

VALORISATION DES POLYSACCHARIDES PARIÉTAUX DU *Phœnix canariensis* L. DANS LA SYNTHÈSE DE BIOFILM PLASTIQUE

BOUHAFSOUN Aïcha*, GHLAM Hayat et CHAA Lahouari
Laboratoire des Productions, Valorisations Végétales et Microbiennes,
Département de Biotechnologie, Faculté SNV,
Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf
USTO-MB, El M'Naouer, Oran, Algérie
Email: abouhafsoun@gmail.com

Résumé.- L'étude s'intéresse à l'analyse quantitative des polysaccharides pariétaux extraits des folioles de *Phœnix canariensis* ainsi qu'à la réalisation de la synthèse de films plastiques potentiellement biodégradables à partir de la fraction hémicellulosique. L'extraction des polysaccharides pariétaux a été réalisée par des solutions alcalines aqueuses de KOH 24% et de NaOH 17,5 % pour extraire les hémicelluloses A et B respectivement. Les pectines sont solubilisées par l'eau bouillante pour les P1 et par l'oxalate d'ammonium pour les P2. Les teneurs obtenues montrent que la cellulose est majoritaire avec un taux de 50,72%, suivie d'hémicelluloses 12,31%. Quant aux pectines leur taux est faible et représentent 8,69%. Après extractions, la cellulose et les hémicelluloses ont été modifiées par dissolution par un système de solvant LiCl/DMA suivie par une acylation dans l'acide laurique en présence de DMAP, cette étape aboutie à la formation d'un ester final qui est obtenue après séchage à l'aire libre, il représente un film plastique.

Mots clés : *P. canariensis*, extractions, polysaccharides pariétaux, film plastique.

VALORISATION OF CELL WALL CARBOHYDRATES OF *Phœnix canariensis* L. IN SYNTHESIS OF PLASTIC BIOFILM

Abstract.- The aim of this study is to investigate the quantitative analysis of the cell wall carbohydrates extracted from the *P. canariensis* leaflets. The extraction was carried out by aqueous alkaline solutions of 24% KOH and 17.5% NaOH to extract the hemicelluloses A and B respectively. The pectins were solubilized by boiling water for P1 and by ammonium oxalate for P2. The results showed that the cellulose is predominant fraction 50.72%, followed by hemicelluloses 12.31%. However, pectins represent the lowest fraction 8.69%. New cellulose-based and hemicelluloses-based plastic films were synthesized. After extractions, the cellulose and the hemicelluloses were modified by dissolution by a LiCl / DMA solvent system followed by acylation in lauric acid in the presence of DMAP, this step resulted in the formation of a final ester which is obtained after air drying, it represents a plastic film.

Key words: *P. canariensis*, extractions, cell wall carbohydrates, plastic films

Introduction

La substitution des plastiques pétrochimiques par des matières premières végétales renouvelables constitue une perspective cruciale. Cette substitution est réalisée par modification chimique de polysaccharides qui sont présents en grandes quantités chez les végétaux et représentent de ce fait une matière première abondante et biodégradable.

Le *Phœnix canariensis* L., est une monocot dioïque à port arborescent, il appartient

à la famille des arecaceae anciennement appelées palmacées [1], qui comprend plus de 2800 espèces [2]. Cette arecaceae vivace est largement distribuée dans les régions à climat méditerranéen, elle regroupe 14 espèces [2].

Le *P. canariensis* est connu par sa richesse climatique [3]. Il est cultivé dans le sud de la France comme palmier d'ornement [4]. En Algérie, il croît sur le littoral [5] où il est également utilisé comme plante d'ornement.

L'objectif de ce travail est la valorisation des polysaccharides pariétaux (cellulose et hémicelluloses) des folioles de *Phoenix canariensis* dans la synthèse de biofilm plastique.

1.- Matériel et méthodes

Les échantillons de cette étude sont des folioles de *Phoenix canariensis*, prélevées du campus de l'université USTOMB en février 2014.

Les fragments secs sont réduits en poudre à l'aide d'un broyeur à couteaux de type RETCH, muni d'un filtre à mailles 0,5µm.

1.1.- Préparation de résidu pariétal

Vingt grammes (20g) de poudre végétale sont placées dans un mélange de méthanol /chloroforme (v-v) sous agitation pendant une nuit à température ambiante, après filtration, cette opération est répétée une deuxième fois afin d'éliminer le maximum des lipides solubles, les tanins et les autres constituants cytoplasmiques.

