

DEPARTAMENTO DE INDÚSTRIA, INSPEÇÃO E CONSERVAÇÃO DOS
PRODUTOS ALIMENTÍCIOS DE ORIGEM ANIMAL

Director: Prof. Dr. P. Mucciolo

DOSAGE DES MATIÈRES PECTIQUES DE LA PULPE DE FRUIT DE *L'ELAEIS GUINEENSIS* (*Dendê*)

PECTIQUE SUBSTANCES DETERMINATION OF THE FRUIT-COAT PALM
ELAEIS GUINEENSIS

LUCIEN KEHREN

Docteur ès Sciences de l'Université de Paris

Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas

4 figures

INTRODUCTION

Lors de précédents travaux j'avais été amené à étudier en particulier le rôle structural des composés pectiques dans la pulpe du fruit de palme. Ce faisant, j'ai expérimenté quelques méthodes de dosage de ces composés, et j'en ai retenu deux, pour leurs résultats reproductibles:

- 1) dosage des acides uroniques, par décarboxylation
- 2) dosage sous forme de pectate de calcium

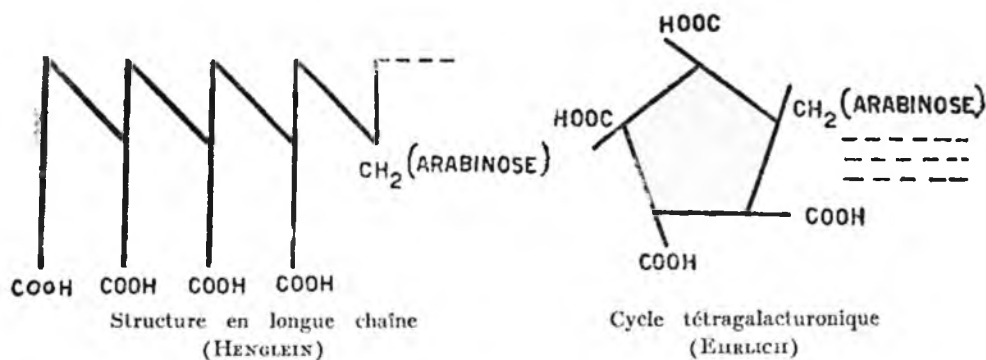
On trouvera ici un exposé de ces méthodes, auquel il m'a paru utile de joindre une étude critique de quelques points de la première méthode, portant sur des matériaux végétaux et quelques produits purs.

Les deux méthodes décrites ici peuvent s'appliquer à des produits divers contenant des pectines, des gommes, des mucilages, etc..

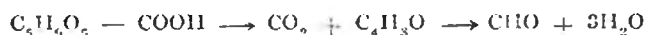
I DOSAGE DES ACIDES URONIQUES PAR DÉCARBOXYLATION

On sait depuis les travaux classiques d'ÉHRlich sur la pectine de betterave que celle-ci est une matière complexe dont le constituant de base est un produit de condensation de l'acide galacturonique. Que ce soit dans les pectines, dans les mucilages, dans les gommes, on retrouve partout des acides uroniques sous une forme condensée, ils sont les responsables de la gélification de ces pro-

duits. Par contre, on n'est pas encore certain de la manière dont sont fixées les substances secondaires: arabane, galactane, xylose, etc., qui accompagnent les acides uroniques très étroitement. Quant à la structure attribuée à la molécule uronique, elle fait l'objet de deux propositions:



