

UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences Biologiques



Mémoire en Vue de l'Obtention du Diplôme

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biotechnologie Végétale

- **Présenté par :** KHERGAG Ibtissam/MAHAMMEDI Afaf

Thème

Synthèse bibliographique sur les méthodes d'analyse du furfural et del'HydroxyMéthylFurfural (HMF)

Soutenu publiquement

Le :01/ 07 /2021

Devant le jury :

Président	Mme	OULD EL HADJ-KHELIL A.	UKM Ouargla
Promoteur	Mme/Mr	BABAHANI S.	UKM Ouargla
Co Promoteur	Melle	KEMASSI H.	UKM-Ouargla
Examineur	Mme/Mr.	BOUAZIZ S.	UKM Ouargla

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

*Avant tout, nous remercions Dieu, le tout
puissant de nous avoir donné la
force, le courage, la patience et la chance de suivre le
chemin de la science.*

*Nous remercions notre promotrice Mme
BABA HANIS., professeure au département des Sciences
Agronomiques à l'Université Kasdi Merbah - Ouargla*

*Nous remercions infiniment notre Co- promotrice Melle
KEMASSIH., qui nous a aidé et orienté tout au long de la
réalisation de cette étude.*

*Nous remercions Pr. OULD EL HADJ- KHELIL A., qui nous
fait l'honneur de présider notre jury.*

*Nos remerciements s'adressent au docteur BOUAZIZ S., qui
nous fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Merci à tous ceux et celles qui nous ont aidé dans ce travail,
du près ou de loin.*

MERCI

A background of several pink roses in various stages of bloom, with green leaves interspersed. The lighting is soft and warm, creating a gentle, affectionate atmosphere.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à ceux qui, tous les termes du monde ne pourrons jamais leur exprimer notre gratitude et notre amour.

A nos pères, à qui nous leur devons notre réussite et notre respect : *AMAHAMMEDI* *ABDERRAHMANE* *Et*
KHERGAGMESSAOUD.

A nos mères, qui ont beaucoup souffert pour nous réunir les meilleures conditions de vie, dans la sérénité et l'amour. A nos chères mères : HALIMA et KHEDIDJA.

A nos chers frères et chères sœurs, nous leur souhaitant le bonheur dans leur vie.

A toutes les personnes, qui nous ont aidés pendant notre parcours éducatifs, par leurs conseils et leurs prières.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction 01

Chapitre 1 : Généralités sur les coproduits du palmier dattier, furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

1.1 . Généralités sur les coproduits du palmier dattier et perspectives de valorisation.....03

1.2. Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural.....05

1.2 .1. Définition.....05

1.2.2.Historique.....05

1.2.3 Propriétés.....06

1.2.4. Production.....07

1.2.5.Utilisation.....11

1.2.6.Sécurité.....12

Chapitre 2 : Méthodes d'analyses

2.1 . Chromatographie liquide à haute performance.....13

2.2.1. Principe de HPLC.....13

2.2.2. Réactifs.....13

2.2.3. Appareillage de HPLC.....14

2.2.4. Mode Opérateur.....14

2.2. Méthode d'organisation internationale de vigne et vin (OIV-MA-AS315054).....15

2.2.1. Méthode colorimétrique.....15

2.2.1.1. Étude de quelques réactions courantes et de quelques dosages permettant de détecter la présence d'HMF' dans les miels.....	15
Réaction de FIEHE.....	15
Dosage colorimétrique.....	15
2.3. Etude la Biotransformation du furfural et du 5-hydroxyméthyl furfural par des bactéries entériques.....	21
2.3.1. Milieu et conditions de croissance.....	22
2.3.2. Méthodes d'analyse.....	22
2.3.3. Expression des résultats.....	22
Conclusion.....	25
Références bibliographiques.....	27

Liste des abréviations

[BMIM]Cl : 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride

DMF : 2,5-diméthylfurane

[EMIM][BF₄] : 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

HCL : Acide chlorhydrique

HMF : 5- hydroxyméthylfurfura

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

FDCA :L'acide 2,5-furandicarboxylique

INRAA: Institut National de la Recherche Agronomique d'Algérie

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

MTHF : 2-méthyltétrahydrofurane

MF : 2-méthylfurane :

OIV : Organisation Internationale de la Vigne et du Vin

Liste des tableaux

N°	Titre	page
1	Principales caractéristiques physico-chimiques du furfural et de HMF	6
2	Conversion du xylène en furfural	8
3	Répartition de la production mondiale du furfural en 2011(Rong et al., 2011).	8
4	Conversion du D-glucose et des disaccharides correspondant en HMF dans différents solvants en présence de divers catalyseurs (Zhang et al., 2009 ; Yang et al., 2012).	10
5	Conditions opératoires chromatographiques	15
6	Stabilité de la coloration en fonction tu temps et différents concentration de L'HMF	17
7	Pourcentage de transformation du furane et IC50 valeurs pour le furane En condition anaérobique	24

Liste des figures

N°	Titre	page
1	Figuration schématique du palmier dattier	3
2	Structures de furfural et de 5-hydroxymethylfurfural	5
3	Mécanisme de formation de furfural à partir de D-xylose	7
4	Intermédiaires réactionnels suivant la voie cyclique de formation du HMF	9
5	Schémas réactionnels de formation du HMF à partir du D-fructose : voie cyclique (A) et voie acyclique (B)	10
6	Principe général de HPLC	13
7	Courbes d'absorption de l'HMF en solution dans la résorcine chlorhydrique	18
8	Densité optique en fonction de la concentration en HMF	19
9	Principe de spectrophotométrie	20

INTRODUCTION

Introduction

La biomasse ligno-cellulosique est composée principalement de cellulose, hémicelluloses et lignine. La cellulose, polymère partiellement cristallin de glucose, est déjà largement utilisée dans de nombreuses industries. Elle est aussi transformée en glucose, intermédiaire chimique pour de nombreux produits à haute valeur ajoutée (polyols, acides organiques)(**Yabushita et al., 2014**).

Les hémicelluloses se composent principalement de pentoses (sucres C5, principalement la xylose et l'arabinose) polymérisés et d'hexoses (sucres C6, glucose ou galactose)(**Godin et al., 2010**). Ces composés représentent une source renouvelable de molécules à applications chimiques, agroalimentaires et pharmaceutiques.

La biomasse ligno-cellulosique riche en hémicellulose est utilisée comme matière première pour la production du furfural. Ce dernier est l'un des rares intermédiaires chimiques produits depuis 1920 à partir de résidus végétaux comme la bagasse et les rafles de maïs via des procédés discontinus peu coûteux ; mais qui présentent des inconvénients liés à l'emploi de la catalyse homogène acide, la consommation énergétique élevée et les faibles rendements en furfural (30-35%) (**Mansilla et al., 1998**). Aujourd'hui, d'énormes efforts sont faits pour développer un procédé catalytique propre de fabrication de furfural à partir de pentoses (**Dumesic et Green., 2007**).

Les dérivés furaniques sont des molécules qui peuvent être obtenues à partir de glucides disponibles en abondance dans la biomasse ligno-cellulosique (glucose, amidon, cellulose,...). Ils représentent des 'building-block' d'intérêt pour la préparation de produits chimiques 'plateforme' dans différents domaines tels que : les biocarburants et les polyesters verts. L'un d'entre eux, le 5- hydroxyméthylfurfural (HMF), joue un rôle important, car il peut être synthétisé, non seulement à partir de D-fructose, mais également à partir de D-glucose ou directement à partir de cellulose. Toutefois, en raison de sa réactivité intrinsèque, ce furane est difficile à obtenir avec une grande pureté et un rendement élevé. Pour être industriellement viable, le HMF doit être transformé par oxydation en dérivé stable comme par exemple l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). Ce dernier est largement reconnu comme matière première de choix dans l'industrie des polyesters et peut servir d'alternative à l'acide téréphtalique d'origine pétrochimique. Le furfural, un autre dérivé furanique qui représente également un des 'building-block' d'intérêt pour la préparation de produits chimiques plateforme, peut être obtenu à partir de sucres en C-5 présents dans les

hémicelluloses. Son hydrogénation produit l'alcool furfurylique qui est un intermédiaire chimique utilisé pour produire des résines pour les fonderies et qui peut être hydrogéné en 2-méthylfurane ou en 2-méthyltétrahydrofurane (MTHF), deux composés susceptibles d'être d'excellents carburants.

Différentes parties du palmier dattier sont utilisées pour produire le furfural et l'HMF : stipe, palmes, pennes, restes des branchettes, le lif et les graines (noyaux). Les noyaux dattes constituent une biomasse locale disponible et bonne marcher c'est potentialité d'utilisation sont immenses et peuvent intéresser les différents secteurs de l'activité humaine telle que l'industrie agroalimentaire, cosmétiques et pharmaceutiques des dattes et leurs déchets (**Hussein et al., 1979**). Elles contiennent toutes de la lignine et de la cellulose qui pourraient être valorisées en produisant ces produits utiles.

En Algérie, ces produits ne sont pas très étudiés, il semble même qu'aucune étude n'est réalisée pour valoriser des parties du palmier dattier en furfural et HMF. Afin de nous permettre de préparer des études futures dans cet axe, nous avons proposé cette étude, qui a pour objectif de recenser les principales méthodes d'analyse du furfural et d'HMF.

Ce mémoire est organisé en deux principaux chapitres qui traitent dans le premier les propriétés physico-chimiques et les différentes voies de synthèse du furfural et HMF à partir de différentes matières premières végétales.

Dans le deuxième chapitre, nous allons développer les différentes méthodes analytiques du furfural et d'HMF.

Chapitre I :

**Généralités sur les coproduits du
palmier dattier, furfural et
l'Hydroxyméthyl furfural**

1. Généralités sur les coproduits du palmier dattier et perspectives de valorisation

- Présentation du palmier dattier et importance en zones sahariennes ;

Le palmier dattier est une plante d'intérêt écologique, économique et social majeur pour nombreux pays des zones arides qui comptent parmi les plus pauvres du globe. Le développement de la phoeniculture permet de lutter durablement contre l'insécurité alimentaire dans les régions où la désertification est accélérée par les changements climatiques (Elalaoui et Bakhabou., 2019).

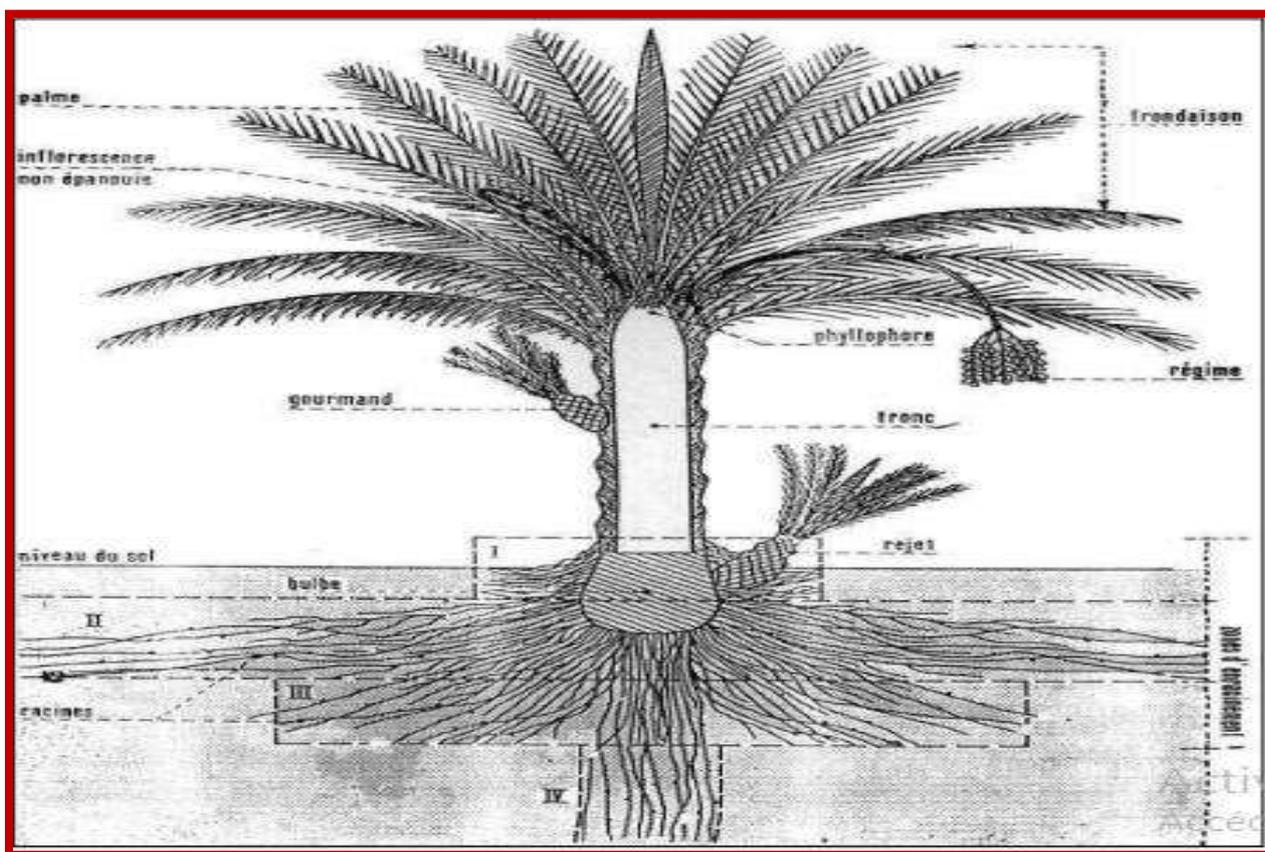


Figure 1 : Figuration schématique du palmier dattier (Elalaoui et Bakhabou., 2019).

Le nombre de palmier dattier dans le monde est estimé à 100 million d'arbres réparties dans trente pays différents ; 32.5 millions de palmier en Afrique (Algérie, Egypte, Libye, Mali, Mauritanie, Niger, Soudan Tchad, Tunisie, ...) 60millions en Asie, 600000 en Amérique, 320000 en Europe et 30000 en Australie (Elalaoui et Bakhabo., 2019).

Chapitre I : Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

L'Algérie est un pays phoenicicole, selon les statistiques les plus récentes (2015) du Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, le palmier dattier occupe en Algérie une superficie évaluée à 167 000 hectares pour un nombre de palmiers estimé à plus de 18,6 millions d'unités et une production de dattes, toutes variétés confondues, de près de 990 000 tonnes (**Elalaoui et Bakhabo., 2019**).

- Production de dattes, autres produits et sous-produits et coproduits du palmier

Outre sa production de dattes pour l'alimentation humaine, le palmier dattier, offre une large gamme de sous-produits exploités par la population saharienne, à savoir (**Chehema et Longo., 2001**):

- le vinaigre, l'alcool et les levures, par fermentation microbiologiques des dattes communes ;
- farine de dattes utilisées dans la panification ;
- jus de dattes, par extraction, utilisé comme sucrerie ;
- tronc d'arbre, utilisé dans l'ébénisterie traditionnelle, bois de chauffage et charpentes de bâtiments ;
- palmes sèches, utilisées comme clôtures, brises vent, dans la confection de couffins, de chapeau, etc., ils peuvent même servir en industrie de papier ;
- les régimes de dattes, comme balais traditionnels, et comme combustibles ;
- le liffe pour la confection des semelles de sandales ;
- le lacmi, boisson très recherchée par la population locale, représentant la sève qui s'écoule du stipe (**Chehema et Longo., 2001**).

- Possibilités de valorisation des coproduits du palmier

Le compostage des sous produits du palmier dattier (palmes, Cornafs, Lif...) a permis d'obtenir en un temps relativement court (7 semaines seulement) un biofertilisant « Bio-Palm » fort intéressant, de part ses caractéristiques agronomiques (C/N<20, structure grumeleuse, capacité de rétention en eau de 65%...). Toutefois, un apport azoté s'avère nécessaire pour activer le processus. Tout en restant dans la gamme des produits biologiques, les apports azotés devant activer le processus ont été assurés par l'ajout de fientes de volailles. Conçu par un procédé contrôlé, totalement biologique et techniquement peu sophistiqué, « Bio-Palm »

Chapitre I : Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

s'intègre parfaitement dans une stratégie de lutte contre la pollution des sols, d'amélioration de leur statut organique et financièrement accessible aux agriculteurs (Roumani et al., 2007).

2. Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

1.1 . Définition

Le furfural est un aldéhyde aromatique, dont la formule chimique est C₅H₄O₂ (Figure 1). Dans son état pur, c'est un liquide huileux, sans couleur avec l'odeur d'amande amère ; mais lors de l'exposition à l'air il devient rapidement jaune. Sa masse moléculaire est de 96 g/mole. Le furfural se dissout aisément dans la plupart des solvants organiques polaires, mais est seulement légèrement soluble dans l'eau ou les alcanes. Au-dessus de 250 °C, sans présence d'oxygène, le furfural se décompose en furanne et monoxyde de carbone. En présence d'acide et de chauffage, le furfural polymérise et se solidifie irréversiblement ; formant alors une résine thermodurcissable. Le furfural est une matière d'avenir pour la production des carburants et de nombreux produits chimiques (**Ralantoarinialina., 2015**).

L'hydroxyméthylfurfural (HMF) est un composé organique, dérivé de la déshydratation de certains sucres. Ce solide jaune à bas point de fusion est hautement soluble dans l'eau. La molécule est constituée d'un cycle furane, contenant à la fois des groupes fonctionnels aldéhyde et alcool (Figure 1). Le HMF a été identifié dans une grande variété de produits de boulangerie. Le HMF, qui est dérivé d'hexoses, est une matière première potentielle «neutre en carbone» pour les carburants et les produits chimiques (**AUDE., 2014**).

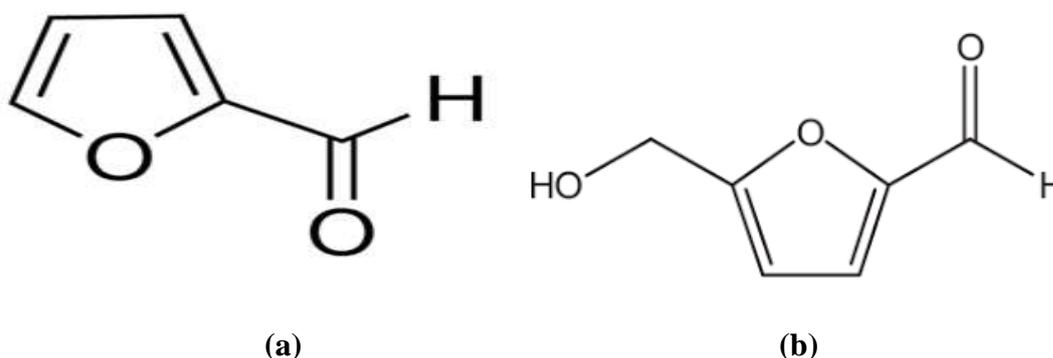


Figure 2 : structure de furfural (a) et de 5-hydroxyméthylfurfural(b)(AUDE.,2014).

1.2. Histoire

Le furfural a été, pour la première fois, isolé en 1821 par le chimiste allemand Johann Wolfgang Döbereiner, il est connu en premier temps par l'appellation « furfurol ».

Chapitre I : Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

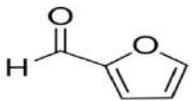
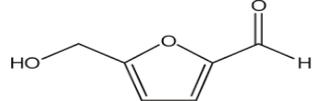
(Furfur-son ; oléum-huile) par Fownes qui a proposé ce nom en 1845 et en raison de la Présence de la fonction aldéhyde le suffixe « ol », a été changé en « al ». Plusieurs appellations sont également connues pour le furfural telle que : 2-furaldéhyde ; furan-2-Carbaldehyde ; 2-furfuraldehyde ; furan-2-carboxaldehyde ; 2-formylfuren. Le furfural à une structure cyclique (furan) indiquée au-dessous sa formule chimique ($C_5H_4O_2$) a été assignée par le chimiste Stenhouse en 1840 (Komaromy et al., 1995).

L'hydroxyméthylfurfural est un composé organique, préparé à partir d'inuline en utilisant de l'acide oxalique. Il a été examiné par le chimiste français Louis Maillard en 1912 dans des études sur les réactions non enzymatiques du glucose. Sa conversion en une myriade de composés organiques, par exemple : des solvants, des précurseurs de polymères et des biocarburants, a été régulièrement étudiée depuis les années 1950 (Putten., 2013).

1.3. Propriétés physico-chimique du furfural et HMF

Les principales caractéristiques physico-chimiques sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du furfural et de HMF (Zeitsch., 2000).

Propriétés	furfural	5-HMF
Poids moléculaire	96,0846 g/mol	126,11 g/mol
Solubilité	Soluble dans les solvants organiques	Eau et solvants organiques
L'état	Liquide huileux : odeur d'amande amère	Solide jaune ; odeur de fleurs de camomille
La formule	$C_5H_4O_2$	$C_6H_6O_3$
Indice de réfraction	1.562	1.526
Masse volumique g /cm	1.16	1.293
Polarité	Apolaire	Polaire
Structure		

Chapitre I : Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

1.4. Production du furfural et del'hydroxyméthylfurfural

1.4.1. Furfural

1.4.1.1. A partir de monosaccharides

Le furfural est typiquement obtenu à partir de D-xylose, essentiellement présent sous forme de xylane dans les hémicelluloses (Lange et al., 2012). Les procédés traditionnels utilisent des catalyseurs acides homogènes tels que HCOOH, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃ ou encore H₃PO₄ en solution aqueuse (Yemis et al., 2012). Le mécanisme de formation du furfural à partir du D-xylose semble suivre le même schéma réactionnel que celui de formation du HMF à partir du D-glucose (Figure 2). Le D-xylose s'isomérise en xylulose en impliquant un transfert d'hydrogène, qui s'effectue via un 1,2-enediol ou un 1,2-hydrure ; c'est l'étape limitante, puis le xylulose se déshydrate en furfural(Solenne., 2013).

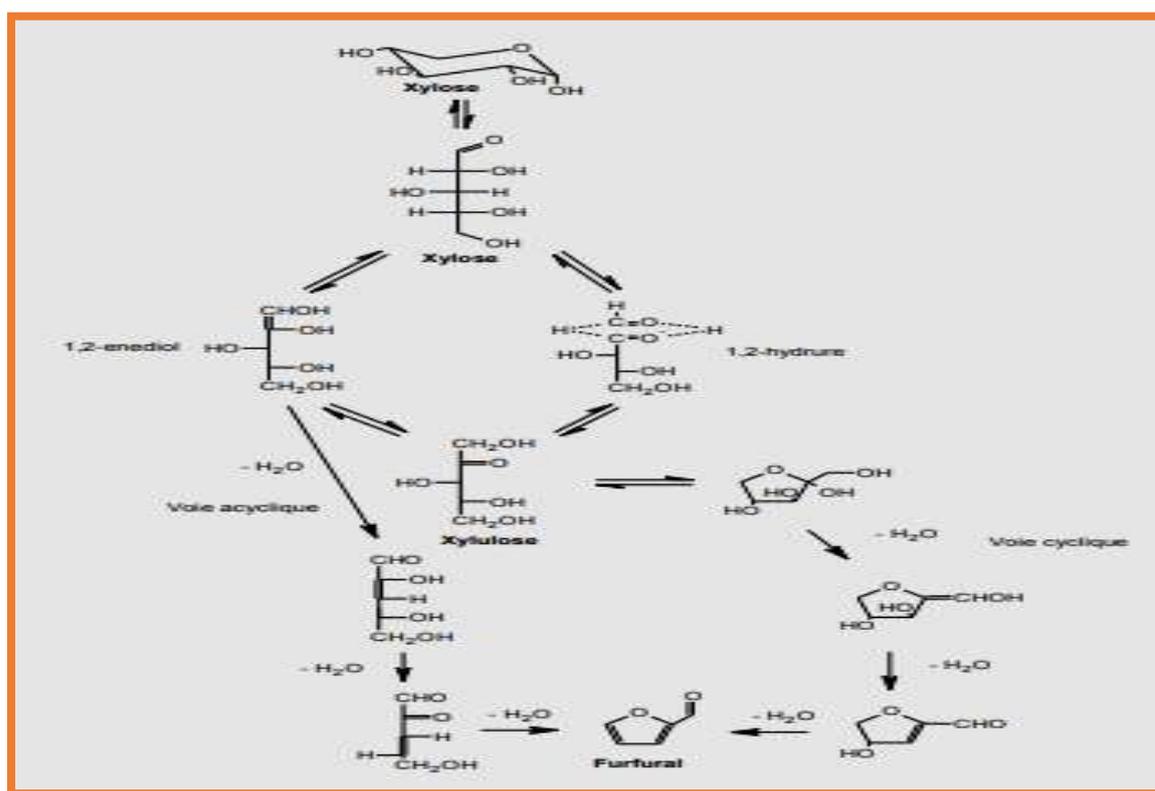


Figure 3 : Mécanisme de formation de furfural à partir de D-xylose(Solenne., 2013).

1.4.1.2. A partir de polysaccharides

La conversion des pentoses en furfural est déjà bien exploitée (Mansilla et al., 1998). Un procédé inventé par la société Quaker Oat, qui emploie de l'acide sulfurique dilué comme

Chapitre I : Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

catalyseur sous pression et fournit jusqu'à 50 % de rendement en furfural à partir de xylane (Zeitsch et al., 2000). Des catalyseurs à base de chrome offrent une voie avantageuse à la conversion des pentoses en furfural. La combinaison de CrCl₂ et d'acide chlorhydrique a permis d'obtenir 25 % de rendement en furfural à partir de xylane dans le liquide ionique 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride [BMIM]Cl à 140 °C (Binder et al., 2010) (Tableaux 2 et 3).

Tableau 2 : Conversion du xylène en furfural (Binder et al., 2010)

Entrée	Solvant	Catalyseur	T. (°C)	Temps (min)	Rdt. (%)	Ref.
1	[BMIM]Cl	CrCl ₂ -HCl	140	120	25	18
2	[BMIM]Cl	CrCl ₃ , 6 H ₂ O	200 ^a	2	63	94

Sous irradiation micro-ondes

Tableau 3 : Répartition de la production mondiale du furfural en 2011 (Rong et al., 2011).

Pays	Matières premières	Production en tonnes/ an
Chine	Rafles de maïs	200 000 (38 600)
Inde	–	10 000
Thaïlande	Rafles de maïs	8 500 (7 300)
République Dominicaine	Bagasse	32 000 (32 000)
Afrique du sud	Bagasse	20 000 (20 000)
Espagne	Rafles de maïs, Coquilles d'amande, noyaux d'olives et d'abricots	6 000 (3 750) nd
Argentine, Slovaquie, Russie	Bois de quebracho, bouleaux et trembles. Liqueur noire (dépulpage du bois).	Nd
Autre	Rafles de maïs/Bagasse	296 500 Total

1.4.2. Hydroxyméthylfurfural (HMF)

1.4.2.1. A partir de monosaccharides

Le schéma réactionnel de la conversion de la biomasse en HMF fait apparaître deux intermédiaires clés, le D-fructose et le D-glucose. Le D-glucose s'isomérise en D-fructose qui subit une déshydratation induite par un acide pour produire le HMF.

La déshydratation du D-fructose et du polymère correspondant, l'inuline, réalisée en présence d'acides de Lewis, de résines acides, de catalyseurs solides hétérogènes acides ou de liquides ioniques cationiques fournit de bons rendements en HMF. La déshydratation implique la perte de trois molécules d'eau (Rosatella et al., 2011) ; mais le mécanisme réactionnel n'est pas clairement établi. Deux schémas sont proposés : le premier implique des intermédiaires cycliques (mis en évidence par Antal et son équipe) (Assary et al., 2011) ; alors que le second fait intervenir des intermédiaires acycliques (Figure 4). Les intermédiaires réactionnels cycliques sont représentés sur la Figure 4.

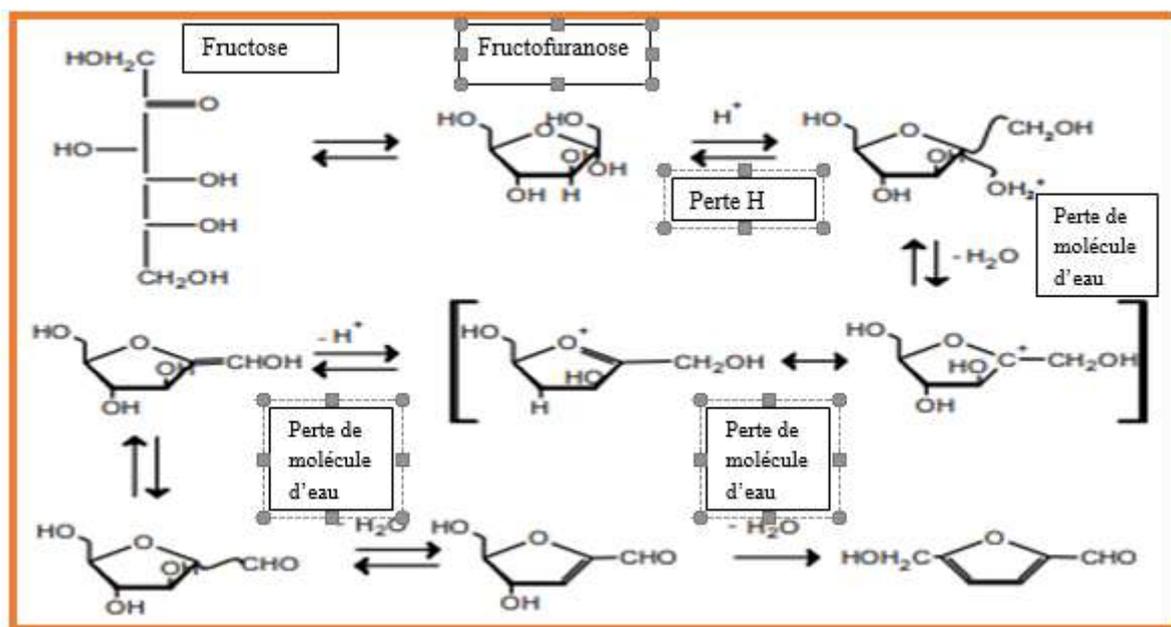


Figure 4 : Intermédiaires réactionnels suivant la voie cyclique de formation du HMF (Moreau et al., 1996).

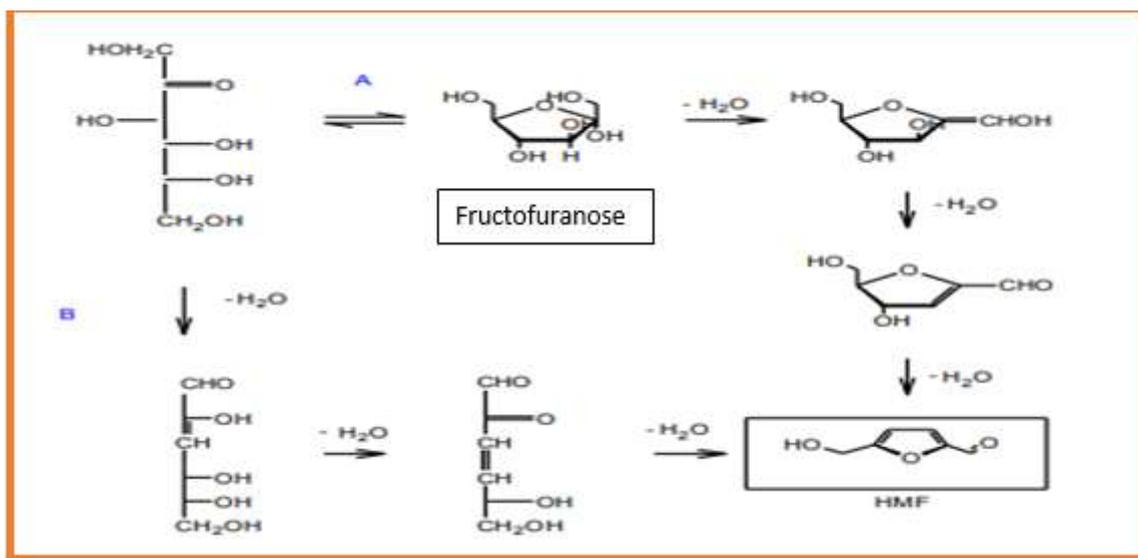


Figure 5 : Schémas réactionnels de formation du HMF à partir du D-fructose : voie cyclique (A) et voie acyclique (B)(Antal et *al.*, 1990).

1.4.2.2. A partir de polysaccharides

Des catalyseurs, de type chlorure métallique, sont utilisés pour la conversion de disaccharides tels que le sucrose, composé d'une molécule de D-glucose et d'une molécule de D-fructose, ou la cellobiose, composée de deux molécules de D-glucose. Avec SnCl₄, Hu et ses collaborateurs ont converti le sucrose et la cellobiose en HMF dans le liquide ionique 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMIM][BF₄]; avec respectivement 65 et 57 % de rendement (Tableau 5), comme meilleur résultat obtenu dans un solvant non-ionique (Zhang et *al.*, 2009).

Tableau 4 : Conversion du D-glucose et des disaccharides correspondant en HMF dans différents solvants en présence de divers catalyseurs (Zhang et *al.*, 2009 ; Yang et *al.*, 2012).

Entrée	Substrat	Catalyseur	Solvant	T (°C)	Temps (min)	Conv. (%)	Rdt. (%)	Ref.
1	D-Glucose	CrCl ₃ /NHC	[BMIM]Cl	100	360	-	81	38
2	D-Glucose	CrCl ₃	[BMIM]Cl	120	240	83	81	43
3	D-Glucose	CrCl ₃	[BMIM]Cl/MIBK	120	240	79	79	43
4	D-Glucose	CrCl ₃	[BMIM]Cl/toluène	120	240	91	91	43
5	D-Glucose	CrCl ₃ /NHC	[BMIM]Cl	100	360	-	81	38
6	D-Glucose	SnCl ₄	CPL-LiCl ^a	100	180	85	65	24
7	D-Glucose	Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O/MIBK	130	240	100	76	50
8	D-Glucose	LCC ^b	DMSO-[BMIM]Cl	160	50	100	68	52
9	Sucrose	SnCl ₄	[EMIM][BF ₄]	100	180	100	65	24
10	Sucrose	CrCl ₃	[BMIM]Cl	100	240	-	76	25
11	Sucrose	CrCl ₃ -NH ₄ Br	DMA	100	60	-	87	58
12	Cellobiose	SnCl ₄	[EMIM][BF ₄]	100	180	100	57	24
13	Cellobiose	AlCl ₃	H ₂ O/THF	160	10	-	58	57

Chapitre I : Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

1.4.2.3. A partir de cellulose

La cellulose est une ressource renouvelable intéressante, car elle n'entre pas en compétition avec les matières premières de l'industrie alimentaire et est abondante. Sa conversion en HMF a été étudiée, des systèmes monophasiques en solution aqueuse ont été testés. Dans de tels systèmes, le HMF se forme par dégradation, lors de l'hydrolyse de la cellulose (**Mok et al., 1992**).

1.5. Utilisation

60 à 70% du furfural produit dans le monde sont convertis en alcool furfurylique, le reste de furfural est utilisé pour d'autres synthèses de dérivés furaniques ou comme solvant d'extraction (**Hoydonckx et al., 2007**).

En effet, le furfural sert :

- de solvant sélectif de composés aromatiques dans le raffinage ;
- d'huiles lubrifiantes et il entre également en jeu dans l'étape de purification des Hydrocarbures en C₄ et C₅ ;
- En association avec l'alcool furfurylique, il joue le rôle de solvant réactif pour former, par condensation avec le formaldéhyde, le phénol ou l'acétone des résines à structures complexes mal définies possédant néanmoins de très bonnes propriétés mécaniques.

Ces résines sont ensuite utilisées dans la fabrication de fibres de verres, de pièces d'avion et de freins dans l'industrie automobile (**Benguessoum., 2018**)

- Le furfural est aussi un intermédiaire clé pour la synthèse du furane (par décarbonylation catalytique) et du tétrahydrofurane (par hydrogénation). Cette dernière voie de synthèse du tétrahydrofurane (THF) représente une alternative à sa production pétrochimique par déshydratation du butane-1,4-diol ;
- Il est naturellement présent dans de nombreux fruits, dans le thé, le café (55-255 mg.kg), le cacao et les boissons alcoolisées (1-33 mg.kg) Il est d'ailleurs enregistré dans les substances aromatisantes (EC, 2002). (**Hoydonckx et al., 2007**) et entre en jeu dans la fabrication d'arômes, chocolat, caramels, café... Cet agent de sapidité n'est pas seulement utilisé dans l'industrie alimentaire ; mais il est également employé pour la fabrication de produits phytopharmaceutiques.) (**INRS., 2010**) ;

Chapitre I : Généralités sur le furfural et l'Hydroxyméthyl furfural

- Le furfural sert également de parfum dans les savons, les détergents et les produits cosmétiques. La dénomination furfurol est souvent utilisée dans l'industrie des arômes et parfums pour cet aldéhyde ;
- Enfin, il peut être utilisé comme réactif en chimie analytique, ou bien en tant qu'accélérateur de vulcanisation, ou encore comme composant d'un marqueur pour gasoil.

1.4. Sécurité

Elle est définie par la prise en considération de :

➤ **Toxicité aiguë**

Le furfural est toxique par inhalation et par ingestion et nocif par contact cutané ; les symptômes sont principalement d'ordre neurologique et respiratoire. Ce composé est modérément irritant pour la peau ; mais irritant pour les yeux et les voies respiratoires. Il n'est pas sensibilisant pour la peau. Les symptômes observés, après administration par voie orale sont d'ordre neurologique (convulsion et dépression du système nerveux central), accompagnés d'atteintes pulmonaires. Après exposition respiratoire prolongée, des signes de toxicités générales sont observés : apathies, prostration, troubles oculaires (strabisme) ainsi que des difficultés respiratoires : polypnée, puis détresse pulmonaire. A l'examen macroscopique, une irritation du tractus respiratoire et des atteintes pulmonaires de type congestif ou œdémateux ont été observées ainsi que des atteintes spléniques (**Ralantoarinlaina.,2015**).

➤ **Toxicités chroniques**

Par voie orale, le furfural induit principalement une atteinte hépatique. Par inhalation, il induit principalement des lésions épithéliums olfactifs (atrophie, hyperplasie et métaplasie) et respiratoires du nez, des effets irritants oculaire et nasal ainsi qu'une atteinte pulmonaire (**Ralantoarinlaina.,2015**).

Chapitre II : Méthodes d'analyses

2. Méthodes d'analyses

2.1. Chromatographie liquide à haute performance

2.1.1. Principe

Selon **Colomb. (2010)**, les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique.

La phase mobile, poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange, à analyser, est injecté ; puis transporté au travers du système chromatographique.

Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme, le Principe général de l'HPLC est montrée dans(Figure 6).

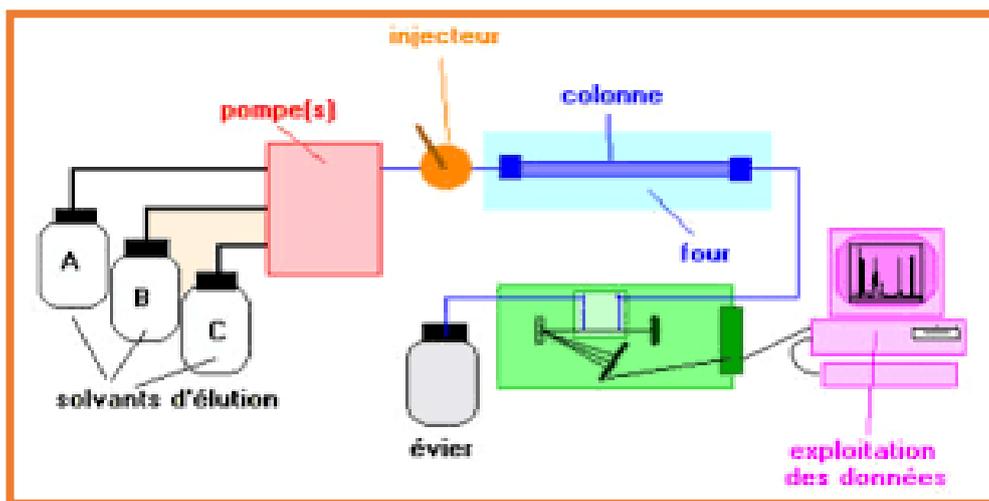


Figure 6 : Principe général de l'HPLC (Colomb., 2010).

2.1.2. Réactifs

Selon **Colomb. (2010)**, les réactifs utilisés doivent être de qualité analytique. L'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté au moins équivalente. Pour l'analyse, l'auteur préconise l'utilisation de :

- Eau bidistillée.
- Méthanol distillé ou de qualité HPLC.
- Acide acétique ($\rho_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$).

- Phase mobile : eau-méthanol-acide acétique préalablement filtrés sur membrane (0,45 μm), (40 - 9 - 1 v/v).

Cette phase mobile doit être préparée chaque jour et dégazée avant utilisation.

- Solution de référence de 5-hydroxyméthyl-furfural à 25 mg/l (m/v). Placer, dans une fiole jaugée de 100 ml, 25 mg exactement pesés de 5-hydroxyméthyl-furfural et compléter au volume avec du méthanol. Diluer cette solution au 1/10 avec du méthanol et la filtrer sur membrane (0,45 μm). Cette solution, placée au réfrigérateur en flacon de verre brun, hermétiquement fermé, se conserve 2 à 3 mois.

2.1.4. Appareillage

Selon **Colomb (2010)**, l'appareillage utilisé pour effectuer l'HPLC est cité ci-dessous.

2.1.4.1. Un chromatographe en phase liquide, haute performance pouvant fonctionner en gradient binaire et équipé de :

- Un détecteur spectrophotométrique permettant la mesure à une longueur d'onde à 280 et 313 nm. Il est toutefois préférable de travailler avec un détecteur à longueurs d'ondes multiples par exemple à barrettes de diodes, pour pouvoir confirmer la pureté des pics ;
- Un détecteur par spectrofluorimétrie longueur d'onde d'excitation 354 nm, longueur d'onde d'émission : 446 nm (pour le dosage fin de la scopolétine ; mais cette dernière est aussi détectable à 313 nm en spectrophotométrie) ;
- Un dispositif d'injection permettant d'introduire une prise d'essai de 10 ou 20 μl . (par exemple) ;
- Une colonne pour chromatographie liquide haute performance du type RP C₁₈, de granulométrie 5 μm au maximum.

2.1.4.2. Seringues pour HPLC ;

2.1.4.3. Dispositif de filtration de petits volumes sur membrane ;

2.1.5. Mode Opérateur

Le mode opératoire recommandé par **Colomb (2010)**, est le suivant :

2.1.5.1. Préparation de l'injection

La solution de référence ; de même que la boisson spiritueuse sont filtrées, si nécessaire, sur membrane dont le diamètre des pores est de 0,45 μm au maximum.

2.1.5.2. Conditions opératoires chromatographiques

Effectuer l'analyse à température ambiante dans les conditions définies en (2.2.3.1).en utilisant les phases mobiles avec un débit d'environ 0,6 ml par minute, selon le programme suivant (Tableau 6).

Tableau 5 : Conditions opératoires chromatographiques Colomb (2010)

Temps	0 min	50 min	70 min	90 min
solvant A (eau-acide)	100%	60%	100%	100%
solvant B (méthanol)	0%	40%	0%	0%

Toutefois, dans certains cas, ce gradient doit être modifié pour éviter des coélutions.

2.1.5.3. Dosage

Colomb (2010), rapporte que les étapes de dosage sont comme suit :

- Injecter les étalons de référence séparément, puis en mélange. Adapter les conditions opératoires de telle sorte que les facteurs de résolution des pics de tous les composés soient au moins égaux à 1 ;
- Injecter l'échantillon tel que préparé en 5.1, après l'avoir filtré sur membrane ;
- Mesurer la surface des pics dans la solution de référence et dans la boisson spiritueuse et calculer les concentrations.

2.2. Méthode d'Organisation Internationale de Vigne et vin (OIV-MA-AS315054)

Cette méthode a été décrite par (Gonnet., 1963), pour déceler l'HMF dans les miels en utilise les méthodes suivant :

2.2.1. Méthode colorimétrique

2.2.1.1. Etude de quelques réactions courantes et de quelques dosages permettant de déceler la présence d'HMF dans les miels

- Réaction de FIEHE quantitative

C'est la plus ancienne des méthodes proposée pour la recherche du sucre interverti dans les miels. C'est encore aujourd'hui la plus utilisée. La réaction de FIEHE est caractérisée par la coloration rouge que donne l'HMF en présence de résorcine en solution chlorhydrique.

En 1908, FIEHE décrivait sa méthode comme suit : «Cinq grammes de miel sont triturés au mortier avec de l'éther conservé sur sodium. L'éther est décanté ; puis évaporé à sec dans une capsule à l'air libre. Au résidu sec, on ajoute, goutte à goutte, une solution fraîche à 1 p. 100 de résorcine dans l'acide chlorhydrique concentré ($d = 1.9$). En présence du sucre interverti apparaît en une heure une coloration rouge cerise. Avec les miels purs, une coloration orange ou rose peut se former, mais elle disparaît rapidement (**Gonnet., 1963**).

(**Shade et al., 1956**) dosent l'HMF dans le miel en utilisant le principe de la réaction de FIEHE. Ces auteurs signalent bien qu'ils se servent d'un colorimètre ; mais ils ne précisent pas la longueur d'onde employée et ils n'indiquent pas non plus par quel moyen ils convertissent les données colorimétriques en μg d'HMF.

❖ Solvant et réactifs

Selon (**Shade et al., 1956**), les solvants et les réactifs utilisés sont :

Solvant : Éther distillé et conservé à l'obscurité. Le solvant peut être préparé pour deux jours.

Réactif : solution à 1 p. 100 de résorcine dans de l'acide chlorhydrique R. P.

❖ Mode opératoire

Par (**Shade et al., 1956**), le mode opératoire adopté est le suivant :

Peser très exactement 50 mg d'HMF et les dissoudre dans quelques millilitres d'alcool éthylique absolu.

Dans une fiole jaugée, amener à 10 ml avec ce même alcool. De faibles volumes, représentant : 25-50-100-150-200 μl de la dilution précédente sont introduits dans des éprouvettes de 10 ml. On complète à 4ml avec de l'éther et l'on ajoute la solution à 1 p. 100 de résorcine/HCl.

La solution acide glisse sous la colonne d'éther, entraînant l'HMF ainsi qu'une partie du solvant ($r/ 4$ environ). Le volume final de la couche inférieure est ajusté à 5 ml avec le réactif. On porte alors 30 mn à l'obscurité où la réaction s'effectue.

Ce dernier point est très important. Nous avons relevé des différences considérables en agissant à la lumière du jour, à la lumière diffuse et à l'obscurité. Si l'opération est conduite

correctement, les deux colonnes de liquide, c'est-à-dire l'éther et l'HCl, doivent être claires et séparées l'une de l'autre par un anneau rouge, d'épaisseur et d'intensité variable, suivant la quantité d'HMF présente. L'éther est siphonné avec soin et la solution restante est homogénéisée.

Un second séjour de 10 mn à l'obscurité est encore nécessaire avant la lecture. Nous avons constaté, en effet, une certaine instabilité de la transmission optique pendant les cinq premières minutes qui suivent le mélange. Au-delà de ce temps, un équilibre semble se produire et la couleur ne s'intensifie que très lentement et de façon régulière.

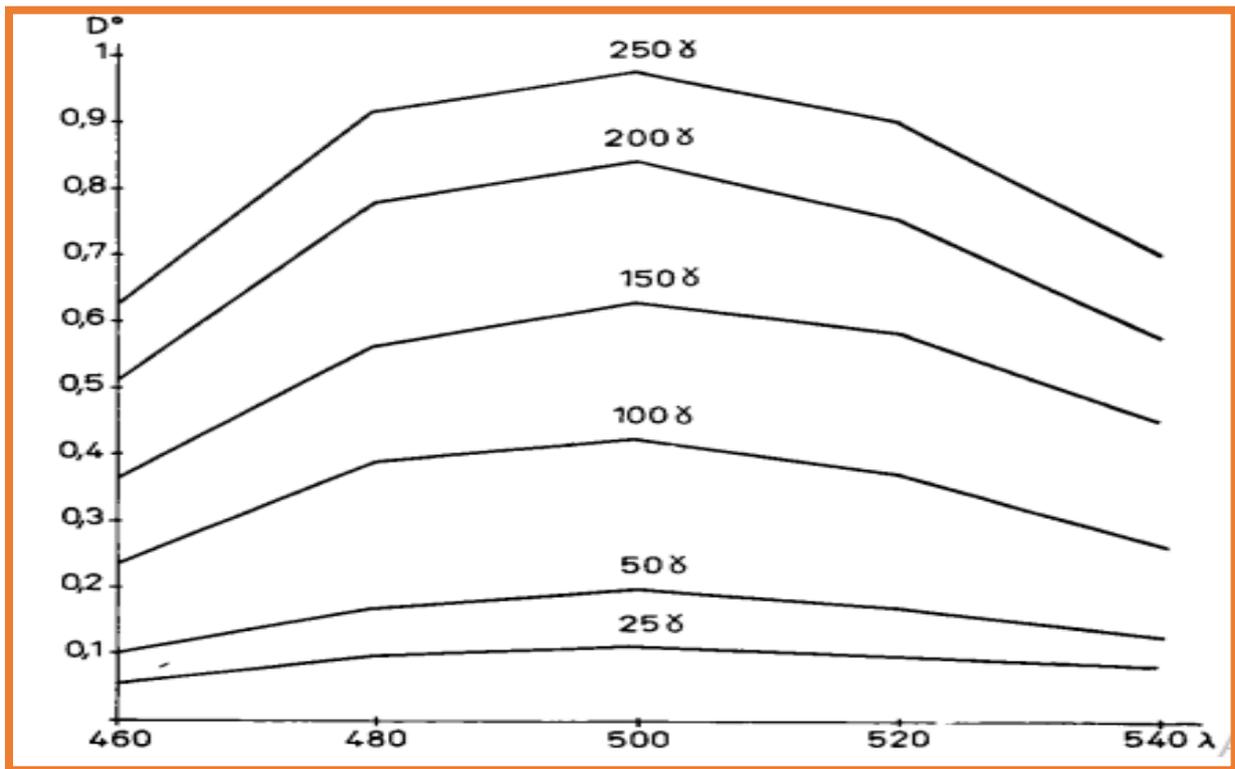
En l'absence de lumière, elle demeure relativement stable entre 5 et 15 mn (Tableau 9) : Stabilité de la coloration en fonction du temps et différentes concentration de L'HMF (Gonnet., 1963).

Tableau 6 : Stabilité de la coloration en fonction du temps et différents concentration de L'HMF (Gonnet., 1963)

HMF en nm	Temps de réaction à l'obscurité en minute	Résultats en Densité optique				
		460m μ	480m μ	500m μ	520m μ	540 m μ
25	5	0,65	0,1	0,11	0,1	0,01
	10	0,65	0,1	0,11	0,1	0,01
	15	0,65	0,1	0,11	0,1	0,01
50	5	0,105	0,172	0,195	0,175	0,125
	10	0,108	0,175	0,197	0,177	0,127
	15	0,108	0,180	0,200	0,180	0,132
100	5	0,242	0,395	0,427	0,372	0,260
	10	0,245	0,397	0,430	0,375	0,262
	15	0,247	0,302	0,435	0,380	0,267
150	5	0,362	0,562	0,637	0,577	0,452
	10	0,367	0,567	0,640	0,585	0,457
	15	0,375	0,577	0,617	0,590	0,462
200	5	0,509	0,772	0,837	0,757	0,577
	10	0,519	0,780	0,847	0,762	0,580
	15	0,522	0,795	0,857	0,767	0,587

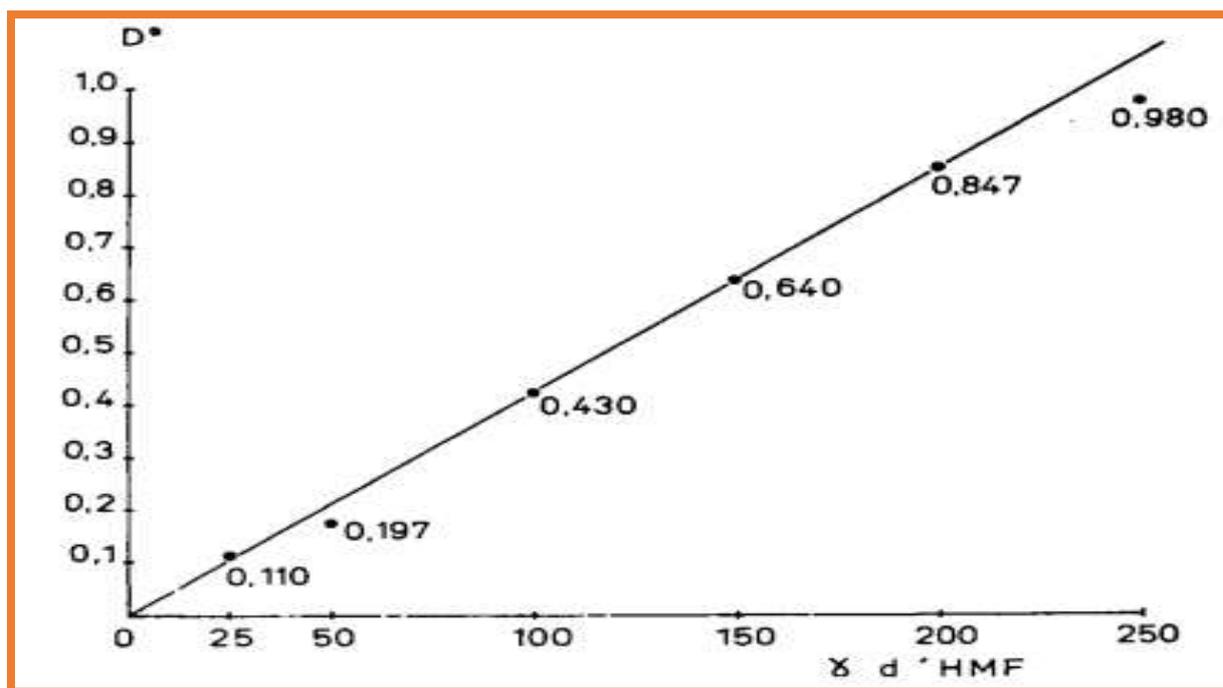
250	5	0,607	0,902	0,977	0,882	0,697
	10	0,630	0,920	0,980	0,906	0,706
	15	0,640	0,930	0,997	0,916	0,716

Dans la région du spectre étudiée, le maximum d'absorption se situe dans la bande des 500 nm (Figure 8).



D° : Densité, γ : Ondes

Figure 7 : Courbes d'absorption de l'HMF en solution dans la résorcine chlorhydrique (Gonnet., 1963).



D° : Densité (0-1 μ) , γ : Ondes (0-250)

Figure 8 : Densité optique en fonction de la concentration en HMF (Gonnet., 1963).

❖ Dosage selon WINKIER (1955)

Les aldéhydes dérivés du furanne, dont le principal est le 5-hydroxyméthylfurfural, réagissent avec l'acide barbiturique et la p-toluidine pour donner un composé rouge qui est dosé par colorimétrie à 550 nm. L'acide sulfureux libre perturbe le dosage ; lorsque sa teneur dépasse 10 mg/l, il faut l'éliminer au préalable en le combinant à l'éthanal dont un excès ne perturbe pas la réaction. Dosage par spectrophotométrie d'absorption dans l'U.V. (Gonnet., 1963)

❖ Réactifs

D'après (Gonnet., 1963), les réactifs utilisés sont :

- Acide barbiturique en solution à 0,5 p. 100 (m/v) ;

Dissoudre 500 mg d'acide barbiturique, $C_4O_3N_2H_4$ dans de l'eau distillée en chauffant légèrement sur bain d'eau à 100 °C ; porter à 100 ml avec de l'eau distillée. La solution se conserve environ 1 semaine ;

- p-toluidine en solution à 10 p. 100 (m/v). 10 g de p-toluidine, $C_6H_4(CH_3)NH_2$ sont placés dans une fiole jaugée de 100 ml ; ajouter 50 ml d'isopropanol et 10 ml d'acide

acétique glacial, ($\rho_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$) ; compléter à 100 ml avec de l'isopropanol. Cette solution doit être renouvelée tous les jours ;

- Éthanal en solution aqueuse à 1 p. 100 (m/v). À préparer extemporanément ;
- 5-Hydroxyméthyl-furfural, $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_6$ en solution aqueuse à 1 g/l. Préparer par dilutions successives des solutions titrant 5, 10, 20, 30 et 40 mg/l. La solution à 1 g/l et ses dilutions doivent être fraîchement préparées.

❖ Appareillage

L'appareillage utilisé est le suivant (Arnold et al., 1940).

- Spectrophotomètre permettant des mesures entre 300 et 700 nm.
- Cuves de verre, de trajet optique égal à 1 cm.

La Figure 10 présente le principe de spectrophotométrie.

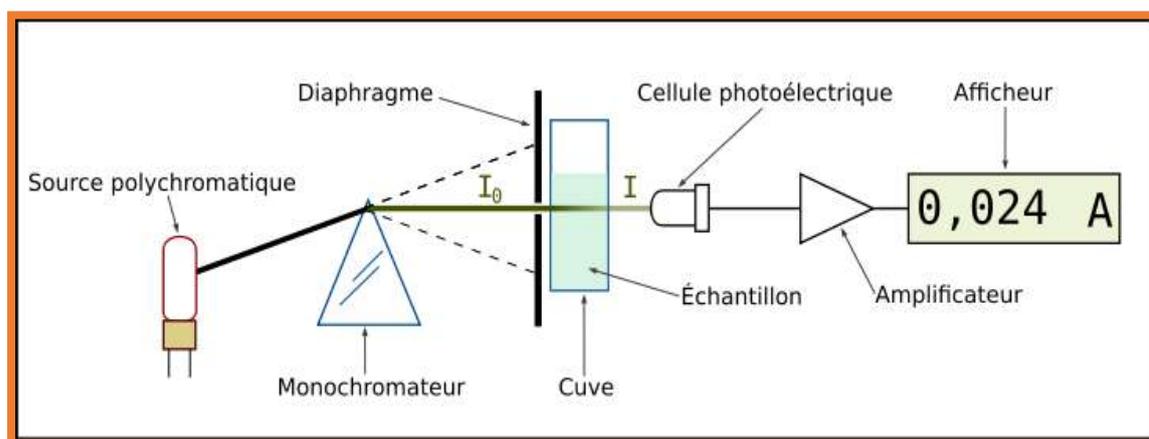


Figure 9 : principe de spectrophotométrie (Arnold et al., 1940).

❖ Mode Opérateur

Pour **Gonnet., 1963**), le mode opératoire adopté est le suivant :

○ Préparation de l'échantillon

- Dioxyde de soufre libre inférieur à 10 mg/l.

Opérer le dosage directement sur 2 ml de vin ou de moût, filtré si nécessaire.

- Dioxyde de soufre libre supérieur à 10 mg/l.

15 ml d'échantillon à analyser sont placés dans un ballon jaugé de 25 ml avec 2 ml de solution d'éthanal. Mélanger. Attendre 15 min. Porter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Filtrer si nécessaire.

○ Opérer le dosage sur 2 ml de la solution.

Dans 2 flacons a et b de 25 ml bouchant émeri, placer 2 ml d'échantillon préparé comme il est indiqué en 2.3.4.1, Placer dans chaque flacon 5 ml de solution de p-toluidine ; mélanger. Ajouter dans le flacon b (témoin) 1 ml d'eau distillée, et dans le flacon a 1 ml de solution d'acide barbiturique. Agiter pour homogénéiser. Transvaser le contenu des flacons dans les cuves de 1 cm de trajet optique du spectrophotomètre.

Le zéro de l'échelle des absorbances étant réglé sur le contenu du flacon b pour la longueur d'onde 550 nm, suivre la variation de l'absorbance du contenu du flacon à relever sa valeur maximale A qui est atteinte entre 2 et 5 min.

Les échantillons dont la teneur en 5-hydroxyméthyl-furfural est supérieure à 30 mg/l doivent être dilués avant l'analyse.

○ **Établissement de la courbe d'étalonnage**

Dans 2 flacons a et b de 25 ml, placer 2 ml de chacune des solutions de 5-hydroxyméthyl-furfural à 5, 10, 20, 30 et 40 mg/l. La représentation graphique des absorbances en fonction des teneurs en mg/l en 5-hydroxyméthyl-furfural des solutions-étalons est une droite passant par l'origine.

○ **Calculs**

La teneur en 5-hydroxyméthyl-furfural est obtenue en reportant sur la courbe d'étalonnage l'absorbance déterminée sur cet échantillon à analyser en tenant compte des dilutions éventuellement effectuées (**Shou et al., 1934**).

2.3. Etude la Biotransformation du furfural et du 5-hydroxyméthyl furfural par des bactéries entériques

L'étude menée par (**Boopathy et al., 1992**), avec dix-sept souches de bactéries entériques (incluant les genres Klebsiella, Entérobactérie, Escherichia, Citrobacter, Edwardsiella et Proteus) pour examiner leur capacité à transformer le furfural et le 5-hydroxyméthyl furfural (5-MHF).

Le furfural est présent à une concentration d'environ 30 mM dans les eaux usées de l'industrie de la pâte à papier et du papier (**Brune et al., 1982**) et il se forme également pendant le traitement thermique des déchets municipaux (**Mccarty et al., 1977**). Outre le furfural, ces eaux usées contiennent également d'autres dérivés du furane tels que le 5-HMF en quantités importantes. Même si certaines bactéries sont connues pour dégrader le furfural, la présence de furfural à forte (> 10 mM) dans les eaux usées inhibe ces bactéries.

2.3.1. Milieu et conditions de croissance

Pour (Balch *et al.*, 1976), le milieu contenait les composants suivants en grammes par litre d'eau distillée : K₂HPO₄ (7,0), KH₂PO₄ (3,0), MgSO₄ (0,1), NaCl (0,1), (NH₄)₂SO₄ (0,25), succinate de sodium (0,2), peptone (0,5), extrait de levure (0,1) et glucose (0,5) ; le pH a été ajusté à 7,0 par l'addition de Na₂CO₃.

Un tube de culture anaérobie (n° 2048-00150, Belco glass, Vineland, NJ) a été utilisé pour la croissance aérobie et anaérobie. Chaque tube contenait 10 ml de milieu.

Le tube a été rendu anaérobie (dans le cas des expériences anaérobies) en évacuant l'air avec un vide d'eau et en utilisant N₂/CO₂ (80:20, v/v) pour remplacer l'air, de façon similaire aux méthodes décrites par Balch et Wolfe (Balch *et al.*, 1976).

La solution mère (100-1000 mM) de furfural, de 5-hydroxyméthyl furfural, d'acide furoïque et d'alcool furfurylique, préparée dans un flacon de culture, a été stérilisée par filtration. Bouteille de culture, stérilisée par filtre et rendue anaérobie en utilisant du gaz argon comme décrit ci-dessus.

La concentration souhaitée de furane a été injectée dans le tube expérimental. Un inoculum de 10% d'inoculum a été ajouté dans chaque tube. Les tubes ont été recouverts avec une feuille d'aluminium pour éviter la photoréaction et ont été incubés à 37 °C (Balch *et al.*, 1976).

2.3.2. Méthodes d'analyse

(Bausch et Lomb., 1993), ont mesuré la turbidité des cultures par absorbance à 600 nm avec un spectrophotomètre Spectronic 20.

Les concentrations de furanes dans les échantillons ont été déterminées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer UV/Vis Lambda 3A. Les maxima d'absorbance des furanes étaient respectivement de 282, 276, 244 et 215 nm pour le 5-hydroxyméthyl furfural, le furfural, l'acide 2-furoïque et l'alcool furfurylique.

La concentration de furanes dans l'échantillon a été calculée à l'aide de standards de concentration connue (Boopathy *et al.*, 1992).

2.3.3. Expression des résultats

Les auteurs (Boopathy *et al.*, 1992) rapportent que les premières expériences avec des concentrations de 10 mM de furfural, de 5-HMF, d'alcool furfurylique et d'acide furoïque dans le milieu glucose-peptone ont montré que les 17 souches de bactéries souches de

bactéries entériques étudiées étaient capables de se développer en présence de ces furanes dans des conditions aérobies et anaérobies.

Lorsque le glucose et la peptone ont été omis, il n'y a pas aucune croissance dans les deux conditions. Donc, les furanes ne pouvaient être utilisés comme seule source de carbone et d'énergie pour la croissance.

Le tableau 7 présente la croissance de bactéries entériques sélectionnées et leur pourcentage de transformation des furanes. La croissance bactérienne était importante et, après 8 heures d'incubation, toutes les souches, sauf *Proteus mirabilis*, ont transformé >67 du furfural et > 57 % du 5-HMF furfural et > 57% du 5-HMF ; plusieurs souches ont

transformé > 89% des furanes. En utilisant des courbes de croissance avec diverses concentrations de furanes, nous avons construit des graphiques du pourcentage de croissance maximale (croissance après 12 h d'incubation) en fonction de la concentration en furanes. Les valeurs de la CI50 des furanes pour les différentes bactéries entériques sont données dans le tableau 8. La plupart des bactéries avaient une CI50 pour le furfural supérieur à 25 mM et pour le 5-hydroxyméthyl furfural autour de 20 mM. La présence de concentrations élevées d'acide 2-furoïque et d'alcool furfurylique (100 mM) n'a pas inhibé la croissance des bactéries entériques (Boopathy et al., 1992).

Tableau 7 : Pourcentage de transformation du furane et IC₅₀ valeurs pour le furane En condition anaérobique (Boopathy et al., 1992).

Bacteria	Growth ~ (A600) Fur	Transformation		IC ₅₀ (mM)	
		Fur	5-HMF	Fur	5-HMF
<i>Escherichia cell</i> ATCC 1175	0.70	91.5	85	35	21
<i>Enterobacter</i> <i>aerogenes</i>	0.52	90.6	89.7	39	20
<i>Citrobacterfreundii</i>	0.58	89.9	82..6	32	21
<i>Klebsiella</i> <i>pneumoniae H strain</i>	0.90	88.5	86.6	36	18
<i>Edwardsiella sp.</i>	0.44	57.8	94.4	25	26
<i>Proteus vulgaris</i>	0.79	68.4	57.9	17	15
<i>Proteus mirabilis</i>	0.60	51.1	16.5	15	10

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail a consisté à la description des méthodes d'analyse du furfural et d'HMF, qui sont obtenus par valorisation de la biomasse ligno-cellulosique en intermédiaires chimiques. La production d'intermédiaires chimiques «verts», provenant de ressources renouvelables, présente des intérêts considérables avec l'augmentation du prix des combustibles fossiles et la diminution des réserves pétrolières. Les déchets ligno-cellulosiques du palmier dattier : stipe, palmes, pennes, restes des branchettes des régimes, graines (noyaux) des dattes peuvent être une matière première pour le furfural et l'HMF.

En effet, le furfural et HMF sont des molécules plateformes produites à grande échelle à partir de la biomasse ligno-cellulosique, précisément par déshydratation de la xylose issue de l'hydrolyse acide de l'hémicellulose que l'on trouve dans plusieurs végétaux comme le maïs, l'avoine, la canne à sucre. Ces végétaux peuvent être substitués par le palmier dattier.

Les dérivés furaniques sont des composés chimiques importants, car ils demeurent très utilisés industriellement comme solvant pour séparer les composés saturés et insaturés dans le raffinage du pétrole, du gaz, de l'huile et du diesel.

Le furfural est souvent prôné comme produit intermédiaire dans les industries chimiques et pharmaceutiques, notamment dans la fabrication de parfums, saveurs et d'herbicides.

De plus, il est très demandé pour la fabrication de ses dérivés, comme :

- L'alcool furfurylique
- Le furane
- L'acide furoïque

La synthèse bibliographique réalisée a montré qu'il y a deux processus de production du furfural : L'hydrolyse des pentoses et la déshydratation des pentoses.

Les principales méthodes d'analyses de HMF et du furfural sont :

- Méthodes de purification : par HPLC, utilisé principalement pour séparer un ou plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification et dans ce cas il est déterminée la pureté et le rendement du HMF et du furfural. méthodes OIV, utilisées pour la culture de vin de cuve en

Conclusion

gardant l'esprit que les ressources régionales, des considérations environnementales. La méthode OIV comprend les méthodes colorimétriques : la réaction de FIEHE quantitative et le Dosage selon WINKIER.

La connaissance de ces méthodes et leur maîtrise, nous facilitera, prochainement, la proposition de certains sujets relatifs à la valorisation des matières ligno-cellulosique du palmier dattier en furfural et HMF.

Les structures de recherche, INRAA en particulier, sont invités également à développer ces axes pour une meilleure valorisation de ce type de biomasse très abondante en zones sahariennes.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

1. **ANTAL M., MOK W., RICHARDS G., (1990).** Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène. *Carbohydrate, Res.* 199 :91-109.
2. **ASSARY R., REDFERN P., GREELEY J., CURTISS L., PHYS J., (2011).** Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène. *Le Journal of Physical Chemistry B.* 115 : 4341-1349
3. **AUDE-CLAIRE D., (2018).** Essai préliminaire de la production de furfural biologique (HMF) à partir de datte Tafezwin. Thèse Doctorat Université. Biochimie Appliquée. Université Kasdi Merbah Ouargla, 69p.
4. **BALCH., WOLFE., (1976).** New approach to the cultivation of methanogenic bacteria: 2-mercaptoethane sulfonic acid (H S-CoM) dependent growth of *Methanobacterium ruminantium* in a pressurized atmosphere. *Appl. Environ Microbiol.* 32 :781-791.
5. **BENGUESSOUM Z., (2018).** Essai préliminaire de la production de furfural biologique (HMF) à partir de datte Tafezwin. Mémoire de Master 2. Biochimie Appliquée. Université Kasdi Merbah Ouargla, 69p.
6. **BERTRAND A., (2009).** FV 1323 - Validation de l'analyse par HPLC des composés issus de la maturation sous-bois des spiritueux. (PDF) 2014, disponible sur : file:///C:/Users/My%20LAPTOP/Downloads/Documents/recueil-bs-2014-pdf-complet-fr_3.pdf. page consultée le 15/04/2021
7. **BINDER J., BLANK J., CEFALI A., RAINES R., (2010).** Développement de methodologies de synthese d'hydroxyméthylfurfural partir de biomasse lignocellulosique. *ChemSusChem.* 3: 1268-1272.
8. **BOOPATHY., BOKANG H., DANIELS L., (1992).** Biotransformation of furfural and 5-hydroxyméthylfurfural by enteric bacteria, *journal of industrial microbiology.* 4: 147-150.
9. **BRUNE., SCHOBERTH S., SAHM H (1982).** Anaerobic treatment of an industrial wastewater containing acetic acid, furfural and sulphite. *Process. Biochem.* 4 : 20-22.
10. **CHEHMA A., LONGO H., (2001).** Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail. *Rev. Energie. Renouvelable.* 59 : 59-64.
11. **COLOMB F., (2010).** HPLC Principe et appareillage, [PDF] (01/2010), disponible sur : <https://sms-bse-bgb.discip.ac-caen.fr/spip.php?article475>, page consultée le 22/04/2021

12. (ELALAOUI L., BAKHABOU M., 2019). Importance et utilisation des produits et sousproduit du palmier dattier en médecine traditionnelle dans la wilaya d'Adrar Cas : Adrar, Zaouiet Kounta et Aouelf Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du diplôme de master academique. Université Ahmed Draïa Adrar,50p.
13. GODIN B., GHYSEL F., RICHARD A., THOMASS., GOFFLOT S., (2010). Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques. 14 : 549-560.
14. GONNET M., (1963).L'hydroxyméthylfurfural (1) dans les miels. Mise au point d'une méthode de dosage. *INRA Editions*.6: 53-67.
15. HOYDONCKX H., VANRHIJN W., DEVOS E., DJACOB S., (2007). Furfural and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.56, 2 : 438-442
16. HU S., ZHANG Z., SONG J., ZHOU Y., HAN B., (2009). Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid materials.*Green Chemistry*. 4: 25-43.
17. Hussein F., El Khahtani S. et Wali Y., (1979). *La production dattier dans les mondes arabe et islamique*. Imprimerie Ain Schamss. Egypte, 286p (en arabe)
18. INRS., (2010).*Fiche toxicologique-FT40 2-furaldéhyde*.Institut National de Recherche et de Sécurité. Paris.
19. LAM E., CHONG J., MAJID E., LIU Y., HRAPOVIC S., LEUNG A., LUONG J., (2012). Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. *Trends in Biotechnology*. 30: 283-290.
20. LANGE J., VANDER HEIDE, VAN BUIJTENEN J., (2012). Furfural--a promising platform for lignocellulosic biofuels.*Chemistry-Sustainability-energy-materials*.6:150-166.
21. LIEBERT T., HEINZE T., (2008). Interaction of ionic liquids with polysaccharides. 5. Solvents and reaction media for the modification of cellulose.*Bioresources*. 26: 576-601.
22. LIMA S., NEVES P., ANTUNES M., PILLINGER M., IGNATYEV N., VALENTE A., (2009). Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *Appl. Catal*. 363: p.93-99.
23. MANSILLA H., BAEZA J., URZUAS., MATURANA G., VILLASENOR J., DURAN N., (1998). Acide-catalysed hydrolysis of rice hull.*Bioresour Technol*, 66:189-163.

24. MCCARTY, YOUNG Y., STUCKEY D., HEALY B., (1977). Heat treatment for increasing methane yields from organic materials. In: *Microbial Energy Conversion*.102p.
25. MCKILLIP W., COLLIN G., HÖKE H., ZEITSCH K., (2000). Furan and Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. *KGaA*.6: 96-60.
26. MOK W., ANTAL M., (1992) MOK W., ANTAL M., (1992).Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water.*Industrial & Engineering Chemistry*. 31: 1157–1161
27. MOREAU C., DURAND R., RAZIGADE S., DUHAMET J., FAUGERAS P., RIVALIER P., ROS P., AVIGNON G., (1996).Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites,*Applied Catalysis A*.145:211-224.
28. PUECH J., (1986). Dosage des principaux composés extraits du bois lors du vieillissement, [PDF] (2009). <https://www.oiv.int/public/medias/2643/oiv-ma-bs-16>. Consulté le 12/05/2021.
29. PUTTEN R., WAAL J., JONG E., RASRENDRA J., HEERES H., VRIES J., (2013). Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources.*Chemical Reviews*.113 :1499-597.
30. RALANTOARINIAINA., (2015). Contribution à la valorisation de rafle de maïs en furfural. Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du diplôme de Licence génie chimique. Université d'Antananarivo,46p.
31. RONG X., WEI Q., GEORGE W., (2011).Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries, *Energy & Environmental Science*,4 : 20193-2205
32. REMSIN R., SWATLOSKI R., ROGERS R., MOYANA G., (2006).Développement de méthodologies de synthèse d'hydroxyméthylfurfural à partir de biomasse lignocellulosique.*Chemical Communications*, 77 : 1271-1273
33. ROMAN Y., MOLINER M., LABINGER J., DAVIS M.,ANGEW., (2010). Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose catalyzed by chemical bond anchoring catalyst $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{P}/\text{SiO}_2$. Reaction kinetics mechanisms and catalysis. 133: 157-171
34. ROSATELLA A., SIMEONOV S., FRADE R., AFONSO C., (2011).5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, 13: 754-793.

- 35. ROMANI M., BEZZALA N., LAKHDARI F., (2007).** Valorisation Des Sous Produits Du Palmier Dattier Comme Amendement Des Sols. *Journal Algérien des Régions Arides*. 6 :49-59.
- 36. SERRANO J., LUQUE R., (2011).** Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. *Chemical. Société. Reviews*.40 :5266-5281
- 37. SPROULL R., BIENKOWSKI P., TSAO G., (1985).** Synthesis of Furfural from Xylose and Xylane, *Chemical. Société. Reviews*,3(11): 1268–1272.
- 38. SOLENNE.,(2013).** Développement de méthodologies de synthèse d'hydroxyméthylfurfural à partir de biomasse lignocellulosique. thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne,231p.
- 39. SHOU S., ABILDGAARD J., (1934).** L'hydroxyméthylfurfural (1) dans les miels. Mise au point d'une méthode de dosage, 6 : 53-67.
- 40. VIDAL J., CANTAGREL R., FAURE A., BOULESTEIX J., (1992).** Dosage des principaux composés extraits du bois lors du vieillissement. (PDF)(2009) disponible sur : <file:///E:/memoire/moi/oiv-ma-as315-05a.pdf>. page consultée le 12/05/2021.
- 41. YABUSHITA H., KOBAYASHI A., FUKUOKA A., CATAL B., (2014).** Env. 145 1- 9 Brunissement de la datte « D-N » au cours de la maturation. Mémoire de Magister. I.N.A. El -Harrach. Alger. 66p.
- 42. YANG Y., HU W., (2012).** Conversion of carbohydrates and ligno-cellulosique biomass into 5-hydroxymethylfurfural using $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ catalyst in a biphasic solvent system. *Green Chemistry*,14:509-513.
- 43. YEMIS O., MAZZA G., (2012).** Optimization of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production from wheat straw by a microwave-assisted process, *Bioresource Technology*,109 : 215-223
- 44. WANG C., FU L., TONG X., YANG Q., ZHANG W., (2012).** Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes, *RSC Advances*2: 182-185.
- 45. ZHANG Z., ZHAO Z., (2010).** Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid, *Bioresource Technology*, 101: 1111-1114
- 46. ZEITSCH K., (2000).** The chemistry and technology of furfural and its many by Products Sugar Series. 13: 36-73.

Synthèse bibliographique sur les méthodes d'analyse du furfural et de l'Hydroxyméthyl furfural (HMF)

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude des méthodes d'analyse de furfural et HMF, qui sont produits à partir des coproduits des agro-industries (rafles de maïs, paille de blé, bagasse dattes, ...) riche en pentosanes (polypentoses : xylanes et arabinanes). Elles contiennent toutes de la lignine et de la cellulose qui pourraient être valorisées en produisant ces produits utiles. Différentes parties du palmier dattier sont également utilisées pour produire le furfural et l'HMF.

L'étude indique que l'analyse de HMF qui existe dans le miel se fait par la méthode OIV qui comprend la réaction colorimétrique réalisée par un traitement d'éther conservé sur sodium dans la réaction de FIEHE et par l'acide barbiturique dans le dosage WINKLER. HPLC est aussi une des méthodes les plus efficaces ; qui doit être effectuée dans les conditions suivantes : température ambiante et les conditions définies de la phase stationnaire et phase mobile

Mots clés : furfural, HMF, OIV, HPLC, réaction colorimétrique

Bibliographical synthesis on the methods of analysis of furfural and Hydroxyméthyl furfural (HMF)

Abstract:

The objective of this work is to study the methods of analysis of furfural and HMF, which are produced from the co-products of agro-industries (corn cobs, wheat straw, bagasse dates, ...) rich in pentosans (polypentoses: xylans and arabinans). They all contain lignin and cellulose, which could be valorized by producing these useful products. Different parts of the date palm are also used to produce furfural and HMF.

The study indicates that the analysis of HMF that exists in honey is done by the OIV method, which includes the colorimetric reaction performed by a sodium preserved ether treatment in the FIEHE reaction and by barbituric acid in the WINKLER assay. HPLC is also one of the most effective methods, which must be carried out under the following conditions: room temperature and defined conditions of the stationary phase and the mobile phase

Keyword: furfural, HMF, OIV, HPL Colorimetric reaction,

ملخص ببليوغرافي لطرق تحليل فورفورال و هيدروكسي ميثيل فورفورال (HMF)

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة طرق تحليل فورفورال و HMF ، والتي يتم إنتاجها من المنتجات المشتركة للصناعات الزراعية (كوز الذرة، قش القمح ، تمور تفل القصب ، إلخ) الغنية بالبننتوزان (polypentoses: xylans و arabinans). تحتوي جميعها على اللجنين والسليولوز الذي يمكن ترفيقته لإنتاج هذه المنتجات المفيدة. كما تُستخدم أجزاء مختلفة من نخيل التمر لإنتاج فورفورال و HMF.

تشير الدراسة إلى أن تحليل HMF الموجود في العسل يتم بواسطة طريقة OIV التي تتضمن التفاعل اللوني و الذي تم إجراؤه بواسطة معالجة الأثير المحفوظ على الصوديوم في تفاعل FIEHE وبواسطة حمض الباربيتوريك في الفحص.. يعد HPLC أيضًا أحد أكثر الطرق فعالية؛ التي يجب تنفيذها في ظل الظروف التالية: درجة الحرارة المحيطة والظروف المحددة للمرحلة الثابتة والمرحلة المتحركة

الكلمات المفتاحية: فورفورال، HPLC، OIV، HMF ، التفاعل اللوني