

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 41080 B1** (51) Cl. internationale : **B02B 1/08; B02B 3/00**

(43) Date de publication :  
**30.08.2019**

---

(21) N° Dépôt :  
**41080**

(22) Date de Dépôt :  
**25.09.2017**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH, Route d'Imouzzer B.P.2626 FES (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**LAKKAB Imane ; LACHKAR Mohammed ; El hajaji Hanane ; El Bali Brahim**

(74) Mandataire :  
**IBNSOUDA SAAD**

---

(54) Titre : **Nouveaux procédés de fabrication de la gomme de caroube**

(57) Abrégé : L'invention s'inscrit dans le domaine de l'industrie agroalimentaire de l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Elle trouve application en industrie agroalimentaire particulièrement dans la production de stabilisants alimentaires extraits à partir des graines de la caroube appelés "Locust bean gum". L'invention concerne un procédé de décortiquage de la graine de caroube par action couplée d'une enzyme et d'ultrasons, conduisant au ramollissement du tégument constituant l'enveloppe de ladite graine. Le détachement du tégument est rendu plus facile avec la préservation de l'intégrité structurelle et fonctionnelle des composés hydrolysés.

**Description du brevet d'invention****Titre:** Nouveau procédé de décortiquage de la caroube**Abrégé de l'invention :**

L'invention s'inscrit dans le domaine de l'industrie agroalimentaire de l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Elle trouve application en industrie agroalimentaire particulièrement dans la production de stabilisants alimentaires extraits à partir des graines de la caroube appelés "Locust bean gum". L'invention concerne un procédé de décortiquage de la graine de caroube par action couplée d'une enzyme et d'ultrasons, conduisant au ramollissement du tégument constituant l'enveloppe de ladite graine. Le détachement du tégument est rendu plus facile avec la préservation de l'intégrité structurale et fonctionnelle des composés hydrolysés.

## Description du brevet d'invention

**Titre:** Nouveau procédé de décortilage de la caroube

### Description:

#### 1- Domaine technique auquel se rapporte l'invention :

La présente invention s'inscrit dans le contexte de l'industrie agroalimentaire, plus particulièrement celui de la production des stabilisants alimentaires à partir des graines du caroubier (*Ceratonia Siliqua L.*). Notre invention concerne une méthode de décortilage des graines de caroube par hydrolyse enzymatique de l'enveloppe desdites graines.

Ces 50 dernières années, les modes d'alimentation ont beaucoup changé pour une alimentation traditionnelle. Néanmoins des produits synthétiques présentant des effets avantageux sur la saveur ou bien sur la texture de la matière première trouvent toujours application dans le domaine de l'alimentation humaine. Les avancées scientifiques et technologiques ont abouti à la découverte de nouvelles substances extraites à partir de végétaux et pouvant remplir de nombreuses fonctions dans divers domaines en remplacement de ces additifs synthétiques à effets indésirables.

Le principe de notre invention est basé sur l'action couplée d'une enzyme et des ultrasons sur le décortilage de la graine de la gousse de caroube, aboutissant au ramollissement du tégument constituant l'enveloppe de ladite graine. Le détachement dudit tégument est rendu plus facile moyennant un des procédés existants s'occupant de cette opération.

#### 2- Etat de la technique antérieure :

La production mondiale de la caroube est estimée à environ 310 000 tonnes par an, avec des rendements qui varient selon le cultivar, la région et les pratiques agricoles. Le Maroc occupe la quatrième position après l'Espagne, l'Italie et le Portugal avec une production estimée à environ 24.800 Tonnes (FAOSTAT, 2010).

Si on revient sur la composition du fruit du caroubier nommé la caroube, selon la publication de Avallone et al., 1997 intitulée : *Determination of chemical composition of carob (Ceratonia siliqua)*: « protein, fat, carbohydrates, and tannins » elle se compose de la pulpe qui représente les 90% du poids du fruit, très riche en tanins et sucres, largement appliquée en alimentation humaine et animale en tant que substitut du cacao. La graine occupe les 10% restant du fruit et est composée selon la publication de Dakia et al. en 2008, "Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment": de tégument à (30 à 35%), d'endosperme à (40 à 50%) qui est la source de la gomme de caroube et de germe à (15 à 30%).

