

INFLUENCE DU pH D'EXTRACTION SUR LES PROPRIÉTÉS GÉLIFIANTES DES POLYSACCHARIDES ISSUS D'*OPUNTIA FICUS-INDICA*.

Hatem MAJDOUB^{a*}, Sadok ROUDESLI^a, André DERATANI^b

^a Laboratoire Polymères, Biopolymères, Matériaux Organiques, Faculté des Sciences de Monastir, Boulevard de l'environnement, 5000 Monastir, Tunisie.

^b Institut Européen des Membranes, ENSCM, UM2, CNRS, Université Montpellier 2, cc047, 2 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

(Reçu le 27 Juillet 2011, accepté le 08 Décembre 2011)

RESUME: Dans ce travail nous présentons une étude sur l'influence que peut avoir le pH d'extraction sur la rigidité et les propriétés gélfiantes des polysaccharides d'*Opuntia ficus-indica* (figuier de barbarie). Une étude conformationnelle des différents polysaccharides extraits a été entreprise. La rigidité des chaînes de ces échantillons a été évaluée et comparée moyennant les deux paramètres ajustables (la longueur de persistance (L_p) et la masse molaire par unité de longueur de contour (M_L)) déterminés à l'aide du modèle de Kratky–Porod. Ces paramètres montrent que les polysaccharides extraits des épluchures des raquettes en milieu acide et des épluchures des fruits en milieu basique possèdent les structures les plus rigides. L'étude viscosimétrique montre que ces deux polymères forment un gel en présence d'ions calcium ce qui leur confère des propriétés épaississantes et gélfiantes applicables en industrie cosmétique et agroalimentaire.

Mots Clés: *Opuntia ficus-indica*; polysaccharide; extraction sélective; longueur de persistance; Ca^{2+} - gel.

ABSTRACT: This paper reports the influence of extraction pH on chain stiffness and gelation properties of polysaccharides from different parts of *Opuntia ficus-indica*. The different extract presented random coil structure, with the more extended configuration in the case of the acid extract of the nopal peels and basic extract of the fruit peels. Chain stiffness was evaluated for the extracted polysaccharides and compared using calculation from the Kratky–Porod model with two adjustable parameters (persistence length (L_p) and the molar mass per unit contour length (M_L)). These parameters confirm that chain expansion of polysaccharides extracted from nopal peels in acid medium and pear peels in basic medium is related to their rigid structures. Moreover, the viscosimetric study shows that these two polymers form calcium-induced gels and are expected to be useful as thickening or gelation agent in various fields such as food and cosmetic industry.

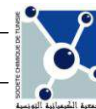
Keywords: *Opuntia ficus-indica*; polysaccharide; selective extraction; persistence length; Ca^{2+} - gel.

1. INTRODUCTION

Les polysaccharides avec leurs nombreuses applications industrielles présentent l'un des groupes le plus important des polymères naturels. Ils sont d'une importance capitale, particulièrement dans le domaine d'industrie alimentaire, de la fabrication de papier, de l'extraction de pétrole, des produits cosmétiques et de la médecine [1]. Les pectines qui représentent une grande famille des polysaccharides sont des composants importants de la paroi cellulaire. Elles sont très abondantes dans la nature et peuvent avoir selon leurs structures des propriétés intéressantes (gélfiantes et épaississantes) dans la formulation.

Les pectines de diverses origines comme celles extraites des épluchures de citron [2], des betteraves à sucre [3,4] et de la pulpe de pêche [5] ont été longement étudiées. Ces composés sont constitués principalement d'une chaîne d'acide polygalacturonique, les fonctions carboxyliques sont

* correspondant, e-mail: hatemmajdoub2002 @yahoo.fr; tel: (216) 73 500 276; fax: (216) 73 500 278



méthylées à différents taux d'estérification. Ceux ci pouvant atteindre des valeurs avoisinants 80% et varient avec l'origine des pectines ainsi que leurs conditions d'extraction. Dans le cas des pectines fortement méthylées, les interactions hydrophobes permettent en milieu acide et avec des concentrations élevées la formation de réseaux de gel. Dans le cas des pectines faiblement méthylées, l'interaction des fonctions carboxylates avec les cations bivalents [6,7] particulièrement Ca^{2+} , conduit à la formation de gels par un mécanisme de chélation du type « boîte à œuf » [8,9].

Dans un travail antérieur, nous nous sommes consacrés à la purification et la caractérisation des polysaccharides extraits à pH neutre des différentes parties de l'*Opuntia Ficus-Indica* [10,11]. Une plante intéressante, étant donné son adaptation à la sécheresse et sa culture facile, ne nécessitant ni arrosage ni engrais d'une part, ainsi que son abondance dans les régions arides et semi-arides d'autre part. L'influence du pH et de la force ionique sur la viscosité et la conformation des polysaccharides extraits de cette plante ont été également présentés dans ce travail [10]. Outre l'étude structurale conduite par Habibi et coll [12] sur les polysaccharides extraits des pépins et des épiluchures de figue de Barbarie, Cárdenas et coll [13] ont montré que le pH d'extraction en étroite relation avec les propriétés des polysaccharides obtenus par extraction des raquettes entières de figuier de Barbarie. Ces auteurs ont montré qu'en effectuant l'extraction en milieu alcalin et à chaud, ces polysaccharides présentent d'excellentes propriétés gélifiantes en présence des ions Ca^{2+} . Dans ce travail, nous présentons une étude de l'influence du pH d'extraction sur les propriétés des pectines extraits d'*Opuntia Ficus-Indica*. Ceci afin d'évaluer l'aptitude de ces pectines à être utilisées comme agent de gélification et d'épaississement. Trois conditions d'extraction sont présentées dans ce travail :

