variant entre  $57,1\pm1,8$  % et  $77,7\pm0,4$  % pour les sucres totaux et entre  $6,1\pm3,1$  g/100g et  $63,1\pm3,0$  g/100g pour les acides uroniques. **Yapo** 

(2009 a, b) a trouvé des valeurs d'acides uroniques (y compris l'acide galacturonique) variant de  $62,4\pm2,3g/100g$  à  $78,9\pm1,8g/100g$  pour les pectines extraites du fruit de la passion frais. Des résultats faibles ont été obtenus par **Jun et al.** (2006) variant de  $17,78\pm2,14g/100g$  à  $24,78\pm1,39g/100g$  pour les sucres totaux et de  $4,89\pm2,54$  g/100g à  $46,07\pm5,96g/100g$  pour les acides uroniques totaux des pectines extraites de *Cucurbita moschata* Duch fraîche.



**Figure 43:** Rendements en pectines extraites de la courge et de la courgette (pulpes et écorces) (1 : extraction par l'eau, 2 : extraction par HCl et 3 : extraction par l'oxalate d'ammonium (9 groupes définis par l'analyse statistique: A: 21,30-28,36 %, B: 16,45-18,92 %, C: 14,92 %, D:11,43 %, E: 8,09-9,28 %, F: 5,45-6,23%, G: 4,36-4,98 %, H:3,14 %, I:1,69-2,79 %).

La teneur en acide galacturonique des polysaccharides extraits varie entre  $38,24\pm 0,03g/100g$  et  $57,83\pm 0,2/100$  g de pectines lyophilisées (base sec) obtenues à partir des matières premières fraiches. Le séchage augmente moyennement la teneur en acide galacturonique. Une forte corrélation obtenue pour l'acide galacturonique et les acides uroniques (R=0,94), cela montre que la quasi-totalité d'acides uroniques est constituée d'acide galacturonique.

Des valeurs similaires des pectines varient entre 39,0 et 78,0 g/100g, de 10,4 à 95,1 (mol %) et de 631,00±7 à 831,00±16 mg/g extraites respectivement de *Cucurbita moschata* ex poiret (**Fissore et** *al.*, **2009**), de *Cucurbita pepo* L, var. styriaca (**Košťálová et** *al.*, **2013a**) et de citron et d'ambarella solubilisées dans l'oxalate d'ammonium (**Koubala** *al.*, **2008**).

Les teneurs en oses neutres varient entre  $2,58\pm1,23g/100g$  et  $29,11\pm0,55$  g/100g de pectines sèches, Des valeurs similaires allant de  $162,00\pm6$  à  $243,00\pm3$  (mg/g) et de  $9,70\pm0,50$  g/100g à  $17,80\pm0,9g/100g$  ont été obtenues pour des pectines extraites respectivement de mangue, variété améliorée et de citron (**Koubala et al., 2008**) et du fruit de la passion (**Yapo, 2009a**). Alors que **Košťálová et al. (2010**) ont trouvé des valeurs très faibles ( $2,0\pm0,06$  à  $7,2\pm0,1\%$ ) pour les pectines extraites de *Cucurbita pepo* L, var. styriaca. Plusieurs travaux ont montré l'effet significatif des conditions d'extraction, l'origine végétale, la variété et la région géographique sur la composition chimique, notamment pour la teneur en acide galacturonique et oses neutres.

Les pectines de la courge et de la courgette extraites de pulpes et d'écorces sont hautement méthylées (DE > 50 %). Le degré méthylation le plus élevé obtenu est de 79,41±2,94 % ; Des travaux similaires ont extrait des pectines hautement méthylées de citron et mangue, solubilisées dans l'oxalate d'ammonium, où le DE varie de 64,0±1,4 à 86,0±1,8 % (Koubala et *al.*, 2007) et celles extraites de citron et ambarella (DE :  $58\pm1,4$  %) (Koubala et *al.*, 2008).

Les pectines extraites sont riches en polyphénols, la teneur de cette fraction varie de  $0,542\pm0,56$  mg/100g à  $1,56\pm0,01$  mg/100 g de pectines sèches. Ces valeurs sont dans l'intervalle des valeurs rapportées par **Nosál'ová et al. (2011)** de  $0,9\pm70,3$  % et **Košťálová et al. (2013)** de  $0,9\pm0,3$  % à  $2,2\pm0,5$  % pour la teneur totale en polyphénols, pour la pectine extraite de *Cucurbita pepo* L. var. styriaca. Des valeurs de 0,18 g/100 g et 0,59 g/100 g pour les pectines extraites respectivement de citron et de pomme ont été rapportées par **Kravatchenko et al., (1992)** cités par **Imeson (2010)**.

**Tableau 12 :** Rendement et composition chimique des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de la courge fraiche (*Cucurbita maxima*) par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.

Composition chimique	Pectines	s extraites de	la pulpe	Pectines extraites de l'écorce		
	Eau	HCl	Oxalate	Eau	HCl	Oxalate
			d'ammonium			d'ammonium
Rendement (%)	6,02±0,2	4,62±0,37	5,45±0,84	2,53±0,12	4,99±0,22	2,52±0,01
Sucres totaux (g/100g)	55,54±0,001	64,50±4,9	73, 57 ±0,09	53,72±0,22	65,66±0,95	$77,28 \pm 0,12$
GalA (g/100g)	50,93±0,013	52,91±0,02	52,46 ±0,14	38,24±0,03	55,14±0,10	$57,83 \pm 0,2$
Groupement méthyls (g/100)	4,96±0,001	4,88±0,11	7,44 ±1,20	2,45±0,03	6,20±0,001	$8,68 \pm 0,00$
Protéines (g/100g)	0,45±0,17	0,39±0,13	0,13 ±0,01	0,41±0,11	0,44±0,18	$0,175 \pm 0,00$
Cendres (g/100)	3,90±0,47	2,42±0,99	5,63 ±0,40	3,84±0,44	2,41±0,13	$7,24 \pm 0,16$
Polyphénols (mg/100g)	0,648±0,65	0,583±0,57	0,5424±0,56	0,715±0,72	0,586±0,6	1,086±0,000
DE (%)	54,21±1,10	52,34±1,17	77,61±0,04	36,36±0,491	63,88±0,12	$68,72 \pm 0,002$

**Tableau 13 :** Rendement et composition chimique des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de la courgette fraiche (*Cucurbita pepo*) par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.

Composition chimique	Pectines	s extraites de la p	ulpe	Pectines extraites de l'écorce			
	Eau	HCl	Oxalate d'ammoniu m	Eau	HCl	Oxalate d'ammonium	
Rendement (%)	6,24±0,6	14,93±0,06	11,60±0,18	1,69±0,91	8,10±1,10	6,19±0,39	
Sucres totaux (g/100g)	54,86±0,70	60,80±1,75	56,87±1,84	70,72±1,04	64,53±1,07	66,67±0,63	
Acides uroniques (g/100g)	52,28±0,50	56,06±0,40	45,54±0,70	55,87±0,99	45,21±0,50	51,43±0,40	
Oses neutres (g/100g)	2,58±1,23	4,75± 2,14	11,33±2,55	14,85±2,03	19,33 ±0,52	15,24±1,06	
Acide galacturonique (g/100g)	50,30±0,32	47,99±1,21	43,23±0,17	53,68±0,21	41,44±,52	48,13±2,86	
Groupement méthyls (g/100)	4,03±0,31	3,41±0,31	4,96±0,001	4,03±0,31	2,42±0,06	$2,48 \pm 0,43$	
Polyphénols (mg/100g)	0,657±0,06	0,61±0,01	0,59±0,03	0,733±0,01	0,835±0,01	0,73±0,01	
DE (%)	69,20±0,57	64,58±2,08	72,08±0,56	71,34±1,57	69,09±0,54	68,43±0,32	

 Tableau 14 : Rendement et composition chimique des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce lyophilisées de la courge (*Cucurbita maxima*)

 par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.

	Pectin	es extraites de la	a pulpe	Pectines extraites de l'écorce			
Composition chimique	Eau HCl		Oxalate	Eau	HCl	Oxalate	
			d'ammonium			d'ammonium	
Rendement (%)	5,74±0,1	28,36±1,9	13,68±1,6	8,80±1,5	23,91±4,9	9,08±1,5	
Sucres totaux (g/100g)	52,32±0,63	62,23±0,61	60,63±0,36	66,25±1,28	66,81±1,84	70,44±1,64	
Acides uroniques (g/100g)	50,90±0,07	42,39±0,001	48,05±0,001	43,67±0,001	47,89±0,03	50,09±0,90	
Oses neutres (g/100g)	3,51±0,50	19,88±0,79	12,37±0,77	22,58±2,37	18,91±0,64	20,35±0,69	
Acide galacturonique (g/100g)	43,47±0,76	36,01±0,51	44,04±0,06	41,60±1,23	45,54±1,89	47,19±0,90	
Groupement méthyls (g/100)	1,3±0,06	1,12±0,87	2,51±0,40	2,39±0,09	3,81±0,40	$3,44 \pm 0,16$	
Polyphénols (mg/100g)	0,594±0,002	0,62±0,03	0,593±0,004	0,58±0,01	0,586±0,01	0,575±0,014	
DE (%)	77,75±0,82	45,21±1,46	51,56±2,37	64,20±0,71	73,55±1,18	70,70±0,03	

 Tableau 15: Rendement et composition chimique des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce lyophilisés de la courgette (*Cucurbita pepo*)

 par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.

Composition chimique	Pectine	s extraites de la	pulpe	Pectines extraites de l'écorce		
	Eau	HCl	Oxalate	Eau	HC1	Oxalate
			d'ammonium			d'ammonium
Rendement (%)	6,18±0,8	23,74±0,3	17,76±1,2	4,36±1,0	18,92±1,4	21,92±2,3
Sucres totaux (g/100g)	80,87±2,18	65,98±1,32	61,33±2,04	68,48±0,46	68,22±1,60	69,60±0,27
Acides uroniques (g/100g)	64,19±0,60	48,33±0,60	55,06±0,80	60,14±1,2	64,99±1,2	60,76±2,90
Oses neutres (g/100g)	16,69±2,82	17,65±1,90	6,28±2,81	8,35±0,70	3,23±0,35	8,84±2,66
Acide galacturonique (g/100g)	61,69±1,88	46,31±0,71	52,05±1,94	57,73±1,63	60,16±0,62	57,19±1,73
Groupement méthyls (g/100)	1,74±0,50	1,67 ±0,001	1,61 ±0,62	1,86±0,62	1,67±0,06	1,67±0,06
Polyphénols (mg/100g)	0,707±0,10	0,918±0,004	0,779±0,04	0,599±0,01	0,67±0,06	1,35±0,42
DE (%)	67,95±1,28	75,00±2,78	78,86±2,39	65,48±1,19	79,09±2,16	79,41±2,94

 Tableau 16 : Rendement et composition chimique des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce séchées par air chaud de la courge (*Cucurbita maxima*) par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.

Composition chimique	Pectin	es extraites de la	a pulpe	Pectines extraites de l'écorce			
	Eau	HCl Oxalate		Eau	HCl	Oxalate	
			d'ammonium			d'ammonium	
Rendement (%)	8,20±1,1	17,22±1,8	21,30±4,0	5,85±0,5	16,45±3,92	16,91±0,8	
Sucres totaux (g/100g)	68,00±1,09	79,93±0,56	71,95±0,58	68,68±0,32	71,85±1,41	76,33±0,98	
Acides uroniques (g/100g)	62,04±0,5	62,87±0,70	49,88±0,4	59,33±0,60	47,71±2,20	61,46±0,60	
Oses neutres (g/100g)	5,96±0,63	17,05±1,23	22,07±0,95	9,35±0,92	24,15±0,79	14,87±1,56	
Acide galacturonique (g/100g)	54,83±2,75	59,51±0,93	43,75±2,15	50,80±2,47	47,18±1,81	61,12±2,80	
Groupement méthyls (g/100)	1,33 ±0,09	3,63 ±0,09	2,29±0,19	1,05 ±0,06	1,49 ±0,25	1,12 ±0,37	
Polyphénols (mg/100g)	0,643±0,001	1,07±0,001	0,67±0,01	0,72±0,02	0,65±0,11	0,601±0,01	
DE (%)	72,81 ±1,38	64,65±2,01	60,05 ±2,91	70,98±1,75	65,15±1,52	75,60 ±0,60	

 Tableau 17 : Rendement et composition chimique des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce séchées par air chaud de la courgette

 (Cucurbita pepo) par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.

	Pectin	es extraites de	la pulpe	Pectines extraites de l'écorce			
Composition chimique	Eau	HCl	Oxalate	Eau	HCl	Oxalate	
			d'ammonium			d'ammonium	
Rendement (%)	3,15±0,3	26,68±2,9	24,08±0,9	2,78±0,4	12,76±0,14	9,29±0,8	
Sucres totaux (g/100g)	67,73±1,14	61,55±0,95	69,16 ±0,80	81,87±0,99	49,95±0,67	68,46±0,38	
Acides uroniques (g/100g)	62,69±1,10	49,33±0,80	54,50±1,80	52,76±0,40	46,21±0,4	47,68±0,10	
Oses neutres (g/100g)	5,04±0,09	12,22±0,12	14,66±1,02	29,11±0,55	3,74±1,06	20,78±0,49	
Acide galacturonique (g/100g)	56,39±3,22	47,84±0,25	49,90±0,03	50,50±0,02	45,86±0,39	46,67±0,17	
Groupement méthyls (g/100)	4,03±0,31	3,41±0,31	2,73±0,001	4,03±0,31	2,48±0,001	$4,34 \pm 0,00$	
Polyphénols (mg/100g)	0,611±0,06	0,590±0,02	0,963±0,07	1,560±0,01	0,568±0,003	0,895±0,01	
DE (%)	69,20±0,57	64,58 ±2,08	72,08±0,56	71,34 ±1,57	56,35±0,79	70,00±0,00	

La teneur en protéines des pectines extraites est très faible de  $0,13\pm0,01$  g/100g d'échantillon sec (tableau 12), ce qui peut s'expliquer par le lessivage de ces fractions lors de l'extraction sous l'effet du solvant. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées par **Nosálová et al. (2011)** et par **Košťálová et al. (2013b)** pour des pectines extraites de *Cucurbita pepo* L, var, styriaca, varient de 0,8 à 2,7%. **Kravatchenko et al. (199)** cités par **Imeson (2010)**, ont rapporté des valeurs élevées pour des pectines extraites du citron (3,00 g/100g) et de la pomme (1,6 g/100g).

Les pectines extraites sont très chargées en cendres, la valeur enregistrée est de  $5,63\pm0,4$  g/100g d'échantillon sec (tableau 12). Kravatchenko et *al.* (199) cités par Imeson (2010), ont rapporté des valeurs moyennement faibles pour des pectines extraites de citron (2,38 g/100g) et de pomme (1,89 g/100g). Plusieurs études ont montré que les pectines précipitées par les sels d'aluminium présentent une charge importante en cendres.

## 2.2.3. Couleur des pectines extraites

Les résultats de la détermination des coordonnées de l'espace couleur par le système Lab sont illustrés sur les figures 44, 45, 46. Les résultats obtenus montrent que les pectines prennent la couleur de la matière première utilisée pour l'extraction.



**Figure 44 :** Profil de la couleur pour les pectines extraites des courges et des courgettes fraiches (pulpes et écorces).



Figure 45 : Profil de la couleur pour les pectines extraites des courges et des courgettes



lyophilisées (pulpes et écorces).

**Figure 46 :** Profil de la couleur pour les pectines extraites des courges et des courgettes séchées par air chaud (pulpes et écorces).

#### 2.3. Effet du séchage sur les propriétés physicochimiques des pectines extraites

#### 2.3.1. Viscosité intrinsèques, poids moléculaire et flexibilité des pectines extraites

Les figures 47 et 48 représentent la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration en pectines extraites. Elles sont évaluées sur la base de la viscosité expérimentale mesurée à 20°C. Les équations d'Huggins et de Kraemer ont été définies en utilisant une courbe linéaire du type Y = mx + b. L'ordonnée à l'origine de ces deux courbes a permis de déterminer la viscosité intrinsèque des pectines extraites (figures 47 et 48).

Généralement la viscosité relative ( $\eta$  de solution / $\eta$  de solvant) varie entre 1,2 et 2,0, (Morris et Ross Murphy, 1981 ; da Silva et Rao, 1992 cités par Rao, 2007), alors que la viscosité spécifique ( $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ ) correspondante varie entre 0,2 et 1,0 (Rao, 2007). La constante d'Huggins k' correspond à l'index polymère – polymère, sa valeur se situe entre 0,2 à 0,8 pour les chaines flexibles (Kontogiorgos et *al.*, 2010) ; ce paramètre prend une valeur de 0,3 dans le meilleur solvant. Des valeurs élevées attribuées à l'existence des associations entre les macromolécules, peuvent atteindre 1 (Rao, 2007) ou 2 Doublier et Cuvelier, 2006).

Les résultats de la détermination des propriétés physicochimiques des pectines extraites sont illustrés sur les tableaux 18 et 19. Les résultats obtenus montrent que la viscosité intrinsèque varie de  $0,913\pm0,04$  à  $6,76\pm0,39$  dl/g pour les pectines extraites de la courge et de  $0,10\pm0,01$  à  $6,89\pm0,25$  dl/g pour les pectines extraites de la courgette.

Des valeurs de la viscosité intrinsèque du même ordre ont été trouvées dans les mêmes conditions par **Koubala et** *al.* (2007) variant de 886±9 à 1346,0±10 ml/g pour les pectines extraites de la mangue et du citron, par **Koubala et** *al.* (2008) variant de 480±4 à 757±8 ml/g pour les pectines extraites d'ambarella et du citron solubilisées dans l'oxalate d'ammonium, et par **Morris et** *al.* (2008) variant de 325±10 à 600±3,0 ml/g pour les pectines extraites d'agrumes.

De faibles valeurs obtenues par Li et *al.* (2013) oscillant entre 2,89 et 4,98 dl/g pour la pectine de la pomme solubilisée dans le NaNO<sub>3</sub> (0,2M). La viscosité intrinsèque des substances pectiques augmente avec l'augmentation de la dissociation de ces macromolécules. Elle correspond au volume hydrodynamique spécifique occupé par unité de masse du polymère dans un système de solvant de référence (Kontogiorgos et *al.*, 2012).



**Figure 47 :** Viscosité réduite et inhérente des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de la courge par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.



**Figure 48:** Viscosité réduite et inhérente des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de la courgette par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium) à 20°C.

Les valeurs obtenues des constantes d'Huggins et de Kraemer ( $K_H$ ,  $K_k$ ) pour les pectines sont illustrées dans les tableaux 18 et 19. Les valeurs  $K_H$  obtenues varient entre 0,167±0,001 et 0,45±0,01 et entre 0,07±0,97 et 3,03±2,34 pour les pectines extraites respectivement de la courge et de la courgette. Les valeurs  $K_k$  obtenues varient entre -0,156±0,10 et -0,11±0,00 et entre -0,28± 0,04 et -0,11± 0,04 pour les pectines extraites respectivement de courge et courgette.

Les résultats du PM basés sur la détermination de  $[\eta]$ , déterminés par les trois équations (28, 29 et 30) de la pectine extraite de la pulpe et de l'écorce de la courge et de la courgette sont présentés dans les tableaux 18 et 19. Les valeurs de PM obtenues varient de 22,06±1,40 kDa à 342,39± kDa pour les pectines extraites de la courge et de 0,59±0,08 à 193,08±9,59 KDa pour les pectines extraites de la courgette. Ces résultats montrent que la pectine localisée dans l'écorce subit une dégradation plus intense que celle localisée dans la pulpe.

Des pectines hautement polymérisées ont été extraites de certaines variétés de courges (136,0 à 1309,0 kDa) (**Fissore et al., 2013**) et de pulpe et d'écorce de chou-fleur, de mangue et d'ambarella (112,00±5 g/mol à 303,00±8 g/mole) (**Koubala et al., 2008**). Des valeurs de poids moléculaire plus faibles ont été trouvées par **Ptichkina et al. (2008**) pour la pectine extraite de la courge (Volzhskaya Grey) (70 kDa). **Fissore et al. (2013**) ont rapporté que la pectine a une forte hétérogénéité de structure chimique et du poids moléculaire.

La valeur du poids moléculaire de la pectine extraite de différentes sources végétales varie de  $10^4$  à  $10^5$  Da. En effet, ce paramètre est fortement affecté par les conditions d'extraction et par l'âge de la plante.

Selon **Diaz et** *al.* (2007) et **Morris et** *al.* (2002), la réaction de  $\beta$ -élimination est l'un des mécanismes de dégradation non enzymatique de la pectine. La vitesse de cette réaction est accélérée avec des degrés croissants de méthylation, de température et de pH (4-6). Le pH critique de la réaction de  $\beta$ -élimination est > 6. Ces auteurs ont montré que cette réaction entraîne une réduction significative de la viscosité relative et du poids moléculaires des pectines. Cette réaction augmente aussi la teneur en sucres réducteurs et uranides insaturés.

Les valeurs de la flexibilité de la chaîne des pectines extraites sont comprises entre  $0,063\pm0,001$  et  $0,077\pm0,001$  pour les pectines de la courge et entre  $0,042\pm0,01$  et  $0,154\pm0,001$  pour celle de la courgette. Ce paramètre est influencé par la force ionique, les interactions électrostatiques des chaînes des pectines et sa viscosité intrinsèque, la nature des substituants et le nombre des charges portées par la chaîne de pectine.

**Tableau 18 :** Propriétés physicochimiques et hydrodynamiques des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de la courge par fractionnement, solubilisées dans de la solution acide citrique/ citrate de sodium (0,2 M) à pH 4 et à 20°C.

Parameters	physico-chin	niques	[η] (dl/g)	M <sub>w</sub> (kDa)	ξ	K <sub>H</sub> et K <sub>K</sub>	K <sub>H</sub> -K <sub>K</sub>	R <sup>2</sup>
Pulpe	Eau	Eq. 1	6,76±0,39	342,39±18,92	0,063±0,00	0,34±0,01	0,54±0,01	0,98±0,03
		Eq. 2	6,02±0,10	291,90±4,79	0,0642±0,00	-0,20±0,00		0,96±0,04
		Eq. 3	5,96±0,04	288,16±1,95	0,064±0,00	-	-	-
	HC1	Eq. 1	5,65±0,08	267,40±5,39	0,065±0,001	0,297±0,1	0,45±0,1	0,74±0,1
		Eq. 2	5,33±0,09	247,30±5,40	0,065±0,001	-0,156±0,1		0,84±0,02
		Eq. 3	5,48±0,06	256,56±3,70	0,065±0,001	-	-	-
	OA	Eq. 1	1,060±0,09	27,10±3,31	0,076±0,001	0,293±0,07	0,48±0,02	0,929±0,1
		Eq. 2	1,057±0,09	26,99±3,16	0,076±0,001	-0,189±0,1		0,934±0,0
		Eq. 3	1,04±0,07	26,35±2,27	0,076±0,001	-	-	-
Ecorce	Eau	Eq. 1	3,71±0,39	150,87±15,29	0,067±0,000	0,288±0,02		0,932±
		Eq. 2	3,78±0,47	154,51±18,52	0,067±0,000	-0,11±0,04	0,40±0,1	0,963±
		Eq. 3	3,84±0,60	158,39±23,86	0,067±0,000	-	-	-
	HC1	Eq. 1	5,13±0,04	234,64±2,33	0,065±0,001	0,45±0,01	0,56±0,01	0,82±0,01
		Eq. 2	5,22±0,02	239,99±1,3	0,065±0,001	-0,11±0,01		0,83±0,06
		Eq. 3	5,28±0,05	243,66±3,42	0,065±0,001	-	-	-
	OA	Eq. 1	0,942±0,05	23,00±1,59	0,077±0,000	0,167±0,001	0,457±0,04	0,974±0,00
		Eq. 2	0,937±0,05	22,85±1,54	0,077±0,000	-0,289±0,04		0,990±0,00
		Eq. 3	0,913±0,04	22,06±1,40	0,0769±0,00	-	-	-

Les valeurs obtenues sont la moyenne de 3 mesures.

**Tableau 19 :** Propriétés physicochimiques et hydrodynamiques des pectines extraites de la pulpe et de l'écorce de la courgette par fractionnement, solubilisées dans de la solution acide citrique/ citrate de sodium (0,2 M) à pH 4 et à 20°C.

Parameters physico-chimiques			[η] (dl/g)	M <sub>w</sub> (kDa)	ξ	K <sub>H</sub> et K <sub>K</sub>	K <sub>H</sub> -K <sub>K</sub>	R <sup>2</sup>
Pulpe	Eau	Eq. 1	3,97±0,23	90,70±7,10	0,108±0,001	0,16±1,42	0,43±0,06	0,79±0,036
		Eq. 2	1,66±0,10	27,44±2,30	0,117±0,001	0,10±1,85		0,866±0,03
		Eq. 3	1,42±0,08	22,08±1,67	0,119±0,001	-	-	-
	HCl	Eq. 1	5,81±0,18	152,58±6,33	0,104±0.001	2,34±0,21	0,39±0,11	0,94±0.05
		Eq. 2	2,33±0.001	43,78±0.03	0,114±0.001	1,95±0,10		0.811±0.01
		Eq. 3	6,89±0.25	193,08±9.59	0,102±0.001	-	-	-
	OA	Eq. 1	1,59±0.03	25,77±0.65	0,118±0.002	0.99±0.19	0,41±0.28	0.94±0.05
		Eq. 2	1.47±0.09	23,16±1.98	0,119±0.001	0.59±0.09		0.811±0.14
		Eq. 3	1.09±0.66	16,91±12.61	0,125±0,008			-
Ecorce	Eau	Eq. 1	0,10±0.01	0,59±0,08	0,154±0,001	0,07±0,97	0,84±0,12	0,826±0.01
		Eq. 2	1,18±0.13	17,15±2,49	0,121±0,001	-0,77±0,72		$0,82 \pm 0.07$
		Eq. 3	1,42±0.10	22,14±2,21	0,119±0,001	-		-
	HCl	Eq. 1	1.95±0.62	35,01±14.94	0,116±0.004	3.03±2.34	2.87±1.74	0,790±0.06
		Eq. 2	1,68±0.46	28,41±10.45	0.118±0.003	-0.61±0.16		0,81±0,07
		Eq. 3	1,49±0.04	23,78±0.84	0.118±0.000	-	-	-
	OA	Eq. 1	5,16±0.60	130,05±20.3	0,042±0.01	0,47±0.24	1,26±0.15	0,758±0.021
		Eq. 2	2,04±0.02	36,37±0.45	0,14±0.002	-0,79±0.09		0,972±0.02
		Eq. 3	2.48±0.07	47.40±1.81	0,113±0.000	-	-	-

Les valeurs obtenues sont la moyenne de 3 mesures.

#### 2.3.2. Interactions moléculaires

Selon **Axelos** *et al.*, (**1989**), une autre importance de la nature macromoléculaire des solutions de pectines est l'existence de plusieurs régimes de concentration. Un régime dilué correspond à une solution de concentration telle que toutes les macromolécules sont indépendantes les unes des autres ; la concentration au-dessus de laquelle les chaînes commencent à s'enchevêtrer est appelée "concentration limite de recouvrement" et est souvent notée C\*. Au-delà de cette concentration, les enchevêtrements entre molécules font passer la solution du régime dilué au régime semi-dilué puis concentré.

Cette concentration est importante à contrôler quand on veut effectuer des expériences caractéristiques de molécules individualisées ce qui par définition nécessite une concentration initiale inférieure à C\* : c'est notamment le cas lors de la perméation sur gel, de la détermination de la viscosité intrinsèque, plus le caractère polyélectrolytique ou des expériences de diffusion de la lumière.

Le type du régime a été déterminé en fonction du paramètre de recouvrement C[ $\eta$ ] à concentration critique (c\*): C[ $\eta$ ] < 0,7 régime dilué (pente  $\approx$  1,1), 0,7 < C[ $\eta$ ] < 2,5 régime intermédiaire (pente  $\approx$  1,8) et C[ $\eta$ ] > 2,5 régime semi-dilué (pente  $\approx$  3,9) (**Doublier et Wood**, 1995).

La dépendance de la viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  en fonction du paramètre de recouvrement  $C[\eta]$  de la solution de pectine de courge est illustrée sur les figures 49 et 50. Les solutions préparées à partir des pectines extraites présentent deux concentrations critiques :

- "C\* " varie de 0 à 0,53 g/dl pour la courge et de 0,51 à 4,80 g/dl pour la courgette.
- "c\*\* " varie de 0,30 g/dl à 0,77 g/dl pour la courge et de 1,003 g/dl à 1,58 g/dl pour la courgette.

Les résultats obtenus montrent que les concentrations étudiées sont faibles pour modifier le régime pour les solutions préparées par les pectines extraites d'écorces de courge par l'eau et l'oxalate d'ammonium, où la solution reste en régime dilué.

Selon Morris et *al.* (1981), les valeurs de la pente sont  $\approx$  1,4 et 3,3 pour respectivement les solutions diluées et concentrées, avec C\*[ $\eta$ ]  $\approx$  4 pour les polysaccharides étudiés.

L'augmentation de la concentration des pectines en solution favorise le recouvrement des chaines des macromolécules, permettant la création d'enchevêtrements plus ou moins denses, et l'établissement des interactions interchaînes.

#### 2.3.3. Propriétés rhéologiques des pectines en solution

#### 2.3.3.1. Comportement rhéologique

L'effet de la concentration en pectines sur les propriétés d'écoulement des solutions préparées par celle-ci est rapporté sur les figures 51 et 52. Nous remarquons que la pectine présente le comportement usuel des solutions d'hydrocolloïdes alimentaires : rhéofluidifiant, indépendant du temps et à viscosité limite  $\eta_0$ . Selon ces rhéogrammes, la viscosité augmente en fonction de la vitesse de cisaillement, ce comportement est très remarquable à 4 %.