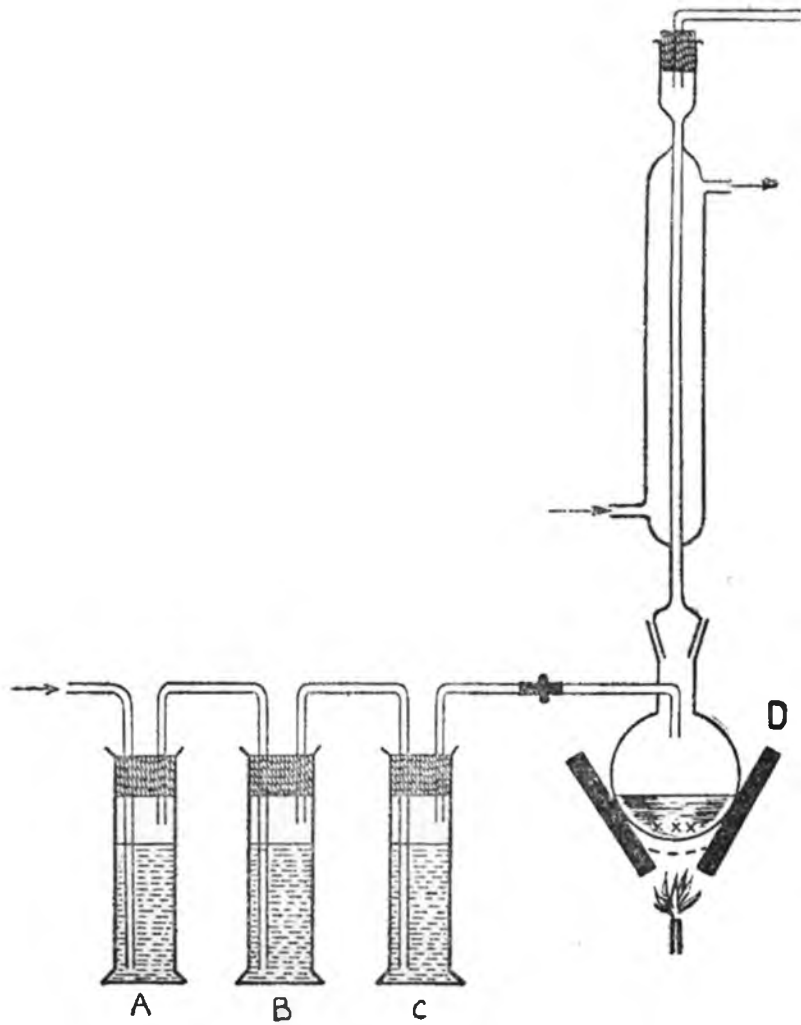
Principe du dosage: — Il consiste à décomposer les acides uroniques par action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, et à doser le gaz carbonique qui se dégage quantitativement.



Cette méthode est due à LEFEVRE et TOLLENS. MANN et TOLLENS ont démontré que l'acide uronique se scinde en furfuraldéhyde et en CO_2 ; que pour un acide uronique pur, il se dégage une proportion de 22,6% de ce gaz, et pour un polyuronide 25%.

Ces résultats ont été confirmés par différents auteurs, les méthodes n'offrent de variations que dans la manière de doser le CO_2 dégagé. Après quelques essais mon choix s'est fixé sur la technique employée par S. LEMOYNE et L. BEAUQUESNE.

Technique du dosage: — On utilise l'appareillage de la figure 1. Placer, dans le ballon d'attaque D, 2 à 5 grammes de la substance à doser, avec 100 cc d'acide chlorhydrique à 18%. Les flacons A, B, C, contiennent respectivement de la chaux sodée, de la chaux sodée, et de la potasse à 40%, ils ont pour rôle de priver l'air d'entraînement de son CO_2 . Un tube laveur E contient simplement de l'eau distillée bouillie. On verse dans les tubes F et F', qui ont 25 cc de capacité chacun, une solution de potasse comprise entre N et 2N. A l'aide d'une trompe à eau on provoque par aspiration un passage d'air décarbonaté à travers l'appareil, de façon à ce qu'il passe 10 bulles d'air par minute dans les tubes. Le ballon d'attaque est chauffé avec un bain d'air, le liquide étant maintenu à douce ébullition. Il faut de 4 à 6 heures de fonctionnement pour une décar-