Le résidu est mis dans un erlenmeyer contenant l'éthanol 95% sous agitation pendant 2h à température ambiante. Après filtration, le résidu insoluble est séché dans une étuve à 50°C pendant 48h puis pesé, il constitue la fraction pariétale brute.

1.2.- Extraction des polysaccharides pariétaux

1.2.1.- Extraction des pectines

Environ 15g de résidu pariétal sont placés dans un erlen contenant 200ml d'eau distillée, en ébullition sous reflux 2 fois 2h à 100°C, le filtrat est concentré, puis précipité dans l'acétone (1v-3v). Après centrifugation à 3600t/min, le culot est récupéré puis lyophilisé, il représente la fraction pectique 1. Le résidu récupéré après filtration est mis en agitation dans l'oxalate d'ammonium à 0,5%, 2 fois 1h, 80°C, le filtrat obtenu est concentré puis dialysé et précipité dans l'acétone, après centrifugation le surnageant est éliminé et le culot récupéré est lyophilisé, il qui représente la fraction pectique 2.

1.2.2.- Délignification

Le résidu pariétal dé-pectiné est délignifié selon la méthode de [6], dans du NAOH à 1% dans l'éthanol bouillant à 75%.

1.2.3.- Extraction des hémicelluloses

Les hémicelluloses sont extraites selon le protocole de [7] qui utilise des solutions aqueuses alcalines de KOH et de NaOH.

Le résidu dé-pectiné et délignifié est placé en agitation pendant une 14 h en présence de de KOH 24% et NaBH₄. Après filtration, le filtrat est concentré puis acidifié par l'acide acétique glaciale jusqu'à pH = 5.8 , la solution est précipitée par l'acétone puis centrifugé, le culot récupéré est lyophilisé, il représente la fraction hémicellulosique A appelée HA.

Le résidu insoluble est traité de la même manière en utilisant une solution de NaOH 17.5% avec du NaBH₄. Qui permet la solubilisation des hémicelluloses HB. Le résidu insoluble final est rincé à l'eau distillée, séché et pesé, il correspond à la cellulose.

1.3.- Estérification de la cellulose et des hémicelluloses totales et synthèse de biofilm

Pour cette étude il est utilisé des fractions polysaccharidiques séchées. Environ 5g de la fraction cellulosique (ou hémicellulosique) sont mises en agitation dans 100ml d'une solution de 8% de chlorure de lithium (LiCl) dans du N, N-diméthylacétamide (DMA) pendant 1h à 70°C. Après dissolution de l'échantillon, 2 eq (15.6 nmol) de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et 7.8 eq d'acide laurique sont ajoutés et laissés sous agitation pendant 1h à 90 °C. Après refroidissement, le mélange est précipité par l'addition de méthanol (3vol/1vol) puis filtré. Le résidu retenu après filtration, est dissous dans du Chloroforme et précipité une seconde fois par ajout du méthanol (3v/1v).

A ce stade le produit est appelé esters de cellulose (ou d'hémicelluloses), qui sera purifié par une série de dissolution-précipitation [8,9] dans du Chloroforme-méthanol (1v). La solution est déposée dans une boîte pétrie en verre et le solvant est évaporé à l'air libre pendant une nuit.

2.- Résultats

2.1.- Rendements d'extraction

Les méthodes d'extractions fractionnées des polymères pariétaux reposent sur des différences de solubilité des polysaccharides dans des solvants.

Les résultats présentés dans le tableau suivant montrent les teneurs des fractions hémicellulosiques et pectiques extraites à partir des folioles de *Phœnix canariensis*, les premières sont solubilisées dans des solutions alcalines de KOH à 24% qui extrait les hémicelluloses A et le NaOH à 17,5 % qui solubilisent les hémicelluloses B, la cellulose constitue la fraction insoluble finale. Quant aux pectines, les P1 sont obtenues par solubilisation dans l'eau bouillante et les P2 par l'oxalate d'ammonium.

La paroi représente plus de 2/3 de la biomasse sèche des tissus dans les folioles de *P. canariensis*, ce qui constitue une proportion importante et justifie l'intérêt qui est porté à ce matériel végétal en tant que potentiel à valoriser industriellement.