Il est attribué aux interactions intermoléculaires ou enchevêtrement, augmentant les dimensions de la macromolécule, ainsi que son poids moléculaire. A faible vitesse de cisaillement les liaisons physiques résistent à l'écoulement. Au fur et à mesure que la vitesse augmente, le cisaillement provoque des phénomènes de rupture des liens physiques dont les cinétiques gouvernent l'évolution de la structure globale du système.

Lorsque le cisaillement est très fort, les macromolécules sont complètement dispersées et orientées suivant l'écoulement et leur résistance devient constante et par la même la viscosité. Le comportement des solutions aqueuses des pectines présentent deux plateaux newtoniens.

## 2.3.3.2. Modélisation du comportement rhéologique des pectines extraites

Les rhéogrammes de contrainte de cisaillement " $\tau$ " en fonction de la vitesse de cisaillement " $\gamma$ " des solutions des pectines extraites sont illustrés dans les figures 53 et 54. Les résultats montrent que le comportement rhéologique de ces molécules présente une faible contrainte seuil qui augmente à de fortes concentrations.

Une modélisation du comportement rhéologique des pectines extraites a été faite par 4 modèles, dans le but de voir quel est le modèle qui décrit le mieux le comportement de ces pectines. Les résultats de cette modélisation sont illustrés sur les figures 55 à 57 et les tableaux 20 à 22. Bien que la loi de puissance permette de résoudre un bon nombre de problèmes d'écoulement de fluides non-Newtoniens, d'après les courbes d'écoulement dont nous disposons, cette loi ne convient que pour la pectine extraite par HCl. Alors qu'elles sont convenablement représentées par les modèles de Bingham, de Newton et d'Herschel – Bukley pour toutes les pectines étudiées. Cependant, ces modèles ne conviennent pas pour décrire le comportement de ces pectines à concentration 4 %.

Dans ce cas, les solutions de pectines présentent un comportement rhéofluidifiant ou pseudo-plastique, où les viscosités apparentes de ces solutions diminuent avec l'augmentation

de la vitesse de cisaillement, tandis que leurs contraintes de déformation quant à elles augmentent avec la vitesse de cisaillement pour atteindre un plateau.



**Figure 49 :** Variation de la viscosité spécifique  $(\eta_{sp})$  en fonction du paramètre  $c[\eta]$  de la pectine de la courge extraite par fractionnement.



**Figure 50:** Variation de la viscosité spécifique  $(\eta_{sp})$  en fonction du paramètre  $c[\eta]$  de la pectine de la courgette extraite par fractionnement.

Ce comportement peut s'expliquer qualitativement en supposant que la solution concentrée au repos comporte des particules floculées et présente une structure tridimensionnelle rigide (forces de Van der Wals) susceptible de résister à des contraintes inférieures à  $\tau_c$ . Dès qu'on dépasse cette contrainte, la structure se détruit et le comportement du fluide devient newtonien. Lorsque la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil d'écoulement, le système se comporte comme un solide. Selon **Imeson (2010)**, une solution de pectine de faible concentration (< 0,5%) exerce un comportement presque newtonien.

La valeur de l'indice d'écoulement est de 0 < n < 1. Dans notre cas les valeurs de « n » des solutions de pectines varient entre 0,56 à 2,25. Selon les résultats obtenus ce paramètre diminue avec l'augmentation de la concentration (tableaux 20, 21 et 22).

Les modèles utilisés dans cette étude ne conviennent pas pour exprimer le comportement rhéologique des pectines extraites de la courgette, où pour tous ces modèles le R<sup>2</sup> est égal à 0. Cela peut être dû à la géométrie de rhéomètre utilisé, à défaut, la géométrie dans le cas de la courgette est plan – plan.



**Figure 51** : Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour les solutions des pectines extraites des pulpes et des écorces de la courge fraiche par fractionnement, préparées à différentes concentrations et déterminée à 20°C.



**Figure 52** : Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour les solutions des pectines extraites des pulpes et des écorces de la courgette fraiche par fractionnement, préparées à différentes concentrations et déterminée à 20°C.


**Figure 53** : Courbes d'écoulement des pectines des courges extraites par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium), déterminées à 20°C.



**Figure 54** : Courbes d'écoulement des pectines des courgettes extraites par fractionnement (eau, HCl et oxalate d'ammonium), déterminées à 20°C.



**Figure 55** : Modélisation du comportement rhéologique de la pectine extraite de la pulpe et de l'écorce de la courge par l'eau, solubilisée dans le tampon acide citrique / citrate de sodium (0,2 M) à 20°C. (a) pulpe, (b): écorce.



**Figure 56**: Modélisation du comportement rhéologique de la pectine extraite de la pulpe et de l'écorce de la courge par l'HCl, solubilisée dans le tampon l'acide citrique /citrate de sodium (0,2 M) à 20°C. (a) pulpe, (b): écorce.



Pectine extraite de pulpe courge par OA

**Figure 57 :** Modélisation du comportement rhéologique de la pectine extraite de la pulpe de la courge par l'oxalate d'ammonium, solubilisée dans le tampon acide citrique /citrate de sodium (0,2 M) à 20°C.

Tableau 2	): Paramètres	des modèles	calculés après	s ajustement de	s données	expérimentales	$(20^{\circ}C)$ des	systèmes	aqueux	préparés	à différente
concentrati	ons des pectin	es extraites de	e la pulpe et de	e l'écorce de la	courge pa	ar l'eau.					

Paramètre des	s modèles				Conc	entratio	n de pec	tine (%)			
		0	,5		1		2		3	4	
		Pl	EC	Pl	EC	Pl	EC	Pl	EC	Pl	EC
Newtonian	μ (Pa.s)	1,253	nd	1,71	1,35	3,10	1,62	2,99	1,99	4,44	2,04
$ au=\mu\gamma$	R <sup>2</sup>	0,997	nd	0,999	0,999	0,998	0,999	0,993	0,997	0,975	0,993
Loi puissance	n	0,994	1,004	1,013	1,018	0,943	0,965	0,913	0,898	0,83	0,981
$ au = \mathbf{K}  \mathbf{\gamma}^n$	K <sub>P</sub> (mPa.s <sup>n</sup> )	1,30	1,31	1,57	1,20	4,46	2,03	5,24	3,92	12,97	2,25
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99
Bingham	μ (Pa.s)	nd	nd	1,66	1,29	3,15	1,56	2,77	1,99	3,96	1,78
$ au =  au 0 + \mu \gamma$	τ0 (Pa)	nd	nd	7,89	6,43	29,13	19,41	88,18	45,95	210,2	43,76
	R <sup>2</sup>	nd	nd	0,994	0,993	0,990	0,994	0,998	0,998	0,987	0,984
Herschel-Burkley	μ (mPa.s)	0,71	0,89	0,95	0,95	3,32	1,46	2,32	2,32	3,83	1,14
$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{K} \mathbf{v}^n + \boldsymbol{\tau}_n$	τ0 (mPa)	28,67	19,79	11,89	11,89	36,86	20,87	93,99	43,646	214,28	50,75
$\iota = \mathbf{K} \boldsymbol{\gamma} + \iota_0$	n	1,08	1,06	1,05	1,05	0,98	1,01	1,03	0,974	1,01	1,08
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Pl: pulpe; EC: écorce

Tableau 21	: Paramètres	des modèles	calculés après	ajustement des	données	expérimentales	$(20^{\circ}C)$ des	systèmes	aqueux	préparés	à différentes
concentration	ns des pectino	es extraites de	e la pulpe et de	l'écorce de la c	ourge pa	r l'HCl.					

Paramètre des m	odèles				Concent	ration de	e pectine	(%)			
		(	),5		1		2		3	2	4
		Pl	EC	Pl	EC	Pl	EC	Pl	EC	Pl	EC
Newtonian	μ (Pa.s)	1,34	1,48	1,66	1,75	1,93	1,95	1,80	3,62	3,67	4,32
$ au=\mu\gamma$	R <sup>2</sup>	0,918	0,933	0,840	0,999	0,592	0,00	0,710	0,657	0,518	0,000
Loi puissance	n	1,24	0,98	0,97	0,997	0,96	0,81	0,94	0,90	0,83	0,56
$ au = \mathrm{K}  \gamma^n$	K <sub>P</sub> (mPa.s <sup>n</sup> )	4,64	1,50	1,77	1,70	2,16	5,76	3,01	5,69	8,62	58,18
	R <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,996	0,999	0,991	0,846	0,992	0,995	0,991	0,510
Bingham	μ (Pa.s)	1,17	1,33	11,38	1,66	1,51	1,39	1,44	2,84	2,55	2,5
$ au =  au 0 + \mu \gamma$	τ0 (Pa)	0,000 1	10,0	17,15	4,34	41,88	143,2	29,52	90,94	137,8	531,8
	R <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,999	0,999	0,996	0,914	0,998	0,999	0,999	0,677
Herschel-Burkley	$\tau_0(\text{mPa.s})$	16,60	15,77	32,86	8,79	74,89	210,7	54,1	104,5	139,5	683,2
$ au = \mathbf{K} \mathbf{\gamma}^n + \mathbf{\tau}_0$	Kc (mPa.s <sup>n</sup> )	0,78	1,12	0,85	1,49	0,56	0,08	0,68	2,34	2,46	0,03
	n	1,06	1,03	1,07	1,02	1,15	1,43	1,11	1,03	1,01	1,64
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,73

Pl: pulpe; EC: écorce

Tableau	22: Paramètre	es des mo	dèles calculés	après ajus	tement d	es données	expérimentales	(20°C)	des systèmes	aqueux	préparés	à différentes
concentra	ations des pect	ines extra	ites de la pulp	e de la cou	rge par	l'oxalate d'	ammonium.					

Paramètre de	s modèles		Concentrati	on de pecti	ine (%)
		1	2	3	4
Newtonian	μ (Pa.s)	0,06	-0,014	1,11	1,78
$ au=\mu\gamma$	R <sup>2</sup>	0,12	0,00	0,864	0,699
Bingham	μ (Pa.s)	0,15	2,97	0,999	1,56
$ au = \mathrm{K} \mathrm{\gamma}^n$	τ0 (Pa)	-1,98	0,071	7,52	27,97
	R <sup>2</sup>	0,17	0,027	0,760	0,760
Herschel-Burkley	$\tau_0(mPa.s)$	8,39	15,30	29,57	418,25
$\tau - K v^n \pm \tau$	Kc (mPa.s <sup>n</sup> )	0,031	0,02	0,16	2,54 <sup>e</sup> -4
$\iota = \mathbf{K} \boldsymbol{\gamma} + \iota_0$	n	1,54	1,59	1,31	2,25
	R <sup>2</sup>	0,998	0,998	0,999	0,170

#### 2.3.3.3. Comportement viscoélastique

Les résultats du comportement viscoélastique des pectines de la courgette et de la courge sont identiques à ceux cités dans la littérature pour les hydrocolloïdes alimentaires (figure 58 A, B et C).

Selon les résultats rapportés sur ces figures, la réponse mécanique lors d'un balayage de déformation ( $\gamma$ ) à faible fréquence montre trois zones distinctes :

•  $\gamma < 0,1$  % : domaine viscoélastique linéaire, où les modules sont constants. G' est largement supérieur à G'', lequel exprime la dissipation visqueuse dans les films séparant les gouttes ;

• 0,1 % <  $\gamma$  < 5 % : domaine quasi élastique, G' est constant et G'' croît. Cette augmentation est le signe d'une rupture mécanique et de quelques réarrangements topologiques ;

•  $\gamma > 5$  % : domaine plastique où les deux modules décroissent.

Dans la pratique, le fait que soit pratiquement constant sur l'échelle de fréquences étudiée et que G' >> G'' est considéré comme suffisant pour indiquer le comportement de solide viscolélastique. De cette définition, il ressort que ce n'est pas tant la valeur de G' que sa constance avec la fréquence qui caractérise le gel.

En particulier, on peut observer des comportements de solides pour des valeurs relativement faibles de G' (de quelques Pa), ce qui indique l'existence d'un réseau tridimensionnel. Sur cette base rhéologique, on considérera qu'il s'agit d'un gel extrêmement souple bien qu'il ne réponde pas à la conception communément admise du gel qui exige que le système soit suffisamment rigide pour supporter son propre poids.

#### 2.4. Propriétés hydrodynamiques des pectines extraites

Théoriquement, les caractéristiques hydrodynamiques des pectines sont fortement dépendantes des facteurs du milieu tel que : la concentration en pectines, le pH, la nature du solvant et sa force ionique etc... Un des paramètres physicochimiques essentiels sont la viscosité intrinsèque et le poids moléculaire, du fait qu'ils permettent de déterminer plusieurs paramètres très intéressants sur le plan hydrodynamique. Dans ce travail les paramètres hydrodynamiques qui ont été évalués sont les suivants : le coefficient de diffusion (D), le rayon hydrodynamique (Rh), le rayon de giration (Rg), le temps de relaxation ( $t_r$ ), le volume hydrodynamique, le coefficient de friction et le paramètre de Scheraga-Mandelekern.

Ces paramètres sont déterminés à base de la viscosité intrinsèque donnée par les équations (28, 29 et 30) des pectines de la courge et de la courgette extraites par fractionnement en utilisant trois solvants : l'eau, HCl oxalate d'ammonium ; pour une concentration de pectine est de 0,5 g/dl les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux 24 et 25.



Pectine extraite de pulpe par OA



(A)

**Figure 58** (**A**) : Comportement viscoélastique de la pectine de la courgette extraite de la pulpe par fractionnement, réalisé à 20°C.



Pectine extraite d'écorce par OA



(B)

**Figure 58 (B)** : Comportement viscoélastique de la pectine de la courgette extraite de l'écorce par fractionnement, réalisé à 20°C.



Figure 58 (C) : Comportement viscoélastique de la pectine de la courge extraite de l'écorce par fractionnement, réalisé à 20°C.

**Tableau 23 :** Paramètres hydrodynamiques des pectines extraites des pulpes et des écorces de la courge par fractionnement.

Parameters ph	ysico-c	himiques	D (Cm <sup>2</sup> /s) *10 <sup>-5</sup>	$\tau_{s} (ms) * 10^{-9}$	Rg (nm)	R <sub>H</sub> (nm)	$V_{\rm H}n~({\rm m}^3)*10^{-22}$	$(f) * 10^{-9}$	$\beta * 10^{6}$
		Eq. 1	2,01±0,036	2,60±0,00	51,44±1,66	40,24±1,27	15,40±0,00	2,05±0,04	1,47±0,02
	Eau	Eq. 2	2,12±0,011	2,74±0,00	46,92±0,44	37,27±0,19	11,70±0,000	1,94±0,01	1,41±0,01
		Eq. 3	2,13±0,01	2,75±0,00	46,58±0,18	36,46±0,14	11,40±0,00	1,93±0,00	1,41±0,00
1)		Eq. 1	2,14±0,00	2,77±0,02	43,76±0,06	34,93±0,41	10,03±0,36	1,92±0,01	1,36±0,01
ulpe	HCI	Eq. 2	2,20±0,00	2,84±0,02	43,02±0,16	33,38±0,42	8,76±0,34	1,87±0,01	1,33±0,01
H		Eq. 3	2,17±0,00	2,81±0,02	43,56±0,36	34,095±0,29	9,34±0,23	1,89±0,01	1,34±0,01
		Eq. 1	7,10±0,29	9,17±0,38	11,92±0,82	9,311±0,66	0,193±0,04	0,581±0,02	1,19±0,04
	OA	Eq. 2	7,11±0,14	9,18±0,36	11,87±0,80	9,29±0,63	0,192±0,04	0,580±0,02	1,19±0,04
		Eq. 3	7,15 ±0,21	9,24±0,27	11,71±0,58	9,18±0,46	0,183±0,03	0,576±0,02	1,187±0,03
		Eq. 1	3,06±0,107	3,95±0,13	32,03±1,85	25,08±1,47	3,75±0,65	1,35±0,04	1,39±0,04
	Eau	Eq. 2	3,04±0,12	3,92±0,16	32,46±2,25	25,41±1,76	3,92±0,81	1,36±0,05	1,39±0,05
rce		Eq. 3	3,02±0,15	3,90±0,19	32,89±2,89	25,75±2,25	4,11±1,10	1,37±0,07	1,40±0,05
Eco		Eq. 1	8,62±0,00	11,12±0,00	41,37±0,24	32,39±0,19	8,00±0,14	0,48±0,00	5,06±0,05
	HCI	Eq. 2	8,68±0,00	11,21±0,00	41,911±0,13	32,81±0,10	8,32±0,08	0,47±0,00	5,16±0,03
		Eq. 3	8,73±0,00	11,26±0,00	42,28±0,34	33,10±0,27	8,54±0,21	0,47±0,00	5,23±0,07

<b>Tableau 24:</b> Paramètres hydrodynamiques des pectines extraites des pu	ulpes et des écorces de la courgette par fractionnement.
---	--

Parame	ters phys	ico-chimiques	D (Cm <sup>2</sup> /s) *10 <sup>-5</sup>	$\tau_{s} (ms) * 10^{-9}$	Rg (nm)	R <sub>H</sub> (nm)	$V_{\rm H}n~({\rm m}^3)*10^{-22}$	F *10 <sup>-9</sup>	β *10 <sup>6</sup>
		Eq. 1	29,80 ±1,36	3,85±1,76	1,25±0,00	593,0±0,59	0,003±0,00	0,14±0,01	0,64±0,02
	Eau	Eq. 2	9,68±4,72	1,51±1,19	10,56±0,08	12,25±0,07	0,85±0,21	0,43±0,00	1,45±0,06
		Eq. 3	8,87±2,96	1,18±0,03	8,26±0,69	9,59±0,55	1,31±0,23	0,46±0,00	1,54±0,04
		Eq. 1	4,66±0,07	6,01±0,08	37,30±0,09	29,23±0,01	36,82±2,64	0,89±0,01	2,46±0,002
hlpe	HCI	Eq. 2	3,88±3,18	5,10±4,10	18,18±0,00	14,23±0,00	4,24±0,00	3,21±2,63	1,00±0,82
	, .	Eq. 3	2,40±1,98	3,10±2,55	42,76±1,2	33,48±0,95	55,36±4,75	5,33±4,39	1,42±1,12
		Eq. 1	8,42±0,01	10,90±0,00	13,39±0,13	10,48±0,15	1,69±0,007	0,48±0,00	16,0±0,04
	OA	Eq. 2	8,74±0,25	11,30±0,30	12,58±0,62	9,85±0,48	69,23±0,67	0,47±0,00	15,60±0,32
	-	Eq. 3	11,75±0,36	15,10±4,68	9,63±4,90	7,54±3,8	1,11±1,03	0,39±0,12	13,40±0,4
		Eq. 1	5,54±0,15	7,15±0,19	27,60±1,25	21,64±0,97	15,02±2,02	0,74±0,00	2,17±0,00
	Eau	Eq. 2	8,26±0,23	10,70±0,30	13,9±0,60	10,86±0,52	18,99±0,27	0,49±0,00	1,62±0,00
		Eq. 3	8,87±0,22	11,50±0,28	12,2±0,53	9,58±0,42	13,03±0,17	0,46±0,00	1,54±0,00
e		Eq. 1	7,95±1,19	10,27±0,00	15,60±4,10	12,22±3,14	3,22±2,12	0,53±0,01	1,69±1,86
corc	HCI	Eq. 2	8,42±1,07	10,87±1,39	13,92±3,05	10,90±2,4	2,18±1,3	0,49±0,00	1,61±1,15
E		Eq. 3	8,65±0,10	55,23±0,00	12,78±0,26	10,01±0,21	1,48±0,001	0,48±0,00	1,57±1,35
		Eq. 1	4,93±0,26	6,37±0,30	33,95±3,10	26,58±2,43	28,3±7,60	83,66±4,42	2,37±0,09
	OA	Eq. 2	7,50±0,00	9,68±0,04	16,33±0,12	12,78±0,01	30,8±0,06	54,85±0,02	17,40±0,01
		Eq. 3	6,85±0,01	8,85±0,11	19,09±0,42	14,95±0,03	4,93±0,32	60,00±0,01	18,60±0,00

Les valeurs obtenues montrent que les paramètres hydrodynamiques des pectines extraites de la courge et de la courgette sont dans l'intervalle des valeurs citées dans la littérature. Les pectines extraites de la courge présentent un rayon hydrodynamique (Rh) de  $33,38\pm0,42$  à  $34,925\pm0,405$  nm, un rayon de giration (Rg) de  $43,02\pm0,16$  à  $43,76\pm0,06$  nm, un volume hydrodynamique (Vh) de  $0,053\pm0,002$  à  $0,060\pm0,002$  m<sup>3</sup>, un temps de relaxation (t<sub>r</sub>) de  $2,77\pm0,002*10^{-7}$  à  $2,84\pm0,002*10^{-7}$ ms, un coefficient de diffusivité (D) de  $2,14\pm0,001*10^{-9}$  à  $1,92\pm0,01*10^{-9}$  et un paramètre de Scheraga-Mandelkern ( $\beta$ ) de  $1,33\pm0,01*10^{6}$  à  $1,36\pm0,005*10^{6}$ .

Les pectines extraites de la courgette présentent un rayon hydrodynamique (Rh) de 7,54±3,8 à 593,0±0,59 nm, un rayon de giration (Rg) de 1,25±0,00 à 42,76±1,2 nm, un volume hydrodynamique (Vh) de 0,003±0,00 à 69,23±0,67 m<sup>3</sup>, un temps de relaxation (t<sub>r</sub>) de 1,18±0,03\*10<sup>-9</sup> à 2,84±0,002\*10<sup>-9</sup>ms, un coefficient de diffusivité (D) de 2,40±1,98\*10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s à 29,80±1,36\*10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, un coefficient friction (*f*) de 0,14±0,01\*10<sup>-9</sup> à 83,66±4,42\*10<sup>-9</sup> et un paramètre de Scheraga-Mandelkern ( $\beta$ ) de 0,64±0,02\*10<sup>6</sup> à 18,60±0,00\*10<sup>6</sup>.

Ces résultats sont dans l'intervalle des valeurs citées par **Morris et** *al.* (2014) pour Rh (12-55 nm), Rg (13-45 nm) et par **Masuelli (2011)** pour D ( $5*10^{-6}$  à  $2*10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s) et pour B de 3,29  $*10^{6}$  à 3,91 $*10^{6}$ . Les résultats de Rh sont > à ceux trouvés par **Masuelli (2011)** de 22 à 23,2 nm, alors qu'ils sont < à ceux trouvés par Li & *al.* (2013) pour Rh (0,1 à 0,2 µm).

### 3. Propriétés fonctionnelles des pectines extraites

# **3.1.** Propriétés électrophorétique (Potentiel Zéta) des pectines extraites de la pulpe de la courge

L'influence de la concentration en pectine (0,1 % à 4 %), du pH (4, 7 et 9) et de la force ionique du tampon acide citrique/ citrate de sodium ( $10^{-1}$  et  $10^{-2}$ ) sur le potentiel zêta ont été étudiées (voir tableaux en annexes).

L'effet de la concentration en pectine sur le PZ montre qu'à pH 4, le PZ augmente de  $-16,58\pm1,16$  à  $-1,50\pm0,24$  mV pour les concentrations en pectines allant de 0,1 % à 3 %, alors qu'il reste stable ( $-1,91\pm0,01$ et  $-1,50\pm0,24$  mV) pour les concentrations en pectines de 3 % et 4%, A pH 7, le PZ diminue de  $-23,67\pm0,84$  à  $-26,20\pm0,09$  mV pour les concentrations en pectines variant entre 0,1% à 2% ; alors qu'il augmente de  $-26,20\pm0,09$  à  $-14,90\pm0,73$ mV pour les concentrations en pectines de 2 à 4 %.

L'étude de l'effet de la force ionique du solvant sur le PZ et pour deux concentrations des pectines (0,5 % et 1 %) a montré qu'à une concentration de 0,5 %, le PZ diminue de -  $6,91\pm0,16$  à  $-13,56\pm1,05$  mV respectivement pour les forces ioniques de  $10^{-2}$  M et de  $10^{-1}$ M à pH4. Alors qu'à pH 7, le PZ s'élève de  $-38,45\pm1,05$  à  $-24,07\pm0,42$  mV, respectivement pour les forces ioniques de  $10^{-2}$  M et de  $10^{-1}$ M.

A une concentration de 1%, le PZ diminue de  $-1,23\pm 0,5$  à  $-16,53\pm 0,001$  mV respectivement pour les forces ioniques de  $10^{-2}$  M et de  $10^{-1}$ M à pH4. Alors qu'à pH 7, il augmente de  $-32,1\pm 0,7$  à  $-21,37\pm 0,63$  mV respectivement pour les forces ioniques de  $10^{-2}$  M et de  $10^{-1}$ M.

L'étude de l'effet du pH sur le PZ a montré que pour une concentration en pectine constante de 1 % et une force ionique constante de  $10^{-2}$  du tampon, le PZ de la molécule de pectine est négatif pour les pH allant de 4 à 9, il diminue avec l'augmentation du pH de 4 à 7, où les valeurs oscillent entre -0,86±0,04 à -37,80±0,001 mV ; il se stabilise entre le pH 7 et 9, où les valeurs oscillent entre -37,80±0,001 à -32,10±0,70 mV.

Des valeurs de mêmes ordres ont été trouvées par **Lutz et** *al.* (2009) pour les pectines de pomme et les pectines modifiées en solution dans NaCl préparées à pH 7, ces valeurs oscillent entre -53,00 et -8,00 mV. Des valeurs faibles par rapport aux résultats obtenues à pH 4 ont été trouvées par **Lutz et** *al.* (2009) de - 45,00 à -25,00 mV et **Castellani et** *al.* (2010) de -25,00 mV. **Jones et** *al.* (2009), ont trouvé qu'à pH 4,5, le PZ diminue avec l'augmentation de la concentration de pectine de betterave entre 0,1 et 0,5 %, où les valeurs obtenues allant de -30 à -18 mV.

Le PZ peut être influencé par la charge de la molécule à la surface, la distribution de cette charge au sein de la macromolécule pour une même confirmation, ou aux propriétés hydrodynamiques liées à la constante de coefficient de frottement visqueux. La mesure de la mobilité électrophorétique ou potentiel zêta (PZ) est une méthode utile pour caractériser les propriétés de la charge électrique à la surface des protéines et les hydrocolloïdes alimentaires (Lutz et *al.*, 2009).

Ce paramètre est le rapport entre la taille de la particule (Rh) et l'épaisseur de la double couche électrique ( $K^{-1}$ ) conditionnée par la force ionique et le coefficient de frottement visqueux (**Zimmermann et al., 2016; Delgado et al., 2007**). Les résultats de l'épaisseur de la double couche  $K^{-1}$  et du produit Ka du système constitué de la pectine extraite de la pulpe par HCl à pH 1,8 et du tampon acide citrique / citrate de sodium sont respectivement de 3,26 nm

et 10,47±0,19. Les équations reliant la mobilité électrophorétique et le potentiel d'une particule colloïdale dans un liquide contenant un électrolyte sous un champ électrique appliqué sont basées sur les équations électrocinétiques qui régissent le mouvement des particules.

Les résultats de l'effet combiné du pH / force ionique (fi) et du pH / concentration sur le potentiel zéta de la pectine extraite de la courge sont illustrés sur les figures 59 (a, b, et c), 60 (a et b) et 61 (a et b).

# 1. Pour les pectines extraites de la pulpe

Le modèle de régression ajusté aux données expérimentales de potentiel zéta pour la pectine extraite de la pulpe est obtenu :

# 🖊 pour la pectine extraite par l'eau

 avec R<sup>2</sup> = 0,899 pour l'effet combiné de la concentration et le pH de la solution de pectine sur PZ (figure 59 a):

 $\zeta$  - potential = 8,40 + 0,07*C* - 38,01*pH* + 5,40*C*<sup>2</sup> + 0,27*pH*<sup>2</sup> + 1,91

• avec  $R^2 = 0.955$  pour l'effet du pH et de la force ionique sur PZ (figure 59b):

 $\zeta - \text{potential} = 7,97 - 0,31fi - 42,23pH + 4,33fi^2 + 0,42pH^2 + 1,66$ 

avec R<sup>2</sup> = 0,825 pour l'effet de la concentration et de la force ionique sur le PZ (figure 59c) :

 $\zeta$  - potential = 36.56 - 14.48C + 727.44IS + 0.85C<sup>2</sup> - 6984.31pH<sup>2</sup> + 17.09



**Figure 59 :** Représentation en 3D et du contour de l'effet d'interaction de (a) concentrations de pectine et pH, (b) force ionique et pH, (c) concentrations de pectine et force ionique sur Z-potentiel de pectine extraite de la pulpe de la courge par l'eau, avec une modélisation par le modèle Paraboloïde.

#### **4** pour la pectine extraite par l'HCl

Pour la pectine extraite par HCl, l'effet du pH et de la force ionique sur PZ est illustré sur la figure 60a, le modèle de régression ajusté aux données PZ est obtenu avec  $R^2 = 0.995$ 

$$\zeta - \text{potential} = 89,045 - 25,83fi - 39,85pH + 1,57fi^2 + 28,23pH^2 + 1.04$$

Pour l'effet du pH et de la concentration sur PZ (figure 60b), le modèle de régression ajusté aux données PZ est obtenu avec  $R^2 = 0.781$ :

$$\zeta - \text{potential} = 53,13 - 17,29C - 1652,14pH + 1,08C^2 + 63649,35pH^2 + 29,100$$



**Figure 60.** Représentation en 3D et du contour de l'effet d'interaction de (a) concentrations de pectine et pH et (b) force ionique et pH sur Z-potentiel de pectine extraite de la pulpe de la courge par l'HCl avec une modélisation par le modèle Paraboloïde.