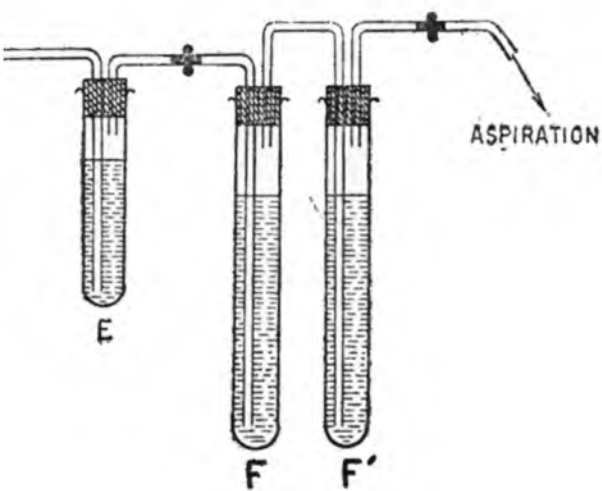


Figure 1

APPAREIL POUR LE DOSAGE
DES ACIDES URONIQUES
PAR DÉCARBOXYLATION

boxylation complète. On transvase ensuite rapidement le contenu des tubes F et F' dans un Erlenmeyer de 125 cc, en rinçant ces tubes avec un peu d'eau distillée bouillie. On ajoute du chlorure de baryum à 10%, avec excès, puis on filtre sur creuset filtrant, en lavant abondamment le filtre avec de l'eau chaude. Le précipité de carbonate de baryum est dissous à l'aide de 25 cc d'acide chlorhydrique N. La solution est portée sous une burette, on revient à la neutralité avec une solution de potasse N, à chaud, en présence de phénolphtaléine, pour titrer l'acide chlorhydrique non employé:

1 cc de HCIN — 0 gramme 022 de CO₂.

Lorsque l'on ne connaît pas la nature du ou des acides uroniques dosés, il vaut mieux exprimer le résultat en anhydride d'acide uronique: $\% 602 \times 4$.

ÉTUDE CRITIQUE DE QUELQUES DÉTAILS DE LA MÉTHODE

Concentration de l'acide d'attaque: — On ne constate aucune différence appréciable, suivant que l'on utilise de l'acide chlorhydrique à 12% ou à 18%.

Type de l'acide d'attaque: — J'ai essayé HCl et SO₃H₂, à 18%. Les résultats paraissent mieux reproductibles avec HCl (figure 2 et figure 2bis).

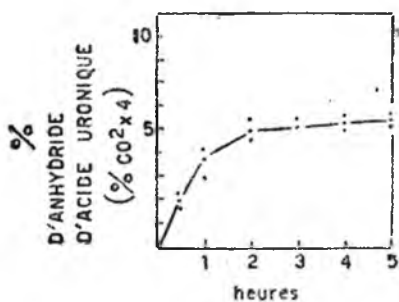


FIGURE 2

DÉCARBOXYLATION
AVEC HCl à 18% (pulpe)
(3 séries de dosages)

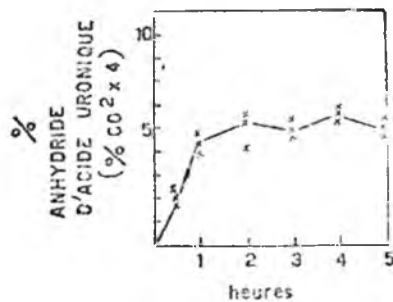


FIGURE 2 bis

DÉCARBOXYLATION
AVEC SO₃H₂ à 18% (pulpe)
(3 séries de dosages)

Durée de la décarboxylation: — D'après les auteurs cette durée est variable. DICKSON, OTTERSON et LINK ont montrés que cette durée est tributaire de l'intensité du courant d'air décarbonaté qui parcourt l'appareil.

Lors d'une série d'essais, avec la technique exposée plus haut, et en opérant sur la pulpe deshuilée et sèche, l'extrait par l'eau chaude obtenu à partir de

