LA CHIMIURGIE DES ÉCORCES D'AGRUMES

par Y. VINCENT

Chef du département chimique à la Société France-Fruits, Marseille.

L'utilisation de écorces d'agrumes est un problème qui soulève périodiquement l'intérêt des industriels, mais il semble que l'enthousiasme des promoteurs soit rarement suivi des réalisations. Nous n'avons donc pas l'intention de redire ici ce que l'on trouve dans tous les manuels, mais de livrer quelques réflexions inspirées par notre propre expérience.

Pour ceux de nos auditeurs, qui ne sont pas industriels, nous poserons le problème en termes nets.

Lorsqu'il rentre une tonne d'oranges dans une manufacture, il sortira 300 l seulement de jus en boîtes et environ 600 kg d'écorces. Ce sont donc 60 % du tonnage entré à l'usine qui encombrent à la fois l'esprit et les locaux des industriels.

Une nouvelle science, la chimiurgie, s'est donné pour but de valoriser toutes sortes de déchets végétaux en les élevant au rôle de matières premières pour une industrie chimique ou pharmaceutique. Tout néologisme prête à sourire et il est certain qu'il y a longtemps que l'on fait, comme M. Jourdain, de la chimiurgie, sans le savoir.

Les objectifs de la chimiurgie sont cependant bien définis et visent à obtenir des produits plus « nobles » que la matière de départ. Avec des matières premières considérées généralement comme déchets, on pourrait en effet avoir tendance à préparer n'importe quoi, pourvu que cela constitue une utilisation.

À la notion de sous-produits, issue de l'industrie chimique, la chimiurgie préfère la notion anglo-saxonne de « by products », c'est-à-dire de produits parallèles, car il arrive fréquemment que le soi-disant sous-produit soit plus « noble » scientifiquement et financièrement parlant que le produit considéré comme principal.

La chimiurgie ajoute donc la recherche de la rentabilité à la recherche scientifique, et c'est dans cette perspective que nous allons traiter des écorces d'agrumes.

La rentabilité est également une question d'échelle et ce facteur est souvent négligé en matière d'agrumes lorsqu'on s'inspire trop étroitement de réalisations américaines.

Il est rare qu'une usine de jus de fruits méditerranéenne dépasse un tonnage annuel de 5 000 t. Pour prendre l'exemple de l'Afrique du Nord, Tunisie, Algérie et Maroc réunis n'apportent pas plus de 30 000 t par an aux usines transformatrices, alors qu'aux États-Unis le tonnage transformé en 1959 a dépassé 3 millions de tonnes de fruits, soit largement 100 fois plus que tous les industriels d'Afrique du Nord réunis.

Cette situation peut évoluer et nous nous y étendrons quelque peu, car la notion d'échelle est à notre avis primordiale en matière chimiurgique.

Le chiffre américain que nous venons de citer s'explique par un équilibre différent entre la plantation et l'usine. Dans le bassin méditerranéen, l'usine à jus de fruits est considérée comme un mal inévitable destiné à écouler quelques centièmes d'invendus bien encombrants. Aux États-Unis, par contre, on peut vraiment parler d'une vente hors saison atteignant un niveau équivalent à celui de la vente des primeurs saisonniers. De telle sorte que presque la moitié de la production américaine d'agrumes est destinée à l'industrie.

Le développement de la vente hors saison aux U. S. A. est dû en grande partie à l'apparition des concentrés congelés. Il est vraisemblable que la distribution sous forme de concentrés congelés, supérieurs en qualité et conduisant à de moindres frais d'exploitation, permette d'augmenter progressivement la demande hors saison en Europe, modifiant ainsi l'équilibre actuel.

Cette évolution est hautement souhaitable, tant pour l'agrumiculture que pour l'industrie, car elle permettra de développer les usines tout en créant de nouvelles plantations. La vente hors saison viendrait en effet s'ajouter à la vente des primeurs, sans toutefois la concurrencer.

Cette évolution sensible ne sera cependant pas brutale et les tonnages transformés par nos industries méditerranéennes demeureront longtemps encore très inférieurs aux tonnages américains. Les conclusions que nous dégagerons aujourd'hui demeureront donc valables pour une assez longue période.

C'est donc à un tour d'horizon plus économique que technique que nous amènent les considérations qui précèdent.