#### 2. Pour la pectine extraite de l'écorce par l'eau

Le modèle de régression ajusté aux données expérimentales de potentiel zéta pour la pectine extraite de l'écorce par l'eau est obtenu :

 avec R<sup>2</sup> = 0,930 pour l'effet combiné de la concentration et le pH de la solution de pectine sur PZ (figure 61 a):

$$\zeta - \text{potential} = 6,05 + 2,51C - 6,20pH - 1,79C^2 + 0,35pH^2 + 1,03$$

Pour l'effet du pH et de la force ionique sur PZ, le modèle de régression ajusté aux données PZ est obtenu avec  $R^2 = 0.957$  (figure 61b) :



$$\zeta - \text{potential} = 19,93 - 10,26pH - 456,99fi + 0,64pH^2 + 4570,49fi^2 + 1,22$$

**Figure 61:** Représentation en 3D et du contour de l'effet d'interaction de (a) concentrations de pectine (%) et pH, (b) force ionique et pH sur Z-potentiel de pectine extraite d'écorce de courge par l'eau, avec une modélisation par le modèle Paraboloïde.

Selon Zsiva'novits et al. (2005), la pectine est un polyélectrolyte anionique où les interactions ioniques peuvent avoir un impact important sur son comportement dans les solutions. Des facteurs tels que la force ionique, le pH et la concentration, ainsi que la densité de charge et la distribution de cette charge sur les macromolécules peuvent influencer ses propriétés physicochimiques.

#### 3.2. Propriétés tensio-actives des pectines de courge

Les phénomènes de tension de surface jouent un rôle dans toute technologie de dispersion. L'utilisation de molécules actives en surface est dirigé vers la réduction de tension de surface entre huile/ eau ou air /eau.

Les résultats de la mesure de tension de surface ( $\Pi$ ) et des propriétés viscoélastiques à l'interface air/eau et huile / eau (exprimée en mNm<sup>-1</sup>) des pectines courges sont rapportées dans le tableau 26. Selon les conditions expérimentales choisies, la tension de surface varie de 37,26±0,7 mN/m<sup>-1</sup> à 52,905±0,2 mNm<sup>-1</sup> à l'interface air/eau et de 5,77±1,3 mNm<sup>-1</sup> à 11,72±1,3 mNm<sup>-1</sup> à l'interface huile/eau. A pH 4, la tension superficielle à l'interface air/eau diminue avec l'augmentation de la concentration de pectine, elle descend de 52,905±0,2 mNm<sup>-1</sup> pour une concentration de 0,1 % de pectine à 45,755±1,2 mNm<sup>-1</sup> pour 0,5 % de pectine. A pH 7, l'augmentation de la concentration en pectine de 0,1 à 0,5 % ne change pas la tension superficielle à l'interface air/eau, où les valeurs sont respectivement de 37,26±0,7 mNm<sup>-1</sup> et de 37,845±1,1 mNm<sup>-1</sup>.

Pour une concentration en pectine constante, la tension de surface à l'interface air/eau diminue avec l'augmentation du pH. Elle diminue de  $52,905\pm0,2$  mNm<sup>-1</sup> à  $37,26\pm0,7$  mNm<sup>-1</sup> et de  $45,755\pm1,2$  mNm<sup>-1</sup> à de  $37,845\pm1,1$  mNm<sup>-1</sup> respectivement pour 0,1% et 0,5% de pectine de courge. Ces résultats montrent bien que la pectine de courge présente un pouvoir tensioactif élevé, où elle permet d'abaisser la tension de surface de l'eau de 71,12 mNm<sup>-1</sup> à des valeurs de l'ordre de 35 mNm<sup>-1</sup>.

Dans cette étude l'huile de colza a été utilisée pour déterminer la tension de surface de la pectine à l'interface huile/eau. Elle a une tension superficielle de 25,00 mNm<sup>-1</sup> à la température de 20°C. A pH 4, la tension de surface ( $\Pi$ ) dans l'interface huile/eau abaisse de 25,00 mNm<sup>-1</sup> à 11,72±1,3 mNm<sup>-1</sup> pour 0,5 % de pectine et à 5,77±1,3 mNm<sup>-1</sup> pour 0,1 % de pectine.

A pH 7, la pectine de courge est très active dans l'interface huile/eau pour les deux concentrations étudiées. L'influence du pH sur l'interface huile/eau est très remarquable, à 0,1 % de pectine, la tension superficielle ( $\Pi$ ) décroît avec la diminution du pH, où elle chute à 7,565±0,3 mNm<sup>-1</sup> à pH 7 et à 5,77±1,3 mNm<sup>-1</sup> à pH 4. Alors qu'à 0,5 % de pectine, la tension superficielle ( $\Pi$ ) augmente avec la diminution du pH où il passe de 6,06 ±0,01 mNm<sup>-1</sup> à pH 7 à 11,72±1,3 mNm<sup>-1</sup> pH 4.

**Tableau 25 :** Propriétés viscoélastiques à l'interface huile/eau et à air/eau de la pectine de courge (0,1 % et 0, 5 %) solubilisée dans le tampon de citrate d'acide citrique/citrate déterminée à pH 4 et pH 7 à la température ambiante (20°C).

	Tension interfaciale (mNm <sup>-1</sup> )	Module dilatatoire interfaciale (E*) (mNm <sup>-1</sup> )	Partie réelle (E') (mNm <sup>-1</sup> )	Partie imaginaire (E") (mNm <sup>-1</sup> )
Interface air / eau à 0,1 % et pH 4	52,905±0,2	$41,39 \pm 0,16$	3,96 ± 0,11	41,20 ± 0,15
Interface air / eau de à 0,1 % et pH 7	$37, 26 \pm 0, 7$	41, 36 ± 0,11	3,89 ± 0,12	41,22 ± 0,14
Interface air / eau de à 0,5 % et pH 4	45,755 ± 1,2	$19,70 \pm 0,18$	3,31 ± 0,09	19,42 ± 0,18
Interface air / eau de à 0,5 % et pH 7	37,845 ± 1,1	$29,24 \pm 0,75$	7,13 ± 0,21	28,36 ± 0,72
Interface huile / eau à 0,1 % et pH 4	5, 77 ±1,3	$7,57 \pm 0,18$	$-0,659 \pm 0,15$	$7,54 \pm 0,19$
Interface huile / eau de à 0,1 % et pH 7	7, 565 ±0, 3	14,13 ± 0,04	$0,82 \pm 0,08$	14,10 ± 0,05
Interface huile / eau de à 0,5 % et pH 4	11, 72 ± 1,3	15,39 ± 0,15	-0,67 ± 0,2	15,37 ± 0,15
Interface huile / eau de à 0,5 % et pH 7	6.06 ± 0,01	17, 21± 0,03	$0,540 \pm 0,03$	17, 20 ± 0,03

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par **Lutz et** *al.* (2009) pour la pectine de pomme à 0,5 %, pH 6 et à température ambiante pour l'interface huile/eau de 5,6 à 6,3 mNm<sup>-1</sup>, alors que les valeurs trouvées à l'interface air/eau sont > à celles trouvées par ces auteurs (55 - 63 mNm<sup>-1</sup>). **Leroux et** *al.* (2003), ont trouvé pour les pectines de betteraves à 2 % et à pH 3,8 des valeurs variant de 19, 4 à 31,3 mNm<sup>-1</sup>. Le poids moléculaire, la flexibilité et la solubilité des pectines peuvent être considérés comme les causes de cette propriété tensioactive pour les deux interfaces (**Leroux et** *al.*, 2003). Cette activité de surface est une propriété intrinsèque du polysaccharide lui-même (**Garti et Reichman, 1994; Garti et al., 1999 cité par Lutz et** *al.*, 2009; **Huang et** *al.*, 2001). Par conséquent, l'activité de surface est très probablement dérivée de la composition des groupes fonctionnels interne de la pectine (**lutz et** *al.*, 2009).

La figure 62 représente la cinétique de la tension superficielle ( $\Pi = \gamma 0 - \gamma$ ) à l'interface huile / eau et air / eau obtenue par le tensiomètre à gouttes. Cette figure montre l'apparition de trois périodes. Ces résultats sont semblables à ceux trouvés par **Mezdour et** *al.* (2008), **Castellani et** *al.* (2010) et Mezdour et *al.* (2011).



**Figure 62 :** Cinétique de la tension superficielle ( $\Pi = \gamma 0 - \gamma$ ) à l'interface huile/eau (A) et air/eau (B) obtenue par le tensiomètre à gouttes.

La cinétique à l'interface commence par une période d'introduction, ce phénomène est généralement observé pour les polysaccharides et les protéines (Mezdour et *al.*, 2008). Elle correspond au temps d'adsorption et de diffusion des tensioactifs à l'interface (MacRitchie et *al.*, 1963 et Miller et *al.*, 2001 cités Mezdour et *al.*, 2008 ; Castellani et *al.*, 2010).

Selon Mezdour et *al.* (2008), l'adsorption des molécules de tensioactif est influencée par plusieurs facteurs, y compris les mécanismes de diffusion, le poids moléculaire et la concentration du tensioactif. Certains auteurs considèrent cette période comme un temps de latence liée à la flexibilité des macromolécules et leur changement de conformation après avoir été adsorbée. Cette période se termine lorsque l'interface est occupée par un certain nombre de molécules.

La deuxième période commence par une diminution rapide de la tension superficielle. Au cours de cette période, la tension superficielle atteint sa valeur maximale qui correspond à la saturation de l'interface. L'équilibre se produit impliquant un ordre progressif du polymère segment dans la couche de surface qui a permis de se déplacer vers un état d'énergie libre minimale. À ce niveau, il y a formation d'un film multicouche. Après 10 h, l'abaissement de la tension superficielle est lent et à 15 h et la tension superficielle atteint sa valeur optimale (figure 63).

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Ckinson et *al.* (1988), Ganzevles et *al.* (2007) et Mezdour et *al.* (2008) pour l'hydroxypropyl cellulose (HPC), par Castellani et *al.* (2010) pour Acacia senegal, Acacia seyal et la pectine de betterave à sucre et par Mezdour et *al.*, (2011) pour la lécithine de tournesol. Ces autres ont montré que l'équilibre à l'interface est atteint en raison de la flexibilité des molécules tensioactives et de l'état de sa structure.



**Figure 63** : Evolution de la tension de surface à l'interface huile/eau (A) et air/eau (B) de la pectine de courge à différentes concentrations et à 20°C ( $\circ\Pi$  à la concentration 0,1% pH 7 ; • $\Pi$  à la concentration 0,1 % pH4 ;  $\nabla\Pi$  à la concentration 0,5 % pH4 ;  $\Delta\Pi$  à la concentration 0,5 % pH 7).

Renard et *al.* (2006) ont ajouté la concentration réellement adsorbée de pectine et la charge de surface des molécules adsorbées. Pour être efficaces à l'interface, les polysaccharides devraient améliorer l'énergie d'activation des complexes adsorbés et les processus nécessaires pour réduire efficacement la tension superficielle (Castellani et *al.*, 2010).

Ces pectines présentent un comportement viscoélastique cité précédemment. Dans ce cas ces pectines possèdent à la fois une composante plastique et une composante élastique. Et ces deux composantes s'expriment plus ou moins selon la contrainte ou la déformation imposée et l'échelle de temps. Lorsque la composante plastique domine sur la composante élastique, le comportement étant dans ce cas plus proche de celui du plastique pur que de celui de l'élastique pur, la pectine se caractérise par une certaine faculté à l'écoulement (pseudoplastique, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant). Dans le cas contraire, la composante élastique domine sur la composante plastique domine sur la composante plastique, la pectine s'apparente plus à un solide et ici ce sont ses propriétés mécaniques qui sont plus intéressantes que l'écoulement.

Cette étude montre que la pectine de courge présente un module viscoélastique où les résultats montrent que le module viscoélastique (E\*)  $\approx$  le module élastique (E") pour les différentes conditions étudiées. Les paramètres physiques influençant ce phénomène sont: la tension interfaciale à l'interface libre (g<sub>0</sub>), la tension interfaciale à l'équilibre (gN), le temps d'atteindre la moitié de la diminution totale de la tension interfaciale (t<sub>50</sub>) et SL<sub>50</sub> qui est liée à la diminution taux ou pente de la courbe de cinétique à ce dernier point t<sub>50</sub> (tableau 24 et les figures de 64 à 67).

Ces résultats montrent que ces pectines sont très intéressantes comme agent de gélification. Dans l'industrie alimentaire la principale propriété technologique recherchée de la pectine est sa capacité de gélifier le milieu dans des conditions précises et la force du gel généralement augmente avec l'augmentation du poids moléculaire.

Selon **Dea et Madden (1986)** cité par **Imeson (2010)**, La présence de groupement acétyles peut empêcher la gélification de la pectine, mais en même temps, cette macromolécule est un émulsifiant et un stabilisant utile. Ceci est dû aux groupements acétyles améliorant le caractère hydrophobe de la molécule et lui conférant un caractère tensio-actif. Cela signifie qu'il peut agir comme agent interfacial dans les systèmes huile/ eau et air / eau, en maintient les caractéristiques de viscosité.

#### 3.3. Propriétés émulsifiantes des pectines extraites

Les résultats de la turbidité des pectines extraites de la courge et de la courgette sont illustrés sur les tableaux 24 et 25. Les valeurs de la turbidité des pectines extraites de courge allant de 19,22±2,0 % à 59,51±1,41 %.

La courgette semble être une meilleure source de pectine douée d'une forte activité émulsifiante et un bon pouvoir émulsifiant par rapport aux pectines extraites de la courge, où les valeurs obtenues se situent entre 39,29±1,70 % et 84,59±0,51 %.



**Figure 64** : Tension de surface en fonction de temps  $\frac{1}{2}$  à l'interface air /eau.



**Figure 65** : Tension de surface ( $\gamma_0$ - $\gamma$ ) en fonction de temps<sup>-1/2</sup> à l'interface air /eau.



Figure 66: Tension de surface en fonction de temps  $\frac{1}{2}$  à l'interface huile /eau.



**Figure 67** : Tension de surface en fonction de temps<sup>-1/2</sup> à l'interface huile /eau.

Tableau 26: Activité émulsifiante des pectines exprimée par la turbidité (%).

Courge	Courgette
43,64±2,61	52,348±0.08
59,51±1,405	63,078±2,06
43,71±1,09	76,26±0,14
38,34±3,38	53,631±0.00
36,96±1,12	72,56±1,51
43,09±0,00	41,40±2,44
19,22±2,00	42,911±0.56
51,500±3,23	84,59±0.51
$57,74{\pm}0.00$	79,09±0,16
53,98±0,13	39,29±1.70
42,79±2,02	44,87±1.35
33,96±4,87	58,503±0.13
34,07±0,34	66,62±0,79
41,70±0,00	62,54±1,70
46,596±1,45	43,67±1,46
42,18±2,71	64,53±2,21
34,06±1,68	74,47±0,63
50,93±1,29	48,18±1,46
	Courge $43,64\pm2,61$ $59,51\pm1,405$ $43,71\pm1,09$ $38,34\pm3,38$ $36,96\pm1,12$ $43,09\pm0,00$ $19,22\pm2,00$ $51,500\pm3,23$ $57,74\pm0.00$ $53,98\pm0,13$ $42,79\pm2,02$ $33,96\pm4,87$ $34,07\pm0,34$ $41,70\pm0,00$ $46,596\pm1,45$ $42,18\pm2,71$ $34,06\pm1,68$ $50,93\pm1,29$

SAC : Séchés par air chaud

Ces valeurs sont dans l'intervalle des valeurs trouvées par **Leroux et** *al.* (2003) et **Yapo et** *al.* (2007) qui sont respectivement de 43,2 % et 47,1 % pour les pectines de betterave. Cette propriété émulsifiante des pectines peut être expliquée par le fait que ces hydrocolloïdes ayant une activité interfaciale élevée, augmentent la viscosité de la phase aqueuse et réduisent la tendance des globules d'huile de se disperser, d'émerger et de fusionner. Les résultats de la mesure de la tension de surface pour la pectine de courge extraite par l'oxalate d'ammonium confirment ce phénomène (5,77±1,3 mN/m à 11,72±1,3 mN/m).

Ces auteurs ont montré que cette activité est liée à la capacité de la pectine de réduire la tension de surface et que ce processus est influencé par les propriétés physicochimiques de ces macromolécules, notamment son poids moléculaire et son degré d'estérification. Ces

paramètres sont influencés par les conditions d'extraction de ces macromolécules (**Yapo et al., 2007**); à ces paramètres s'ajoute les caractéristiques du milieu, notamment le pH, la présence des polyélectrolytes et la température (**Krzan, 2013**).

La figure 68 montre les photographies des émulsions préparées à base des pectines extraites de courge et courgette. Ces photographies ont été analysées par un logiciel de traitement d'image normalisé qui est image Plus à fin de déterminer la taille des particules formant ces émulsions. Les résultats obtenus montrent que les diamètres des particules formant ces émulsions vont de 0,1 à 20,7  $\mu$ m, dont la majorité d'entre elles est dans l'intervalle de 2 et 5  $\mu$ m. Ces émulsions se présentent comme une dispersion colloïdale dans laquelle la solution de pectine est dispersée dans une phase huileuse. Selon **Schramm (2005)**, La gamme de taille classique pour les dispersions colloïdales varie entre 1 nm - 1 mm en supposant que les espèces dispersées ont une forme sphérique.

Des valeurs de diamètres similaires aux valeurs obtenues ont été trouvées par Aoki et *al.* (2005) (0,5  $\mu$ m à 2,0  $\mu$ m) pour les émulsions préparées à base de la pectine commerciale à 0,2 % à 0,4 % en solution dans l'acide acétique 100 mM à pH 3, par Drusch (2007) (1,58  $\mu$ m à 18,1  $\mu$ m) pour les pectines de betteraves à des concentrations variant de 1,1 % à 2,2 % et par Guo et *al.* (2014) (8,96  $\mu$ m à 11,02  $\mu$ m) pour la pectine de pamplemousse.

L'évolution de la stabilité des émulsions à base de pectine de courge extraites par l'oxalate d'ammonium a été suivie en fonction de la concentration (0,1 et 0,5 %), du pH (4 et 7) et de la température de stockage (4°C et 23°C). Les résultats obtenus sont illustrés sur les tableaux 28, 29 et les figures 69 et 70.

Les résultats obtenus montrent que la déstabilisation des émulsions préparées est plus intense pour celles préparées à pH 4 et à la concentration 0,1 %. Cette déstabilisation commence dès les 7 premiers jours. Les pectines de courge donnent des émulsions plus stables à la concentration 0,5 % quelques soit la température de stockage et le pH. Les émulsions préparées à pH 7 pour les concentrations étudiées sont stables pendant la période étudiée.

Ces observations sont en accord avec celles de l'analyse d'image des photographies prises pour les émulsions préparées observées au grossissement 10\*2,5. La fréquence de la distribution des diamètres de gouttelettes d'huile est illustrée dans le tableau 29. Les résultats obtenus montrent que 75 % des particules ayant des diamètres allant de 0,70 µm à 1,59 µm

dans le premier jour de stockage à 4°C et à 23°C, tandis que 25 % d'entre elles ayant 0,38 % pour toutes les émulsions préparées.

Après 30 jours de stockage, la taille de ces particules augmente considérablement pour les 75 % de particules présentes dans les émulsions préparées. Des valeurs élevées sont enregistrées pour les émulsions 3, 4, 6 et 8, respectivement préparées à 0,1 % /pH 7/ 4°C, 0,1 % /pH 7/ 23°C, 0,5 % / pH 4/ 23°C et à 0,5 % /pH 7/23°C. Ces valeurs vont de 4,51  $\mu$ m à 6,75  $\mu$ m pour la majorité et peuvent attendre 20,7  $\mu$ m en degré moindre pour d'autres. Ces changements sont moins intenses pour les émulsions 2, 5 et 7. Ces résultats montrent qu'à de faibles concentrations de pectine et à une température élevée les émulsions se déstabilisent.

**Fissor et** *al.* (2013) ont expliqué cette augmentation de la taille de gouttelette d'huile par la floculation et la coalescence de ces gouttelettes. Le procédé d'émulsification commerciale implique généralement l'utilisation des traitements d'homogénéisation à haute pression, ce qui peut modifier le comportement de l'interface des molécules actives (**Floury et al., 2003 ; Puppo et al., 2005 cités par Castellani et al., 2010).** 

La présence de groupements acétyles peut empêcher la gélification de la pectine, mais en même temps, la pectine est un émulsifiant et un stabilisant utile. Cela est dû aux groupements acétyles améliorant le caractère hydrophobe de la molécule et lui conférant un caractère tensio-actif. Cela signifie qu'il peut agir comme agent interfaciale dans les systèmes huile / eau et air /eau, maintien l'aspect visqueux de la préparation (**Dea et Madden, 1986 ; cités par Imeson, 2010**).

Dans les produits à faible teneur en matières grasses, la pectine est utilisée comme substitut de matière grasse lorsqu'elle lie l'eau et par conséquent améliore la stabilité de l'émulsion. Dans ce sens les pectines de courge et courgette peuvent être utilisées dans la préparation d'une large gamme de produits alimentaires, y compris pâtes à tartiner, mayonnaise, vinaigrettes, crème glacée, fromages fondus, soupes, sauces, desserts et produits de boulangerie dans lesquels la matière graisse peut être remplacée en tout ou en partie.

	Turbidité initiale	Turbidité après 7 j	Turbidité après 15 j	Turbidité après 21 j	Turbidité après 30 j
Emulsion 1	47,99 ±0,16	$46,58 \pm 0,17$	$46,65 \pm 0,43$	$46,24 \pm 0,29$	44,86 ±0,88
Emulsion 2	$45,30 \pm 0,10$	44,14 ±0,70	44,40 ±0,03	$43,76 \pm 0,64$	43,46 ±0,41
Emulsion 3	55,20 ±0,07	55,13 ±0,21	54,68 ±1,9	55,69 ±1,49	54,51 ±1,15
Emulsion 4	43,15 ±0,59	42,73 ±0,24	42,88 ±0,14	$42,08 \pm 2,21$	42,90 ±0,28
Emulsion 5	$42,95 \pm 0,03$	38,18±0,57	37,88 ±0,33	$36,41 \pm 0,62$	$35,57 \pm 0,4$
Emulsion 6	$40,14 \pm 2,21$	$38,79 \pm 0,01$	37,15 ±0,3	$37,14 \pm 1,35$	34,46 ±0,22
<b>Emulsion 7</b>	$37,65 \pm 0,07$	37,38 ±0,46	$37,45 \pm 0,24$	36,44 ±1,5	$35,63 \pm 0,21$
Emulsion 8	$36,22 \pm 0,05$	$36,20 \pm 0,07$	36,13 ±0,76	36,17 ± 0,79	$36,06 \pm 0,35$

**Tableau 27:** Turbidité (1/cm) des émulsions préparées à base des pectines de courge extraite par l'oxalate d'ammonium.

Emulsion 1 : émulsion préparée à 0,5 %, à pH 4 et à 4°C ; Emulsion 2: émulsion préparée à 0,5 %, à pH 4 et à 23°C ; Emulsion 3 : émulsion préparée à 0,5 %, à pH 7 et à 4°C Emulsion 4 : émulsion préparée à 0,5 %, à pH 7 et à 23°C ; Emulsion 5 : émulsion préparée à 0,1 %, à pH 4 et à 4°C ; Emulsion 6 : émulsion préparée à 0,1 %, à pH 4 et à 23°C Emulsion 7 : émulsion préparée à 0,1 %, à pH 7 et à 4°C ; Emulsion 8 : émulsion préparée à 0,1 %, à pH 7 et à 23°C.

Tableau 28 : Fréquence de distribution des diamètres des particules des émulsions préparées à base des pectines de courge extraite par l'oxalate
d'ammonium (0,1 % et 0,5 %) à pH 4 et 7 conservées à 4°C et 23°C.

Emulsions	Diamètre (µm) après 24 h			Diamètres (µm) après 30 j		
	25 %	50%	75 %	25 %	50%	75 %
Emulsion 1	0,38	0,38	0,70	0,38	0,38	0,70
Emulsion 2	0,38	0,38	0,70	0,38	0,70	2,10
Emulsion 3	0,38	0,38	0,70	0,38	1,08	4,51
Emulsion 4	0,38	0,38	0,70	0,38	1,08	6,61
Emulsion 5	0,38	0,38	0,70	0,38	0,70	1,59
Emulsion 6	0,38	0,38	1,08	0,38	1,08	4,59
Emulsion 7	0,38	0,54	1,59	0,38	0,70	2,10
Emulsion 8	0,38	0,38	0,79	0,38	0,70	6,75

 $\begin{array}{l} {\rm Emulsion} \ 1:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 4 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 2:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 4 \ / \ 23^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 3:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ / pH \ 7 \ / \ 4^{\circ}C \ ; \ {\rm Emulsion} \ 4:C \ 0.1 \ \% \ 4:C \ 6:C \ 6:C$ 



**Figure 68** : Photographies des émulsions préparées à base des pectines de courge et de courgette extaraites de la pulpe et de l'écorce (courge : 1927, 1923, 1868, 1844,1878; courgette : 1732 ; 2008 ; 2011), prélevées par une caméra digitale (FINEPIX JV200, JAPN) observées au microscope optique (ZEISS ; 10\*2,5 objective).



Figure 69: Photographies des émulsions préparées à base des pectines de courge dans les diffirentes conditions choisies (A) émulsiosn après 24h, (B) émulsiosn après 21j, (C) émulsions après 30 jours. (Photographies prélevées par une caméra digitale (FINEPIX JV200, JAPN) observées au microscope optique (ZEISS ; 10\*2,5 objective.

В

Page | 148



Figure 70: Evolution de la stabilité des émulsions préparées à base de la pectine de courge à 0,1 % et 0,5 %, stockées pendant 30 jours 4°C et 23°C.

#### 4. Analyses statistiques

#### 4.1. Analyse de variance

#### 4.1.1. Effet des facteurs de l'extraction sur le rendement

Lors de la production de pectine commerciale, l'objectif est d'obtenir des pectines hydrosolubles d'un degré d'estérification méthylique élevé avec un poids moléculaire aussi élevé et un rendement important. Selon **Imeson (2010)**, le rendement en pectine augmente avec des températures élevées, un temps long de traitement et de pH bas. Les conditions d'extraction typiques sont des combinaisons dans la gamme de 50-90 °C pendant 3-12 h à pH 1-3. Dans notre cas ces facteurs sont fixés : une température 82 °C, un pH de 1,8 et un temps de 60 mn. Dans cette étude d'autres facteurs ont été pris en considération : espèce (P. 1 et 2), partie (pr. 1 et 2), séchage (et. 1, 2 et 2) et solvant (sv. 1, 2 et 3). Afin d'estimer l'effet des conditions d'extraction, choisies une analyse statistique a été faite pour ressortir les meilleures conditions à retenir.

Le tableau 30 illustre les résultats de l'analyse de variance obtenue pour le rendement en pectine et l'effet combiné de différents facteurs étudiés. Les résultats obtenus montrent un effet très significatif (p < 0,001) de ces facteurs sur le rendement en pectines avec une puissance d'interaction de 99 % (voir annexes), cela laisse apparaître 9 groupes différents (de A à I).

Les meilleurs facteurs appartiennent au groupe A suivi par B, où les résultats montrent que le meilleur solvant c'est HCl suivi par l'oxalate d'ammonium. Les mauvaises conditions sont l'extraction de pectine à partir d'écorce fraiche par l'eau quelle que soit l'espèce. La courgette est plus riche en pectine par rapport à la courge, dont une grande quantité est localisée dans la pulpe.

#### 4.1.2. Effet des facteurs de l'extraction sur la composition des pectines

#### **Acides uroniques**

Le tableau 31 illustre les résultats de l'analyse de variance obtenus pour la teneur en acides uroniques des pectines extraites et l'effet combiné de différents facteurs étudiés. Les résultats obtenus montrent un effet très significatif (p < 0,001) des facteurs d'extraction sur cette fraction avec une puissance d'interaction de 99%. (Voir annexes), cela laisse apparaitre 16 groupes différents (de A à O). La courge lyophilisée (pulpe et écorce) donne des pectines très riches en acides uroniques si on utilise l'HCl ou l'eau pour l'extraction.
F1 F2 F3 F4 LIBELLES	MO	YENNES GROUPES HOMOGENES	
2 1 3 2 p2 -pr1-et3-sv2	28,36	А	
1 1 2 2 p1 -pr1-et2-sv2	26,68	A	
1 1 2 3 p1 -pr1-et2-sv3	24,08	A B	
2 2 3 2 p2 -pr2-et3-sv2	23,92	A B	
1 1 3 2 p1 -pr1-et3-sv2	23,74	A B	
1 2 3 3 p1 -pr2-et3-sv3	21,92	A B C	
2 1 2 3 p2 -pr1-et2-sv3	21,30	АВС	
1 2 3 2 p1 -pr2-et3-sv2	18,92	B C D	
1 1 3 3 p1 -pr1-et3-sv3	17,76	B C D	
2 1 2 2 p2 -pr1-et2-sv2	17,22	B C D	
2 2 2 3 p2 -pr2-et2-sv3	16,90	B C D	
2 2 2 2 2 p2 -pr2-et2-sv2	16,45	B C D	
1 1 1 2 p1 -pr1-et1-sv2	14,92	C D E	
2 1 3 3 p2 -pr1-et3-sv3	13,68	D E F	
1 2 2 2 p1 -pr2-et2-sv2	12,76	D E F G	
1 1 1 3 p1-pr1-et1-sv3	11,43	DEFGH	
1 2 2 3 p1 -pr2-et2-sv3	9,28	EFGHI	
2 2 3 3 p2 -pr2-et3-sv3	9,10	EFGHI	
2 2 3 1 p2 -pr2-et3-sv1	8,80	EFGHI	
2 1 2 1 p2 -pr1-et2-sv1	8,20	EFGHI	
1 2 1 2 p1 -pr2-et1-sv2	8,09	EFGHI	
1 1 1 1 p1 -pr1-et1-sv1	6,23	FGHI	
1 2 1 3 p1 -pr2-et1-sv3	6,19	FGHI	
1 1 3 1 p1-pr1-et3-sv1	6,18	FGHI	
2 1 1 1 p2 -pr1-et1-sv1	6,02	F G H I	

**Tableau 29**: Analyse de variance pour le rendement en pectines.

2 2 2 1 p2 -pr2-et2-sv1	5,85	FGHI
2 1 3 1 p2 -pr1-et3-sv1	5,74	FGHI
2 1 1 3 p2 -pr1-et1-sv3	5,45	FGHI
2 2 1 2 p2 -pr2-et1-sv2	4,98	G H I
2 1 1 2 p2 -pr1-et1-sv2	4,62	G H I
1 2 3 1 p1 -pr2-et3-sv1	4,36	G H I
1 1 2 1 p1 -pr1-et2-sv1	3,14	H I
1 2 2 1 p1 -pr2-et2-sv1	2,79	Ι
2 2 1 1 p2 -pr2-et1-sv1	2,53	Ι
2 2 1 3 p2 -pr2-et1-sv3	2,51	Ι
1 2 1 1 p1 -pr2-et1-sv1	1,69	Ι

Le traitement thermique seul (extraction à l'eau) ne favorise pas l'extraction des acides uroniques en quantité importante (groupes M, N et O). Le séchage de la matière première augment la teneur en acides uroniques.