- une extraction réalisée à chaud dans un milieu acide,
- une extraction réalisée à température ambiante dans un milieu neutre
- et enfin une extraction réalisée à froid dans un milieu alcalin.

Les parties du figuier de Barbarie que nous avons utilisées sont les épiluchures des raquettes, comme nous l'avons rapporté précédemment [10]. Ce sont ces parties de la plante qui contiennent les pectines sensibles au calcium comme l'a rapporté D.Djoye [14] dans son travail sur l'extraction des cédrats d'Argentine et qui peuvent former un gel en présence du calcium.

Dans ce travail, la rigidité des chaînes a été évaluée et comparée pour les polysaccharides extraits à différents pH à l'aide d'un calcul théorique à partir du modèle de Kratky-Porod basé sur l'évaluation des deux paramètres ajustables la longueur de persistance (L_p) et la masse molaire par unité de longueur de découpe (M_L). Les paramètres conformationnels et pondéraux ont été déterminés expérimentalement par chromatographie d'exclusion stérique.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2. 1. Extraction sélective des polysaccharides

En s'inspirant du protocole décrit par D. Djoye [14], nous avons procédé par une extraction sélective à différents pH (acide, basique et neutre). Les différentes étapes de cette procédure est présentée dans la figure 1.

Les hydrates de carbone purs sont obtenus par ultra-filtration extensive moyennant des membranes coupant à 100 KD (pour s'affranchir des sels, des protéines, des composés de faible poids moléculaire et des agrégats) suivie d'une lyophilisation.

Les polysaccharides purs extraits des épiluchures des raquettes (ER) et des fruits (EF) en milieu acide, neutre et basique sont nommés respectivement ERA, ERN, ERB et EFA, EFN, EFB.