L'estimation pondérale des différentes catégories de polysaccharides pariétaux montre que la cellulose représente largement la fraction la plus abondante dans les parois des folioles du *Phoenix canariensis* L. Les hémicelluloses totales (HA+HB) viennent en seconde position, à l'inverse les pectines totales (P1+P2) représentent la fraction la plus faible.

Tableau I.- Proportions des parois (%MS) et des différents polysaccharides pariétaux (%MS parois) dans les folioles de *P. canariensis* L.

Quantité (%)	Paroi	Cellulose	Pectines		Hémicelluloses	
			P1	P2	HA	HB
	69	50.72	7.02	1.66	4.71	7.60

HA= hémicelluloses extraites par KOH 24% ; HB= hémicelluloses extraites par NaOH 17,5%
P1= pectines extraites à l'eau bouillante ; P2=pectines extraites à l'oxalate d'ammonium

2.2.- Obtention de film plastique à partir d'ester de cellulose et d'hémicelluloses du *Phoenix*

La cellulose et les hémicelluloses dans un premier temps sont dissoute dans un système de solvant LiCl/DMA, l'acylation est faite par d'acide laurique en présence de DMAP, puis les esters de cellulose sont purifiés par la méthode précipitation-dissolution avec de méthanol et du chloroforme respectivement. Cette technique a abouti à l'obtention des films plastiques de couleur blanchâtre et d'aspect assez fragile, l'homogénéité du matériau est plus ou moins faible.

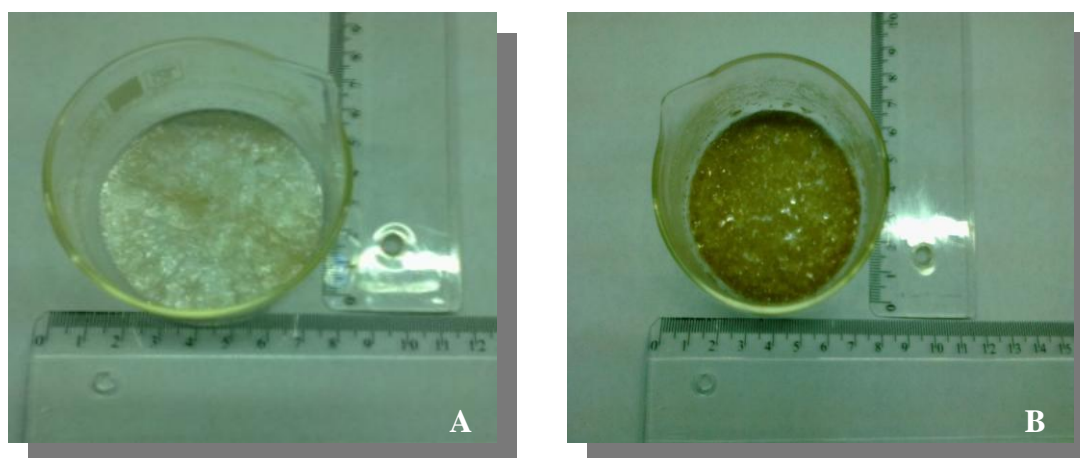


Figure 1.- bioplastique à partir d'ester de cellulose (A) et d'hémicelluloses (B) du *Phoenix canariensis* L.

4.- Discussion

La quantité de paroi obtenue est de 69%, ce qui constitue une proportion importante et justifie l'intérêt qui est porté à ce matériel végétal en tant que potentiel à valoriser industriellement. Ce taux est similaire à celui d'une autre arecacée le *Chamaerops humilis* L. 68% [10]. D'autres espèces ont également des taux rapprochés comme les tissus foliaires d'*Opuntia ficus indica* L. il est de 47% [11]. Par ailleurs des teneurs plus élevées ont été rencontrés chez certaines poacées comme *Aristida pungens* L. de 78% [12], et le lin de 78% [13]. L'estimation pondérale des différentes fractions de polysaccharides pariétaux

montre que *Phoenix c.* L. est riche en cellulose 50,72% mais moins que le *Chamaerops humilis* L. qui contient 63%, [14]. Ce taux est plus important chez certaines poacées comme *Lygeum spartum* L. avec 48% [15], *Aristida pungens* L. 48% [12].

La quantité des hémicelluloses totales (HA+HB) de *Phoenix canariensis* L. est moins élevée que celle de la cellulose environ 12.5 % avec dominance des HB. Ce taux reste considérablement moins important que ceux des autres espèces comme celui des raquettes d'*Opuntia ficus indica* L. de 34% [11], et la paille de riz 30,7% [16], et *Stipa tenacissima* L. de 47,52% [17].