### Acides galacturonique :

Le tableau 32 illustre les résultats de l'analyse de variance obtenus pour la teneur en acides galacturonique des pectines extraites et l'effet combiné de différents facteurs étudiés. Les résultats obtenus montrent un effet très significatif (p < 0,001) des facteurs d'extraction sur ce composant avec une puissance d'interaction de 99%. (Voir annexes), cela laisse apparaitre 17 groupes différents (de A à P). Les résultats montent l'effet négatif de l'HCl sur l'acide galacturonique. Les deux légumes séchées (pulpe et écorce) donnent des pectines très riches en acides galacturonique si on utilise l'oxalate d'ammonium. L'état frais donne des pectines de faibles teneurs en acide galacturonique, surtout si on utilise l'HCl ou l'eau pour l'extraction (groupes de L à O).

La molécule de pectine se présente sous la forme d'un polymère linéaire d'acides Dgalacturoniques joints en a (1-4) par une liaison glycosidique. La pectine commerciale de pomme et de citron présente une teneur en acide galacturonique de 76,4 % pour le citron et de 60,8 % pour la pomme selon **Kravatchenko et al., 1992** cités par **Imeson (2010)**.

F1 F2 F3 F4 LIBELLES	MO	YENNES GROUPES HOMOGENES
1 2 3 2 p1 -pr2-et3-sv2	64,99	А
1 1 3 1 p1 -pr1-et3-sv1	64,19	A B
2 1 2 2 p2 -pr1-et2-sv2	62,88	A B C
1 1 2 1 p1 -pr1-et2-sv1	62,69	A B C
2 1 2 1 p2 -pr1-et2-sv1	62,04	A B C D
2 2 2 3 p2 -pr2-et2-sv3	61,45	A B C D
1 2 3 3 p1 -pr2-et3-sv3	60,76	B C D
1 2 3 1 p1 -pr2-et3-sv1	60,14	B C D
2 2 2 1 p2 -pr2-et2-sv1	59,30	CDE
2 1 1 3 p2 -pr1-et1-sv3	58,43	DEF
1 1 1 2 p1-pr1-et1-sv2	56,06	EFG
1 2 1 1 p1 -pr2-et1-sv1	55,86	EFG
1 1 3 3 p1 -pr1-et3-sv3	55,06	F G H
1 1 2 3 p1 -pr1-et2-sv3	54,50	G H
2 1 1 2 p2 -pr1-et1-sv2	54,33	G H
1 2 2 1 p1 -pr2-et2-sv1	52,76	G H I
2 1 1 1 p2 -pr1-et1-sv1	52,47	GHIJ
1 1 1 1 p1 -pr1-et1-sv1	52,28	GHIJ
1 2 1 3 p1 -pr2-et1-sv3	51,43	НІЈ
2 2 1 2 p2 -pr2-et1-sv2	50,86	НІЈ
2 2 3 3 p2 -pr2-et3-sv3	50,09	I J K
2 1 2 3 p2 -pr1-et2-sv3	49,63	IJKL
1 1 2 2 p1 -pr1-et2-sv2	49,33	IJKL
2 1 3 1 p2 -pr1-et3-sv1	48,80	IJKL
1 1 3 2 p1 -pr1-et3-sv2	48,33	IJKL

 Tableau 30 : Analyse de variance pour la teneur en acides uroniques.

2 1 3 3 p2 -pr1-et3-sv3	48,26	IJKL
2 2 3 2 p2 -pr2-et3-sv2	47,90	JKL
2 2 2 2 2 p2 -pr2-et2-sv2	47,70	JKLM
1 2 2 3 p1 -pr2-et2-sv3	47,68	JKLM
1 2 2 2 p1 -pr2-et2-sv2	46,21	K L M N
1 1 1 3 p1 -pr1-et1-sv3	45,54	K L M N
1 2 1 2 p1 -pr2-et1-sv2	45,21	L M N
2 2 3 1 p2 -pr2-et3-sv1	43,67	M N
2 1 3 2 p2 -pr1-et3-sv2	42,35	N O
2 2 1 1 p2 -pr2-et1-sv1	40,24	0
2 2 1 3 p2 -pr2-et1-sv3	0.00	Р

 Tableau 31: Analyse de variance pour la teneur en acide galacturonique.

F1 F2 F3 F4 LIBELLES	MO	YENNES GROUPES HOMOGENES
1 1 3 1 p1 -pr1-et3-sv1	61,69	А
2 2 2 3 p2 -pr2-et2-sv3	61,01	A B
1 2 3 2 p1 -pr2-et3-sv2	60,15	A B C
2 1 2 2 p2 -pr1-et2-sv2	59,51	A B C D
2 2 1 3 p2 -pr2-et1-sv3	57,83	A B C D E
1 2 3 1 p1 -pr2-et3-sv1	57,72	A B C D E
1 2 3 3 p1 -pr2-et3-sv3	57,19	ABCDEF
1 1 2 1 p1 -pr1-et2-sv1	56,39	ABCDEFG
2 2 1 2 p2 -pr2-et1-sv2	55,14	ABCDEFGH
2 1 2 1 p2 -pr1-et2-sv1	54,83	BCDEFGHI
1 2 1 1 p1 -pr2-et1-sv1	53,68	CDEFGHIJ
2 1 1 2 p2 -pr1-et1-sv2	52,96	DEFGHIJK
2 1 1 3 p2 -pr1-et1-sv3	52,45	ЕГСНІЈК

# Partie expérimentale

1 1 3 3 p1 -pr1-et3-sv3	52,04	EFGHIJK
2 1 1 1 p2 -pr1-et1-sv1	50,93	EFGHIJKL
2 2 2 1 p2 -pr2-et2-sv1	50,80	EFGHIJKL
1 1 1 1 p1-pr1-et1-sv1	50,29	FGHIJKLM
1 2 2 1 p1 -pr2-et2-sv1	50,05	GHIJKLM
1 1 2 3 p1 -pr1-et2-sv3	49,90	GHIJKLM
1 2 1 3 p1 -pr2-et1-sv3	48,14	HIJKLMN
1 1 1 2 p1 -pr1-et1-sv2	47,99	IJKLMN
1 1 2 2 p1 -pr1-et2-sv2	47,84	IJKLMN
2 2 3 3 p2 -pr2-et3-sv3	47,19	JKLMN
2 2 2 2 2 p2 -pr2-et2-sv2	47,18	JKLMN
1 2 2 3 p1 -pr2-et2-sv3	46,67	JKLMN
1 1 3 2 p1 -pr1-et3-sv2	46,31	JKLMN
1 2 2 2 p1 -pr2-et2-sv2	45,86	K L M N
2 2 3 2 p2 -pr2-et3-sv2	45,54	K L M N
2 1 3 3 p2 -pr1-et3-sv3	44,04	LMNO
2 1 2 3 p2 -pr1-et2-sv3	43,75	LMNO
2 1 3 1 p2 -pr1-et3-sv1	43,47	LMNO
1 1 1 3 p1 -pr1-et1-sv3	43,23	ΜΝΟ
2 2 3 1 p2 -pr2-et3-sv1	41,60	N O
1 2 1 2 p1 -pr2-et1-sv2	41,43	N O
2 2 1 1 p2 -pr2-et1-sv1	38,26	O P
2 1 3 2 p2 -pr1-et3-sv2	36,01	

### **Oses neutres**

Le tableau 33 illustre les résultats de l'analyse de variance obtenus pour le rendement en pectine et l'effet combiné de différents facteurs étudiés. Les résultats obtenus montrent un effet très significatif (p < 0,001) des facteurs d'extraction sur le rendement en pectines avec une puissance d'interaction de 99%. (Voir annexes), cela laisse apparaitre 14 groupes différents (de A à M). Les résultats montent que les écorces sont moyennement plus riches en oses neutres que la pulpe et que l'HCl et l'eau exercent un effet négatif sur cette fraction. La pulpe de courge à l'état frais donne des valeurs très faibles (2,58 %) sous l'action du traitement thermique seul (eau).

**Tableau 32** : Analyse de variance pour la teneur en oses neutres.

F1 F2 F3 F4 LIBELLES	MO	YENNES GROUPES HOMOGENES	
1 2 2 1 p1 -pr2-et2-sv1	29.11	А	
2 2 2 2 2 p2 -pr2-et2-sv2	24.15	В	
2 2 1 2 p2 -pr2-et1-sv2	23.42	B C	
2 2 3 1 p2 -pr2-et3-sv1	22.58	BCD	
2 1 2 3 p2 -pr1-et2-sv3	22.08	BCD	
2 1 1 1 p2 -pr1-et1-sv1	21.10	BCDE	
1 2 2 3 p1 -pr2-et2-sv3	20.78	BCDE	
2 2 3 3 p2 -pr2-et3-sv3	20.35	BCDE	
2 1 3 2 p2 -pr1-et3-sv2	19.89	BCDE	
1 2 1 2 p1 -pr2-et1-sv2	19.33	BCDE	
2 2 3 2 p2 -pr2-et3-sv2	18.92	BCDE	
2 1 1 2 p2 -pr1-et1-sv2	18.32	BCDEF	
1 1 3 2 p1 -pr1-et3-sv2	17.65	BCDEFG	
2 1 2 2 p2 -pr1-et2-sv2	17.05	CDEFG	
1 1 3 1 p1 -pr1-et3-sv1	16.69	DEFG	

# Partie expérimentale

1 2 1 3 p1 -pr2-et1-sv3	15.24	ЕГСН
2 1 1 3 p2 -pr1-et1-sv3	15.14	ЕГСН
2 2 2 3 p2 -pr2-et2-sv3	14.86	ЕГСН
1 2 1 1 p1 -pr2-et1-sv1	14.85	ЕГСН
1 1 2 3 p1 -pr1-et2-sv3	14.66	ЕГСН
2 1 3 3 p2 -pr1-et3-sv3	12.38	FGHI
1 1 2 2 p1 -pr1-et2-sv2	12.22	FGHI
2 2 1 1 p2 -pr2-et1-sv1	11.36	GHIJ
1 1 1 3 p1 -pr1-et1-sv3	11.33	GHIJ
2 2 2 1 p2 -pr2-et2-sv1	9.35	НІЈК
1 2 3 3 p1 -pr2-et3-sv3	8.85	HIJKL
1 2 3 1 p1 -pr2-et3-sv1	8.35	IJKL
1 1 3 3 p1 -pr1-et3-sv3	6.28	JKL
2 1 2 1 p2 -pr1-et2-sv1	5.97	JKLM
1 1 2 1 p1 -pr1-et2-sv1	5.04	K L M
1 1 1 2 p1 -pr1-et1-sv2	4.74	K L M
1 2 2 2 p1 -pr2-et2-sv2	3.74	K L M
2 1 3 1 p2 -pr1-et3-sv1	3.51	K L M
1 2 3 2 p1 -pr2-et3-sv2	3.22	K L M
1 1 1 1 p1 -pr1-et1-sv1	2.58	L M
2 2 1 3 p2 -pr2-et1-sv3	0.00	M 4/

Les pectines sont donc principalement caractérisées par leur teneur en acide galacturonique (D-galA), la longueur des chaînes d'acides galacturoniques (masse moléculaire) et le nombre de substituants autre qu'osidiques. Les pectines commerciales de pomme sont riches aussi en oses neutres (27,0 %) par rapport celle de citron (8,5 %) (**Kravatchenko et al., 1992** cités par **Imeson (2010)**. Certains auteurs ont montré que la présence des oses neutres et leur répartition le long de la chaîne principale peuvent affecter la formation des zones de jonction. Ces chaînes latérales ne semblent pas affecter l'élasticité mais plutôt les propriétés du gel (notamment la force du gel peut être supérieure).

### Teneur en méthanol

Les résultats de l'analyse de variance obtenus pour de la teneur en méthanol des pectines extraites et l'effet combiné de différents facteurs étudiés. Les résultats obtenus montrent un effet très significatif (p < 0,001) des facteurs d'extraction sur ce groupement avec une puissance d'interaction de 99%. (Voir annexes), cela laisse apparaitre 3 groupes différents (de A à C). Les résultats montrent que le séchage dégrade les groupements méthyls et l'oxalate est le meilleur solvant pour obtenir des pectines hautement méthylées. Les pectines commerciales de pomme sont riches aussi en groupements méthyles de 3,6 % (DM égal 74,3 %) par rapport celle de citron de 4,4 % (DM égal 71,5 %) (**Kravatchenko et al., 1992** cités par **Imeson (2010)**. Le degré d'estérification ainsi que la distribution des groupes carboxyles le long de la chaîne affectent la température de gélification et la force du gel.

## **Polyphénols :**

Les résultats montrent qu'il n'y a pas une différence significative entres les pectines étudiés de point de vue teneur en polyphénols, où les facteurs étudiés n'ont pas un effet sur ce paramètre. (Degré de puissance d'interaction faible 64%) (Voir annexes). La présence de cette fraction dans les pectines améliore leurs propriétés fonctionnelles (technologiques et thérapeutiques).

La figure 71 (a, b et c) représente les coefficients de régression (MLR) ou PLS qui déterminent l'influence des conditions d'extraction choisies sur la composition et le rendement en pectines. Le diagramme de coefficients présente les coefficients de régression (MLR) ou PLS avec des intervalles de confiance. Le diagramme de coefficients est centré sur les données et mis à l'échelle, ce qui rend les coefficients comparables. La taille des coefficients représente la variation de la réponse lorsqu'un facteur varie de 0 à 1, en unités codées, alors que les autres facteurs sont maintenus à leurs taux. Le coefficient est significatif

(différent du bruit), lorsque l'intervalle de confiance n'est pas nul. Avec les conceptions Factorial et Plackett Burmann, les coefficients sont la moitié de la taille des effets. Ceux-ci expriment le changement dans la réponse lorsque les facteurs varient du niveau faible au niveau élevé.



Figure 71 (a) : Coefficient du modèle de réponse du rendement aux facteurs d'extraction



Figure 71 (b) : Coefficient du modèle de réponse composition des pectines aux facteurs d'extraction (acides uroniques).



Investigation: analyse de rendement et composition (PLS, comp.=5) Scaled & Centered Coefficients for Methanol



Investigation: analyse de rendement et composition (PLS, comp.=5) Effects for Oses neutres



Figure 71 (c) : Coefficient du modèle de réponse composition des pectines aux facteurs d'extraction (teneur en méthanols, oses neutres et polyphénols).

Les figures de 72 à 78 montrent les interactions à retenir pour chaque paramètre étudié en fonction des conditions d'extraction de pectines :

- Pour le rendement l'effet de séchage (état de la matière première) et le type de solvant. L'interaction entre ces deux facteurs peut être retenue pour un bon rendement de pectines, alors que les restes des facteurs sont des facteurs qui peuvent affecter le rendement.
- Pour l'acide galacturonique et d'autres types des acides uroniques les facteurs qui favorisent un meilleur taux d'extraction de ce composant sont les interactions : espèce / solvant, partie /solvant et partie / état. Pour le reste sont des facteurs qui dégradent ces composants.
- Pour les oses neutres les facteurs qui favorisent un meilleur taux de ce composant sont les facteurs : espèce, solvant, partie et l'interaction espèce/solvant. Pour le reste sont des facteurs qui dégradent cette fraction.
- Pour le méthanol, cette fraction oriente l'utilisation des pectines comme additif, les facteurs qui favorisent un meilleur taux de ce composant sont les interactions : espèce solvant, interactions : espèce /partie, partie /état, partie / solvant et espèce /solvant. L'état et l'interaction état /solvant sont des facteurs qui influencent négativement ce composant.
- Pour les polyphénols, les facteurs qui favorisent un meilleur taux de cette fraction sont: partie, solvant et l'interaction état /solvant.

La figure 72 montre la distribution des facteurs d'extraction et la composition des pectines obtenues. La figure montre que les facteurs partie, espèce, solvant et les interactions : état /partie, espèce/partie influencent positivement les composants : oses, acides uroniques, méthanol et acides uroniques, alors que l'état et les interactions espèce/ état et état /solvant influencent négativement le rendement. Une corrélation positive et forte est enregistrée pour les polyphénols et les oses qui sont positivement influencés par les facteurs partie, solvant et espèce.



Investigation: analyse de rendement et composition (PLS, com p.=5) Loading Scatter: wc[1] vs wc[2]  $\,$ 

Figure 72: Dispersion des facteurs d'extraction et la structure des pectines.

## 4.2. Effet des facteurs de l'extraction sur les propriétés physicochimiques

La figure 73 (a, b, c, d, f, g, h) représente le diagramme de Daniel permettant de distinguer les effets importantes. Ces graphiques montrent qu'il y a une distribution normale et aléatoire des résidus. Cette distribution est très attachée pour le temps de relaxation, le rayon hydrodynamique et le coefficient de diffusion.



(a)



Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) flexibilité

(b)

Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) rayon de gération 0,999 0,995 0,99 0,98 ∎13 0,95 0,95 ■ 16 ■ 15 ■ 21 **1**4 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 N-Probability 8 4 19 ∎2<sup>∎10<sup>∎9</sup></sup> ∎18<sup>■17</sup> **1**1 0,1 0,05 **5 1**2 0,02 0,01 0,005 -1 0 1 Standardized Residuals

N=22	R2=0,254	R2 Adj.=-0,045
DF=15	Q2=0,010	RSD=16,9953

C



Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) Poids moléculaire

(d)





€



Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) Volume hydrodynamique

(f)

Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) Coeffecien de diffusion



N=22 R2=0,158 R2 Adj.=-0,179 DF=15 Q2=0,009 RSD=4,2157

(g)



Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) temps de relaxation

# (h)

**Figure 73** : Diagramme de Daniel pour les propriétés physicochimiques des pectines (a, b, c, d, e, f, g, h).

La figure 74 montre la distribution des facteurs d'extraction et la structure des pectines et ses propriétés physicochimiques.



Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) Loading Scatter: wc[1] vs wc[2]

**Figure 74** : Dispersion des facteurs d'extraction, structure des pectines et ses propriétés physicochimiques et hydrodynamiques.

Le degré de confiances des résultats obtenus de l'effet des conditions d'extraction sur la composition et les propriétés physicochimiques et hydrodynamiques est illustré sur la figure 75.



**Figure 75** : Marge de confiance l'effet des conditions d'extraction sur la composition et les propriétés physicochimiques et hydrodynamiques.

Investigation: analyse depp physcisochimique 2 (PLS, comp.=3) Contour Plot





MODDE 6.0 - 06/03/2018 21:58:16

**Figure 76 :** Surface de réponse des propriétés physicochimiques et hydrodynamiques des pectines aux conditions expérimentales.

# 4.3 Effet des facteurs de l'extraction sur les propriétés émulsifiantes

La figure 77 montre effet des facteurs d'extraction seuls et combinés sur le rendement, la composition et l'activité d'émulsification exprimée en turbidité.



**Figure 77** : Effet des facteurs d'extraction seuls et combinés sur le rendement, la composition et l'activité d'émulsification exprimée en turbidité.

La figure 78 montre la surface de réponse pour l'activité émulsifiante des pectines en fonction des conditions d'extractions.



**Figure 78** : Surface de réponse pour l'activité émulsifiante des pectines en fonction des conditions d'extractions.

L'analyse statistique montre bien l'effet très significatif des conditions d'extraction sur le rendement en ces pectines, leur composition, ses propriétés physicochimiques, ses propriétés hydrodynamiques et ses propriétés émulsifiantes.

La courge et la courgette constituent donc des matières premières importantes des pectines de haut poids moléculaire et de degré de méthylation > 50 %. Ces pectines présentent une activité émulsifiant recherchée et un pouvoir gélifiant intéressant représente par son comportement viscoélastique. Une gamme des produits peuvent être élaborés à base de courge et courgette du fait de leur richesse en pectines : confiture, confréries, compote, marmelade, gelés, soupes, sauces, crèmes, mayonnaise etc...



Le présent travail rentre dans le cadre d'un projet de recherche PNR intitulé « Etude de l'effet des techniques du séchage sur les aliments ».

Dans ce travail, l'extraction des pectines à partir des pulpes et des écorces de courge et courgette a été réalisée par voie chimique, par fractionnement à trois solvants, une des techniques les plus répandues actuellement. Cette extraction a été réalisée à partir des matières premières fraiches et séchées par lyophilisation et par air chaud à 50°C.

Les pectines obtenues sont analysées pour déterminer les principaux composants chimiques, les propriétés physicochimiques, le comportement rhéologique en solution, la charge électrique à la surface et les propriétés tensioactives. Une modélisation des propriétés rhéologiques a été effectuée.

Les conclusions tirées de ce travail sont comme suit :

- La courge et la courgette sont riches en pectine, localisée en grande partie dans la pulpe.
- Le séchage augmente la teneur en sucres totaux des matières premières analysées, et par conséquent le rendement en pectines.
- Les pectines extraites des deux espèces présentent des teneurs proches pour les principaux composants déterminés.
- La viscosité intrinsèque des pectines est un paramètre important, du fait qu'il permet de déterminer de nombreux paramètres essentiels des pectines tels que : le poids moléculaire, les paramètres hydrodynamiques. Les pectines extraites présentent des valeurs similaires à ceux rapportés en littérature pour ces paramètres.
- La rhéologie et la modélisation du comportement rhéologique des pectines en solution sont un outil très important pour comprendre les interactions entre les différents hydrocolloïdes alimentaires au sein du produit.
- La pectine extraite d'oxalate d'ammonium présente des propriétés tensioactives très intéressantes.
- Les pectines de courge sont des macromolécules anioniques, où le potentiel Zéta présente une valeur négative.
- Les pectines extraites présentent une forte activité émulsifiante, ce qu'elles rendent un additif recherché pour la préparation des émulsions et des mousses.

L'analyse statistique a permis de ressortir les facteurs d'extraction à retenir pour une extraction industrielle des pectines à partir de ces légumes ou utilisation future des derniers pour élaboration des aliments gélifiants ou dispersions alimentaires (émulsions et mousses).

Cette étude mérite d'être poursuivie et approfondie par des études supplémentaires sur :

- ✓ détermination des paramètres hydrodynamiques, en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique ou le microscope électroniques à transmission,
- ✓ détermination des propriétés gélifiantes, épaississantes et stabilisantes des pectines extraites et leur comportement rhéologique dans chaque cas.
- ✓ Formulations des produits alimentaires à bases de ces pectines comme les pâtes à tartiner, mayonnaise, vinaigrettes, crème glacée, sauces, desserts, avec des analyses rhéologiques et sensorielles.

# Références bibliographiques ues

-A-

Acheheb H., 2003. Déshydratation osmotique partielle de la pomme. Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Magister en sciences agronomique. Institut national agronomique d'El-Harrach, Alger, 58p.

Adams G.G., Imran S., Wang S., Mohammad A., Kok S., Gray D. A., Channell G.A., Morris G.A., & Harding S.E., 2011. The hypoglycaemic effect of pumpkins as anti-diabetic and functional medicines. *Food Research International*, 44: 862–867.

African Food Tradition rEvisited by Researc, 2011. Biochemical and nutritional analysis. AFTER (G.A n°245025) – Deliverable, 82p.

Ajuru M.G., & Okoli B. E., 2013. The Morphological Characterization of the Melon Species in the Family Cucurbitaceae Juss., and their Utilization in Nigeria. *International Journal of Modern Botany*, **3** (2): 15-19.

Alberto M., 2014. Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*. 2 (2): 37-43.

Alibas-Ozkan I., 2006. Microwave, air and combined microwave–air-drying parameters of pumpkin slices. *L.W.T.*, 40: 1445-1451.

Alibas-Ozkan I., Akbudak B., & Akbudak N., 2007. Microwave drying characteristics of spinach. *Journal of Food Engineering*, **78**, 577-583.

Albagnac P.G., Varoquaux J., & Montigaud C.I., coord., 2002. Technologies de transformation des fruits. Lavoisier-Tec. & Doc., Paris, 498p.

**Akpinar E.K., 2006.** 'Mathematical Modelling of Thin Layer Drying Process Under Open Sun of Some Aromatic Plants', *Journal of Food Engineering*, Vol. **77**, N°4, pp. 864 – 870.

Akpinar E.K., & Bicer Y., 2008. 'Mathematical Modelling of Thin Layer Drying Process of Long Green Pepper in Solar Dryer and Under Open Sun', *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, N°6, pp. 1367 – 1375.

Akhtar M., Dickinson E., Mazoyer J., & Langendorff V. 2002. Emulsion stabilizing properties of depolymerized pectin. *Food Hydrocolloids*, 16 249–256.

**Amami E., 2006**. Amélioration de la déshydratation osmotique des produits végétaux par champ électrique pulsé. Thèse présenté pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC. Université de Technologie Compiègne, spécialité Génie des procédés industriels, 247p.

Anger H., & Berth G., 1986. Gel permeation chromatography and the Mark-Houwink relation for pectins with different degrees of esterification. *Carbohydrate Polymers*, 6: 193-202.

Anizon J.Y., Lemaire B., & Surbled M., 2006. Extraction assistée par micro-ondes. Technique d'ingénieur, traité d'agroalimentaire. France, pp F3060: 2-10.

**AOAC.,** 1984. Official methods of analysis, 14<sup>th</sup> ed.; Association of official analytical chemists: Washington, DC. B.

**Aoki T., Decker E.A., McClements D.J., 2005**.Influence of environmental stresses on stability of O/W emulsions containing droplets stabulized by multilayered membranes produced by layer-by-layer electrostatic deposition technique. *Food Hydrocolloids*, **19**:209-220.

### -B-

**Bassey M. W., 1983**. L'énergie solaire comme source de chaleur pour le séchage des récoltes en Sierra Leone. Dans Séchage des produits alimentaires. Compte rendu du colloque tenu à Edmonton, Alberta du 06 au 09 juillet 1981. Edition microfiche CRDL - Ottawa Ontario Canada, pp 77-85.

**Bauer W.J., Badoud R., Loiger J., & Etournaud A., 2010**. Sciences et technologie des aliments. Presses polytechnique et universitaires, Romandes, 720 p.

**Benkhelfellah R., El mokretar S., Miri R., & Belhamel M., 2005**. Séchoirs solaires. Etudes comparative de la cinétique de séchage des produits agroalimentaires dans des modèles de types direct et indirect. 12<sup>ième</sup> journée mondiale thermique Maroc.

**Bimbenet J. J., Bonazi C., et Dumoulin E., 2002**. Séchage, cuisson, cuisson-extrusion. In : Bimbenet J. J et Duquenoy A., Trystram G. Génie des procédés alimentaires. (Eds) DUNOD. Paris, pp: 391-426.

Blumenkrantz N., & Asboe-hansen G., 1973. New Method for quantitative determination of uranic acids. *Analytical biochemistry*, 54: 484-489.

**Boughali S., 2010.** Etude et optimisation du séchage solaire des produits agro-alimentaires dans les zones arides et désertiques. Thèse présenté Pour obtenir le diplôme de Doctorat en sciences en génie mécanique. Université HADJ LAKHDAR- BATNA, département de mécanique, 137p.

Bourne M., C., 2002. Food texture and viscosity: Concept and measurement. Second ed. Academic, Press. New York, pp. 427.

**Brennan J. G., 2006.** Food processing handbook. (Ed) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co-KGaA, Weinheim. Germany, 602p.

**Buggenhout V. S., Sila D.N. Duvetter T., Van loey A., & Hendrickx, M., 2009.** Pectins in processed fruits and vegetables: Part III-texture engineering. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **8** (2): 105-117.

-C-

**Canstellani O., Al-Assaf S., Axelos M., Phillips G., O., Anton M., 2010**. Hydrocolloids with emulsifying capacity. Part 2-Adsorption properties at the n-hexadecane–Water interface. *Food Hydrocolloïds*, **24**: 121-130.

Carneiro-da-Cunha M.G., Cerqueira M. A., Souza W.S.B, José A. Teixeira J.A., Vicente A.A., 2011. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multinanolayered films production. *Carbohydrate Polymers*, **85**: 522–528.

**Cheftel J-C., et Cheftel H., 1976**. Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Volume I. Technique et documentation-Lavoisier. Entreprise moderne (ED). Paris, 381p.

Chen C., 2015. Pigments in fruits and vegetables, genomics and Dietetics. Citrus Research and Education Center, USA, 280p.

**Chong C. H., Figiel A., & Law C. L., 2014**. Combined Drying of Apple Cubes by Using of Heat Pump, Vacuum-Microwave, and Intermittent Techniques. Food Bioprocess Technol., **7**: 975–989.

**Combes P. F., 1995**. Micro-ondes, lignes, guides et cavités, cours et exercices. 2éme cycle universitaire. Ecoles d'ingénieurs, 363p.