La gomme de caroube est commercialisée sous forme d'une poudre blanchâtre selon sa pureté, employée dans divers domaines : alimentaire, pharmaceutique, cosmétique et textile. En alimentaire elle est utilisée dans la préparation des glaces (comme agent épaississant), dans la fabrication du papier et du textile (comme agent de renforcement) et dans divers produits pharmaceutiques et cosmétiques (comme agent masquant pour inhiber l'odeur ou le goût du produit).

La composition typique selon la publication de Dakia et al. de 2008 est de 5,9% d'humidité, 5,2% de protéine, 0,7% de cendre, 1,3% de lipide et le reste 92,8% de galactomannanes.

Les multiples usages de la gomme de caroube reviennent aux divers propriétés des galactomannanes qui sont des polysaccharides constitués d'une chaîne principale de résidus D-mannopyranoses liés en  $\beta$ -(1→4) sur laquelle se greffent des résidus D-galactopyranoses uniques grâce à une liaison de type  $\alpha$ -(1→6), selon la publication de McCleary B., Clark A., Dea I. & Rees D. en 1985 nommée *The fine structures of carob and guar galactomannans*.

La qualité, la composition et le rendement de la gomme de caroube à obtenir sont liées à la méthode d'extraction employée. Le procédé le plus ancien reporté par Dakia et al. en 2007 dans la publication intitulée « *Isolation and chemical evaluation of carob (Ceratonia siliqua L.) seed germ* » consiste à tremper dans un premier lieu les graines de caroubes dans l'acide sulfurique dilué à 60% pendant une heure à 60°C sous agitation rigoureuse. Le traitement des graines avec l'acide permet la carbonisation de l'enveloppe dure qui est éliminé par lavage à

l'eau et frottement dans un tamis pour éliminer l'enveloppe carbonisée suivi par un séchage des graines décortiquées à 100°C pendant 30min. L'étape suivante consiste à écraser la graine décortiquée permettant de libérer le germe puis une étape de broyage des deux parties restantes de la graine (germe et endosperme), le germe est ainsi récupéré après une étape de tamisage à l'aide d'un tamis de 1mm. Cette dernière étape permet de récupérer la gomme de caroube d'un rendement entre (37–48% p/p) d'une solubilité et viscosité élevées. Certes, des traces de la fraction du germe persistent dans la fraction d'endosperme ce qui diminue la pureté de la gomme obtenue. En plus, ce traitement non écologique altère partiellement la composition de l'endosperme.

Un deuxième procédé écologique reporté dans la même publication que précédemment cité par Dakia et al. de l'année 2007, repose sur l'immersion des graines de caroubes entières dans l'eau bouillante pendant une heure, la graine gonfle et donne une certaine facilité à détacher l'enveloppe du reste de la graine. L'étape suivante consiste à séparer les différentes parties de la graine manuellement suivie d'un séchage dans un four à 103°C pendant une à deux heures. Finalement l'endosperme subi un broyage puis tamisage à 0,125mm. Ce procédé donne un rendement élevé (51-61% p/p), en comparaison avec le traitement à l'acide, ce procédé est consommateur d'énergie et demande de la main d'œuvre en plus de la faible qualité de gomme obtenue.

Le brevet d'invention EP 0 145 600 B1 de Bernard Vacher consistant en l'application d'un prétraitement thermique par irradiation au moyen d'un rayonnement infrarouge d'une intensité d'au moins 100kW/m<sup>2</sup> dans un four tunnel, dans lequel circule un tapis roulant alimenté en graines dures. L'irradiation infrarouge des graines de caroube pendant un certain temps provoque un effet thermique brutal sur l'enveloppe permettant d'établir à l'intérieur de la graine un gradient de température entraînant la dilatation différentielle de ses constituants qui facilite leur séparation ultérieure. Les graines sont par la suite recueillies dans une trémie puis sont soumises à un décorticage mécanique selon des moyens connus en soi, soit de suite, soit après une durée de stockage plus ou moins prolongée. Ce procédé présente l'avantage de renoncer à l'utilisation des produits chimiques et de récupérer une fraction d'endosperme de bonne qualité. Par contre, ce procédé demande un équipement spécial et très onéreux.