Par comparaison à d'autres travaux réalisés dans les mêmes conditions de laboratoire que celles utilisées pour le *Phoenix canariensis* L. montrent que le *Chamaerops humilis* L., contient 7,08% d'hémicelluloses [14] et *Lygeum spartum* L. en contient 17,88% [15].

Concernant les fractions pectiques, leur taux est faible par rapport aux à la cellulose et aux hémicelluloses, ainsi l'extrait eau chaud représente une teneur quatre fois plus importante que celle obtenue par l'oxalate, mais reste élevé par comparaison à d'autres arecacées comme *Washingtonia robusta* H. wendl (0,8%) [18] et *Chamaerops humilis* L. (2.8 %) [10]. En effet, comme les poaceae, les arecaceae sont connues comme des plantes monocots pauvres en pectines [19].

Les résultats obtenus suite aux différents essais d'estérification (Figure 1 A et B), montrent qu'il y'a eu une estérification partielle de nos fractions polysaccharidique. L'estérification en présence de chlorure d'acide laurique implique la formation d'un acide fort, l'acide chlorhydrique celui-ci peut entraîner la diminution du degré de polymérisation du polymère par rupture des liaisons osidiques [20]. Pour cela il est nécessaire d'ajouter une base forte au milieu réactionnel pour neutraliser cet acide au fur et à mesure de sa formation.

L'ajout de base catalytique (DMAP) provoque la formation du complexe est considéré comme catalyseur de la réaction d'estérification qui est caractérisée par la formation du complexe acyl-pyridinium, représenté sous forme d'un précipité blanc, ce malaxage se forme lorsqu'on ajoute le chlorure d'acide laurique à la solution et il disparaît après quelque minute d'agitation à 80 °C.

L'aspect morphologique des esters obtenu (aspect gélifiant) peut s'expliquer par l'insolubilité de nos fractions polysaccharidiques dans les solvants utilisés, qui apparaît comme facteur majeur de leur incapacité de former des films. Donc il se confirme que la capacité d'un matériel végétal à former des biomatériaux est en étroite relation avec son degré de solubilisation dans les solvants employés [21]. D'autres films obtenus à partir de cellulose d'autres espèces sont de qualité meilleure comme celui obtenu à partir des arabinoxyanes d'*Aristida pungens* L. [20], des xylanes de châtaignier [22] et la cellulose du châtaignier [21] les films plastiques obtenus à partir de châtaignier sont ductiles et résistants.

Conclusion

L'étude englobe l'extraction des polysaccharides partiels (cellulose, hémicelluloses et pectines) de la partie foliaire de *Phoenix canariensis* et essai d'obtention de biofilm à partir de la cellulose et des hémicelluloses.

Les résultats obtenus concernant les teneurs des différentes fractions polysaccharidiques montrent que la paroi occupe une place importante dans les folioles de *Phoenix canariensis* L. elle représente 69%. Le dosage pondéral des polysaccharides pariétaux montre que la cellulose est une molécule majoritaire avec 50,72% et les hémicelluloses extraites par les solutions alcalines (KOH et NaOH) représentent 12,31% c'est environ la moitié de celle de cellulose. Les pectines représentent la fraction pariétale la plus faible avec un taux de 8,69%.

Concernant les essais d'estérification, il a été démontré, que Les polysaccharides pariétaux de *Phoenix canariensis* L. pourraient être utilisés comme substrat, pour la synthèse de plastiques après estérification par du chlorure d'acide laurique. Il serait nécessaire de relancer le travail en passant essentiellement par une étude approfondie des conditions d'estérification.

En effet, en faisant varier les quantités d'estérifiant disponible dans le milieu, il apparaît que cette réaction suit une cinétique, dont les valeurs de degré de substitution et de rendement massique sont dépendantes des conditions opératoires sans qu'une explication soit actuellement disponible.

Références

- [1].- Maire R., 1957.- Flore de l'Afrique du nord (Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et Sahara), Edition Paul Le Chevalier. Paris, volume IV: 196-198.
- [2].- Govaerts R., Dransfield J., 2005.- World checklist of palms. Kew: Royal Botanic Gardens, Kew.
- [3].- Morici C., 1998.- *Phoenix canariensis* in the Wild. Principes 2 (2):85-89.
- [4].- Ozanda P., 1977.- Flore du Sahara. Ed. Masso et Cie, Paris.
- [5].- Crété P., 1965.- Précis de botanique tome II, Systématique des angiospermes. Ed. Masson et C^{ie} Paris.
- [6].- Gabriellii I., Gatenholm P., Glasser W.G., Jain R.K. and Kenne L., 2000.- Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. Carbohydrate Polymers, 43 :367-374.
- [7].- Huwyler H.R., Franz G., and Meier H., 1979.- Changes in the composition of cotton fibre cell walls during development. Planta, 146: 635-642.
- [8].- Gourson C., Benhaddou R., Granet R., Krausz P., Saulnier L., Thibault J.F., 1999.- Preparation of biodegradable plastic in microwave oven and solvent-free conditions,

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, 2: 75-78.

- [9].- Satgé C., 2002.- Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides. Thèse de doctorat en chimie physique, Univ. Limoges-France.
- [10].- Benahmed-Bouhafsoun A., 2008.- Etude du *Chamaerops humilis* L. Subsp. *argentea* anatomie, histochimie des palmes et biochimie des composés pariétaux. Thèse de doctorat en Sciences, Univ. USTOMB, Algérie.
- [11].- Châa L., 2002.- Contribution à l'étude biochimique de deux variétés d'*Opuntia ficus indica* L variété comestible et variété non comestible, Mémoire d'ingénieur en biotechnologie, USTO. Oran 2002
- [12].- Benahmed-Bouhafsoun A., 1997.- Analyse qualitative et quantitative des fractions pariétales cellulose, hémicelluloses et pectines des tissus foliaires d'*Aristida pungens* L. des Hauts Plateaux Algériens. Thèse de magister, ISN. Oran.
- [13].- Rihouey C, Jauneau A, Cabin-Flaman A, Demarty M, Lefeuvre F, Morvan C., 1995.- Calcium and acidic pectin distribution in flax cell-wall-evidence for different kinds of linkages in the cell junction and middle lamella of the cortical parenchyma of flax hypocotyls. *Plant Physiology and Biochemistry* 33: 497-508.
- [14].- Beldjilali H., 2014.- Essais d'obtention de biofilm plastique à partir des fibres de folioles du *Chamaerops humilis* L. Mémoire de master en Biotechnologie végétale, USTO-MB, Oran.
- [15].- Adjel R., 2014.- Essai d'estérification et synthèse de biofilms à partir de composés pariétaux. Mémoire de master en Biotechnologie végétale, USTO-MB, Oran.
- [16].- Xiao B., Sun X.F., Rihouey C., 2001.- Chemical structural and thermal characterisation of alkali-soluble lignins and hemicellulose, and cellulose from maize stems ryc straw, and rice straw. *Poly. Deg and stability*, 74: 307-319.
- [17].- Harche M., Tollier M.T. Monties B., Catesson A.M., 1991.- Caractérisation comparée des constituants (polyosides, lignines et acides phénoliques) des parois cellulaires de trois graminées subdésertiques pérennes: *Stipa tenacissima*, *Lygeum spartum* et *Aristida pungens*. *Cellulose Chemistry and Technology*, 25 :11-17.
- [18] Sebaa H., 2002.- Contribution à l'étude de *Washingtonia robusta* H. Wendl : Recherche des conditions optimales de la germination ; biométrie des fibres ; analyse biochimique des composés pariétaux ; histologie et histochimie du tissu fibreux. Thèse de magister, ISN, Oran.
- [19].- Smith B.G. and Harris P.J., 1999.- The polysaccharide composition of Poales cell walls: poaceae cell walls are not unique. *Biochemical Systematics and Ecology*, 27: 33-53 .
- [20] Chaa L., Joly N., Lequart V., Faugeron C., Mollet J.C. Martin P. and Morvan H., 2008.- Isolation, characterization and valorisation of hemicelluloses from *Aristida*



pungens

leaves as biomaterial. Carbohydrate Polymers, 74(3): 597-602.

[21].- Joly N., 2003.- Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation. Thèse de doctorat en chimie appliqués-chimie des substances naturelles, Université de Limoges.

[22].- Moine C., 2005.- Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hémicelluloses du bois. Obtention de matériaux plastiques par modification des xylanes. Thèse de doctorat en chimie appliqués-chimie des substances naturelles, Université de Limoges.