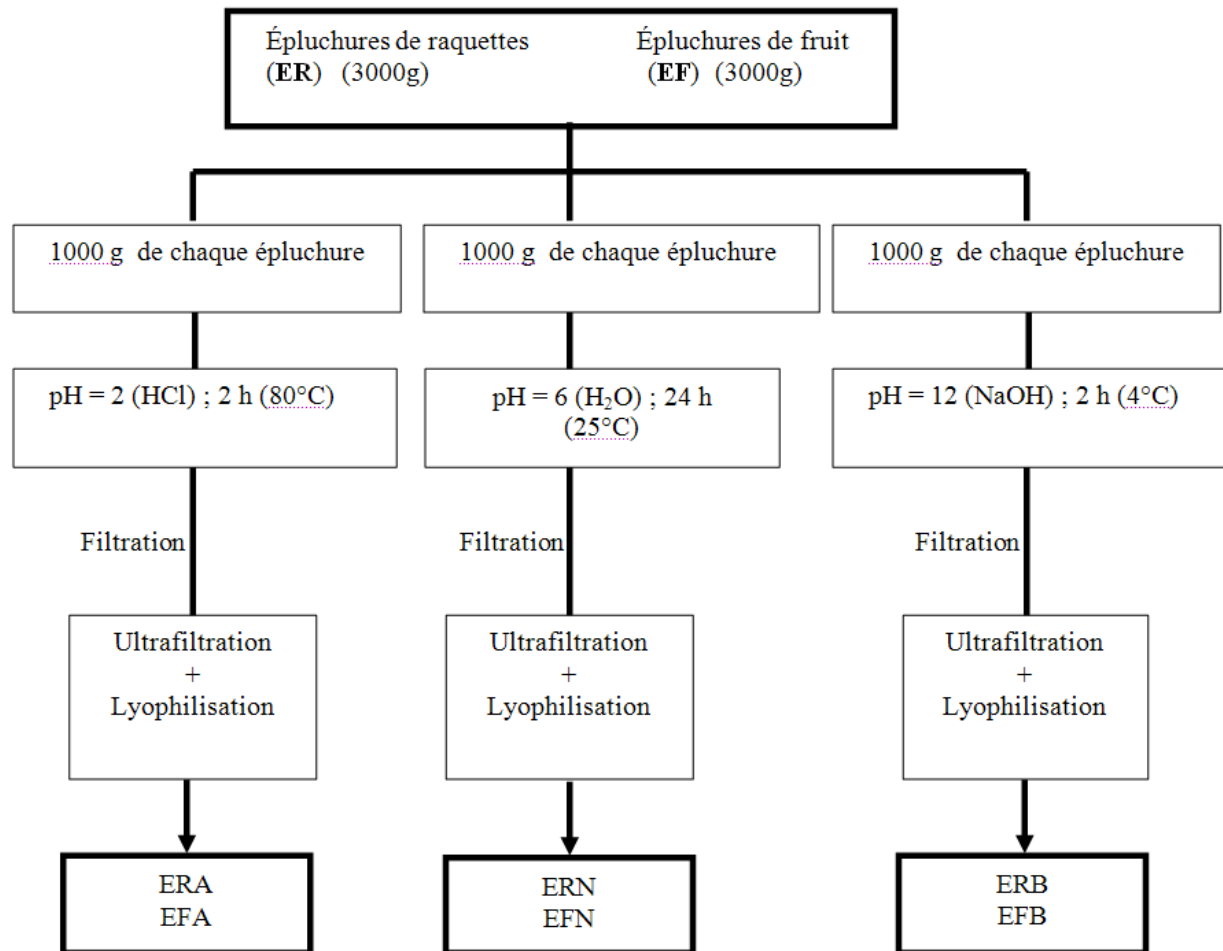


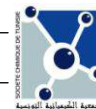
Figure 1 : Extraction sélective, en fonction de pH, des polysaccharides des épluchures de raquettes et de fruits

2.2. Composition en sucre

0,5 à 1 mg de chacun des polysaccharides extraits sont hydrolysées par une solution d'acide chlorhydrique (1M) méthanol durant 24 heures à 80°C. La silylation de ces fractions par l'emploi du triméthylchlorosilane (1%) à 4°C durant 12 heures. Les différents échantillons sont analysés à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse munie d'une colonne capillaire (DB 225 (J.W. Instruments)) et comparés à des sucres étalons injectés dans les mêmes conditions [15].

2.3. Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière multi-angles (SEC-MALLS)

Les expériences de SEC-MALLS ont été effectuées à 40°C. Les échantillons sont injectés à travers une boucle de 100 μL puis élués dans une colonne de TSK-GEL GMPWXL (Tosohaas) avec un débit de 0,5 mL.min⁻¹. L'éluant ainsi que les différentes solutions de polysaccharide ont été filtrés avant utilisation à travers des membranes hydrophiles de 1 et 0,1 μm (Millex®, millipore). L'appareillage de chromatographie est muni d'un détecteur de diffusion de lumière (Dawn™ DSP, technologie Cie. de Wyatt) couplé à un détecteur d'indice de réfraction (Optilab, technologie Cie. de Wyatt). Ce couplage permet la détermination simultanée en ligne de la masse molaire absolue (M) et du rayon de giration (Rg) pour chaque fraction d'éluion (0,01 mL). Le logiciel d'ASTRA (Wyatt technology Co.) permet d'accéder aux différentes grandeurs macromoléculaires ainsi qu'aux distributions des masses molaires et des rayons de giration en fonction des volumes d'éluion [16].



Les données expérimentales utilisant l'équation (1), nous permettent d'obtenir des informations sur la conformation de polymère en solution [17]. Pour tous les échantillons, l'intensité de diffusion de la lumière a été détectée simultanément à douze angles s'étendant de 27° à 132°.

$$Rg = K(M)^x \quad (1)$$

Avec : Rg : rayon de giration ; K : coefficient de proportionnalité ; M : masse molaire et x : pente $\ln(Rg)/\ln(M)$.

2.4. Détermination du degré de méthylation

Les pectines sont séchées dans une étuve sous vide avant analyse par IR-TF. Les spectres d'IR-TF des pectines ont été obtenus en utilisant un spectromètre IR - TF 7000 équipé d'un détecteur de type DTGS (DIGILAB, Randolph, MA). Les spectres ont été enregistrés en mode d'absorbance de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 128 balayages supplémentaires. Au moins trois spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon. D'après les travaux de Monsoor [18], le rapport de l'aire de la bande à 1736 cm^{-1} (correspondant à la vibration de valence de C=O des groupements esters) par rapport à la somme des signaux à 1736 et 1613 cm^{-1} (2) (correspondant au nombre total de groupements carboxyliques) devrait être proportionnel au degré de méthylation (DM).

$$DM = \left[\frac{A_{1736}}{A_{1736} + A_{1613}} + 0,107 \right] \times 100 \quad (2)$$

3. PARTIE THEORIQUE

3.1. Viscosimétrie en régime semi-dilué

Les propriétés rhéologiques et le comportement d'écoulement en régime semi-dilué de toutes les solutions sont déterminés moyennant un viscosimètre de type brookfield (Viscostar- R ; GENEQ inc. Canada) équipé de différents types de géométrie et de vitesse de cisaillement permettant d'avoir une large gamme de mesure des viscosités. Le viscosimètre fonctionne avec le principe de la rotation d'un cylindre ou d'un disque qui est submergé dans la formulation à analyser, mesurant la résistance de celle-ci à une vitesse pré réglée. La résistance ou le couple résultant est la mesure de la viscosité d'écoulement. La viscosité à déterminer est proportionnelle à la résistance de la solution. Le couple est calculé en se basant sur la vitesse et les caractéristiques de la géométrie. Une lecture directe de la viscosité est fournie en cP (CGS) ou en mPa.s (SI).