Parmi toutes les utilisations qu'une littérature abondante nous propose, nous abandonnerons à regret, mais définitivement, l'espoir d'extraire la vitamine A et la vitamine C de nos écorces, deux vitamines dont la préparation par synthèse, ou à partir d'autres sources extractives, est bien plus économique.

En fait quatre utilisations méritent d'être discutées ici.

Nous examinerons en premier lieu l'utilisation réputée comme la plus simple qui est :

L'ALIMENTATION DU BÉTAIL

Les écorces représentent une excellente réserve d'hydrate de carbone à fort coefficient de disgestibilité. Mais, pauvres en protéines, elles ne constituent nullement un aliment complet et demandent un apport d'azote, sous forme de légumineuse récoltée en vert, par exemple. On peut évidemment fixer l'azote atmosphérique en transformant une partie des écorces en levure. Cet exemple d'élevage complet à partir des écorces d'oranges constituerait certes une curiosité, mais la rentabilité en est contestable et la qualité de la viande en souffrirait certainement.

Pour estimer l'importance des écorces d'oranges, comme source de provende, dans le cadre d'une unité industrielle méditerranéenne, transformant 5 000 t d'agrumes, nous avons emprunté à M. CLARAC les données agronomiques indispensables. Sans entrer dans les détails, on montrerait que, dans la technique d'élevage en « dry lot » pour production de viandes jeunes, c'est-à-dire de petits bœufs d'un poids d'environ 300 kg, nos 5 000 t d'agrumes produiraient chaque année 500 têtes de bétail, sous réserve d'apport azoté bien entendu. Il s'agit donc d'un débouché intéressant dans une économie d'urgence et pour une utilisation locale, mais qui ne saurait justifier la création d'une industrie nouvelle.

Quelques précisions, d'ordre technique, apporteront un supplément de lumière sur cette question. Il existe en effet deux procédés pour préparer des aliments du bétail à partir des écorces de citrus.

Le premier procédé consiste à préparer à la fois une mélasse de citrus et des écorces sèches. Cette préparation a pour but de rendre transportable la provende, pour une utilisation lointaine par conséquent. La production annuelle de notre unité méditerranéenne serait d'environ 250 t d'écorces sèches et à peu près autant de mélasse de citrus, ce qui est infime sur le marché des aliments du bétail. Le marché des mélasses, qu'elles soient de sucreries ou de citrus, est par ailleurs très défavorable. Il faut savoir qu'une grande sucrerie de canne de Madagascar rejette chaque jour à la mer 100 t de mélasse, nous disons bien 100 t par jour n'ayant pu trouver d'utilisation rentable.

La question de préparer des écorces sèches et des mélasses ne se posera vraiment qu'à partir du moment où nos unités transformeront 50 000 t et non pas 5 000.

A l'heure actuelle, seul le second procédé, c'est-à-dire l'ensilage des écorces broyées et partiellement déshydratées peut se concevoir. Il implique une utilisation proche de l'usine, ce qui ne constitue pas une gêne. Le chiffre annuel de 500 têtes de bétail représente un élevage de moyenne importance qui peut très bien trouver place à proximité d'une usine.

Considéré sous l'angle local, l'ensilage des écorces d'agrumes ne manque pas d'intérêt. La culture des agrumes s'effectue en effet dans des régions semi-arides où les ressources alimentaires sont généralement insuffisantes et il serait dommage de gaspiller cette possibilité par ailleurs financièrement abordable.

A titre d'exemple les silos à adjoindre à notre unité de 5 000 t demandent un investissement d'environ 15 millions d'anciens francs. L'amortissement en sera donc assez rapide.

Si nous avons traité ce sujet assez à fond c'est pour montrer qu'en dépit de son intérêt local, il ne répond pas aux définitions de la chimiurgie, n'entraînant pas véritablement un annoblissement de la matière première.

Une autre utilisation possible des écorces est la préparation du :

Furfurol.

Le Furfurol est un solvant qui trouve d'assez nombreuses utilisations dans la synthèse du nylon notamment. C'est par ailleurs un des premiers « chevaux de bataille » de la chimiurgie qui a valorisé par ce moyen des résidus agricoles tels que les pailles de riz, les rafles de maïs et d'autres éléments ligneux.

Les écorces d'agrumes, riches en pentosane, se présentent comme une bonne source de Furfurol. Malheureusement, notre unité méditerranéenne, avec ses 5 000 t d'agrumes, permettrait de préparer chaque année 85 t de furfurol seulement.

Au cours mondial actuel de 30 anciens francs le chiffre d'affaires annuel serait donc de 2 500 000 anciens francs. Est-il besoin de dire que la création d'ateliers de Furfurol ne se justifierait que pour un tonnage 100 fois supérieur.

Pectines.

Avec les différentes Pectines, nous rencontrons une des fabrications les plus souvent évoquées et il est bon d'analyser bien à fond la situation de l'agrumiculture méditerranéenne vis-à-vis de ces produits.

Les Pectines sont, comme on le sait déjà, des agents gélifiants qui trouvent un emploi assez large en confiturerie et confiserie. Le marché français doit approcher 80 t et le marché européen au moins 400 t.

Une tonne d'agrumes convenablement traitée fournit environ 10 kg de Pectine. Les 5 000 t de notre unité méditerranéenne permettent donc de préparer 50 t de Pectine, soit une fraction appréciable du marché européen. La notion d'échelle est donc parfaitement respectée et l'enjeu valable.

En poussant le raisonnement dans ses ultimes conséquences on pourrait aller jusqu'à dire que le marché européen permet l'installation de huit pectineries, transformant chacune 5 000 t d'agrumes.

Toutefois, on ne peut négliger les pectineries qui existent déjà en Europe, c'est la moindre des choses. Les plus anciennes

entreprises traitent traditionnellement les marcs de pommes, abandonnés par les cidreries. Des pectineries plus récentes préfèrent importer des écorces d'agrumes desséchées, plus riches en Pectine que les marcs de pommes.

Un trait commun à ces deux catégories de pectinerie est qu'elles doivent acheter leur matière première. Un deuxième trait commun est qu'elles doivent la stocker, c'est-à-dire préalablement la déshydrater. Cela est évident pour les écorces de citrus importées en Europe. Quant aux marcs de pommes, il faut savoir que l'industrie de la cidrerie est encore très morcelée, alors que les pectineries sont de moins en moins nombreuses.

Les pectiniers ont dû organiser le ramassage et le transport de leur matière première, préalablement desséchée pour éviter toute, fermentation

On voit tout de suite le grand avantage d'une pectinerie adjointe à une usine de jus d'agrumes : gratuité de la matière première, pas de souci de ramassage, possibilités de traiter les écorces fraîches sans dessiccation préalable. En un mot annulation pure et simple du chapitre « Matière première ».

L'incidence de cette matière première sur le prix du produit fini est assez considérable, si l'on songe qu'il faut plus de 50 kg d'écorce pour obtenir 1 kg de Pectine.

Parmi tous les procédés possibles, qui sont tous abondamment décrits, le choix, devra donc se porter sur ceux qui permettent précisément de traiter les écorces fraîches pendant la période de récolte, évitant ainsi le stockage de la matière première.

Une pectinerie méditerranéenne peut à juste titre penser aborder le marché de la Pectine dans de bonnes conditions puisque avec des prix de revient sensiblement diminués, les frais de transport de la Pectine terminée n'ayant pratiquement pas d'incidence.

Tout ceci est vrai mais il faut cependant noter que des pectineries européennes sont anciennes et ont, pour la plupart, amorti depuis longtemps leur matériel, alors qu'un nouveau venu doit bien entendu tout investir. D'autre part, la production de la pomme est largement excédentaire en Europe comme on le sait. Les pectiniers européens pourront donc consentir des sacrifices pour maintenir leur position.

Compte tenu de tous ces facteurs, nous pensons néanmoins que les industriels des agrumes peuvent avoir l'ambition de conquérir 50 % du marché de la Pectine, ce qui laisse la place à quatre unités de 5 000 t, ou tout autre répartition équivalente.

Nous laissons donc aux intéressés le soin de tirer les conclusions qui s'imposent, sachant pertinemment que certains l'ont déjà fait. Nous nous contenterons pour notre part de dire que la Pectine répond parfaitement aux données de la Chimiurgie, telles que nous les avons définies.

Dans le domaine des Pectines, on nous reprocherait de passer sous silence, si nous omettions de le signaler, qu'il existe un courant d'échanges pour des écorces sèches, puisqu'elles constituent la matière première de plusieurs pectineries européennes.

Les fournisseurs habituels sont l'Italie et surtout l'Amérique. Nous ne pensons donc pas que l'entrée en lice d'un troisième fournisseur soit tellement justifiée.

Cette possibilité pourrait toutefois tenir lieu de soupape de sûreté à une pectinerie méditerranéenne ayant des excédents d'écorces à écouler.

Nous avons conservé pour la fin de cet exposé les problèmes relatifs aux :

PIGMENTS FLAVONOIDES

Il est connu de tous que ces pigments sont avant tout utilisés en thérapeutique. Ce fait a fréquemment suscité l'intérêt des industriels, attirés par la promesse d'une meilleure rentabilité que dans d'autres secteurs. Toutefois, la plupart se sont découragés devant l'investissement en hommes et en argent que réclame la recherche scientifique.

En effet, ce qui caractérise cet emploi des écorces, c'est la nécessité de créer la plupart des débouchés, qui n'existent qu'à l'état potentiel. Il y a bien un courant d'échanges pour les aliments du bétail, pour les écorces séchées, pour la pectine. Il suffit d'être compétitif et dynamique pour s'y tailler une place.

Rien de tel dans le domaine des pigments flavonoïdes. Le courant d'échanges pour l'hespéridine est en Europe assez limité. Dans ce domaine peu exploré, la place que l'on occupe dépend surtout du savoir-faire que l'on met à créer de nouveaux produits.

Nous allons développer quelque peu ce point de vue mais auparavant, il nous faut dire, si par hasard quelqu'un en doutait, que la préparation des pigments flavonoïdes est parfaitement adaptée à l'échelle méditerranéenne. Une seule usine traitant 5 000 t couvrirait sensiblement la plupart des besoins européens actuels. L'échelle y est donc.

Il faut y ajouter un facteur psychologique favorable. Les flavones d'agrumes sont encore peu connus du public médical européen, alors qu'il existe un marché de plusieurs milliards de ces produits aux États-Unis où ils sont commercialisés depuis plus de quinze ans.

Les conditions générales nous inclineraient à l'optimisme, optimisme nuancé par l'existence d'une concurrence américaine par exemple. Cependant, dans le domaine pharmaceutique, qui nous amène à passer des problèmes économiques aux problèmes scientifiques, et par là à évoquer nos propres travaux.

LES PIGMENTS FLAVONOIDES, rencontrés dans le genre Citrus, peuvent se diviser en deux grandes catégories :

- ceux qui sont insolubles dans l'eau,
- ceux qui le sont infiniment.

Les principes peu solubles, tels que l'hespéridine de l'écorce d'orange, la citrine des écorces de citron, la naringine des écorces de pamplemousse, sont obtenus depuis longtemps sous forme cristallisée, du fait de leur facilité de préparation.

Ils ont été les premiers utilisés en thérapeutique, tel l'exemple historique de la citrine, découverte par Szent Giorgy, Szent Giorgyi à qui l'on doit d'ailleurs l'emploi de ces composés dans la thérapeutique vasculaire.

Du fait de leur faible solubilité ces composés ne possèdent pas une grande activité physiologique, c'est pourquoi ils ont été rapidement supplantés par des dérivés méthylés, dont le plus connu est l'hespéridine méthyl chalcone. Ces dérivés méthylés, très solubles dans les milieux physiologiques, sont beaucoup plus actifs.

En fait deux produits, l'hespéridine et surtout l'hespéridine méthyl chalcone font partie de la formule de quelques spécialités connues en Europe. Ils représentent une possibilité d'écoulement non négligeable, mais ils sont maintenant employés depuis assez longtemps et suivant une loi inexorable de l'industrie pharmaceutique, ieur utilisation ne fera qu'aller s'amenuisant. On ne peut raisonnablement bâtir une industrie sur un produit en voie d'extinction.

Nous nous sommes trouvés devant cette situation il y a quelques années et nous avons compris qu'on ne pouvait valablement réussir dans cette voie qu'en créant de nouveaux produits.

Ces nouveaux produits, on ne pouvait les trouver que dans la fraction infiniment hydrosoluble des flavonoïdes qui avaient été délaissés jusqu'alors à cause, principalement, de la difficulté d'ordre chimique rencontrée dans l'isolement des composés.

La chance nous a souri, car nous avons isolé dans cette fraction hydrosoluble des produits plus actifs et plus intéressants que les produits insolubles cristallisables bien connus. Si nous disons, la chance nous a souri, c'est pour bien montrer que l'inductif a plus d'importance que le déductif en la matière et que l'industriel, qui désire s'aventurer dans ce domaine, doit avoir la foi nécessaire pour supporter tous les aléas de la recherche.

Revenons à nos composés hydrosolubles.

A l'époque où nous avons commencé nos travaux l'existence commerciale de ces composés se limitait à des extraits dénommés Bioflavonoïdes, tout à fait comparables aux extraits galéniques de la pharmacopée classique.

Fabriquer le même produit n'aurait mené à rien. Il fallait faire plus actif et prouver l'activité. Nous nous sommes donc trouvés tout de suite aux prises avec le problèmes physiologique, car la seule chimie ne nous apportait pas grand-chose dans le perfectionnement des méthodes d'extraction.

L'outil physiologique étant d'ailleurs insuffisamment précis à l'époque, nous avons dû perfectionner une technique due à MENKIN pour mesurer la perméabilité capillaire chez l'animal.

Cette étroite collaboration entre biologistes et chimistes nous a permis de mettre au point, sous le nom de Citroflavonoïdes, un produit actif qui connaît une faveur certaine en Europe. Cependant, il ne s'agissait que d'un produit de transition et l'avenir était dans l'isolement à l'état pur des principes actifs contenus dans les Bioflavonoïdes et Citroflavonoïdes, c'est maintenant chose faite et nous avons pu ainsi créer de nouveaux moyens thérapeutiques, qui seront bientôt livrés au public.

Les difficultés dans l'ordre chimique étaient assez considérables. Il existe dans la fraction hydrosoluble des flavonoïdes d'agrumes plus de vingt composés différents mis en évidence par la chromatographie sur papier.

Bien que, parmi ces vingt composés, un certain nombre ait été identifié, nous renvoyons à ce sujet aux récentes publications de HOROWITZ, l'inventaire complet n'en est pas encore terminé.

Il fallait donc trouver des méthodes d'extraction permettant de séparer la fraction flavonique. Mais il fallait également choisir parmi les vingt isomères le groupe de composés le plus actif.

Là encore les travaux de chimie ont dû être constamment contrôlés par les techniques physiologiques, affinées comme nous l'avons évoqué plus haut.

Il est permis de tirer certaines conclusions philosophiques du déroulement de ces travaux, déroulement qui bouleverse un peu les idées reçues, la recherche proprement pharmaceutique étant ici en avance sur la chimie pure. La logique aurait en effet voulu que nous isolions successivement les quelque vingt composés soupçonnés d'activité physiologique, que nous en déterminions la structure et la nature et que nous les soumettions ensuite à l'investigation pharmacologique.

Nous avons préféré confier à l'expérimentation animale les fractions obtenues, dès le début des travaux d'isolement, en court-circuitant, pour ainsi dire, les déterminations de structure. Cette démarche, qui va à l'encontre de la mystique du produit pur, nous a permis de créer le médicament, cependant que l'établissement des formules demandera encore de nombreuses années.

En conclusion de tout ceci, tenant compte à la fois des considérations d'échelle, des conditions économiques et des possibilités de débouchés nous avons examiné les trois seules possibilités offertes par la Chimiurgie des écorces d'agrumes aux industriels du bassin méditerranéen.

La possibilité d'exploiter les Pigments flavonoïdes en vue d'applications thérapeutiques est très tentante.

Toutefois, nous croyons avoir suffisamment montré quels sont les impératifs d'origine scientifique qui en forment le corollaire obligé.

La préparation de la Pectine est une autre possibilité offerte qui rencontre également sous nos latitudes des conditions

favorables et sa réalisation ne présente aucun aléa d'ordre intellectuel. En contrepartie l'existence d'une concurrence bien implantée sur le marché européen entraînera une lutte économique, obligeant toute nouvelle pectinerie à concevoir avec beaucoup de soin ses ateliers de fabrications, pour ne pas perdre le bénéfice de la gratuité des matières premières. C'est dire toute l'importance des études sur atelier pilote par exemple.

C'est dire aussi que la fabrication de la Pectine ne s'adresse qu'aux entreprises dotées d'une technicité poussée et ne peut être l'œuvre des fournisseurs de matériel.

Nous avons longuement envisagé l'utilisation des écorces d'agrumes comme aliment du bétail.

Nous avons montré qu'il s'agissait là d'une entreprise à ne pas négliger dans des contrées où les ressources alimentaires sont généralement insuffisantes. Toutefois, dans le cadre quelque peu exigu des unités industrielles méditerranéennes, il ne faut pas en espérer une rentabilisation fructueuse des excédents d'écorces non utilisés pour la préparation des Pectines ou l'extraction des Pigments flavonoïdes.