### -D-

**Dalev P.G. & Simeonova L.S., 1995**. Emulsifying properties of proteinpectin complexes and their use in oil-containing foodstuffs. *J Sci Food Agric*, **68**: 203–206.

Da-Wen S., 2005. Emerging technologies for food processing. Ed., Elsevier, USA, 763p.

**DE LA Torre J. G., & Bloomfield V. A., 1978.** Hydrodynamic Properties of Macromolecular Complexes. IV. Intrinsic Viscosity Theory. With Applications to once-Broken Rods and Multisubunit Proteins. *Biopolymers*, **17**: 1605-1627.

Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., & Lyklema J., 2007. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309: 194–224.

**Deyo A., & O'Malley B., 2008**. *Cucurbitaceae*. *The Science, Culture, & Politics of Food*, in College Seminar 235 Food for Thought, Spring 2008.

Diaz J.V., Anthon G.E., & Barrett D. M., 2007. Nonenzymatic degradation of citrus pectin and pectate during prolonged heating: effects of pH, temperature, and degree of methyl esterification. *J. Agric. Food Chem.* 55: 5131-5136.

**Doublier J.L., and Wood, P.J., 1995**. Rheological properties of aqueous solutions of  $(1\rightarrow 3)(1\rightarrow 4)$ - $\beta$ -D-glucan from oats (*Avena sativa* L.). *Cereal. Chem.*, **72** (4): 335-340.

**Doublier J. L. and Cuvelier G., 2006**. Gums and hydrocolloids: functional aspects. In: Carbohydrates in Food, Eliasson, A-C., Ed., 2 nd Edition, Taylor and Francis Group, LLC, New York, pp. 233-272.

**Drusch S., 2007**. Sugar beet pectin: A novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying. *Food Hydrocoll*oids, **21**: 1223-1228.

**Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., & Smith F., 1956**. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, **23** (3): 350-356.

**Duran L., & Costell E., 1982.** Rheology of apricot puree - Characterization of flow *Journal of Texture Studies*, **13** (1): 43-58.

Dzuy N. Q., & Boger D.V., 1983. Yield Stress Measurement for concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, 27 (4): 321-349.

### -E-

**El-Dossouky M., Hegazy E.A., Dossuki A.M., & El-Sawy N.M., 1986**. Electricalconductivity of anionic graftco polymers obtained by radiation grafting of 4vinylpyridine onto poly(vinylchloride). *Radiat. Phys. Chem.*, **27**: 443-446.

**Evageliou V., Ptitchkina N.M., Morris E.R., 2005.** Solution viscosity and structural modification of pumpkin biopectin. *Food Hydrocolloïds*, **19**: 1032–1036.

### -F-

Fellow P.J., 2000. Food processing technology. Woodhead. England, 575p.

**Fissore E.N., Matkovic L., Wider E, Rojas A.M., & Gerschenson L.N., 2009.** Rheological properties of pectin-enriched products isolated from butternut (Cucurbita moschata Duch ex Poiret). *LWT - Food Science and Technology*, **42**: 1413–1421.

**Fissore E.N., Rojas A.M., Lía N., Gerschenson L.N., Williams P.A., 2013**. Butternut and beetroot pectin: Characterization and functional properties. *Food Hydrocolloïds*, **31**: 172-182.

Floury, J., Desrumaux, A., Axelos, M., & Legrand, J., 2003. Effect of high pressure homogenisation on methylcellulose as food emulsifier. *Journal of Food Engineering*, 58: 227–238.

### -G-

**Geniet F., 2007**. Approche de la Couleur. Engineering school. Université de Montpellier II, pp.70.

Guillotin S.E., 2005. Studies on the intra- and intermolecular distributions of substituents in commercial pectins. Ph.D. thesis, these de Doctoral, Wageningen University, The Netherlands,168 p.

Guo X., ZhaoW., Pang X., Liao X., Hu X., & Wu J., 2014. Emulsion stabilizing properties of pectins extracted by high hydrostatic pressure, high-speed shearing homogenization and traditional thermal methods: A comparative study. *Food Hydrocolloïds*, **35**: 217-225.

Guiné R. P. F., Pinho S., & Barroca M. J., 2011. Study Of The Convective Drying Of Pumpkin (Cucurbita Maxima). *Food and Bioproducts Processing*, **89**, 422-428.

### -Н-

Haddad M., 2007. Contribution théorique et modélisation des phénomènes instantanés dans les opérations d'auto-vaporisation et de déshydratation. Thèse doctorat, Université de la Rochelle. France, 221p.

Hatamipour M. S., Mowla, D., 2002. Shrinkage of carrots during drying in an inert medium fluidized bed. *Journal of Food Engineering*, **55**: 247-252.

Hill J.M., 1996. Modeling microwave heating. Appl. Math. Modelling., 20: 3-15.

Hui H.Y., Chazala S., Graham D.M., Murrell K.D., & Nip W. K., 2004. Handbook of preservation and processing. Marcel Dekkeirn, New-York, Basel, 723p.

Huang X., Kakuda, Y., & Cui W. 2001. Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, **15** (4–6): 533–542.

Hwang J. & Kokini J.L., 1992. Contribution of the side branches to rheological properties of pectins. *Carbohydrate Polymers*, 19: 41-50.

### -I-

**Imeson A., 2010.** Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents. Blackwell Publishing was acquired by John Wiley & Sons, UK, 372p.

**Iglesias, M. T., & Lozano, J. E. 2004**. Extraction and characterization of sunflower pectin. *Journal of Food Engineering*, **62**: 215–223.

## - J-

Jiang Y., Du Y., Zhu X., Xiong H., Woo M.W., & Hu J., 2012. Physicochemical and comparative properties of pectins extracted from Akebia trifoliata var. australis peel. *Carbohydrate Polymers*, 87: 1663-1669.

Jones O.G., Decker E., A., & McClements D., J., 2009. Formation of biopolymer particles by thermal treatment of b-lactoglobulin–pectin complexes. *Food Hydrocolloids*, 23: 1312-1321.

**Jung J., Wicker L., 2012**. Laccase mediated conjugation of sugar beet pectin and the effect on emulsion stability. *Food Hydrocolloids*, **28** (1):168–173.

Jun H-II., Lee C.-H., Song G.-S., & Kim Y-S., 2006. Characterization of the pectic polysaccharides from pumpkin peel. *L.W.T*, **39**: 554-561.

### -K-

Khairou K.S., Hassan R.M., 2002. Temperature-dependence of electrical conductivity for cross-linked mono- and divalent metal alginate complexes. *High Perform Polym.*, 14: 93-99.

Kilcast D., 2004. Texture in Food. ed Woodhead Publishing Limited, 537p.

Kontogiorgos V., Margelou I., N. Georgiadis N., Ritzoulis C., 2012. Rheological characterization of okra pectins. *Food Hydrocolloïds*, 29: 356-362.

Košťálová Z., Hromádková Z., & Ebringerová A., 2010. Isolation and characterization of pectic polysaccharides from the seeded oil pumpkin (*Cucurbita pepo* L. var. styriaca). *Industrial Corps and Products*, **31**: 370-377.

Košťálová Z., Hromádková Z., & Ebringerová A., 2013a. Structural diversity of pectins isolated from the Styrian oil- pumpkin (*Cucurbita pepo* var. styriaca) fruit. *Carbohydrate Polymers*, 93: 163-171.

Ko<sup>\*</sup>st'álová Z., Hromádková Z., Ebringerová A., Polovka M., Michaelsen T.E., Paulsen B.S., 2013b. Polysaccharides from the Styrian oil-pumpkin with antioxidant and complement-fixing activity. *Industrial Crops and Products*, **41**: 127-133.

Koubala B.B., Kansci G., Mbome L.I., Crépeau M.-J., Thibault J.-F., & Ralet M.-C.,
2007. Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from "Améliorée "and "Mango "mango peels. *Food Hydrocolloids*, 22: 1345-1351.

Koubala B.B., Mbome L.I., Kansci G., Tchouanguep Mbiapo F., Crepeau M.-J.,
Thibault J.-F., & Ralet M.-C., 2008. Physicochemical properties of pectins from ambarella
peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions. *Food Chemistry*,
106: 1202-1207.

Kozik E.U., & Paris H.S., 2016. Cucurbitaceae 2016. The The XIth Eucarpia Meeting on Cucurbit Genetics & Breeding, Warsaw, Poland, 353p.

**krzan M., 2103**. Logy of the wet surfactant foams And biofomas – a review. *Technical transactions chemistry czasopismo techniczne chemia* : 10-27.

**Kurz C., Carle R. & Schieber A., 2008**. Characterisation of cell wall polysaccharide profiles of apricots (*Prunus armeniaca* L.), Peaches (*Prunus persica* L.), and pumpkins (*Cucurbita sp*) for the evaluation of fruit product authenticity. *Food Chemistry*, **106**: 421- 430.

# -L-

Leroux J., Langendorff V., Schick G., Vaishnav V., & Mazoyer J., 2003. Emulsion stabilizing properties of pectin. *Food Hydrocolloids*, 17: 455-462.

Linden G. et Lorient D., 1994. Biochimie agro-industrielle. Masson éditeur. Paris, 367p.

Li X., Al-Assafa S, Fang Y, Phillips G.O., 2013. Characterisation of commercial LM-pectin in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 92: 1133-1142.

Lutz R., Aserin A., Wicker L., & Garti N., 2009. Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups. *Food Hydrocolloïds*, 23:786-794.

### -M-

MacDougall D.B., 2002. Colour in food Improving quality.Woodhead Publishing Limited and CRC Press, LLC, 376p.

Masaro L., & Zhu X.X., 1999. Physical models of diffusion for polymer solutions. Gels and solids. *Prog. Polym. Sci.*: 24:731–775.

Masuelli M.A., 2011. Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, **48**: 286-291.

Masschelein W.L., 1996. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Lavoisier-Tec. & Doc., Paris, 693p.

May C., 1990. Industrial pectins: Sources, production and application. *Carbohydrate Polymers*, 12: 79-99.

Mezdour S., Lepinea A., Erazo-Majewicz P., Ducept F., & Michona C., 2008. Oil/water surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose (HPC) alone and mixed with lecithin: Contribution to emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 331: 76–83.

**Mezdour S., Desplanques D., & Relkin P., 2011.** Effects of residual phospholipids on surface properties of a soft-refined sunflower oil: Application to stabilization of sauce-types' emulsions.*Food Hydrocolloids*, **25**: 613-619.

Morris E.R., Cutler A. N., Ross-Murphy S. B. & Rees D.A., 1981. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, 1: 5-21.

Morris G. A., Torre G.J., Ortega A., Castile J., Smith A., & Harding S.E., 2008. Molecular flexibility of citrus pectins by comined sedimentation and viscosity analysis. *Food Hydrocolloïds*, **22**: 1435-1442.

Morris G.A., Adams G.G., & Harding S.H., 2014. On hydrodynamic methods for the analysis of the sizes and shapes of polysaccharides in dilute solution: A short review. *Food Hydrocolloids*, 42: 318-334.

-N-

Nandapure BI., Kondawar SB., Salunkhe MY., Nandapure A.I., 2013. Magnetic and transport properties of conducting polyaniline/nickel oxidenano composites. *Adv. Mat. Lett.* 4: 134-140.

Nielsen S.S., 2010. Food Analysis. Purdue University, West Lafayette, IN, USA, 585p.

Noelia J.-V., Roberto M.-J.M. , de Jesús Z.-M. J., & Alberto G.-I.J., 2011. Physicochemical, technological properties and health-benefits of Cucurbita moschata Duchense vs. Cehualca. *Food Research International*, 44: 2587-2593.

Nosálova G., Prisenžňáková Ľ., Košťálová Z., Ebringerová A., & Hromádková Z., 2011. Suppressive effect of pectic polysaccharides from *Cucurbita pepo* L. var. Styriaca on citric acid-induced cough reflex in guinea pigs. *Fitoterapia*, **82**: 357-364.

Nour A.A., Magboul B.I., & Kheiri N.H., 1980. Chemical composition of baobab fruit (Adansonia *digi*tata L.). *Trop. Sci.*, 22(4): 383-388.

### -P-

**Papanagopoulos D., & Dondos A., 1995**. Difference between the dynamic and static behaviour of polymers in dilute solutions: 2. the critical concentration. *Polymer*, **36**: 369-372.

**Phillips G.O., & Williams P.A., 2009**. Handbook of hydrocolloids. Second edition, CRC Press LLC, Boca Raton, New Delhi,1003p.

Ptichkina N.M., Markina O.A., & Rumyantseva G.N., 2008. Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes. *Food Hydrocolloids*, 22: 192-195.

### -R-

Rai M., Pandey S., & Kumar S., 2008. *Cucurbitaceae* 2008, Proceedings of the IXth EUCARPIA meeting on genetics and breeding of Cucurbitaceae (Pitrat M, ed), INRA, Avignon (France), May 21-24th, 285-294.

**Ralet M.-C., & Thibault J.-F., 2002**. Interchain heterogeneity of enzymatically deesterified lime pectins, *Biomacromolecules*, **3**: 917–925.

**Ralet M.C., Crépeau M.J., Buchholt H.C., Thibault J.F., 2003**. Polyelectrolyte behaviour and calcium binding properties of sugar beet pectins differing in their degrees of methylation and acetylation. *Biochemical Engineering Journa*, *l* **16**: 191–201.

Rao M. A., & Steffe, J. E., 1997. Measuring yield stress of fluid foods. *Food Technology*, 51(2): 50-52.

**Rao, M.A.**, **2007.** Rheological Behavior of Food Gels. In Rheology of Fluid and Semisolid Foods (G.V. Barbosa-Cánovas, ed.) pp. 339–401, 2nd Ed., Springer, New York, NY.

Renard, D., Lavenant-Gourgeon, L., Ralet, M.-C., & Sanchez, C., 2006. Acacia senegal gum: continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges. Biomacromolecules, 8: 2637–2649.

Renard C. 2010. Les pectines dans la paroi végétale. INRA, Université d'Avignno, pp42.

**Rinaudo M., 2008**. Behaviour of amphiphilic polysaccharides In aqueous medium. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, **11**(1): 35-40.

-S-

Saboo S. S., Thorat P. K., Tapadiya G.G., & Khadabadi S.S., 2013. Ancient and recent medicinal uses of *cucurbitaceae* family. *International Journal of Therapeutic* Applications, 9: 11-19.

Schramm L.L., 2005. Emulsions, Foams, and Suspensions.Fundamentals and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 465p.

Sękara A., Cebula, S., & Kunicki, E., 2007. Cultivated eggplants – origin, breeding objectives and genetic resources. A review. *Folia Horticulturae Ann.*, **19** (1): 97-114.

Shrivastava A. et Roy S., 2013. *Cucurbitaceae*: A ethnomedicinally important vegetable family. *Journal of Medicinal Plants Studies*, 1(4): 16-20.

**Steffe, J. F., 1992**. Rheological methods in food process engineering. In *Rheological methods in food process engineering*. East Lansing, Mich. USA : Freeman Press, 428p.

Srivastava P., & Malviya R., 2011. Sources of pectin, extraction and application s in pharmaceutical industry – An overview. Indian J. of Natural Products and Resources, vol 2 (1): 10-18.

-T-

Tako M., 2015. The Principle of Polysaccharide Gels. Advances in Bioscience and Biotechnolog, 6: 22-36.

Tassadit D., 2010. Amélioration de la conservation des mangues 4ème gamme par application de traitements thermiques et utilisation d'une conservation sous atmosphère

modifiée. THESE Présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 170p.

Thibault J-F., Saulnier L., AXELOS M.A.V., & Catherine M.G.C., 1991. Difficultés expérimentales de l'étude des macromolécules pectiques. *Bull. Soc. bot. Fr., Actual. bot.* 138 (314), 319-337.

**Torralbo D.F., Batista K.A., Di-Medeiros M.C.B., Fernandes K.F., 2012.** Extraction and partial characterization of *Solanum lycocarpum* pectin. *Food Hydrocolloids*, **2**: 378-383.

Torreggiani D. & Bertolo G., 2001. Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. *J. Food Eng.*, **49**: 247-253.

**Touzi A., & Merzaia-Blama A., 2008**. La conservation des denrées agro -alimentaires par séchage dans les régions sahariennes. Revue des Energies Renouvelables SMSTS'08 Alger : 267-272.

Thakur B.R., Singh R.K., & Avtar K. Handa A.K., 1997. Chemistry and uses of pectin — A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **37**(1):47-73.

## -V-

Valérie K., 2010. Effet de l'ensoleillement en pré récolte sur l'acquisition d'une thermotolérance des mangues (Mangiferaindica L.). Impact sur leur réponse physiologique aux traitements à la chaleur en après récolte. THÈSE présentée Pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de l'Université de la Nouvelle-Calédonie, 361p.

Vergès M., 2005. Mousses et interfaces. Découverte, 332 : 22-31.

**Vierling E., 2003.** .Aliments et boissons : Filières et produits.doin (Ed). 2<sup>ème</sup> édition. Bordeaux, 271p.

Voragen, A., Thibault, J. F., Pilnik, W., M. A. V, A. & Renard, C. M. G. C., 1995. Pectins. In *Food polysaccharides and their applications*., ed. A. M. Stephen, Marcel Dekker. New York, pp. 287-339.

**Voragen, F., Beldman, G. & Schols, H.2001**. Chemistry and enzymology of pectins. In: McCleary, B.V. & Prosky, L. (Ed.) Advanced dietary fibre technology. pp. 379-398. Oxford, UK: Blackwell Science Ldt.

### -W-

Wahid A., Gelani, S., Ashraf, M., & Foolad, M.R., 2007. Heat tolerance in plants: an overview. *Environmental and experimental botany*, **61**(3): 199-223.

Waldron K.W., Parker, M.L. & Smith, A.C., 2003. Plant cell walls and food quality. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2: 128-146. Wang S., Chen F., Wu J., Wang Z., Liao X., Hu X., 2007. Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *J. of Food Engineering*, **78**: 693-700.

Willats W. G. T., Knox, J. P., & Mikkelsen, J. D., 2006. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. Trends in Food Science & Tecnology, 17(3): 97–104.

### -Y-

Yapo B. M., Robert C., Etienne I., Wathelet B., & Paquot M., 2007. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food Chemistry*, **100**, 1356-1364.

**Yapo B.M., 2009a.** Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process. *Food Research International*, **42**: 1197-1202.

**Yapo B.M., 2009b.** Lemon juice improves the extractability and quality characteristics of pectin from yellow passion fruit by-product as compared with commercial citric acid extractant. *Bioresource Technology*, **100**: 3147-3151.

**Yoo B., & Rao M., 1994.** Effect of unimodal particle size and pulp content on rheological properties of tomato puree. *Journal of Texture Studies*, **25**(4): 421-436.

### -Z-

**Zaafarany I., 2014.** Temperature-Dependence of ElectricalConductivity for Some Natural Coordination Polymeric Biomaterials Especially Some Cross-Linked Trivalent Metal-Alginate Complexes with Correlation between the Coordination Geometry and Complex Stability. *J. Adv. Chem. Eng.*, **4**: 1-6.

**Zsiva'novits G, Marudova M, & Ring S., 2005.** Influence of mechanical properties of pectin films on charge density and charge density distribution in pectin macromolecule. *Colloid and Polymer Science*, **2**: 1378-1386.

Zimmermann R., Werner C., & Duval J. F. L., 2016. Recent Progress and perspectives in the electrokinetic characterization of polyelectrolyte films. *Polymers* 8:1-17.


#### Partie bibliographique

Tableau : Nomenclature de la Société de rhéologie (Dealy, 1994) cité par Bourne, (2002)

Source: Adapté de Dealy (1994). Reproduit de J. Rheology 38, pages 179, 180. Copyright

Paramètres	Symboles	Unité
Pour cisaillement simple et stable		
Direction du flux	X <sub>1</sub> ou X	m
Direction du gradient de vitesse	X <sub>2</sub> ou Y	m
Direction neutre	X <sub>3</sub> ou Z	m
Contrainte de cisaillement	τ	Pa
cisaillement de Déformation	σ	-
Taux de cisaillement	γ	s <sup>-1</sup>
Viscosité	η	Pa.s
Première fonction de contrainte normale	N <sub>1</sub>	Pa
Deuxième fonction de contrainte normale	N <sub>2</sub>	Pa
Premier coefficient de contrainte normal	Ψ <sub>1</sub>	Pa.s <sup>2</sup>
Deuxième coefficient de contrainte normal	Ψ <sub>2</sub>	Pa.s <sup>2</sup>
Viscosité limite à un taux de cisaillement nul	$\eta_0$	Pa.s
Limiter la viscosité à un taux de cisaillement infini	$\eta_{\Box}$	Pa.s
Viscosité du solvant ou du milieu continu	η <sub>s</sub>	Pa.s
Viscosité relative	η <sub>r</sub>	-
Viscosité spécifique	η <sub>sp</sub>	-
Viscosité intrinsèque	[η]	m <sup>3</sup> Kg <sup>-1</sup>
Pour la viscoélasticité linéaire		
Cisaillement simple		
cisaillement de Déformation	σ	-
Module de cisaillement (module de rigidité)	G	Pa
Module de relaxation en cisaillement	G(t)	Pa
Conformité au cisaillement	J	Pa <sup>-1</sup>
Conformité au fluage en cisaillement	J(t)	Pa <sup>-1</sup>
Conformité au cisaillement d'équilibre	Je	Pa <sup>-1</sup>
Conformité au cisaillement à l'état stable	$J_s^0$	Pa <sup>-1</sup>
Viscosité complexe	η*(ω)	Pa.s
Viscosité dynamique	η'(ω)	Pa.s
Composant déphasé de n*	η"(ω)	Pa.s
Module de cisaillement complexe	<b>G*</b> (ω)	Pa
Module de stockage en cisaillement	G' (ω)	Pa
Module de perte de cisaillement	<b>G</b> " (ω)	Pa
Conformité au cisaillement complexe	J*(ω)	Pa <sup>-1</sup>
Conformité au stockage par cisaillement	J'(w)	Pa <sup>-1</sup>
Conformité à la perte de cisaillement	J''(ω)	Pa <sup>-1</sup>
Pour l'Extension de traction		
Déformation (réel déformation)	E	-
Module de Young	E	Pa
Module de relaxation en traction	E (t)	Pa
Conformité à la traction	D	Pa <sup>-1</sup>
Conformité au fluage en traction	D(t)	Pa <sup>-1</sup>

par la société de rhéologie.

#### 2. Partie expérimentale

#### Gammes d'étalonnage :

La gamme d'étalonnage de galactose

Tableau : Gamme d'étalonnage de galactose

Concentration (mg/ml)	0	0,5	1	1,5
densité à 485 (nm)	0	0,347	0,593	0,814
	0	0,361	0,601	0,852
	0	0,345	0,637	0,854



Figure : Courbe d'étalonnage galactose

#### La gamme d'étalonnage d'acide uronique

Tableau : Gamme d'étalonnage uronique

Concentration (mg /ml)	0	0,5	1	1,5
Densité optique (nm)	0	0,669	0,999	1,207
	0	0,581	1,088	1,206
	0	0,494	1,018	1,197



Figure : Courbe d'étalonnage acide uronique

#### Gamme d'étalonnage de l'acide gallique

Tableau : Gamme d'étalonnage de l'acide gallique

Concentration (µg/ml)	C1	C2	С3	C4	C5
SM	0	150	250	350	500
D01	0	0,183	0,242	0,471	0,622
DO2	0	0,16	0,233	0,466	0,637
DO3	0	0,171	0,298	0,499	0,639



Figure : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

#### Description de la cellule capillaire de Zétamètre utilisé pour la mesure de PZ

"Size & Zeta potential" Folded Capillary cell (DTS1060)

Il s'agit d'une cellule capillaire sans entretien, principalement conçue pour les mesures de potentiel zêta. Il a été conçu pour être utilisé pour une seule mesure ou une série de mesures, puis mis au rebut plutôt que nettoyé.

Cela supprime les risques de contamination croisée. La cellule peut être insérée dans un sens ou dans l'autre. La cellule fournit une alternative à faible coût aux cellules capillaires de quartz réutilisables précédentes. Les bouchons peuvent être remplacés par des connecteurs «Luer» pour assurer une connexion sans fuite à l'autotitrateur MPT-2 en option. Les mesures de taille peuvent également être effectuées sans avoir à retirer et repositionner la cellule.

Les détails de l'échantillon peuvent être écrits sur la zone texturée sur le côté de la cellule avec un stylo permanent. Application La cellule est utilisée pour les mesures d'échantillons aqueux Solvant typique Eau, eau / alcool Qualité optique Bon à très bon Volume minimal de l'échantillon 0,75ml Avantages Faible coût Usage unique jetable (pas de nettoyage) Utilisation avec Autotitrator Pas de contamination croisée Échantillon rapide over Inconvénients Non résistant aux solvants organiques Ne convient pas à des températures élevées (supérieures à 70 °C).



Figure : Différentes cellules utilisées pour la mesure de PZ.

#### Préparation d'émulsions à base de pectines extraites de courge et courgette



Figure : Etapes de préparation de l'émulsion à base de pectines

#### Tensiomètre à goutte

Une goutte (de liquide ou de gaz) est formée automatiquement à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue dans une cuvette contenant un autre liquide. La goutte est éclairée par une source lumineuse uniforme, de type sphère intégrante, l'image de son profil est projetée par un objectif télécentrique sur une caméra CCD (512 x 512 pixels) et est numérisée et ensuite traitée par logiciel pour déterminer plusieurs fois par seconde la tension interfaciale, la surface et le volume de la goutte (figure).



Figure : Constituants d'un tensiomètre à goutte.

Banc d'optique, 2- Source lumineuse, 3- Cellule de mesure Thermostatée et/ou pressurisée, 4-Pousse seringue, 5- Optique et caméra, 6- Ordinateur, 7- Ecran de contrôle.

Annexes



**Figure** : Mécanismes de dégradation de la chlorophylle par les procédés de transformation et au cours de stockage (**MacDougall, 2002**).

**Tableau** : Teneurs en substances pectiques de quelques fruits (en % de MF) (Thakur et al.,1997)

Fruits	Quantité (g/100g de MF)
Pomme (Malus spp.)	0.5-1.6 <sup>a</sup>
Pamplemousse	1.5-2.5 <sup>b</sup>
Banane (Musa acuminata L.)	$0.7-1.2^{a}$
Pulpe de betterave (Beta vulgaris)	1.0 <sup>b</sup>
Carambole (Averrhoa carambola)	$0.66^c$
Carotte (Daucus carota)	$0.2 - 0.5^{b}$
Grenadille géante (Passiflora quandrangularis L)	$0.4^c$
Goyave (Psidium guajava L.)	0.77-0.99 <sup>c</sup>
Pulpe de citron (Citrus limon)	$2.5-4.0^{b}$
Litchi (Litchi chinesis S.)	$0.42^{a}$
Mangue (Mangifera indica L.)	$0.26-0.42^{\circ}$
Ecorce d'orange (Citrus sinesis)	$3.5-5.5^{b}$
Papaye (Carcia papaya)	$0.66-1.0^{c}$
Fruit de passion fruit (Passiflora edulis S.)	$0.5^{\circ}$
Zeste de fruit de la passion	2.1-3.0 <sup>c</sup>
Pêches (Prunus persica)	$0.1 - 0.9^a$
Ananas (Ananas comosus L.)	0.04-0.13 <sup>c</sup>
Fraise (Fragaria ananassa)	0.6-0.7 <sup>c</sup>
Tamarin (Tamarindus indica L.)	1.71 <sup>°</sup>
Myrtille (Rubus rosalfolius)	$0.72^{c}$
Tomate (Lycopersicon esculentum)	$0.2-0.6^{a}$

<sup>a</sup> Données tirées de la référence Karr, A. L., Cell wall bigenesis, in *Plant Biochemistry*,
Bonner, J. and Varner, J. E., Eds., Academic Press, New York, 1976, 405..
<sup>b</sup> Données tirées de la référence Renard, C. M. G. C. and Thibault, J. F., Structure and properties of apple and sugar beet pectins extracted
by chelating agents, *Carbohydr. Res.*, 244, 99, 1993.
<sup>c</sup> Données tirées de la référence (Hodgson, A. S. and Kerr, L. H., Tropical fruit products,

in *The Chemistry and Technology of Pectin*, Walter, R. H., Ed., Academic Press, New York, 1997).



Figure : Traitement des photographies d'émulsions par le logiciel Image Plus.

#### Analyse statistiques

PUISSANCE DE L'ESSAI rendement

INT.F1\*2\*3\*4 : esp-pr-et-slv

-----

RISQUE de 1ere ESPECE

ECARTS5%10%20%en %V,AbsoluePUISSANCE A PRIORI5,00%0,595%10%20%10,00%1,175%10%21%

PUISSANCE A POSTERIORI

Moyennes observ, es 99% 99% 99%

PUISSANCE DE L'ESSAI pour les Oses neutres

INT,F1\*2\*3\*4 : esp-pr-et-slv

RISQUE de 1ere ESPECE

**ECARTS** 5% 10% 20% en % V,Absolue PUISSANCE A PRIORI 5,00% 0,69 5% 10% 20% 10,00% 1,38 5% 11% 21% PUISSANCE A POSTERIORI 99% 99% 99% Moyennes observ,es

PUISSANCE DE L'ESSAI pour la teneur en méthanol

\_\_\_\_\_

INT,F1\*2\*3\*4 : esp-pr-et-slv

-----

 RISQUE de 1ere ESPECE

 ECARTS
 5%
 10%
 20%

 en %
 V, Absolue
 PUISSANCE A PRIORI

 5,00%
 0,15
 5%
 10%
 20%

 10,00%
 0,30
 5%
 10%
 20%

 PUISSANCE A POSTERIORI

 Moyennes observes

 99%
 99%
 99%

#### PUISSANCE DE L'ESSAI pour l'acide galacturonique

INT,F1\*2\*3\*4 : esp-pr-et-slv

-----

	RISQUE de 1ere ESPECE								
ECA	RTS	5%	10%	20%					
en %	V,Absolue	PU	ISSAN	CE A PRIORI					
5,00%	2,50	6%	12%	24%					
10,00%	5,00	12%	21%	36%					
	PUIS	SSAN	CE A PO	OSTERIORI					

Moyennes observ,es 99% 99% 99%

#### PUISSANCE DE L'ESSAI pour l'acide uronique

INT,F1\*2\*3\*4 : esp-pr-et-slv

\_\_\_\_\_

RISQUE de 1ere ESPECE ECARTS 5% 10% 20% en % V,Absolue PUISSANCE A PRIORI 5,00% 2,57 9% 16% 29%

10,00% 5,15 26% 40% 57%

PUISSANCE A POSTERIORI

Moyennes observ, es 99% 99% 99%

PUISSANCE DE L'ESSAI Teneur en polyphénols :

INT,F1\*2\*3\*4 : esp-pr-et-slv

-----

RISQUE de 1ere ESPECE

 ECARTS
 5%
 10%
 20%

 en %
 V, Absolue
 PUISSANCE A PRIORI

 5,00%
 0,07
 5%
 10%
 20%

 10,00%
 0,13
 5%
 10%
 20%

 PUISSANCE A POSTERIORI

 Moyennes observes

 64%
 77%
 88%

#### Paramètres de modèles

**1.** Modèle de Henderson et Pabis :  $X^* = a \times exp(kt)$ 

Origine	Epaisseur	Température	a	b	<b>R</b> <sup>2</sup>	Diffi	<b>X</b> <sup>2</sup>	RMSE
	1,5	50°C	10,65	0,006	0,96	1,37E-09	0,560	0,61
		70°C	9,80	0,007	0,84	1,60E-09	1,990	1,15
LE		80°C	6,724	0,01	0,99	2,28E-09	0,080	0,23
E E	5	50°C	9,80	0,007	0,990	1,77E-08	0,697	0,682
KG1		70°C	10,50	0,007	0,99	1,77E-08	0,43	0,54
10		80°C	11,513	0,008	0,97	2,03E-08	8,36	2,36
CO	9	50°C	10,25	0,003	0,99	2,46E-08	8,858	2,430
		70°C	8,59	0,004	0,96	3,29E-08	3,44	1,51
		80°C	13,30	0,009	0,95	4,11E-08	2,01	1,16
	1,5	50°C	6,368	0,008	0,993	1,37E-09	8,62	2,40
		70°C	9,51	0,006	0,972	1,60E-09	2,17	1,20
		80°C	8,77	0,019	0,85	2,28E-09	1,47	0,99
e	5	50°C	13,545	0,021	0,99	1,77E-08	7,92	2,30
Inc		70°C	9,32	0,013	0,932	1,77E-08	4,63	1,76
ŭ		80°C	9,393	0,01	0,96	2,03E-08	3,07	1,43
	9	50°C	13,889	0,013	0,984	2,46E-08	17,84	3,45
		70°C	8,690	0,007	0,974	3,29E-08	4,23	1,68
		80°C	8,511	0,004	0,87	4,11E-08	8,84	2,43

#### **2. Modèle de Henderson et Pabis modifié :** $X^* = a \times exp(-kt) + b \times exp(-k't) + c \times exp(-k''t)$

Origine	Epaisseur	Température	а	b	с	d	g	h	<b>R</b> <sup>2</sup>	diffe	X <sup>2</sup>	RMSE
	1,5	50°C	14,878	0,012	1,404	2,07E -13	-5,919	5,232	0,99	2,13E-06	2,45	1,28
		70°C	0,94	1,65E-13	8,89	0,015	0,78	2,00E -13	0,96	8,11E-09	4,22	1,68
		80°C	21,532	0,004	9,636	2,21E- 16	-24,55	0,002	0,997	2,43E-09	7,12	2,18
ILL	5	50°C	40,45	1,42E-15	-82,46	8,64E-4	51,76	0,003	0,992	1,01E-08	11,46	2,76
SGE		70°C	560,33	7,32E-4	-1371,39	2,55 E-4	821,48	4,66 E- 17	0,996	2,54E-09	123,01	9,06
OUH		80°C	-1,743	0,622	14,220	0,010	-1,41	0,43	0,98	2,69E-06	0,48	0,57
Ũ	9	50°C	-1636,00	-1,65E-4	998,60	2,02E-15	648,13	4,71E-4	0,996	3,29E-08	672321,9	669,5
		70°C	-2512,98	1,40 E-4	1553,513	9,69E-15	968,28	3,99 E-4	0,98	8,22E-09	54076,97	189,87
		80°C	-3,606	0,476	-8,830	1,54	24,86	0,016	0,99	1,67E-05	0,10	0,26
	1,5	50°C	35,532	0,003	-55,064	9,16E-004	25,763	1,943E-014	0,999	2,13E-06	20,00	3,65
		70°C	31,685	0,011	-27,230	0,017	4,486	0,553	0,997	8,11E-09	3,38	1,50
		80°C	-2439,55	72,644	1,161	4,02E-017	2447,30	0,131	0,99	2,43E-09	2,41	1,27
e	5	50°C	-3,31	9,562	16,627	0,025	0,23	4,72 E -4	0,99	1,01E-08	11,46	2,76
ourg		70°C	-6915,84	1913,81	6924,45	0,119	0,342	8,05 E-16	0,99	2,54E-09	5,82	1,97
ŭ		80°C	15,510	0,015	-3,887	29001,03	-2,69	4530,19	0,98	2,69E-06	3,14	1,45
	9	50°C	-13,45	4,71	0,14	2,81 E- 14	26,86	0,021	0,99	3,29E-08	18,89	3,55
		70°C	-40,56	3,24 E-4	14,51	0,005	34,850	2,49E -13	0,99	8,22E-09	104,75	8,36
		80°C	-5,965	2,39	2,69	8,152E-014	12,43	0,017	0,992	1,67E-05	37,03	4,97

Modèle de Logarithmique: X=a\*exp(-K\*t)+ c

Origine	Epaisse	Température	а	b	с	R <sup>2</sup>	Diffi	<b>X</b> <sup>2</sup>	RMSE
	ur								
	1,5	50°C	10,07	0,007	0,786	0,97	1,60E-09	0,48	0,57
		70°C	8,89	0,02	1,73	0,96	4,56E-09	0,83	0,75
[+]		80°C	6,81	0,01	-0,11	0,99	2,28E-09	0,073	0,22
LLL	5	50°C	9,65	0,007	0,20	0,99	1,77E-08	0,14	0,300
RGE		70°C	10,35	0,007	0,20	0,99	1,77E-08	0,229	0,391
OUF		80°C	12,18	0,007	-0,81	0,97	1,77E-08	0,68	0,391
Ŭ	9	50°C	8,81	0,005	1,66	0,99	4,11E-08	0,181	0,35
		70°C	7,46	0,005	1,34	0,96	4,11E-08	1,378	0,96
		80°C	14,47	0,008	-1,33	0,96	6,57E-08	1,59	1,03
	1,5	50°C	6,529	0,008	-0,213	0,995	1,60E-09	26,65	4,22
		70°C	11,24	0,004	-2,034	0,988	4,56E-09	0,17	0,34
		80°C	7,77	0,035	1,15	0,99	2,28E-09	0,002	0,04
e	5	50°C	13,395	0,02	0,164	0,99	1,77E-08	0,04	0,15
ourg		70°C	9,28	0,014	0,045	0,932	1,77E-08	0,94	0,79
č		80°C	9,76	0,009	-0,44	0,96	1,77E-08	0,58	0,62
	9	50°C	14,06	0,012	-0,20	0,98	4,11E-08	0,47	0,56
		70°C	8,281	0,009	0,614	0,983	4,11E-08	0,17	0,34
		80°C	6,98	0,01	2,44	0,97	6,57E-08	0,25	0,41

Origine	Epaisseur	Température	a	<b>B0</b>	c	B1	<b>R</b> <sup>2</sup>	Diffi	X <sup>2</sup>	RMSE
	1,5	50°C	10,07	0,007	0,79	1,30E-12	0,97	1,60E-09	0,49	0,57
		70°C	1,725	4,29 E-13	8,891	0,015	0,96	3,42E-09	0,54	0,60
E		80°C	8,05	0,012	-1,44	0,38	0,99	8,95E-08	0,05	0,18
Ē	5	50°C	10,12	0,007	-0,394	1,50	0,99	3,82E-06	0,15	0,32
Ę		70°C	11,23	0,007	-0,855	0,045	0,99	1,32E-07	0,26	0,41
<b>UF</b>		80°C	14,22	0,01	-3,15	211,78	0,98	5,39E-04	7,10	2,18
CO	9	50°C	1,66	6,03E-13	8,806	0,005	0,99	4,11E-08	0,18	0,34
		70°C	8,12	0,005	0,643	3,90E-13	0,96	4,11E-08	0,54	0,60
		80°C	40,821	0,018	-28,39	0,03	0,99	3,94E-07	0,14	0,30
	1,5	50°C	7,177	0,01	-0,93	0,38	0,99	1,60E-09	9,58	2,53
		70°C	-2,50	0,47	11,44	0,01	0,99	3,42E-09	2,65	1,33
		80°C	7,772	0,035	1,145	1,14E-14	0,99	8,95E-08	2,40	1,26
ge	5	50°C	13,395	0,022	0,164	2,21 E-13	0,99	3,82E-06	7,64	2,26
our		70°C	-76,60	1,04	85,55	0,05	0,994	1,32E-07	8,025	2,31
Ŭ		80°C	-6,578	0,389	15,510	0,015	0,982	5,39E-04	3,57	1,54
	9	50°C	25,38	0,020	-11,83	11,03	0,99	4,11E-08	19,75	3,63
		70°C	8,281	0,009	0,614	1,48 E-12	0,983	4,11E-08	4,26	1,68
		80°C	6,99	0,010	2,44	2,32 E-13	0,97	3,94E-07	8,96	2,44

**Modèle de Tow -term:**  $X^* = a \times exp(-kt) + b \times exp(-k't)$ 

# Publications

Le présent travail a été réalisé dans les laboratoires suivants:

<u>1/laboratoires de l'institut des sciences vétérinaires et agronomique et laboratoire de</u> <u>recherche de phytochimie département de chimique</u>, université de Batna1, sous la direction de Mr le Professeur *Fahloul Djemel*, pour les expériences suivantes: le séchage, l'extraction des pectines, le dosage des principaux composants de la matière première et des pectines extraites et étudier leur propriété émulsifiante (2011/2016);

2/ Laboratoire des génies des procédés alimentaires d'AGROPARITECH. Centre de Massy- France, Sous la direction de Mr *Mezdour Samir* Ingénieur de recherche, pour les expériences suivantes: détermination des propriétés physicochimiques, rhéologiques, tensioactives et mobilité électrophorétique des pectines extraites de la courge (2012/2013);

3/Laboratoire de rhéologie de département de chimie industrielle appliquée à l'agroalimentaire faculté des génies des procédés, université de Saad Dehleb Blida, sous la direction de Mr le Professeur *Hadj-Sadok Abedelkadr*, pour l'étude des propriétés rhéologiques des pectines extraites de courgette et discuter la modélisation du comportement rhéologique et étudier les émulsions (2017).

Ce travail a menu de réaliser les publications suivantes:

**1/Baississe Salima, Fahloul Djamel, Zitouni Bariza (2018).**Physicochemical and rheological characterization of pectin from Pumpkin (*Cucurbita maxima*) pulp solubilized with ammonium oxalate. Annals. *Food Science and Technology*, 174-182.

2/ Salima Baississe & Djamel Fahloul(2018). Rheological behavior and electrokinetic properties of pectin extracted from pumpkin (*Cucurbita maxima*) pulp and peel using hydrochloric acid solution. Chemical Papers, <u>https://doi.org/10.1007/s11696-018-0500-0</u>, (ORIGINAL PAPER).



#### PHYSICOCHEMICAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF PECTIN FROM PUMPKIN (CUCURBITA MAXIMA) PULP SOLUBILIZED WITH AMMONIUM OXALATE

Baississe Salima<sup>a\*</sup>, Fahloul Djamel<sup>a</sup>, Zitouni Bariza<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Food Science (LSA), Department of Food Technology, Institute of Veterinary and Agricultural Sciences University of Batna 1Hadj Lakhdar, Biskra Avenue, Batna, 05005, Algeria <sup>\*</sup>s.baississe@gmail.com

#### Abstract

Pectin was extracted from pumpkin (Cucurbita maxima) pulp at  $82^{\circ}$ C and pH 4.6, in the presence of ammonium oxalate at 0.25%. Soluble pectin was recovered as pectinates aluminium by precipitation, in the presence of aluminium sulphate. Extracted pectin contains uronic acids and neutral sugar with a percentage of  $58.43\pm0.10\%$  and 21.11%respectively. The studied pectin was highly methylated (DE  $77.61\pm0.04\%$ ). Three equations were used: Huggins, Kraemer and Solomon, Cituâ and Morris to measure the intrinsic viscosity. The latter ranged from  $9.00\pm0.40$  to  $10.86\pm0.60$  dl/g. Its molecular weight depends on the intrinsic viscosity of pectin solution, as expressed by Mark-Houwink-Sakurada equation. The obtained values varied between  $224.40\pm9.50$  KDa and  $266.64\pm20.34$  KDa. The effect of pH on rheological behavior of pectin solution was investigated. At pH 4, pectin showed a non-Newtonian rheological behavior at low viscosities. The increase of pectin concentration led to the increases in viscosity and the rheological behavior or modify the Newtonian behaviour. The viscoelastic behavior of pectin studied at different concentrations. Solid behavior can be observed for relatively low values of G '(of a few Pa), indicating the existence of a threedimensional structure.

Keywords: Pumpkin, Pectin, Intrinsic viscosity, Rheological behavior, viscoelasticity

Received: 08.01.2018

Reviewed: 02.05.2018

Accepted: 12.05.2018

#### **1. INTRODUCTION**

Pectin is a polysaccharide present in the wall of plant cell. It is composed of many saccharide chains more or less esterified. It is considered as an important food additive because of its gelling, emulsifying, stabilizing and thickening properties.

Pectin is usually extracted from plants of economic value such as apple marcs, citrus peel, sugar beet (Košťálová et al., 2010; Košťálová et al., 2013a) and apricot (Kurz et al., 2008). Researches on pectin are currently interested to other plant sources, such as pumpkin, where few studies have been performed. Pumpkin is largely consumed as vegetable. Its consumption is related to its nutritional value and therapeutic properties (Adams et al., 2011; Jacobo-Valenzuela et al., 2011).

The most common extraction techniques of pectin include extraction by fractionation,

ultrasound, high-pressure and microwave. These techniques greatly affect pectin macromolecules physicochemical and functional characteristics (Wang et al., 2007; Guo et al., 2014).

Functional properties of macromolecules are based on their behavior in aqueous solution, in particular shape and hydrodynamic volume. The intrinsic viscosity measurement is used to characterize pectin solutions as a hydrocolloid substance. In water, pectin usually forms a colloidal solution. Pectin solubility is a critical property for its use. Hydration ratio is a function of its structure, molecular weight and solvent physicochemical characteristics (e.g. including pH, ionic strength, ions nature, dielectric constant and temperature).

Several studies have been conducted on pectin physicochemical properties including rheological characteristics (Evageliou et al., 2005; Fissore et al., 2013) and electric charge (Lutz et al., 2009;Guo et al., 2014).



Researchers conducted on pectin, isolated from pumpkin by enzymatic extraction, have been oriented towards its structural characteristics (Kurz et al., 2008; Ptichkina et al., 2008).

The objective of this work is focusing on extraction, and evaluation of physicochemical characteristics, rheological and electrophoretic charge properties of pectin extracted from pulp squash variety of Cucurbita maxima grown in Algeria, using ammonium oxalate.

#### 2. MATERIALS AND METHODS

#### **1.1.** Pectin extraction

Pumpkin pulp variety (Cucurbita maxima) cultivated in south of Algeria were used for pectin extraction. Protopectin hydrolysis is made with ammonium oxalate at 0.25% in a water bath IKA-HEIZBAD HB-250 type. Temperature varied from 80 to 82°C, at pH 4.6 with continuous stirring by IKA provided overhead stirrer RW 28 basic for 60 min. pH

was measured using a pH meter WTW inoLab type.

After solubilization, insoluble materials were removed by pressing and by filtration under pressure. Resulting pectin juice was cooled to 20°C and stored at 4°C for 24h. Juice concentration was obtained in a vacuum rotary Heidolph® LABOROTA4010 Digital Evaporators type at a velocity 150 rpm/min and a temperature value of 35°C for 25min. Centrifugation achieved at 2000 rpm/min for 20 min. Finally, filtration held through a Whatman paper (150 mm ø, Cat # 589). The clarified filtrate was treated with aluminum sulphate which precipitates a fibrous coagulum, pectinates aluminum. For one milliliter juice, fifteen milliliters of aluminum sulphate at 25% was added. pH was adjusted between 4 and 4.2 by ammonia. Then, the fibrous pectin was washed, pressed, dried in a freeze drier PHYWE Christ type and stored in glass bottles (Figure 1).



Fig. 1. Extraction process of pumpkin pectin



#### **1.2.** Pectin analysis

Galacturonic acid (GalA) content was determined using Blumenkrantz and Asboe-Hansen method (Blumenkrantz & Asboehansen, 1973). Total sugars were determined by Dubois et al. (1956) method. Proteins were estimated using Kjeldahl method. Pectin conversion coefficient is 6.25 (AOAC, 1984). Ash content was determined after organic matter incineration in a muffle furnace at 600°C (AOAC, 1984). Methyl group's content was determined according to Waldron and Selvendran (1990) recommended method (Barros et al., 2002). Degree of esterification (DE) was determined according to the formula given by Schultz (1962) cited by Hwang and Kokini (1992):

 $DE(\%) = \frac{176^{*} \text{methoxyl content } (\%(w/w))}{31^{*} \text{GalA content } (\%(w/w))} *100 \quad (1)$ 

Where, the values 31 and 176 are the molecular weights of - OCH3 and GalA, respectively.

#### 1.3.1. Solubility

Pectin's solubility conditions were optimized according to Masuelli (2011). Briefly, an amount of 0.6 g of freeze-dried pectin weighed by Mettler AE240 balance type was dissolved in 15 ml of buffer solution citric acid/sodium citrate to 0.2M. The mixture was heated to 40°C for 2 hours, with continuous stirring 1400 rpm/min in an agitator Heidolph® MR Hei-Tec Magnetic Hot Plate Stirrers, Brinkmann® type. A solution of 4% was obtained at pH 4.5.

1.3.2. Intrinsic viscosity and molecular weight Pectin's solution apparent viscosity was measured at 20°C using a rheometer of Anton Paar MCR-301 type with double gap geometry. The flow curve was drawn between 10 and 1000 s-1. Pectin's intrinsic viscosity was determined from apparent viscosity using Huggins, Kraemer and Solomon-Ciutâ equations (Morris et al., 2008; Morris et al., 2014):

- Huggins equation:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta](1 + K_H^{[\eta]C})$$
(2)

Kraemer equation:

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{C} = [\eta](1 - K_K[\eta]C)$$
(3)

- Solomon-Ciutâ equation:

$$[\eta] = \frac{2\eta_{\rm sp} - 2\ln(\eta_{\rm rel})^{1/2}}{C}$$
(4)

where C: concentration (g/ml),  $\eta_{rel}$ : relative viscosity,  $\eta_{sp}$ : specific viscosity, [ $\eta$ ]: intrinsic viscosity (dl/g), K<sub>H</sub>: Huggins constant, K<sub>K</sub>: Kraemer constant.

Equations (2) and (3) form is: Y = m x + b. The intrinsic viscosity is the viscosity when 'c' tends to zero. According to Liet et al. (2013), specific relative viscosity is defined by the following formulas:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s}$$
(5)

$$\eta_{\rm sp} = \frac{\eta - \eta_{\rm s}}{\eta_{\rm s}} = \eta_{\rm rel} -1 \tag{6}$$

where  $\eta$ : apparent viscosity,  $\eta$ s: solvent viscosity.

According to Masuelli (2011), the relationship between intrinsic viscosity and molecular weight  $(M_W)$  is given by Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S) equation:

$$[\eta] = K M_{W}^{a} \tag{7}$$

Calculating M-H-S parameters are performed using the following equation:

$$\ln [\eta] = \ln K + a \ln Mw \qquad (8)$$

Where 'K' and 'a' are M-H-S constants, which depend on polymer type, solvent and temperature. The constant 'a' is a function of polymer geometry and its value varies from 0.5 to 2. In the present study, the following values were considered:  $k = 9.55 \times 10^{-2}$  and a = 0.73 (Anger & Berth, 1986). The overlap parameter (C  $[\eta]$ ) in log/log representation is determined by plotting viscosity curve as a function of concentration. The critical (C\*) representing concentration total macromolecules occupation volume is determined by the intersection of the two line segments with the main curve (Morris et al., 1981; Hwang & Kokini, 1992).



#### 1.3.3. Rheological properties

Flow properties were characterized with "Anton Paar rheometer MCR-301" equipment with rough surface geometry. Flow curves were measured with shear rate range 0.01-1000s-1 at 20°C.Viscoelastic behavior is studied using parallel disk geometry or plane-plane. The plan - plan system allows precise measurements of normal stresses.

The obtained data were statistical evaluated by the Tukey test analysis of variance (One way ANOVA) using a Sigma Plot V.11 software. Mean of different treatments were considered statistically significant at p-values < 0.05.

#### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1.** Chemical composition

The chemical composition of the extracted pulp pectin is presented in Table 1. As clearly seen, the total sugar content and total uronic acids are  $73.57\pm0.09$  g and  $58.43\pm0.10$  g per 100g respectively.

Similar values were found by Nosálová et al. (2011) ranging from  $51.1\pm1.8\%$  to  $77.0\pm1.4\%$  for total sugars and from  $39.5\pm2.1\%$  to  $75.3\pm2.1\%$  for uronic acids, and by Košťálová et al. (2013a) ranging from  $57.1\pm1.8\%$  to  $77.7\pm0.4\%$  for total sugars and from  $6.1\pm0.8$  g/100g to  $63.1\pm3.0$ g / 100g for uronic acids, for pectin extracted from Cucurbita pepo L. var. styriaca. However, lower values were obtained by Junet al. (2006) ranging from  $17.78\pm2.14$  to  $24.78\pm1.39$ g/100g for total sugars and from  $4.89\pm2.54$  to  $46.07\pm5.96$  g/100g of total uronic acids for pectin extracted from Cucurbita Duch.

Table 1 Chamical comp	ocition and DF of posti	n autroated from num	nkin nuln
Table I Chemical compo	JSILION AND DE OF PECH	п ехи асцей птош риш	pkili pulp

	n ener weree in om pampinn parp
Chemical composition	Pectin extracted from pulp <sup>(a)</sup>
Total sugars (g/100g)	73.57±0.09
Methyl groups (g/100)	$7.44{\pm}1.20$
Protein (g/100g)	0.13±0.01
Ash (g/100)	5.63±0.40
DE (%)	77.61±0.04

<sup>(a)</sup> Values are given in g/100g of dry matter and are means of triplicate measurements

Moreover, galacturonic acid amount of the polysaccharides isolated from the pulp was determined and found to be  $52.46\pm0.14$  g/100g of lyophilized pectin (dry basis). The result shows a strong correlation between GalA and uronic acids (R2 = 0.94). This could be explained by the fact that the studied pectin is rich in GalA. Similar values of GalA were obtained in literature, varying from 39 to 78g/100g for Cucurbita moschata Duch (Fissore et al., 2009) and from 10.4 to 95.1 (mol%) for Cucurbita pepo (Košť álová et al., 2013a).

In addition, neutral sugar content was found  $15.14\pm0.8g/100g$  of dry pectin. Similar values ranging from  $162\pm6$  to  $243\pm3(mg/g)$  and from

 $9.7\pm0.5$  to  $17.8\pm0.9$  g/100g of pectin extracted from mango and lime solubilized in ammonium oxalate (Koubala et al., 2007) and from passion fruit, respectively, were reported (Yapo, 2009a). However, Košťálová et al. (2010) found very low values (2.0±0.06 to  $7.2\pm0.10\%$ ) for pectin extracted from Cucurbita pepo L. var. styriaca. Several studies confirmed the effect of extraction conditions, vegetable origin, variety and geographic region on chemical composition, particularly on GalA and neutral sugar contents. As shown in Table 1, pectin extracted from Pumpkin pulp are highly methylated (DE greater than 50%). The degree of methyl esterification was found



77.61 $\pm$ 0.04%. Similar studies have extracted high methylated pectin from mango and lime, solubilized in ammonium oxalate (DE ranging from 64 $\pm$ 1.4 to 86 $\pm$ 1.8% (Koubala et al., 2007) and from lime and ambarella solubilized in ammonium oxalate (DE= 58 $\pm$ 1.4%) (Koubala et al., 2008).

On the other hand, pectin's protein content was very low  $(0.13\pm0.01 \text{ g}/100 \text{ g} \text{ dry sample})$ (Table 1). This could be attributed to leaching fractions during extraction under solvent effect. These values are similar to those found by Nosálováet al. (2011) and Košťálová et al. (2013b), for pectin extracted from Cucurbita pepo L. var. styriaca, varying from 0 to 3.2%. In addition, the extracted pectin was found rich in ash ( $5.63\pm0.4 \text{ g}/100\text{ g}$  dry sample) (Table 1). Several studies have shown that pectin precipitated with aluminum salts has high ash content.

### **3.2.** Physicochemical and rheological properties

3.2.1. Intrinsic viscosity and molecular weight determination

Figure 2 (a, b) shows the changing in reduced and inherent viscosities as a function of pectin concentration.

They are evaluated based on the experimental viscosity measured at acidic and neutral conditions (pH 4 and 7) at room temperature. By applying Huggins and Kraemer equations, linear relationships of the general mathematical formula Y = mx + b were obtained. The linear correlation coefficient (R2) ranges from  $0.86\pm0.16$  to  $0.96\pm0.04$  and from  $0.905\pm0.02$  to  $0.927\pm0.001$  for Huggins and Kraemer equations respectively at pH 4 and 7 (Figure 2a and Table 2).



Fig. 2. Reduced and inherent viscosities of pectin extracted from pumpkin pulp dissolved in citric acid/sodium citrate 0.2M at 20°C, (a): pH 4, (b): pH 7



The parameter  $[\eta]$  is defined as viscosity when the solution concentration tends to zero. The intrinsic viscosity  $[\eta]$  calculated by the three equations (2, 3 and 4) is shown in Table 2.

Table 2 Physicochemical	parameters of pectin	extracted from	pumpkin pulp	dissolved in	citric acid/sodium
citrate 0.2 M, at pH 4 and	7, at room temperatur	e, using different	t mathematical	models	

Model	Property	Pectin solution at pH 4	Pectin solution at pH 7
Huggins equation	$[\eta]_{\rm H} ({\rm dl/g})$	10.86±0.60	9.58±0.50
	K <sub>H</sub>	$0.39 \pm 0.04$	$0.27 \pm 0.002$
	$\mathbf{R}^{2}_{\mathrm{H}}$	$0.86 \pm 0.16$	$0.905 \pm 0.02$
	M <sub>WH</sub> (kDa)	266.64±20.34	239.11±11.84
Kaermer equation	$[\eta]_{K}$ (dl/g)	$10.31 \pm 0.54$	9.14±0.43
	K <sub>K</sub>	-0.10±0.03	$-0.23 \pm 0.03$
	$R^{2}_{K}$	$0.96 \pm 0.04$	0.927±0.001
	M <sub>WK</sub> (kDa)	257.29±13.45	228.13±10.75
	$K_H-K_K$	$0.49 \pm 0.07$	0.50±0.03
Solomon-Ciutâ equation	$[\eta]_{S et C} (dl/g)$	10.36±0.41	9.00±0.40
	M <sub>WS et C</sub> (kDa)	259.72±10.21	224.40±9.50

Values are means of triplicate measurements

The inherent viscosity obtained by Kraemer and Solomon-Ciutâ equations, show an inverse relationship between  $[\eta]$  and pH value. It is clear that  $[\eta]$  value increased by shifting the pH of the medium from neutral (pH 7) to acidic (pH 4) from 9.14±0.43 to 10.31±0.54 dl/g (Kraemer equation) and from 9.00±0.40 to 10.36±0.41 dl/g (Solomon-Ciutâ equation), respectively. The inherent viscosity values of the same order were found by Koubala et al. (2007) at the same conditions, from 886±9 to 1346±10 ml/g for pectin extracted from mango and lime solubilized in ammonium oxalate, by Koubala et al. (2008) from  $480\pm4$  to  $757\pm8$  ml/g for pectin extracted from ambarella and lime solubilized in the ammonium oxalate and by Morris et al. (2008) from 325±10 to 600±30 ml/g for pectin extracted from citrus. However, lower values were obtained by Li et al. (2013) ranging between 2.89 and 4.98 dl/g for apple pectin solubilized in NaNO3 (0.2M). The inherent viscosity of pectin increases with increasing dissociation of its macromolecules. It corresponds to the hydrodynamic specific volume occupied by polymer mass unit in the reference solvent system (Diaz et al., 2007).

Statistically significant difference in the effect of pH on the intrinsic viscosity determined by Equation 4, were found by statistical analysis using the Tukey test, with p 0.050, p = 0.039; while no significant difference between the effect of pH on intrinsic viscosity using equation 2 or 3 with P> 0.05, p = 0.136.

Huggins " $K_H$ " and Kraemer " $K_K$ " constants are shown in Table 2. Values of " $K_H$ " oscillate between 0.39±0.04 and 0.27±0.002, while, the values of " $K_K$ " range between -0.10±0.03 and -0.23±0.03 for pectin solutions prepared at pH 4 and 7 respectively. These results are in the range values found by Li et al. (2013) from 0.44 to 6.09 for " $K_H$ " and -2.73 to 0.13 for " $K_K$ ". Huggins constant " $K_H$ " is a polymer -

polymer index. The value of "K<sub>H</sub>" is related to the structures of polymers. It enables an estimate of  $[\eta]$  to be made from a single determination of  $\eta_{sp} = C.$ It contains information about hydrodynamic and thermodynamic interactions between coils in solution. Its value ranges from 0.20 to 0.80 for flexible strings. Its value is 0.3 in the best solvent and up to  $\sim 2$  for uncharged spheres (Diaz et al., 2007). The  $K_H + K_K$  result is  $\approx$ 0.50. According to Li et al. (2013) there is a



close relationship between pH values and Huggins constant "kH". At pH <3.5, its value is almost constant and greater than one.

Moreover, molecular weight (M<sub>W</sub>) results of the extracted pectin, calculated using the three equations (2, 3 and 4) at different pH values (4 and 7), are shown in Table 2. At pH 4, MW of the extracted pectin is 257.29±13.45kDa; 259.72±10.21 and 266.64±20.34 kDa respectively. At pH 7, M<sub>W</sub> values are lower compared to those measured at pH 4, they vary between 224.40±9.50 and 239.11±11.84 kDa. The decrease of M<sub>w</sub> values could be explained by the fact that increasing pH may cause intense depolymerization. The latter is a characterization of molecular weight distribution of soluble pectin. This depolymerization results in the fragmentation of pectin macromolecules into oligomers. Proteins are characterized by their susceptibility to degradation by  $\beta$ -elimination in neutral to slightly acidic medium. This sensitivity to  $\beta$ -elimination is caused by high degrees of methylation. Indeed, the obtained pectin has an esterification degree of 77.61±0.04%.

Diaz et al. (2007) reported that chemical  $\beta$ elimination is one of non-enzymatic degradation mechanisms in pectin. The rate of this reaction is accelerated with increasing degrees of methylation, temperature, and pH (4-6). The critical pH of  $\beta$ -elimination reaction is greater than 6. These authors showed that $\beta$ -elimination reactions caused significant reduction in relative viscosity and consequently molecular weight.

Fissore et al. (2013) extracted highly polymerized pectin from some pumpkin varieties with MW results ranging from 136.0 to 1309.0 kDa. Lower values were found by Ptichkina et al. (2008) for pectin extracted by enzymatic and chemical methods from *Volzhskaya Grey* pumpkin variety (from 26 to70 kDa) and from  $70\pm2$  to  $95\pm1$  kDa for pectin extracted from passion fruit (Koubala et al., 2007; Kontogiorgos et al., 2012). Indeed, M<sub>W</sub> is greatly affected by extraction conditions and plant age. Fissore et al. (2013) reported that pectin has a high heterogeneity of chemical structure and  $M_W$ . In general, pectin molecular weight value extracted from different vegetable sources varies from 104 to 105 Da.

3.2.2. Rheological behavior of pectin in solution

Rheological characterization obtained from pectin solutions and prepared at different concentrations at two pH values (4 and 7) are illustrated in Figure 3 (a, b). Rheological characterization was obtained by measuring shear stress as a function of shear rate. Pectin solutions could have three different rheological behaviors: thinning, thickening and Newtonian. The rheological behavior of food hydrocolloids such as pectin in solution is significantly influenced by its M<sub>w</sub>, shape and rigidity.

From Figure 3a, it could be observed that at pH 4 and at low concentrations, pectin has a thickening orpseudo-plastic behavior. In this case an inverse relationship is observed between viscosity and flow rate. This behavior changes gradually to a Newtonian behavior at high concentrations.



Fig. 3a. Rheological characterization of pectin extracted from pumpkin pulp solubilized at various concentrations in 0.2M citric acid/sodium citrate at  $20^{\circ}$ C, (a): pH 4 (representation in logarithmic coordinates)



On the other hand, at pH 7, pectin exhibits a Newtonian behavior regardless of concentration (Figure 3b). In this case, the viscosity increases with shear rate. At pH 7, the viscosity is very low to develop a non-Newtonian behavior or modify its behavior. Similar observations were reported by Fissore et al. (2009) and Evageliou et al. (2005) for some pumpkin varieties.

Most biopolymers used in the food industry present a thinning behavior in solutions.



Fig. 3b. Rheological characterization of pectin extracted from pumpkin pulp solubilized at various concentrations in 0.2M citric acid/sodium citrate at 20°C (b): pH 7 (representation in logarithmic coordinates)

Figure 4 shows the viscoelastic behavior of pectin studied at different concentrations. Solid behavior can be observed for relatively low values of G ' (of a few Pa), indicating the existence of a three-dimensional structure.



Fig. 4. Viscoelastic behavior of pectin extracted from pumpkin pulp solubilized at various concentrations in 0.2M citric acid/sodium citrate at 20°C (representation in logarithmic coordinates)

#### 4. CONCLUSION

Study of pumpkin pectin solubilized in ammonium oxalate showed that this pectin is rich in AGA, highly methylated and has a high molecular weight. Viscosity is one of the parameters which greatly influence rheological behavior of pectin in solution. Viscosity and molecular weight decrease with increasing pH. At pH 7, pectin exhibits Newtonian behavior because of its low viscosity, whereas at pH 4, it shows a thickening behavior. From these results, it could be concluded that pumpkin is an important source of high quality pectin, which could be used as a thickening, stabilizing and emulsifying additive in the preparation of foods such as ice creams, mayonnaise and sauces.

#### **5. REFERENCES**

[1]. Adams, G. G., Imran, S., Wang, S., Mohammad,



A., Kok, S., Gray, D. A., Channell, G.A., Morris, G. A., & Harding, S. E. (2011). The hypoglycaemic effect of pumpkins as antidiabetic and functional medicines. *Food Research International*, *44*, 862–867.

- [2]. Anger, H., & Berth, G. (1986). Gel permeation chromatography and the Mark-Houwink relation for pectins with different degrees of esterification. *Carbohydrate Polymers*, *6*, 193-202.
- [3]. AOAC., (1984). Official methods of analysis, 14<sup>th</sup> ed.; Association of official analytical chemists: Washington, DC. B.
- [4]. Blumenkrantz, N., & Asboe-hansen, G. (1973). New Method for quantitative determination of uranic acids. *Analytical biochemistry*, 54, 484-489.
- [5]. Diaz, J. V., Anthon, G. E., & Barrett, D. M. (2007). Nonenzymatic degradation of citrus pectin and pectate during prolonged heating: effects of pH, temperature, and degree of methyl esterification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(13), 5131-5136.
- [6]. Doublier, J. L., & Wood, P. J. (1995). Rheological properties of aqueous solutions of (1→3)(1→4)-β-D-glucan from oats (Avena sativa L.). *Cereal Chemistry*, 72 (4), 335-340.
- [7]. Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. & Smith F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 23 (3), 350-356.
- [8]. Evageliou, V., Ptitchkina, N. M., & Morris, E. R. (2005). Solution viscosity and structural modification of pumpkin biopectin. *Food Hydrocolloïds*, 19, 1032–1036.
- [9]. Fissore, E.N., Matkovic, L., Wider, E, Rojas, A.M., & L.N. Gerschenson, L.N. (2009). Rheological properties of pectin-enriched products isolated from butternut (Cucurbita moschata Duch ex Poiret). *LWT - Food Science* and Technology, 42, 1413–1421.
- [10]. Fissore, E. N., Rojas, A. M., Lía, N., Gerschenson, L. N., & Williams, P. A. (2013). Butternut and beetroot pectins: Characterization and functional properties. *Food Hydrocolloïds*, *31*,172-182.
- [11]. Guo, X., Zhao, W., Pang, X., Liao, X., Hu, X., & Wu, J. (2014).Emulsion stabilizing properties of pectins extracted by high hydrostatic pressure, high-speed shearing homogenization and traditional thermal methods: A comparative study. *Food Hydrocolloïds*, 35, 217-225.
- [12]. Hwang J., & Kokini J. L. (1992). Contribution of the side branches to rheological properties of pectins. *Carbohydrate Polymers*, 19, 41-50.
- [13]. Jacobo-Valenzuela, N., Maróstica-Junior, M. R., Zazueta-Morales, J. J., & Gallegos-Infante, J. A.

(2011). Physicochemical, technological properties and health-benefits of Cucurbita moschata Duchense vs. Cehualca. *Food Research International*, 44, 2587-2593.

- [14]. Jun, H-II., Lee, C.-H., Song, G.-S., & Kim, Y-S. (2006). Characterization of the pectic polysaccharides from pumpkin peel. *LWT - Food Science and Technology*, 39, 554-561.
- [15]. Kontogiorgos, V., Margelou, I., Georgiadis, N., & Ritzoulis, C. (2012). Rheological characterization of okra pectins. *Food Hydrocolloïds*, 29, 356-362.

**ORIGINAL PAPER** 



## Rheological behavior and electrokinetic properties of pectin extracted from pumpkin (*Cucurbita maxima*) pulp and peel using hydrochloric acid solution

Salima Baississe<sup>1</sup> · Djamel Fahloul<sup>1</sup>

Received: 5 December 2017 / Accepted: 9 May 2018 © Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2018

#### Abstract

The aim of this study is to investigate the chemical composition, hydrodynamic, rheological, and electrokinetic properties of pectin extracted from pulp and peel of pumpkin "*Cucurbita maxima*" by hydrochloric acid solution at pH 1.8. Chemical analysis of the extracted pectin showed an abundance of galacturonic acid which represents the totality of the uronic acid. Its content in the pulp and peel pectin extracts was  $52.91 \pm 0.02$  g/100 g and  $55.14 \pm 0.10$  g/100 g of dried samples, respectively. The results for intrinsic viscosity [ $\eta$ ] ranged from  $5.13 \pm 0.04$  to  $5.65 \pm 0.08$  dl/g and for molecular weight from  $234.64 \pm 2.33$  to  $267.40 \pm 5.39$  kDa. These macromolecules are semi-flexible chain biopolymers with flexibility values of  $0.07 \pm 0.00$ . The parameter measurement of the pectin such as hydrodynamic radius ( $R_h$ ) ranged from  $32.39 \pm 0.19$  to  $34.93 \pm 0.40$  nm, the relaxation time ( $t_r$ ) from  $2.77 \pm 0.02 \times 10^{-7}$  to  $11.26 \pm 0.00 \times 10^{-7}$  ms, and the diffusivity coefficient (D) from  $2.17 \pm 0.00$  to  $8.73 \pm 0.00$  cm<sup>2</sup>/s. The rheological behavior was suitably represented by the Bingham and Herschel–Bulkley models for all concentrations. The electrokinetic behavior of pectins allows control of electrostatic interactions. The calculated Zp of the system constituted by pumpkin pectin and citric acid/sodium citrate buffer ranged from  $-28.10 \pm 0.20$  to  $+0.35 \pm 0.65$  mV.

**Keywords** Pumpkin  $\cdot$  *Cucurbita maxima*  $\cdot$  Pectin  $\cdot$  Rheological models  $\cdot$  Electrokinetic properties  $\cdot$  Hydrodynamic properties

#### List of symbols

С	Concentration, g/ml
D	Diffusion coefficient, cm <sup>2</sup> /s
DM	Degree of methylation, %
f(Ka))	Henry function
$K_{\rm H}$	Huggins constant
K <sub>K</sub>	Kraemer constant
K	Consistency coefficient, mPa s <sup>n</sup>
$M_{ m w}$	Molecular weight, g/mol or KD
$N_{\rm A}$	Avogadro's number, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n	Flow behavior index
R <sub>h</sub>	Hydrodynamic radius, nm
Т	Temperature, K
t <sub>r</sub>	Relaxation time, mS
UE	Electrophoretic mobility

Salima Baississe s.baississe@gmail.com

#### **Greek Letters**

ξ	Flexibility
$\eta_{\rm rel}$	Relative viscosity
$\eta_{\rm sp}$	Specific viscosity
$[\eta]$	Intrinsic viscosity, dl/g
Т	Shear stress, mPa
$ au_0$	Yield stress, mPa
γ	Shear rate, $(s^{-1})$
μ	Newtonian viscosity, mPa s
γ	ζ-potential, mV
ε	Dielectric constant

#### Introduction

Pectin belongs to food hydrocolloid category; this biopolymer is constituted by a main chain of  $\alpha$ -D-galacturonic acid and lateral chains inserted by rhamnose residues. It is characterized by its degree of methylation (DM) (Venzon et al. 2015). The study of the physical chemistry of pectin has been of increasing interest for several decades, due to the multiplicity of their origins which significantly affect the

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Laboratory of Food Science (LSA), Department of Food Technology, Institute of Veterinary and Agricultural Sciences, University of Batna1 Hadj Lakhdar, 05005 Batna, Algeria

structural properties and, consequently, their application. Rheological techniques and dynamic parameters are more widely used methods for determining molecular size, shape, stability, structure, and flow properties of biopolymers such as pectin (Morris et al. 1981, 2008; Saha and Bhattacharya 2010; Masuelli 2011; Fishman et al. 2013). Another relatively important characteristic of pectin is the existence of charges on its surface. They usually contribute to specific physicochemical properties for many applications in the industrial sector. The study of the electrophoretic mobility provides valuable information about the charge. The zeta potential (Zp) is calculated from electrophoretic mobility by the general formula of Henry. It is influenced by the medium viscosity and by the solvent dielectric constant (Lutz et al. 2009).

Commercial pectin is prepared mostly from some byproducts of the food industry, such as apple pulp, citrus peels, and sugar beet pulp (Imeson 2010). The *Cucurbitaceae* family consists of several species that are quite important in terms of nutrition and technology. Jacobo-Valenzuela et al. (2011) have mentioned that different researchers agree that more scientific studies are needed to obtain better and better use of this important crop. Some literature studies have investigated the rheological behavior of enzymatically extracted pumpkin pectin (Fissore et al. 2009, 2013) using the Power Law, Herschel–Bulkley, Cross and Carreau models, and low-methyl commercial pectin (Li et al. 2013) using the Cross model. These models are characterized by two or three parameters which are: yield stress, consistency, and exponent.

This study is carried out to provide detailed information about the physicochemical characteristics, rheological, hydrodynamic, and electrophoretic properties of pectin extracted from the pumpkin pulp (PuP) and peel (PeP) by hydrochloric acid and precipitated using aluminum sulphate. The rheological behavior was modeled using three models. Electrokinetic properties were also evaluated.

#### Experimental

#### **Pectin extraction**

The raw material used for the extraction of pectin consists of the pulp and peel of the pumpkin (*Cucurbita maxima*). This variety was grown in southern Algeria. The peel and pulp were separately treated with hot aqueous acid in which the cell wall-bound pectin is released by chemical action caused by high temperature (80 °C) and low pH (1.8) using hydrochloric acid solution in a water bath (IKA-HEIZBAD HB-250 type) with continuous stirring by IKA provided overhead stirrer RW 28 basic for 60 min. The pH was measured using a pH meter WTW inoLab type.

After solubilization, insoluble materials were removed by pressing and filtration. Resulting pectin juice was cooled to 20 °C and stored at 4 °C for 24 h. Juice concentration was obtained by a vacuum rotary Heidolph® LABOROTA4010 Digital Evaporator type at a velocity of 150 rpm/min and at a temperature of 35 °C for 25 min and centrifuged at 2000 rpm/min for 20 min, and, finally, filtered through a Whatman paper (150 mm ø, Cat # 589). The clarified filtrate was treated with aluminum sulphate which precipitates a fibrous coagulum and aluminum pectinates. For 1 ml juice, 15 ml of aluminum sulphate at 25% were added. The pH value was adjusted between 4 and 4.2 by ammonia. The fibrous pectin precipitate was washed, pressed, freeze-dried in a PHYWE Christ freeze drier type, and stored in glass bottles (Fig. 1). Aluminium pectinate obtained are subsequently lyophilized and stored in hermitically closed glass flasks; during storage, powdered pectin could be slowly deesterified at 20 °C (Imeson 2010).

#### Materials

#### **Pectin analysis**

Galacturonic acid (GalA) content was determined using the methodology reported by Blumenkrantz and Asboe-Hansen method (Blumenkrantz and Asboe-Hansen 1973). Total



Fig. 1 Extraction process of pumpkin pectin from pulp and peel by hydrochloric acid

sugars were determined by Dubois et al. (1956) method. Proteins analysis was carried out by the Kjeldahl method, the pectin conversion coefficient used is 6.25 (AOAC 1984). Ash content was determined after organic matter incineration in muffle furnace at 600 °C (AOAC 1984). Methyl group's dosage was realized according to Waldron and Selvendran (1990) recommended method, cited by Barros et al. (2002). The degree of methoxylation (DM) was evaluated according to the formula given by Schultz (1962) and cited by Hwang and Kokini (1992). The total polyphenolic content was determined by colorimetric method using the Folin-Ciocalteu's reagent and gallic acid standard (Hromádková et al. 2010).

#### **Physicochemical properties**

#### Solubility

Pectin solubilization conditions were those recommended by Masuelli (2011): an amount of 0.6 g of freeze-dried pectin weighed by Mettler AE240 balance type is dissolved in 15 ml of buffer solution of citric acid/sodium citrate (citrate buffer) (0.2 M). The mixture was heated to 40 °C for 2 h with continuous stirring 1400 rpm/min using an agitator Heidolph<sup>®</sup> MR Hei-Tec Magnetic Hot Plate Stirrer, Brinkmann<sup>®</sup> type; a solution of 4% is obtained at pH 4.5.

#### Intrinsic viscosity and molecular weight

Pectin solution apparent viscosity was measured at 20 °C in an Anton Paar MCR-301 type rheometer with double gap geometry. This latter has the suitable sensitivity advantage for low viscosity products. The flow curve was drawn between 10 and 1000 s<sup>-1</sup>. Viscometer is useful for measurement of the intrinsic viscosity  $[\eta]$  of polymers. This term can be used to obtain the molecular weight and to indicate the solvation of the polymer chains. In this case, the relative  $(\eta_{\rm rel})$  viscosity and specific  $(\eta_{\rm sp})$  viscosity were measured as a function of the polymer concentration C (over the range of 0.5 to 4.0%). According to Li et al. (2013), the specific and relative viscosities are defined by the following formulas (1) and (2):

$$\eta_{\rm rel} = \frac{\eta}{\eta_{\rm s}},\tag{1}$$

$$\eta_{\rm sp} = \frac{\eta - \eta_{\rm s}}{\eta_{\rm s}} = \eta_{\rm rel} - 1, \tag{2}$$

where  $\eta$ : apparent viscosity and  $\eta_s$ : solvent viscosity.

For dilute polymer solutions,  $(\eta_{sp})$  and  $(\eta_{rel})$  usually increase with polymer concentration which can be described by the Huggins (3), the Kramer equations (4), (Morris et al. 2008), and Solomon-Ciutâ equation (5) (Morris et al. 2014):

Huggins equation:

$$\frac{\eta_{\rm sp}}{C} = [\eta] \left( 1 + K_{\rm H}[\eta]C \right). \tag{3}$$

Kraemer equation:

$$\frac{\operatorname{Ln}(\eta_{\operatorname{rel}})}{C} = [\eta] (1 - K_{\mathrm{K}}[\eta]C).$$
(4)

Solomon-Ciutâ equation:

$$[\eta] = \frac{2\eta_{\rm sp} - 2{\rm Ln}(\eta_{\rm rel})^{1/2}}{C}.$$
(5)

where C: concentration (g/ml),  $\eta_{rel}$ : relative viscosity,  $\eta_{sp}$ : specific viscosity,  $[\eta]$ : intrinsic viscosity (dl/g),  $K_{\rm H}$ : Huggins constant, and  $K_{\rm K}$ : Kraemer constant.

Equations (3) and (4) are of the form: Y = m x + b. The intrinsic viscosity is the viscosity when C tends to zero.

According to Masuelli (2011), the relationship between intrinsic viscosity and molecular weight  $(M_w)$  is given by Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S) equation (6):

$$[\eta] = KM_{\rm w}^a. \tag{6}$$

M-H-S parameters are calculated using the following equation (7):

$$\mathrm{Ln}[\eta] = \mathrm{Ln}K + a\mathrm{Ln}M_{\mathrm{w}},\tag{7}$$

where 'K' and 'a' are M–H–S constants, which depend on polymer type, solvent, and viscosity temperature determination. The constant 'a' is a function of polymer geometry. It varies from 0.5 to 2. In the present study, the values taken for "k" and "a" were 9.55  $10^{-2}$  and 0.73, respectively (Anger and Berth 1986).

Flexibility ( $\xi$ ) of the chain of pectin is directly related to its molecular weight and its intrinsic viscosity. This parameter can be calculated by the formula (8):

$$[\eta] = \xi \left( M_{\rm w} \right)^b. \tag{8}$$

The limits b=0.5 and b=0.8 indicate the model situations of solvent and of good solvent, respectively.

#### Evaluation of hydrodynamic parameters

In solution, pectin appears as though biopolymers. Recent studies using the dynamic light scattering showed clearly two groups of particles of different sizes in pectin solutions. Presumably, the smaller particles represent the individual molecules, whereas the larger ones correspond to the supramolecular aggregates. Hydrodynamic properties give detailed informations on this behavior. For this purpose, the following parameters were investigated in this work:

The hydrodynamic radius  $(R_h)$  (nm): according to Masuelli (2011), the  $R_h$  is given by the following formula (9):

$$[\eta]M_w = v_{(a/b)} N_A \frac{3}{4} \pi (R_{\rm h})^3, \qquad (9)$$

where  $\nu_{alb} = 2.5$ , [ $\eta$ ]: intrinsic viscosity (dl/g),  $M_w$ : molecular weight (g/mol), and  $N_A$ : Avogadro's number (6.022 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>).

The diffusion coefficient (D) of pectin in water can be evaluated by the Einstein relation (Masuelli 2011). This parameter is very important in terms of physico-chemistry and molecular biology. It is given by the following formula (10):

$$D\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) = 8.34 \times 10^{-8} \left(\frac{T}{\eta(M_{\rm w})^{1/3}}\right),$$
 (10)

where T: is temperature (K) and  $\eta$ : apparent viscosity.

The relaxation time  $(t_r)$  is associated with the individual relaxation of the polymer (Li et al. 2013); it is calculated based on the diffusion coefficient (*D*) by the following formula (11):

$$D = \frac{1}{q^2 \tau_{\rm s}},\tag{11}$$

where q is the scattering wave vector.

According to Li et al. (2013), a value of 60 nm is used for monodisperse calibration;

#### **Rheological properties**

Flow properties were characterized by "Anton Paar rheometer MCR-301" equipment with double gap geometry. Flow curves were measured at 0.01–1000 s range, at a temperature value of 20 °C. The following models have been used to describe the rheological behavior.

1. Bingham plastic model (12):

 $\tau = \tau_0 + \mu \gamma. \tag{12}$ 

2. Power law model (13):

$$\tau = K\gamma^n. \tag{13}$$

3. Herschel–Bulkley model (14):

$$\tau = \tau_0 + K c \gamma^n, \tag{14}$$

where  $\tau$  is the shear stress (mPa),  $\tau_0$  the yield stress (mPa),  $\gamma$  the shear rate (s<sup>-1</sup>),  $\mu$  the Newtonian viscosity (mPa s), *K* the consistency coefficient (mPa s<sup>*n*</sup>), and *n* (dimensionless) the flow behavior index (Papanagopoulos and Dondos 1995; Steffe 1996).

#### **Electrokinetic analysis of extracted pectin**

The Zp, also termed as electrokinetic potential, is the potential at the slipping/shear plane of a colloid particle moving under electric field (Ruiz-Cabello et al. 2014, cited by Bhattacharjee 2016). According to Mirhosseini and Tan (2010), the measurement of  $\zeta$ -potential is calculated based on Henry equation as follows (15):

$$\gamma = \frac{1.5UE\eta}{\varepsilon f(Ka)},\tag{15}$$

where  $\gamma$  is  $\zeta$ -potential calculated from the relative magnitude of electrophoretic mobility (UE), viscosity ( $\eta$ ), dielectric constant  $\varepsilon$ , and Henry function (f(Ka)).

The "Malvern Zeta sizer Nano ZS" instrument is used to determine electrical potential. It is evaluated as a pH function (4, 7, and 9), at pectin solution concentration of 0.1, 0.5, 1, 2, 3, and 4% and ionic strength of the citric acid/ sodium citrate buffer  $(10^{-1} \text{ M}, 10^{-2} \text{ M})$ ; pH was adjusted by NaOH or HCL 0.1 M and/or 0.01 M. Measurements were completed at 25° C, using the folded capillary zeta cell (box of 10), taking into account the value of the refractive index of pectin (1.33).

#### **Statistical analysis**

The data obtained were statistically evaluated by the Tukey test (one-way ANOVA) variance analysis using Sigma Plot V. 11 software (manufactured by Systat Software Inc.). The average of the different treatments was considered statistically significant at P < 0.05. A paraboloidal model was used to express the response as a function of the independent variables that influence Zp of the pectin extracted from the pulp and peel (16):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \beta_{ij} y_i + \sum_{i=1}^n \beta_{iij} y_i^2 + \varepsilon, \quad (16)$$

where y is the response,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$ , and  $\beta_{iij}$  are the regression coefficients,  $x_i$  and  $y_i$  are the independent variables,  $\varepsilon$  is random error, and *i* and *j* are the indices of the factors.

#### **Results and discussion**

#### **Chemical composition**

The chemical composition of pumpkin pectin extracted from the pulp (PuP) and the peel (PeP) is displayed in Table 1. Total sugar contents were  $64.50 \pm 4.90$  g/100 g and  $65.66 \pm 0.95$  g/100 g in PuP and PeP, respectively **Table 1** Chemical composition and DM of pectin extracted from pumpkin pulp and peel by hydrochloric acid solution at 1.8 pH and dissolved in citrate buffer (0.2 M) at pH 4, at 20 °C

Chemical composition	Pectin extracted from pulp	Pectin extracted from peel
Yield	$4.62 \pm 0.37^{b}$	$4.99 \pm 0.22^{b}$
Total sugars (TS) (g/100 g)	$64.50 \pm 4.9^{b}$	$65.66 \pm 0.95^{b}$
GalA (g/100 g)	$52.91 \pm 0.019^{a}$	$55.14 \pm 0.10^{a}$
Methyl groups (g/100)	$4.88 \pm 0.11^{b}$	$6.20 \pm 0.001^{b}$
Protein (g/100 g)	$0.39 \pm 0.13^{b}$	$0.44 \pm 0.18^{b}$
Ash (g/100)	$2.42 \pm 0.99^{b}$	$2.41 \pm 0.13^{b}$
Polyphenols groups mg/100)	$5.83\pm0.57^{\rm b}$	$5.86\pm0.6^{\rm b}$
DM (%)	$52.34 \pm 1.17^{a}$	$63.88 \pm 0.12^{a}$

Values are means of triplicate measurements

<sup>a</sup>There is a statistically significant difference ( $P \le 0.001$ )

<sup>b</sup>There is not a statistically significant difference between two means of pulp and peel pectin (P > 0.001)

(dried basis). Nosálová et al. (2011) obtained higher values of 77.00 ± 1.40 g/100 g for the pectin extracted from *Cucurbita pepo* L. var Styriaca by HCl (pH 2.5; 60 °C; 30 min). This difference might be attributed to the extraction conditions which have led to the partial pectin degradation. During its extraction, GalA amount of lyophilized pectin isolated from the pulp and peel was, respectively,  $52.91 \pm 0.02$  g/100 g and  $55.14 \pm 0.10$  g/100 g. The result showed a strong correlation between GalA and uronic acids ( $R^2 = 0.94$ ). This suggests that the pectin studied was rich in GalA. Similar values of GalA were obtained by Košťálová et al. 2013, who reported amounts ranging from 47.70 ± 2.00 g/100 g to 63.10 ± 3.00 g/100 g of pectin extracted from *Cucurbita moschata* Duch ex Poir (Košťálová et al. 2013).

Pectin extracted from Pumpkin pulp and peel was highly methylated (DM > 50%). The obtained degrees of methyl esterification were  $52.34 \pm 1.17\%$  and  $63.88 \pm 0.12\%$  of lyophilized pectin, respectively. In similar studies (Koubala et al. 2008), high methylated pectin were extracted from ambarella and lemon peel in HCl (pH 1.5), with DM varying between  $50.00 \pm 1.40$  and  $75.00 \pm 1.90\%$ .

Pectin protein contents values were very low  $0.39 \pm 0.13$  g/100 g and  $0.44 \pm 0.18$  g/100 g in PuP and in PeP dried samples, respectively (Table 1). This result could be due to leaching fractions during extraction process under solvent effect. Similar findings were obtained by Nosálová et al. (2011) and by Košťálová et al. (2013). Indeed, for pectin extracted from *Cucurbita pepo* L. var. styriaca, the reported values varied between 0.90 and 2.20% (Košťálová et al. 2010). Kravachenko et al. (1992) cited by Imeson

(2010) reported higher protein amount values for pectin extracted from lemon (3.00 g/100 g) and apple (1.6 g/100 g).

The extracted pectin was rich in ash, with values of  $2.42 \pm 0.99$  g/100 g and  $2.41 \pm 0.13$  g/100 g of PuP and PeP dry sample, respectively. These results correlate with those obtained for lemon pectin (2.38%) [Kravachenko et al. (1992) cited by Imeson (2010)]. An alternative to alcohol precipitation process is aluminium one. The technique was first carried out by Joseph and Havighorst in 1952 (May, 1990 cited by Imeson 2010). The utilization of aluminum salts has the advantage which includes elimination of the concentration step and certain impurities are more readily removed. The toxicity problem is posed by the aluminum due to environmental problems posed by effluents rich in aluminium salts and not by the aluminum pectinates. For economic costs reasons, a substitution of organic solvents by aluminum-based salts is possible provided that the industry seeks effective solutions for treating aluminum effluents.