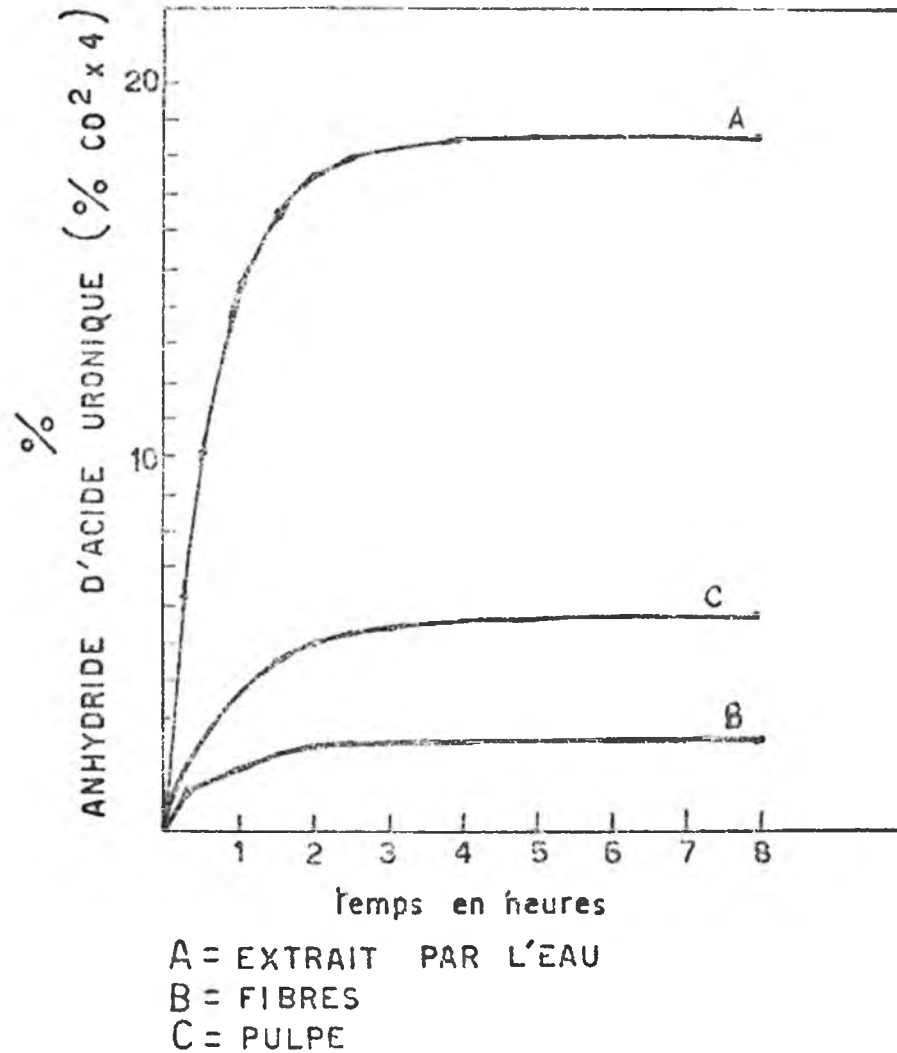


FIGURE 3
 INFLUENCE DE LA DURÉE
 DE LA DÉCARBOXYLATION.

celle-ci, les fibres résiduelles sèches, j'ai mesuré la marche de la décarboxylation en fonction du temps (figure 3). Les résultats sont exprimés en % d'anhydride d'acide uronique:

Durée de l'attaque	Extrait p. l'eau	Fibres	Pulpe deshuilée et sèche
15 minutes	6,1	0,4	0,8
30 minutes	10	1	1,7
60 minutes	14,5	1,6	3,8
1 heure 30	16,6	2	4,6
2 heures	17,5	2,2	5
2 heures 30	18	2,3	5,3
3 heures	18,2	2,3	5,5
4 heures 30	18,3	2,3	5,6
4 heures	18,4	2,4	5,6
4 heures 30	18,4	2,4	5,7
5 heures	18,5	2,4	5,7
8 heures	18,5	2,4	5,8

On constate par ces essais que le dégagement de CO₂ est pratiquement terminé au bout de 5 heures d'attaque.

INFLUENCE DE QUELQUES MATIÈRES SUR LA DÉCARBOXYLATION

Carbonates: — En cas de la présence de carbonates, quelques minutes d'ébullition avec HCl à 1%, permettent de les décomposer avant de traiter la solution dans l'appareil; il n'y a pas d'attaque des acides uroniques dans ces conditions.

Glucides: — Leur présence n'a que peu d'influence sur les résultats. Les glucides suivants ont été traités dans l'appareil décrit plus haut, j'ai obtenu:

Glucose	= 0,7% de CO ₂
Lévilose	= 0,8% de CO ₂
Saccharose	= 0,6% de CO ₂
Cellulose pure	= 0,4% de CO ₂

Tissus lignifiés: — Ils dégagent un peu de CO₂ pendant la décarboxylation, mais souvent ce dégagement semble être dû à la présence d'hemi-celluloses, comme par exemple des essais avec des produits provenant du bois. On obtient par exemple:

Bois de sapin	= 1,9% de CO ₂
Bois de noyer	= 1,4% de CO ₂
Bois de chêne	= 1,5% de CO ₂

Acides organiques: — Ceux ci ne sont pas gênants, comme le montrent les essais suivants, réalisés avec l'appareil décrit, sur des acides organiques. Seul l'acide oxalique est attaqué par HCl, bien que le chiffre obtenu ne représente qu'une faible partie des carboxyles.

Acide oxalique	= 2,3% de CO ₂
Acide citrique	= 0
Acide tartrique	= 0
Acide gallique	= 0

Nitrates: — C'est leur présence qui peut-être la cause d'erreur dans les résultats. En effet, la décomposition de ceux ci sous l'action de HCl à l'ébullition produit des vapeurs nitreuses. Les corps organiques sont oxydés dans ce milieu, en produisant un excès de CO₂.

Il faut donc s'assurer que la prise d'essai ne contient pas plus de 5% de nitrates.

RÉSULTATS DE QUELQUES DOSAGES EXÉCUTÉS AVEC L'APPAREILLAGE DÉCRIT

Substances traitées	En % d'anhydride d'acide uronique
Composés pectiques extraits par l'eau chaude de la pulpe du fruit de palme (dendé)	18,5
Pulpe séchée et deshuilée du même	5,8
Fibres du même	2,4
Pectine de citron	68
Gomme arabique	20,4
Mucilage de la guimauve	22

II — DOSAGE DES COMPOSÉS PECTIQUES SOUS FORME DE PECTATE DE CALCIUM

Ce dosage est d'application moins générale que celui basé sur la décarboxylation des acides uroniques, il n'est utilisé que pour les fruits et les dérivés de ceux ci.

La méthode a été introduite par CARRE et HAYNES. Elle consiste à saponifier la pectine par la soude, puis le pectate de soude, soluble, est transformé

en milieu acétique en pectate de calcium insoluble. Ainsi la pectine est transformée quantitativement en pectate de calcium, les groupes méthyles étant éliminés par hydrolyse et remplacés par le calcium. Le pectate de calcium pur est un corps défini qui contient 7.62% de calcium.

Pour mes dosages, j'ai utilisé la technique de CARRE et HAYNES, modifiée par NANJI et NORMAN, technique que ces auteurs nomment "méthode de l'indice de pectate de calcium". Elle permet de classer les composés pectiques d'après leur caractère de solubilité. Ainsi:

- a) l'eau extrait la pectine libre;
- b) l'acide oxalique à 0,5% extrait la pectine libre et combinée;
- c) l'oxalate d'ammonium à 0,5% extrait la pectine libre, et combinée, l'acide pectique libre et combiné.

On a:

- a) = pectine libre;
- b-a) = pectine combinée;
- c-b) = acide pectique libre et combiné.

Description de la technique utilisée pour le dosage des composés pectiques dans la pulpe du fruit de palme: — Des portions de 5 grammes de pulpe sèche et deshuilée, broyée, sont traitées respectivement: par l'eau chaude à 90° pendant une heure, par l'acide oxalique à 0,5%, par l'oxalate d'ammonium à 0,5%, ceux-ci pendant 24 heures (une heure à 90°, suivi de 23 heures à 35°C). Les résidus sont lavés avec leur solvant respectif, et on complète les filtrats à 250 cc. De chaque solution on prélève 100 cc que l'on concentre à 25 cc, en ayant soin auparavant de neutraliser à la soude la solution provenant du traitement à l'acide oxalique. A chaque solution ainsi ramenée à 25 cc, on ajoute 90 cc d'alcool à 95°, acidifié par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La concentration en alcool doit être de 70°. Après 6 heures de repos, on filtre sur de petits filtres de papier plissé, en lavant abondamment avec de l'alcool acidifié. Les filtres sont placés dans de petits béciers. Les filtres et leurs précipités provenant de l'extrait par l'eau et par l'acide oxalique sont dissous respectivement dans 50 cc d'eau bouillante, et le filtre et son précipité de l'extrait par l'oxalate d'ammonium par 50 cc d'eau chaude contenant 2 cc d'ammoniaque. On filtre à nouveau, en rinçant les filtres, et on reajuste les filtrats à 100 cc. On les additionne de 100 cc de soude à 4%, et on les laisse reposer 12 heures. Puis on

leur ajoute à chacun 50 cc d'acide acétique N et 50 cc de chlorure de calcium à 11,1%; on les porte à l'ébullition 5 minutes. Le pectate de calcium qui précipite est filtré à chaud et on lave le filtre à l'eau bouillante jusqu'à élimination du chlorure (essai au nitrate d'argent). On sèche le précipité à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant, ce poids représente "l'indice de pectate de calcium".

Cette méthode est un peu longue et nécessite de nombreuses manipulations, mais elle a les avantages de pouvoir faciliter des dosages en série, et de préparer commodément les composés pectiques d'après leurs caractères de solubilité vis à vis de l'eau, de l'acide oxalique et de l'oxalate d'ammonium.

Cette méthode, par exemple appliquée à la pulpe du fruit de palme séché et deshuilé, m'a donné.

<i>Indice de pectate de calcium</i>	<i>Calculé en acide polygalactaronique</i>
Pectine libre 4,0 %	3,71%
Pectine combinée 1,7 %	1,55%
Acide pectique libre et combiné 0,628%	0,74%

CONCLUSIONS

Pour doser les composés pectiques dans la pulpe du fruit de palme (dendé) j'ai utilisé deux méthodes: dosage des acides uroniques par décarboxylation — dosage des matières pectiques à l'état de pectate de calcium. La première méthode semble théoriquement la plus précise. J'ai noté quelques facteurs accessoires dans l'application de cette méthode qui peuvent influencer les résultats.

La méthode dite "indice de pectate de calcium" est un peu longue, mais elle permet des dosages en série, et de séparer les composés pectiques d'après leur caractère de solubilité.

La première méthode est d'une application générale: pectine, mucilage, gommes, bois, etc.. La deuxième s'adresse surtout aux fruits et à leur dérivés.

CONCLUSÕES

Para dosar os compostos pecticos na polpa do fruto de palmeira *Elaeis guineensis* (dendé), o A. utilizou dois métodos: doseagem dos ácidos urônicos pela decarboxilação e doseagem como pectato de cálcio. O primeiro método parece, teoricamente, o mais preciso.

O A. notou alguns fatores acessórios na aplicação deste método, os quais podem influenciar os resultados.

O método chamado “índice de pectato de cálcio”, apesar de ser demorado, permite doseagens em série e separar os compostos pécticos segundo seu caráter de solubilidade.

O primeiro método é de aplicação geral: pectina, mucilagem, gomas, madeiras, etc.. O segundo se aplica sobretudo aos frutos e seus derivados.

BIBLIOGRAPHIE

- BEAUVESNE, L. — 1946 — La gomme de Sterculia. Thèse. Paris
- CARRE, M. H. — HAYNES, D. — 1922 — *Biochemical Jour.*, 16:60
- DICKSON — OTTEBSON — LINK — 1930 — *Jour. Chem. Soc.*, 52:775
- DORZ, Ch. — 1949 — Les méthodes de la chimie de la cellulose: 547-8. Trad. fr. H. et M. Chene. Paris, Dunod
- EHRlich, F. — 1917 — *Chem. Ztg.*: 41
- KEHREN, L. — 1950 — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 230:2114
- KEHREN, L. — 1951 — Étude des caractères physiques et chimiques de la pulpe du fruit de l'“Elacis” conditionnant l'extraction de l'huile. *S.E.T.C.O.*, 1(2):15-25
- KEHREN, L. — 1952 — *Oléagineux*, 7(1):33, 36
- LEMOYNE, S. — 1943 — Membranes cellulosiques à haute teneur uronique. Thèse. Paris
- MANN — TOLLENS — 1896 — *Lie.* 296, 157