L'invention WO2013129899 A1 de Abdelmejid BAHLOUL, Said KITANE en 2013 permet de traiter les graines dans une autoclave sous pression de 4,5 bars à une température de 100°C pendant environ deux à quatre heures pour permettre d'éplucher facilement l'enveloppe à l'aide d'une presse en inox muni d'un arbre rotatoire rigide permettant de presser les graines tendres contre une grille métallique. Les graines ainsi débarrassées du tégument, subissent une opération de séparation, par frottement mécanique sous agitation puis une étape de séchage à l'étuve à 80°C suivi d'un broyage et tamisage à 100 microns. Ce traitement ressemble en une partie à celui utilisant l'eau bouillante de Dakia et al. publié en 2007 et présentant l'inconvénient majeur de la haute température qui altère l'endosperme.

### **3- Exposé de l'invention, avantages par rapport à l'état antérieur :**

L'invention a donc pour objectif d'obvier aux inconvénients précédemment évoqués en suggérant une méthode de décorticage des graines de caroube par hydrolyse enzymatique de la partie lignocellulosique qui est la source de la rigidité de l'enveloppe coriace de la graine, en provoquant une certaine déstabilisation par l'emploi des ultrasons. L'enzyme utilisée est : la cellulase de *Trichoderma reesei*. Le détachement du tégument des autres parties de la graine se trouve ainsi facilité.

Cette nouvelle méthode possède de nombreux avantages, initialement la méthode d'hydrolyse enzymatique est une méthode prometteuse donnant de bons rendements et offre toujours la possibilité d'apporter des innovations permettant l'optimisation du rendement, de la productivité et diminution des coûts énergétiques. En plus, cette méthode permet de préserver l'intégrité structurelle et fonctionnelle des composés hydrolysés. Son innocuité doit être garantie pour envisager d'éventuelles applications dans différents domaines et spécialement en agroalimentaire.

### **4- Exposé détaillé du mode de réalisation de l'invention :**

La présente invention consiste à mélanger une quantité de graines de caroube avec un volume d'eau couvrant toutes les graines avec une proportion 1:3 à 1:5 (m/v) et un volume d'enzyme de la cellulase d'une concentration de 5 à 10U/ml suivant la rigidité des graines. A

l'échelle du laboratoire, mélanger une quantité de 5g de graines de caroube entières dans un volume d'eau distillée de 10 à 15ml pour les couvrir entièrement, puis ajouter entre 2 à 4ml d'enzyme de Cellulase de *Trichoderma reesei* acheté sur le commerce, ayant une activité de 5 à 10U/ml à une température de 55°C et un pH de 4,8 à 5.

Le traitement peut être effectuée par combinaison entre deux enzymes, la cellulase de *Trichoderma reesei* et la pectinase d'*Aspergillus aculeatus* d'une activité de 3800U/ml à 55°C durant une à deux heures avec une activité totale des deux enzymes allant de 10 à 20U/ml. La synergie entre ces deux enzymes permet de dégrader le constituant le plus dur du tégument et de favoriser son ramollissement.

Un tel traitement, requiert une puissance pour détacher les macromolécules formant le tégument et pour accélérer l'étape de ramollissement. Cette dernière est rendue facile et rapide par l'emploi des ultrasons qui produisent des vibrations de telle sorte que le tégument soit séparé aisément à l'aide d'une petite spatule ou bien en employant un des appareils conçus pour accomplir cette étape. Ce dernier une fois ramolli s'enlève facilement pour donner naissance à une graine dépourvue de son tégument. L'endosperme récupéré présente une meilleure qualité par rapport aux procédés suscités.

L'utilisation de l'étuve dans les mêmes conditions citées précédemment (Température de 55°C et pH de 4,8 à 5) demande assez de temps allant de 72h à une semaine, ce type de traitement altère la composition de l'endosperme. Après broyage de ce dernier, la qualité de la gomme obtenue est moindre par comparaison avec celle obtenue par hydrolyse enzymatique couplée à l'effet d'ultrasons.