3.2. Longueur de persistance

Les propriétés de gélification dépendent étroitement de la structure de la pectine et par conséquent de la rigidité des chaînes. La longueur de persistance (Lp) est le paramètre le plus significatif de la rigidité de macromoléculaire. De plus, la valeur de Lp rend compte de la flexibilité de la chaîne polymère selon le modèle « wormlike chain » [19], qui définit la Lp comme la longueur moyenne de projection de la chaîne polymère le long de la direction initiale. La Lp prend les valeurs théoriques limites de 0 pour des polymères de conformation sphérique très compacte [20] et ∞ pour des polymères en bâtonnets parfaits très rigides [21]. Dans la pratique, les limites ont des valeurs plus appropriées d'environ 1 nanomètre pour les pelotes très compactes (pullulan) et 200 nm pour des bâtonnets rigides (ADN) [20]. Dans la littérature Lp a été estimée en utilisant différentes approches de modélisation [22,23].

Dans ce travail, nous avons calculé la longueur de persistance en appliquant le modèle de « wormlike chain » de Kratky-Porod (3) [20] utilisant le rayon de giration expérimental Rg et la masse molaire M déterminée par chromatographie d'exclusion stérique munie d'un détecteur de diffusion de lumière multiangles (SEC-MALLS). Ce modèle est fréquemment adopté pour les

macromolécules semi-flexibles [19]. Une étude récente montre que ce modèle est bien adapté pour les polymères de masses molaires élevées [24].

$$R_g^2 = \frac{L_p M}{3M_L} - L_p^2 + \frac{2L_p^3 M_L}{M} - \frac{2L_p^4 M_L^2}{M^2} \left(1 - e^{-\frac{M}{L_p M_L}} \right) \quad (3)$$

Avec : R_g : rayon de giration théorique, L_p : longueur de persistance, M_L : masse molaire par unité de longueur de découpe et M : masse molaire expérimental déterminée par SEC/MALLS.

Les deux paramètres ajustables sont la longueur de persistance (L_p) et la masse molaire par unité de longueur de découpe (M_L). La meilleure valeur ou gamme de valeurs des L_p et M_L sont estimées en se basant sur la minimisation dans le sens des moindres carrés (4).

$$(R_{gexp}^2 - R_{gth}^2)^2 \quad (4)$$

Avec : R_{gexp} : rayon de giration déterminé par SEC/MALLS ;
 R_{gth} : rayon de giration calculé à partir de l'équation 3.

Le détecteur de diffusion de la lumière mesure le rayon de giration moyen (R_g) selon la direction Z ainsi que la masse moyenne en poids (M_w) pour chaque volume de rétention du chromatogramme. Nous supposons que les rayons et les masses molaires déterminés à chaque volume de rétention correspondent à des polymères monodisperses.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Extraction et caractérisation

Le tableau I présente les rendements moyens d'extraction de polysaccharides par rapport à la partie de la plante traitée (épluchures des raquettes et des fruits) et à différents pH (acide, basique et neutre).

Les résultats obtenus montrent que les épluchures de fruits renferment un pourcentage de polysaccharide plus élevé comparé à ceux des raquettes de figuier de Barbarie. Les rendements obtenus par rapport à la matière fraîche en milieu neutre et acide sont compris entre 0,22 et 0,58 %. Ceux-ci sont de même ordre de grandeur que ceux observés pour les épluchures de citron (0,80 %) et de pomme (0,41 %) [25]. Cependant, les rendements les plus faibles sont obtenus pour les extraits basiques. Ces résultats confirment ceux rapportés par D.Joye [14] qui souligne que les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus à pH faible (3 à 3,3) et qu'au fur et à mesure que le pH augmente les rendements diminuent.

Le titrage des différents échantillons a été effectué après la conversion des groupements carboxylates sous leur forme acide pour déterminer la masse équivalente en fonction acide (MEA). Cette masse est liée à la contenance des polysaccharides en fonctions acide libres (non estérifiées). Les données du tableau I montrent que les polysaccharides extraits des épluchures de raquettes sont des polymères anioniques faiblement chargés (environ un groupe acide libre par neuf unités de monosaccharide) alors que la pectine extraite des épluchures des fruits peut être considérée comme un polymère anionique modérément chargé avec environ une charge par trois unités de monosaccharide.

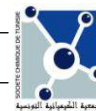


Tableau I : Rendement d'extraction de polysaccharide en fonction de la partie d'*Opuntia ficus-indica* traitée et du pH de l'extraction.

Echantillons	pH	rendement ^a	rendement ^b	MEA ^c
ERA	2	0,313	2,4	1953
ERN	6	0,444	3,4	2231
ERB	12	0,091	0,7	2192
EFA	2	0,585	8,9	454
EFN	6	0,220	3,3	495
EFB	12	0,322	4,9	421

a) rendement par rapport à la matière fraîche (% poids) ; b) rendement par rapport à la matière sèche (% poids) ; c) masse équivalente en fonction acide.

4.2. Analyse conformationnelle

4.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC/MALLS)

Le fractionnement et l'analyse des différents échantillons sont effectués en utilisant un appareil de chromatographie d'exclusion stérique à haute performance équipé d'un détecteur de diffusion de lumière multiangles couplé à un détecteur d'indice de réfraction. Les solutions sont préparées en dissolvant les échantillons de polysaccharide dans une solution de NaNO_3 0,1M ajustée au pH visé par l'addition des solutions tampons phosphate (pH = 3,1 ou 6,3) et carbonate (pH = 9,7) de faibles concentrations ($I = 0,025$ M) afin de déterminer les différentes grandeurs pondérales et conformationnelles des biopolymères étudiés. La concentration des solutions de (0,1 %) a été choisie de manière à être en dessous de la concentration critique d'enchevêtrement (C^*) (des solutions diluées), mais assez grande pour être détectable. Les valeurs des masses moyennes et du rayon de giration déterminées pour chaque fraction sont rapportées dans le tableau II.

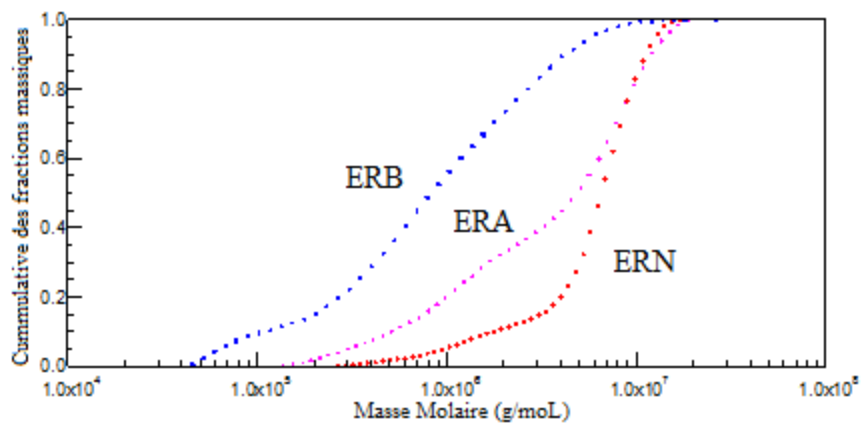
Ces résultats montrent que les polysaccharides extraits des épiluchures de raquettes ont des masses molaires très élevées allant de $5,04 \cdot 10^6$ à $1,19 \cdot 10^7$ g/mol, alors que les masses molaires des polysaccharides issus des épiluchures de fruits varient entre $2,25 \cdot 10^5$ et $3,96 \cdot 10^5$ g/mol. Celles-ci sont comparables à celles des pectines commerciales de citron [26].

Les analyses par SEC-MALLS permettent la détermination simultanée de la masse et de la taille pour chaque volume d'éluion et par conséquent avoir des informations concernant la conformation du polymère. La valeur de la pente (x) résultant de la représentation logarithmique du rayon de giration en fonction de la masse molaire (équation (1)) indique la conformation macromoléculaire et qui peut être du type sphère compacte ($x \approx 0,3$), pelote statistique ($x \approx 0,5$) ou bâtonnets ($x \approx 1$) [27].

Comme exemple, nous avons représenté dans la figure 2 la distribution des fractions des masses molaires des polysaccharides extraits des épiluchures des raquettes. ERA et ERN possèdent une distribution approximativement semblable entre $2 \cdot 10^5$ à $1 \cdot 10^7$ g mol⁻¹ alors qu'ERB révèle une distribution plus large allant de $4 \cdot 10^4$ à $1 \cdot 10^7$ g mol⁻¹.

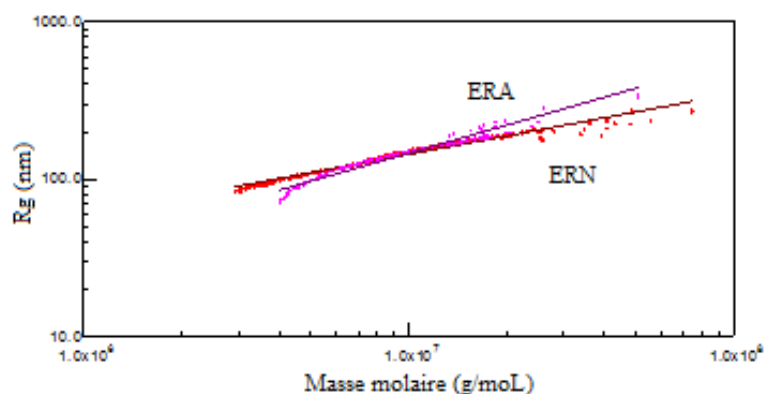
Tableau II : Caractéristiques macromoléculaires moyennes des polysaccharides extraits d'*Opuntia ficus-indica* par SEC/MALLS (NaNO₃, 0.1M, 40°C).

Echantillons	Mw (x10 ⁻⁵)	Mn (x10 ⁻⁴)	Ip	Rg	dRg/dMw
ERA	65	454	1,43	168	0,54
ERN	119	821	1,44	184	0,38
ERB	50,4	223	2,26	148	0,54
EFA	2,4	2,69	8,90	28	0,43
EFN	2,25	2,71	8,30	24	0,46
EFB	3,96	1,80	2,19	67	0,53


Figure 2. Distribution des cumulatives des masses molaires des polysaccharides extraits des épiluchures des raquettes d'*Opuntia ficus-indica*.

Les valeurs des pentes consignées dans le tableau II montrent que des différents polysaccharides extraits des épiluchures de fruit ces produits possèdent une conformation en pelote statistique. Cette dernière étant plus compacte pour les produits EFA et EFN, que celle du produit extrait en milieu basique (EFB).

Concernant les polysaccharides issus des épiluchures de raquettes, les conformations seraient du type pelote statistique pour ERA et ERB ($x = 0,54$).


Figure 3. Distribution des rayons de girations en fonction des masses molaires des polysaccharides extraits (acide et neutre) des épiluchures des raquettes d'*Opuntia Ficus-Indica*.

La valeur de la pente correspondante à l'échantillon ERN est de l'ordre de 0,38 ce qui signifie que sa conformation est plutôt sphérique compacte (figure 3). Ceci est probablement dû au fait que la structure ERN possède le taux de rhamnose le plus élevé, ce qui engendre un taux de branchement important. Les liaisons (1-2) du rhamnose sont attachées chacune à un acide galacturonique [28].

4.3. Comportement rhéologique en présence des ions Ca^{2+}

La viscosité des solutions obtenues avec différents polysaccharides extraits dans des milieux à concentrations variables en ions calcium a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre de type Brookfield muni d'une géométrie de disque à 35°C et à pH 6,2. La variation de la viscosité normalisée en fonction de la concentration des ions Ca^{2+} est représentée dans la figure 4. Les résultats obtenus montrent que seuls les deux produits ERA et EFB accusent une augmentation de la viscosité avec des solutions de polymères à concentrations en Ca^{2+} débutant à 1mol/L. Sachant que le processus d'échange ionique entre les ions bivalents et la pectinate de sodium est en générale à l'origine de la capacité gélifiante de ces polymères, nous pouvons attribuer cette augmentation de viscosité observée pour les extraits ERA et ERB aux interactions électrostatiques entre Ca^{2+} (à partir de solution 1M) et les structures anioniques de ces polysaccharides. Ceci est probablement dû aux associations interchaines entre les groupements carboxylates de l'acide galacturonique libre (présent à un taux élevé dans ces extraits) et les ions Ca^{2+} . Cette interprétation est confirmée par l'atténuation de la viscosité observée pour des concentrations plus élevées en Ca^{2+} et qui est généralement expliquée par la précipitation ou la floculation d'un tel système: Ca^{2+} - polymère [29]. Il est généralement intéressant de noter que la viscosité maximale des deux solutions d'extraits ERA et EFB est observée pour des concentrations de Ca^{2+} variant de 1,5 et 1,7M. Cette concentration est beaucoup plus élevée que celle généralement rapportée pour les pectines (0,5 mole/L). Ceci semble être caractéristique des polysaccharides extraits de l'*Opuntia ficus-indica* ayant une structure complexe et une masse inhabituellement élevée. Les courbes obtenues avec les extraits EFA et EFN montrent une diminution de la viscosité à partir d'une concentration en Ca^{2+} proche de 1,3M. Cette diminution peut être expliquée par les interactions hydrophobes intra - chaînes favorisées à la fois par un taux élevé en groupements méthyles (DM élevé) et en unités de rhamnose responsables de repliement des chaînes.

En fin, les valeurs constantes de la viscosité des solutions des extraits ERN et ERB, même pour des concentrations en Ca^{++} élevées témoignent de l'absence de formation de gel. Bien que l'équilibre d'échange ionique (Na^+ ; Ca^{++}) pourrait avoir lieu, il ne se produit aucun type d'interactions (ni inter ni intra-chaînes) et ce en raison de la faible quantité en acide galacturonique (12%) dans ces polymères comme il est montré dans le tableau III.

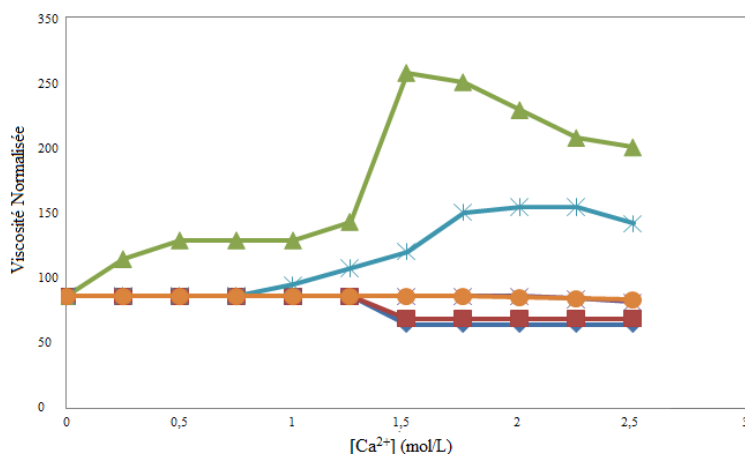


Figure 4. Evolution de la viscosité normalisée * des différents échantillons (EFB (triangle plein), ERA (asterisk), ERN (cercle plein), ERB (croix), EFN (carré plein), EFA (losange plein)) en fonction de la concentration en ions calcium (pH 6,2 et 35°C).

* viscosité normalisée $((\eta / \eta_0) \times 100)$ avec η_0 viscosité du polymère initial.

Tableau III : composition en sucre (% poids par rapport au composé sec) des polysaccharides extraits de *l'Opuntia ficus-indica*

Echantillons	% AGal*	% Rha*	DM*	DAc*
ERA	38,0	1,7	38	0,99
ERN	12,0	23,2	48	1,84
ERB	12,0	9,2	28	0,04
EFA	53,1	33,5	11	12,10
EFN	48,2	46,9	32	1,93
EFB	61,2	27,6	8	0,02

*AGal: acide galacturonique, Rha: rhamnose, DM: degré de méthylation et DAc: degré d'acétylation.

4.4. Longueur de persistance

Le paramètre qui traduit la rigidité de la chaîne macromoléculaire est la longueur de persistance L_p . Avec la masse molaire par unité de longueur de découpe (M_L), ces deux paramètres permettent de calculer le rayon de giration théorique donné par l'équation (3). Le rayon de giration peut être aussi déterminé expérimentalement par technique de SEC/MALLS si l'incrément d'indice de réfraction (dn/dC) des polymères est suffisamment élevé [24]. Pour les échantillons étudiés nous avons noté un rapport dn/dC de l'ordre de ($0,145 \pm 0,006 \text{ mL.g}^{-1}$) permettant d'avoir un profil de détection avec un faible bruit de fond même dans les régions de faibles masses molaires.

En se basant sur la minimisation dans le sens des moindres carrée par l'équation (3) nous avons pu déterminer les valeurs de L_p et M_L des différents échantillons extraits et que nous présentons dans le tableau V.

La bonne concordance des paramètres calculés et déterminés expérimentalement par SEC/MALLS peut être illustrée par la figure 5 où nous présentons pour le produit ERA R_g^2 en fonction de la masse molaire M .

Tableau V. Paramètres de rigidité des polysaccharides extraits d'*Opuntia ficus-indica*

Echantillons	L_p (nm)	M_L ($\text{g mol}^{-1}\text{nm}^{-1}$)
ERA	8,472	860,851
ERN	3,011	316,020
ERB	3,252	356,874
EFA	2,397	283,434
EFN	2,448	200,139
EFB	10,874	513,906

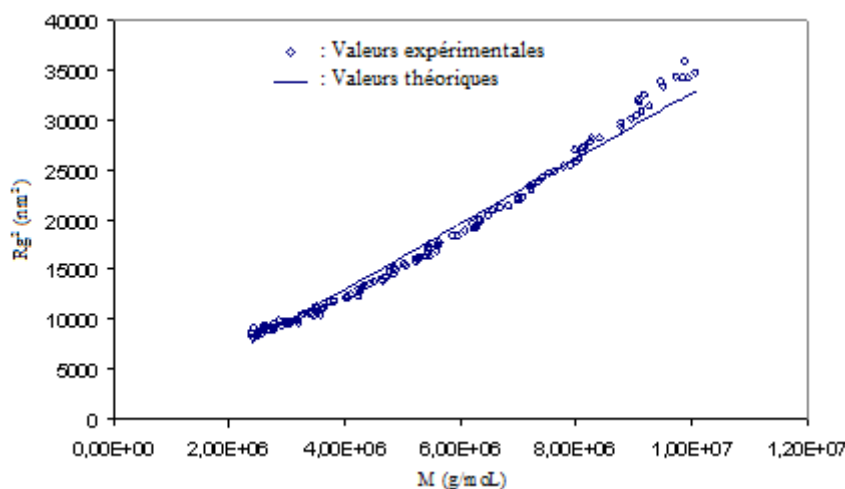


Figure 5. Concordance des valeurs expérimentales avec le modèle de la K-P pour le produit ERA

Dans les résultats présentés dans le tableau, nous pouvons noter que pour les polysaccharides extraits des épluchures des raquettes de figuier de barbarie, ERA possède la valeur de L_p la plus élevée (8,472 nm). Il est plus rigide que les produits ERN et ERB. ERA possède également la M_L la plus élevée ($860 \text{ g mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$) par rapport à celles de ERN et ERB ayant des valeurs similaires à celles trouvées par Morris et coll [30] pour les pectines faiblement méthylées. Ceci est en conformité avec l'augmentation de la viscosité de ERA et sa formation d'un gel observée à partir de $[\text{Ca}^{2+}] = 1,5 \text{ M}$ (figure 4).

Avec les produits extraits des épluchures de fruits, les résultats obtenus avec l'échantillon EFB témoignent d'un comportement typique des pectines faiblement méthylées ayant des propriétés gélifiantes en présence des cations bivalents. En effet, comme les pectines rigides de citron [31], la L_p de 10,874 nm de EFB et beaucoup plus élevée que celles de ses homologues EFA et EFN. EFB possède aussi une faible masse molaire ($3,96 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), un pourcentage élevé d'acide galacturonique (61,2%) et un faible degré de méthylation (8%). D'ailleurs l'augmentation de la viscosité à partir de $[\text{Ca}^{2+}] = 1,5 \text{ M}$ notée dans la figure 4 témoigne d'un comportement tout à fait « classique » de pectines faiblement méthylées.

5. CONCLUSION

Dans ce travail nous avons procédé à l'extraction sélective des polysaccharides à différents pH à partir des épluchures de raquettes et de fruits d'*Opuntia ficus-indica*. Les divers extraits des épluchures des raquettes ont des masses molaires très élevées par rapport à celles des épluchures de fruits. Ces valeurs sont comparables à celles des pectines commerciales de citron.

Les différents échantillons possèdent une conformation d'une pelote plus expansée dans le cas d'ERA et ERB. L'étude viscosimétrique a montré qu'il y a formation de gel en présence des ions calcium à partir d'une concentration de 1,5 M avec l'extrait basique des fruits (EFB) et l'extrait acide des raquettes (ERA). Ces produits possèdent des structures plus rigides. L'échantillon EFB possède la longueur de persistance la plus élevée par rapport à celles des polysaccharides issus des épluchures de fruits à pH acide et neutre (EFA et EFN).

RÉFÉRENCES

- [1] Y. Shigemasa, S. Minami, *Biotechnol. Genet. Eng.*, **1995**, *13*, 383.
- [2] J. K. Ros, H. A. Schols, A. G. J. Voragen, *Carbohydr. Res.*, **1996**, 282, 271.
- [3] B. M. Yapo, C. Robert, I. Etienne, B. Wathelet, M. Paquot, *Food Chem.*, **2007**, *100*, 1356.

- [4] M. F. Rombouts, J. F. Thibault, *Carbohydr. Res.*, **1986**, 154, 177.
- [5] J. Pagán, A. Ibarz, *J. Food Eng.*, **1999**, 39, 193.
- [6] D. Durand, C. Bertrand, A. H. Clark, A. Lips, *Int. J. Biol. Macromolecules*, **1990**, 12, 14.
- [7] V. Evageliou, R. K. Richardson, E. R. Morris, *Carbohydr. Polymers*, **2000**, 42, 245.
- [8] J. F. Thibault, M. Rinaudo, *Biopolymers*, **1986**, 25, 455.
- [9] T. Turquois, M. Rinaudo, F. R. Tavel, A. Heyraud, *Food Hydrocol.*, **1999**, 13, 255.
- [10] H. Majdoub, S. Roudesli, L. Picton, D. Le Cerf, G. Muller, M. Grisel, *Carbohydr. Polymers*, **2001**, 46 69.
- [11] H. Majdoub, S. Roudesli, A. Deratani, *Polymer Int.*, **2001**, 50, 552.
- [12] Y. Habibi, M. Mahrouz, M. R. Vignon, *Carbohydr. Res.*, **2002**, 337, 1593.
- [13] A. Cárdenas, F. M. Goycoolea, M. Rinaudo, *Carbohydr. Polymers*, **2008**, 73, 212.
- [14] D. D. Joye et G. A. Luzio, *Carbohydr. Polymers*, **2000**, 43, 337.
- [15] F. Goubet, T. Bourlard, R. Girault, C. Alexandre, M.C. Vandeveld, C. Morvan, *Carbohydr. Polymers*, **1995**, 27, 221.
- [16] S. Podzimek, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1994**, 54, 91.
- [17] L. Picton, L. Merle et G. Muller, *Int. J. Polymer Anal. Ch.*, **1996**, 2, 103.
- [18] M.A. Monsoor, U. Kalapathy, A. Proctor, *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, 2756.
- [19] Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chem. Pay. B.*, **1949**, 68, 1106.
- [20] M. P. Tombs, S. E. Harding, *An introduction to polysaccharide biotechnology*, pp. 14–20, Taylor and Francis, London, **1998**.
- [21] S. E. Harding, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **1997**, 68, 207.
- [22] M. Bohdanecky, *Macromolecules*, **1983**, 16, 1483.
- [23] H. Yamakawa, M. Fujii, *Macromolecules*, **1973**, 6, 405.
- [24] T. Mourey, Le Kim, T. Bryan, S. Zheng, G. Bennett, *Polymer*, **2005**, 46, 9033.
- [25] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 2716.
- [26] E. Forni, M. Penci, A. Polerello, *Carbohydr. Polymers*, **1994**, 23, 231.
- [27] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1979**.
- [28] D. A. Rees, A. W. Wight, *J. Chem. Soc. B.*, **1971**, 1366.
- [29] M. Aslam, G. Pass, G. O. Phillips, *J. Sci. Food. Agr.*, 1979, 29, 563.
- [30] G. A. Morris, J. G. Torre, A. Ortega, J. Castile, A. Smith, S. E. Harding, *Food Hydrocol.*, 2008, 22, 1435.
- [31] J. F. Thibault, M. Rinaudo, *Biopolymers*, 1985, 25, 455.