#### Physicochemical and rheological properties

#### Physicochemical properties

Figure 2 shows the reduced "the specific viscosity  $(\eta_{sp})$  divided by the concentration, expressed in g/ml" and inherent viscosity "the quotient of the natural logarithm of relative viscosity and the concentration" as a function of pectin concentration extracted from pulp and peel pumpkin by hydrochloric acid solution at pH 1.8. They are evaluated based on the experimental viscosity, measured at 20 °C and at pH 4. Huggins and Kraemer equations have been defined using a linear curve of type: Y = m x + b. The linear correlation coefficient ( $R^2$ ) varies between  $0.74 \pm 0.08$  and  $0.84 \pm 0.02$  of pectin extracted from the pulp and  $0.82 \pm 0.01$ and  $0.83 \pm 0.06$  of pectin extracted from the peel for Huggins and Kraemer equations, respectively.

 $[\eta]$  value is assimilated as a viscosity when the solution concentration tends to zero. The intrinsic viscosity  $[\eta]$  determined by the three equations (3, 4, and 5) is shown in (Table 2). These results obtained by the three equations were similar for both pectins, with no statistically significant difference between two means of pulp and peel pectin extracts (P > 0.05).

The obtained values varied between  $5.13 \pm 0.04$  and  $5.65 \pm 0.08$  dl/g for PuP and PeP, respectively. The lower value for pulp pectin could be explained by the enzymatic activity of powerful pectinases in the pulp. All raw materials used for the extraction of pectin contain endogenous pectinases that modify the chemical composition of pectin (decrease in molecular weight, degree of esterification...). These enzymes are active during ripening and post-harvest. This activity take place abuts the cell wall matrix to release the pectin, in a beneficial way for their extraction;



Fig. 2 Reduced and inherent viscosities of pectin extracted from pumpkin pulp (a) and peel (b) with HCl acid, dissolved in citrate buffer (0.2 M) at pH 4 at 20 °C

however, it causes an intense de-polymerization (Tucker and Seymour 2002). This causes the remarkable decrease in viscosity of the pectin extracted from the peel. [ $\eta$ ] values of the same order were found by Koubala et al. (2008) varying from 179.00 ± 7.00 to 337.00 ± 8.00 ml/g for pectin extracted from ambarella and lime peels by HCl (pH 1.5). Fishman et al. (2013) obtained lower values of [ $\eta$ ] ranging from 0.22 to 0.23 dl/g of pectin extracted from sugar beet pulp using HNO<sub>3</sub> at pH 1.0. The [ $\eta$ ] of pectin substances increased when dissociation of its macromolecules increased. It corresponds to the hydrodynamic specific volume occupied by polymer unit mass in the reference solvent system (Diaz et al. 2007).

Huggins " $K_{\rm H}$ " and Kraemer " $K_{\rm k}$ " constant values are shown in Table 2. The values of " $K_{\rm H}$ " and of " $K_{\rm k}$ " are, respectively,  $0.30 \pm 0.09$  and  $-0.16 \pm 0.10$  for pectin extracted from pumpkin pulp and  $0.45 \pm 0.01$  and  $-0.11 \pm 0.01$  for pectin extracted from pumpkin peel.

Our results are within the range of those obtained by Li et al. (2013) with 0.44 to 6.09 for " $K_{\rm H}$ " and -2.73 to 0.13 for " $K_{\rm K}$ ". The Huggins constant " $K_{\rm H}$ " is a polymer–polymer index, its values varied from 0.20 to 0.80 for flexible strings and in good solvent, and its value is 0.30 and up to ~2 for uncharged spheres (Kontogiorgos et al. 2012). The sum of  $K_{\rm H} + K_{\rm K}$  is  $\approx 0.50$ . According to Li et al. (2013), there is a close relationship between pH values and Huggins constant " $K_{\rm H}$ ". At pH lower than 3.5 (<3.5), its value is constant and greater than one (>1). These constants characterize the solvent–polymer interactions and thus allow determining the presence of aggregates. The intrinsic viscosity is an indirect measure of the hydrodynamic volume of the macromolecule (Saha and Bhattacharya 2010).

The  $M_W$ , deduced from  $[\eta]$  values, determined by the three equations (3, 4, and 5) of pectins extracted from pumpkin is shown in (Table 2).  $M_W$  values were  $267.40 \pm 5.39$ ;  $247.30 \pm 5.40$ , and  $256.56 \pm 3.70$  kDa based on  $[\eta]$  values, determined, respectively, by the three equations (3, 4, and 5) for pectin extracted from the pulp and  $234.64 \pm 2.33$  kDa;  $239.99 \pm 1.30$  kDa, and  $243.66 \pm 3.42$  kDa based on  $[\eta]$ , determined, respectively, by the three equations (3, 4, and 5) of pectin extracted from the pule and  $234.64 \pm 2.33$  kDa;  $239.99 \pm 1.30$  kDa, and  $243.66 \pm 3.42$  kDa based on  $[\eta]$ , determined, respectively, by the three equations (3, 4, and 5) of pectin extracted from the peel.

**Table 2** Physicochemical parameters of pectin extracted from pumpkin pulp and peel by hydrochloric acid solution at 1.8 pH and dissolved in citrate buffer (0.2 M) at pH 4 and at 20 °C

Param physic iques	eters o-chim-	[η] (dl/g)	M <sub>w</sub> (kDa)	ξ	$K_{ m H}$ et $K_{ m K}$	K <sub>H</sub> –K <sub>K</sub>	$R^2$
Pulp	Eq. 1	$5.65 \pm 0.08^{b}$	$267.40 \pm 5.39^{a}$	$0.065 \pm 0.001$	$0.297 \pm 0.1$	$0.45 \pm 0.1$	$0.74 \pm 0.1$
	Eq. 2	$5.33 \pm 0.09^{\mathrm{b}}$	$247.30 \pm 5.40^{b}$	$0.065 \pm 0.001$	$-0.156\pm0.1$		$0.84 \pm 0.02$
	Eq. <mark>3</mark>	$5.48 \pm 0.06^{\mathrm{b}}$	$256.56 \pm 3.70^{b}$	$0.065 \pm 0.001$	_	-	-
Peel	Eq. 1	$5.13\pm0.04^{b}$	$234.64 \pm 2.33^{a}$	$0.065 \pm 0.001$	$0.45 \pm 0.01$	$0.56 \pm 0.01$	$0.82 \pm 0.01$
	Eq. 2	$5.22\pm0.02^{\rm b}$	$239.99 \pm 1.3^{b}$	$0.065 \pm 0.001$	$-0.11\pm0.01$		$0.83 \pm 0.06$
	Eq. <mark>3</mark>	$5.28\pm0.05^{\rm b}$	$243.66 \pm 3.42^{b}$	$0.065 \pm 0.001$	_	-	-

Values are means of triplicate measurements

<sup>a</sup>There is a statistically significant difference ( $P \le 0.001$ )

<sup>b</sup>There is not a statistically significant difference between two means of pulp and peel pectin (P > 0.001)

Fissore et al. (2013) extracted highly polymerized pectin obtained by enzymatic extraction from some pumpkin varieties with  $M_{\rm W}$  values ranging from 136.00 to 1309.00 kDa. Similar values were obtained by Koubala et al. (2008) ranging from  $112.00 \pm 5.00$  to  $303.00 \pm 8.00$  g/mol for pectin extracted by HCl (pH 1.5) from ambarella and lime peels. In the other hand, Fishman et al. (2013) obtained values ranging from 262 to 318 KDa for pectin extracted from sugar beet pulp using HNO<sub>3</sub> at pH 1.0. Lower values were observed by Ptichkina et al. (2008) for pectin extracted using HCl (0.1 N) from Volzhskaya Grey pumpkin variety (70 kDa). Indeed, the  $M_{\rm W}$  is greatly affected by extraction conditions, plant age, and plant source. Fissore et al. (2013) and Venzon et al. (2015) reported that pectin has a high heterogeneity of chemical structure and  $M_{\rm W}$ . The apparent molar masse ranged between 2.5 and 900 KDa (Nosálová et al. 2011; Košťálová et al. 2013).

Indeed, pectin is characterized by its susceptibility to be degraded by  $\beta$ -elimination in neutral to slightly acid medium. This depolymerization results in the fragmentation of these molecules in oligomers. The sensitivity to  $\beta$ -elimination is caused by high degrees of methylation (Diaz et al. 2007; Morris et al. 2008). Chemical  $\beta$ -elimination is one of the mechanisms of non-enzymatic degradation in pectin. The rate of this reaction is accelerated with increasing degrees of methylation, temperature, and pH (4–6). The critical pH of the reaction of  $\beta$ -elimination is greater than 6.

The flexibility value of the chain ( $\xi$ ) of the extracted pectin was 0.07 ± 0.00. This parameter is influenced by ionic strength, chains pectin electrostatic interactions, the intrinsic viscosity, the nature of the substituents, and the number of charges carried by the pectin chain. Pectin is considered to be a semi-flexible polymer with  $\xi$  values varying between 0.02 and 0.07.

#### **Evaluated hydrodynamic parameters**

The main hydrodynamic parameters are the intrinsic viscosity and molecular weight. They may determine several other parameters of great hydrodynamic interest. Our study is mainly focused on the diffusion coefficient (*D*), the hydrodynamic radius (*R*<sub>h</sub>), and the relaxation time (*t*<sub>r</sub>). The results are illustrated in Table 3, showing a hydrodynamic radius (*R*<sub>h</sub>) varying from  $32.39 \pm 0.19$  to  $34.93 \pm 0.41$  nm, a diffusivity coefficient (*D*) varying from  $2.14 \pm 0.00 \times 10^{-5}$  to  $8.73 \pm 0.00 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, and a relaxation time (tr) ranging between  $2.77 \pm 0.02 \times 10^{-7}$  and  $2.84 \pm 0.02 \times 10^{-7}$  ms.

These results are within the range of values cited by Morris et al. (2014) for  $R_h$  (12–55 nm) and by Masuelli (2011) for D ( $5.00 \times 10^{-6}$  to  $2.00 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s). However, the results of  $R_h$  were greater than those obtained by Masuelli (2011) which varied from 22.00 to 23.20 nm, whereas, for

**Table 3** Hydro-dynamic parameters of pectin extracted from pumpkin pulp and peel by hydrochloric acid solution at 1.8 pH and dissolved in citrate buffer (0.2 M) at pH 4 and at 20 °C

		$D (\times 10^{-5}) (\text{cm}^2/\text{s})^{\text{a}}$	$t_{\rm r} (\times  10^{-7}) ({\rm ms})^{\rm a}$	$R_{\rm h}  ({\rm nm})^{\rm a}$
Pulp	Eq. 1	$2.14 \pm 0.00$	$2.77 \pm 0.02$	$34.93 \pm 0.4$
	Eq. 2	$2.20\pm0.00$	$2.84 \pm 0.02$	$33.38 \pm 0.4$
	Eq. 3	$2.17 \pm 0.00$	$2.81 \pm 0.02$	$34.095 \pm 0.$
Peel	Eq. 1	$8.62 \pm 0.00$	$11.12 \pm 0.00$	$32.39 \pm 0.19$
	Eq. 2	$8.68 \pm 0.00$	$11.21 \pm 0.00$	$32.81 \pm 0.1$
	Eq. 3	$8.73 \pm 0.00$	$11.26\pm0.0$	$33.10 \pm 0.27$

Values are means of triplicate measurements; <sup>a</sup> there is a statistically significant difference ( $P \le 0.001$ )

 $R_{\rm h}$  (0.10–0.20 µm), they were lower than those obtained by Li et al. (2013).

#### Rheological behavior of pectin in solution

Figure 3 shows the effect of pectin concentration on the flow properties of the solutions. It is noted that pectin presents the usual behavior of macromolecular solutions: rheofluidifier, independent of time and with a boundary viscosity  $\eta_0$ . According to rheograms, the viscosity increases as a function of pectin concentration. This behavior is very noticeable at 4%.

The shear rate is attributed to intermolecular interactions or entanglement, increasing the size of the macromolecule as well as its molecular weight. At low shear rates, the physical bonds are resistant to flow. As the speed increases, shear causes the rupture phenomena of the physical links whose kinetics govern the evolution of the overall structure of the system. When the shear is very strong, the macromolecules are completely dispersed and oriented according to the flow, and their resistance becomes constant, and thus the viscosity (Imeson 2010).

#### Modeling rheological behavior

The rheological behavior of pectin extracted from pulp and peel by HCl at 1.8 was fitted to three models to model the rheological behavior of pectin. The results of this analysis are illustrated in Figs. 4, 5, and 6, and Table 4. For the pectin extracted from pulp, the experimental data were well fitted with three models for all concentrations; while, for the pectin extruded of peel, the experimental data were best fitted with Herschel–Bulkley model for all concentrations, followed by Bingham and, finally, Power law models. In this case, pectin solutions exhibit a shear-thinning or pseudo-plastic behavior, in which apparent viscosities of these solutions decreased when the shear rate increased, whereas deformation stresses increased in the shear rate (Figs. 4, 5, 6).



**Fig. 4** Experimental flow curves at 20 °C of system containing studied pectin at different concentrations and citrate buffer (0.2 M). The lines represent the fitting of experimental data to Power model: **a** pectin from pulp and **b** pectin from the peel

**Fig. 5** Experimental flow curves at 20 °C of system containing studied pectin at different concentrations and citrate buffer (0.2 M). The lines represent the fitting of experimental data to Bingham model. **a** Pectin from the pulp and **b** pectin from the peel



The value of the flow behavior index is greater or equal to zero and lower or equal to one  $(0 \le n \le 1)$ . In one hand, in the power law model, the "*n*" values of pectin solutions ranged from 0.56 to 1.24. In the other hand, in the model of Herschel–Bulkley, value was greater than one (> 1). The yield stress values of pectin solutions varied from 8.79

to 683.20 mPa s. According to the results, this parameter decreased with the concentration increased (Table 4). This behavior could be explained qualitatively by assuming that the concentrated solution contains flocculated particles and has a rigid three-dimensional structure (Van der Waals forces) capable of withstanding stresses less than  $\tau c$ . As
**Fig. 6** Experimental flow curves at 20 °C of system containing studied pectin at different concentrations and citrate buffer (0.2 M). The lines represent the fitting of experimental data to Herschel–Bulkley model. **a** Pectin from the pulp, **b** pectin from the peel



**Table 4** Model parameters calculated after fitting of flow experimental data (20  $^{\circ}$ C) of aqueous systems containing different concentrations of pectin extracted from pumpkin pulp extracted by hydrochloric acid solution, at pH 1.8

Models parameters		Concentration of pectin extracted from pumpkin pulp and peel (%)									
		0.5		1		2		3		4	
		Pulp	Peel	Pulp	Peel	Pulp	Peel	Pulp	Peel	Pulp	Peel
Power law	n	1.24	0.98	0.97	0.997	0.96	0.81	0.94	0.90	0.83	0.56
	$K_{\rm P}$ (mPa s <sup>n</sup> )	4.64	1.50	1.77	1.70	2.16	5.76	3.01	5.69	8.62	58.18
	$R^2$	0.999	0.999	0.996	0.999	0.991	0.846	0.992	0.995	0.991	0.510
Bingham	$\mu$ (Pa.s)	1.17	1.33	11.38	1.66	1.51	1.39	1.44	2.84	2.55	2.5
	τ0 (Pa)	0.000	10.0	17.15	4.34	41.88	143.2	29.52	90.94	137.8	531.8
	$R^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.996	0.914	0.998	0.999	0.999	0.677
Herschel–Bulkley	$\tau_0$ (mPa s)	16.60	15.77	32.86	8.79	74.89	210.7	54.1	104.5	139.5	683.2
	$Kc (mPa s^n)$	0.78	1.12	0.85	1.49	0.56	0.08	0.68	2.34	2.46	0.03
	n	1.06	1.03	1.07	1.02	1.15	1.43	1.11	1.03	1.01	1.64
	$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.73

**Table 5** Variation of  $\zeta$ -potential as a function of pumpkin pectin concentration extracted from pulp and peel at 25 °C of the citrate buffer (0.1 M) at pH 4

Concentration (W%)	ζ-potential (mV)					
	Pulp	Peel				
0.5	$-11.35 \pm 0.08^{a}$	$-15.93 \pm 0.91^{a}$				
1	$-8.94 \pm 0.35^{a}$	$-12.86 \pm 2.97^{a}$				
2	$-12.25 \pm 0.83$	$-11.90 \pm 0.87$				
3	$-3.325 \pm 0.25^{a}$	$-9.74 \pm 2.07^{a}$				
4	$-0.34 \pm 0.35^{b}$	$-1.87\pm0.38^{\rm b}$				

Values are means of triplicate measurements

<sup>a</sup>There is a statistically significant difference ( $P \le 0.001$ )

<sup>b</sup>There is not a statistically significant difference between two means of pulp and peel pectin (P > 0.001)

Table 6 Variation of  $\zeta$ -potential as a function of pH solution at 25 °C of the citrate buffer at 0.01 M of pectin from pulp and peel at 0.1%

рН	ζ-potential (mV)				
	Pulp	Peel			
4	$0.35 \pm 0.65$	$-12.86 \pm 2.97$			
7	$-10.11 \pm 2.7$	$-19.933 \pm 0.96$			
9	$-28.10 \pm 0.20$	$-20.03 \pm 1.28$			

soon as this constraint is exceeded, the structure is destroyed and the behavior of the fluid becomes Newtonian. When the shear stress is less than the flow threshold, the system behaves like a solid (Cui 2005).



Fig. 7 3D surface plots showing the interaction effects of  $\mathbf{a}$  concentrations of pectin (w%) and pH, and  $\mathbf{b}$  ionic strength and pH on ZP of pectin extracted from pumpkin pulp, with a modelling response using paraboloid model

Pectin solutions could have three different rheological behaviors: thinning, thickening, and Newtonian. The rheological behavior of hydrocolloid food such as pectin in solution is significantly influenced by its  $M_W$ , shape, and rigidity. Similar observations were noted by Fissore et al. (2009) and Evageliou et al. (2005) for some pumpkin varieties. Most biopolymers used in the food industry present a thinning behavior in solution.

## **Electrokinetic behavior**

The effect of pectin concentration (0.5-4%) and pH (4, 7, and 9) on the zeta potential, electrophoretic mobility, and electrical conductivity were studied. The results are displayed in Tables 5 and 6. The effect of pectin concentration on the Zp is illustrated in Table 5. The Zp increased when the concentration of pectin increased at pH 4. The values varied from  $-11.35\pm0.08$  to  $-0.34\pm0.35$  mV for pectin extracted from pulp and from  $-15.93\pm0.91$  to  $-1.87\pm0.38$  mV for pectin extracted from peel. An increase in Zp values reflects the reduction of negative charges on pectin. This could be caused either by screening (compression of the electric double layer) or by the adsorption of the counter ions on the anionic sites of the pectin (Tables 5, 6).

The effect of pH on Zp is shown in Table 6 at 1% pectin concentration and a constant ionic strength of  $10^{-2}$  of the buffer; the Zp was negative for the pH values ranging from 4 to 9.

Zp values increased when the pH increased from 4 to 7, they oscillated between  $0.35 \pm 0.65$  and  $-28.35 \pm 0.01$  mV for the pectin extracted from pulp, and between  $-12.86 \pm 2.97$  and  $-20.03 \pm 1.28$  mV for pectin extracted

from peel; it stabilized between pH 7 and pH 9 with a value of  $-28.35 \pm 0.55$  mV corresponding to pectin extracted from pulp and value of  $-20.03 \pm 1.28$  mV to pectin extracted from the peel at pH 9.

Lutz et al. (2009) reported similar values for Zp at pH 7, but lower values at pH 4. Similarly, Canstellani et al. (2010) and Jones et al. (2009) observed, as Zp parameter decreased, beet pectin concentration increased between 0.10 and 0.50% at pH 4.5.

This parameter is the ratio between the size of the particle  $(R_h)$  and the thickness of the electrical double layer  $(K^{-1})$  conditioned by the ionic force and the viscous friction coefficient (Zimmermann et al. 2016; Delgado et al. 2007). The results related to the double layer thickness  $K^{-1}$  and the product Ka of the system constituted by the pectin extracted from the pulp by HCl at pH 1.8 and citrate buffer were, respectively, 3.26 nm and 10.47 ± 0.19. The equations relating the electrophoretic mobility and the zeta potential of a colloidal particle in an electrolytecontaining liquid under an applied electric field are based on the electrokinetic equations which govern the movement of the particles.

For the effect of pH and the ionic strength (Is) on Zp (Fig. 7a, b), the regression model adjusted to Zp data was obtained with  $R^2 = 0.995$ :

$$Zp = 89.05 - 25.83Is - 39.85pH + 1.57Is^{2} + 28.23pH^{2} + 1.04.$$

For the effect of pH and the concentration (C) on Zp, the regression model adjusted to Zp data was obtained with  $R^2 = 0.781$ :

$$Zp = 53.13 - 17.29C - 1652.14pH + 1.09C2$$
  
+ 63649.35pH<sup>2</sup> + 29.10.

According to Zsivanovits et al. (2005), pectin is an anionic polyelectrolyte in which ionic interactions can have a big impact on its behavior in solutions. Factors, like ionic strength, pH, and concentration, as well as charge density and its distribution on macromolecules should influence its physicochemical properties.

## Conclusion

The studied pectin extracted from pumpkin pulp has rheological, hydrodynamic, and electrokinetic properties similar to pectin extracted from apple marcs and citrus, reported in the literature. The citric acid/sodium citrate buffer is a better solvent for the studied pectin. The pectin is charged macromolecules which behave like polyelectrolytes, its rheological properties in solution could be strongly influenced by environmental factors such as temperature, pH, nature, and saline concentration, and consequently, the existence of charges on these macromolecules generally gives them specific physico-chemical properties, allowing numerous applications in the industrial sector such as thickening and gelling agents. A paraboloid model was used to express the response as a function of independent variables which influence the Zp of pectin extracted from pulp and peel. The present study showed a positive effect of the ionic strength on the Zp. The pH exhibited lower effect; the concentration seems to have a lesser impact. The knowledge of the rheological, hydrodynamic, and electrokinetic properties of pectin and the control of environmental factors influencing these properties are important for the choice of industrial application of these macromolecules.

## References

- Anger H, Berth G (1986) Gel permeation chromatography and the Mark-Houwink relation for pectins with different degrees of esterification. Carbohydr Polym 6:193–202
- AOAC (1984) Official methods of analysis, 14th edn. Association of official analytical chemists, Washington, DC
- Barros AS, Mafra I, Ferreira D, Cardoso S, Reis A, Lopes da Silva JA, Delgadillo I, Rutledge DN, Coimbra MA (2002) Determination of the degree of methylesterification of pectic polysaccharides by FT-IR using an outer product PLS1 regression. Carbohydr Polym 50:85–94. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00017-6
- Bhattacharjee S (2016) DLS and zeta potential—what they are and what they are not. Review article. J Controlled Release 235:337– 351. www.ucd.ie/t4cms/sourav-bhattacharjee-jcr
- Blumenkrantz N, Asboe-Hansen G (1973) New method for quantitative determination of uranic acids. Anal Biochem 54:484–489
- Canstellani O, Al-Assaf S, Axelos M, Phillips GO, Anton M (2010) Hydrocolloids with emulsifying capacity. Part 2-adsorption properties at the *n*-hexadecane–water interface. Food Hydrocoll 24:121–130. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.07.006
- Cui SW (2005) Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications. Taylor & Francis Group, Boca Raton, p 411p

- Delgado AV, González-Caballero F, Hunter LK, Koopal RJ, Lyklema J (2007) Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. J Colloid Interface Sci 309:194–224. https://doi. org/10.1016/j.jcis.2006.12.075
- Diaz JV, Anthon GE, Barrett DM (2007) Nonenzymatic degradation of citrus pectin and pectate during prolonged heating: effects of pH, temperature, and degree of methyl esterification. J Agric Food Chem 55:5131–5136. https://doi.org/10.1021/jf0701483
- Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal Chem 28:350–356
- Evageliou V, Ptitchkina NM, Morris ER (2005) Solution viscosity and structural modification of pumpkin biopectin. Food Hydrocoll 19:1032–1036. https://doi.org/10.1016/j.foodh yd.2005.01.004
- Fishman ML, Chau HK, Qi PX, Hotchkiss JAT, Yadav MP (2013) Physico-chemical characterization of protein-associated polysaccharides extracted from sugar beet pulp. Carbohydr Polym 92:2257–2266. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.001
- Fissore EN, Matkovic L, Wider E, Rojas AM, Gerschenson LN (2009) Rheological properties of pectin-enriched products isolated from butternut (*Cucurbita moschata* Duch ex Poiret). LWT Food Sci Technol 42:1413–1421. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.03.003
- Fissore EN, Rojas AM, Gerschenson LN, Williams PA (2013) Butternut and beetroot pectins: characterization and functional properties. Food Hydrocoll 31:172–182. https://doi.org/10.1016/j.foodh yd.2012.10.012
- Hromádková Z, Ján Hirsch J, Ebringerová A (2010) Chemical evaluation of *Fallopia* species leaves and antioxidant properties of their non-cellulosic polysaccharides. Chem Pap 5:663–672. https://doi. org/10.2478/s11696-010-0054-2
- Hwang J, Kokini JL (1992) Contribution of the side branches to rheological properties of pectins. Carbohydr Polym 19:41–50
- Imeson A (2010) Food stabilisers, thickeners and gelling agents. Blackwell Publishing was acquired by John Wiley & Sons, UK
- Jacobo-Valenzuela N, Maróstica-Junior MR, Zazueta-Morales JJ, Gallegos- Infante JA (2011) Physicochemical, technological properties and health-benefits of *Cucurbita moschata* Duchense vs. Cehualca. Food Res Int 44:2587–2593. https://doi.org/10.1016/j. foodres.2011.04.039
- Jones OG, Decker EA, McClements DJ (2009) Formation of biopolymer particles by thermal treatment of β-lactoglobulin- pectin complexes. Food Hydrocoll 23:1312–1321. https://doi.org/10.1016/j. foodhyd.2008.11.013
- Kontogiorgos V, Margelou I, Georgiadis N, Ritzoulis C (2012) Rheological characterization of okra pectins. Food Hydrocoll 29:356– 362. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.04.003
- Košťálová Z, Hromádková Z, Ebringerová A (2010) Isolation and characterization of pectic polysaccharides from the seeded oil pumpkin (*Cucurbita pepo* L. var. styriaca). Ind Corps Prod 31:370–377. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.12.007
- Košťálová Z, Hromádková Z, Ebringerová A, Polovka M, Michaelsen TE, Paulsen BS (2013) Polysaccharides from the Styrian oilpumpkin with antioxidant and complement-fixing activity. Ind Crops Prod 41:127–133. https://doi.org/10.1016/j.indcr op.2012.04.029
- Koubala BB, Mbome LI, Kansci G, Tchouanguep Mbiapo F, Crepeau M-J, Thibault J-F, Ralet M-C (2008) Physicochemical properties of pectins from ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions. Food Chem 106:1202–1207. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.065
- Li X, Al-Assaf S, Fang Y, Phillips GO (2013) Characterisation of commercial LM-pectin in aqueous solution. Carbohydr Polym 92:1133–1142. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.100
- Lutz R, Aserin A, Wicker L, Garti N (2009) Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of

carboxylic acid groups. Food Hydrocoll 23:786–794. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.04.009

- Masuelli MA (2011) Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties. Int J Biol Macromol 48:286–291. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.11.014
- Mirhosseini H, Tan CP (2010) Effect of various hydrocolloids on physicochemical characteristics of orange beverage emulsion. Agric Environ 8:308–313
- Morris ER, Cutler AN, Ross-Murphy SB, Rees DA (1981) Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. Carbohydr Polym 1:5–21
- Morris GA, GarcíadealTorre J, Ortega A, Castile J, Smith A, Harding SE (2008) Molecular flexibility of citrus pectins by combined sedimentation and viscosity analysis. Food Hydrocoll 22:1435–1442. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.09.005
- Morris GA, Adams GG, Harding SE (2014) On hydrodynamic methods for the analysis of the sizes and shapes of polysaccharides in dilute solution: a short review. Food Hydrocoll 42:318–334. https://doi. org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.014
- Nosálová G, Prisenžňáková Ľ, Košťálová Z, Ebringerová A, Hromádková Z (2011) Suppressive effect of pectic polysaccharides from *Cucurbita pepo* L. var. Styriaca on citric acid-induced cough reflex in guinea pigs. Fitoterapia 82:357–364. https://doi. org/10.1016/j.fitote.2010.11.006
- Papanagopoulos D, Dondos A (1995) Difference between the dynamic and static behaviour of polymers in dilute solutions: 2. the critical concentration. Polymer 36:369–372

- Ptichkina NM, Markina OA, Rumyantseva GN (2008) Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes. Food Hydrocoll 22:192–195. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.04.002
- Saha D, Bhattacharya S (2010) Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. J Food Sci Technol 47:587–597. https://doi.org/10.1007/s13197-010-0162-6
- Steffe JF (1996) Rheological methods in food process engineering, 2nd edn. Freeman Press, East Lansing, p 428
- Tucker G, Seymour G (2002) Modification and degradation of pectins. In: Seymour G, Knox J (eds) Pectins and their manipulation. Blackwell Publishing, Oxford, pp 150–173
- Venzon SS, Canteri MHG, Granato D, Junior BD, Maciel GM, Stafussa AP, Haminiuk CWI (2015) Physicochemical properties of modified citrus pectins extracted from orange pomace. J Food Sci Techno 52:4102–4112. https://doi.org/10.1007/s1319 7-014-1419-2
- Zimmermann R, Werner C, Duval JFL (2016) Recent progress and perspectives in the electrokinetic characterization of polyelectrolyte films. Polymers 8:1–17. https://doi.org/10.3390/polym8010007
- Zsivanovits G, Marudova M, Ring S (2005) Influence of mechanical properties of pectin films on charge density and charge density distribution in pectin macromolecule. Colloid Polym Sci 2:1378– 1386. https://doi.org/10.1007/s00396-005-1378-2