**Titre:** Nouveau procédé de décorticage de la caroube

**1- Revendications :**

1. Procédé de traitement des graines de caroube par hydrolyse enzymatique couplée aux ultrasons pour permettre le détachement facile du tégument dur du reste de la graine.
2. Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enzyme choisie est conçue essentiellement pour dégrader les matériaux lignocellulosiques, dont le polymère constituant le tégument de la graine de caroube.
3. Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'enzyme utilisée est la Cellulase de *Trichoderma reesei*, ayant une activité de 5 à 10U/ml à la température de 55°C et pH de 4,8.
4. Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que le traitement enzymatique de la graine peut être effectué par la pectinase d'*Aspergillus aculeatus* dont l'activité est de 3800U/ml à 55°C.
5. Procédé de traitement selon les revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le traitement enzymatique de la graine peut être effectué par la combinaison des deux enzymes ; la Cellulase de *Trichoderma reesei* et la pectinase d'*Aspergillus aculeatus* durant une à deux heures avec une activité totale des deux enzymes allant de 10 à 20U/ml ;
6. Procédé de traitement selon les revendications 3, 4 et 5, caractérisé en ce que le traitement enzymatique de la graine avec la pectinase d'*Aspergillus aculeatus* ou la Cellulase de *Trichoderma reesei* séparées ou combinées peut-être couplé avec l'effet des ultrasons à une température de 55°C pour aider le ou les enzyme(s) à déstabiliser les différentes parties de la graine permettant le ramollissement du tégument.



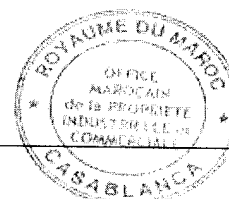
ROYAUME DU MAROC  
\*\*\*\*\*  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
\*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 41080	Date de dépôt : 25/09/2017 ;
Déposant : UNIVERSITE SIDI MOHAMMED BEN ABDELLAH	
Intitulé de l'invention : Nouveaux procédés de fabrication de la gomme de caroube	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: M. Bendaoud	Date d'établissement du rapport : 13/04/2018
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



<b>Partie 1 : Considérations générales</b>		
<i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Description</u> 5 Pages</li> <li>• <u>Revendications</u> 6</li> </ul>		
<b>Partie 2 : Rapport de recherche</b>		
<b>Classement de l'objet de la demande :</b>		
CIB : B02B1/08 ; B02B3/00		
CPC : B02B1/00 ; B02B3/00		
Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :		
EPOQUE, Orbit		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	EP0145600; 19/06/1985; HOECHST FRANCE [FR]	1-6
A	MA20239 ; 01/04/1985 ; (TRDT-N) TRD TECHN RES DEV L	1-6
A	ES2058028; 16/10/1994; ALIMENTARIA ADIN S A [	1-6
<b>*Catégories spéciales de documents cités :</b>		
<p>-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs</p> <p>-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté</p>		

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**

*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : EP0145600; 19/06/1985; HOECHST FRANCE [FR]

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun des documents mentionnés ci-dessus ne décrit un procédé de décortilage de caroube impliquant un traitement d'hydrolyse enzymatique et un traitement aux ultrasons, d'où l'objet de la revendication 1 est nouveau. Par la suite toutes les revendications dépendantes le sont, conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit un procédé de décortilage de graines dures, consistant à soumettre ces graines avant leur décortilage à un prétraitement thermique par irradiation infrarouge. L'application de ce procédé à des graines de caroube, de guar ou de tara permet d'isoler l'endosperme de ces graines riche en polysaccharides, par conséquent l'objet de la revendication 1 diffère de D1 par le procédé de décortilage.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme la fourniture d'une méthode de décortilage de caroube alternative.

L'art antérieur divulgue des traitement enzymatique sur la caroube à des fins d'extraction de composés osidiques et les procédés de décortilage cités de prétraitement thermique, irradiation infrarouge, centrifugation, abrasion, traitement alcali, eau oxygénée ou criblage font appel à d'autres technologies bien distinctes de celles revendiquées, par conséquent l'homme du métier ne saurait déduire de manière évidente le procédé revendiqué.

Les revendications 1 à 6 impliquent l'activité inventive puisqu'elles sont non évidentes à l'égard de l'art antérieur, conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible .