



Valorisation de la biomasse: synthèse et obtention de dérivés furaniques à partir des déchets agricoles (Valorization of biomass: Synthesis and obtaining furan derivatives from agricultural waste)

H. El Mahdi *, Z. Abkhar, M. Taourirte

Laboratoire de chimie Bioorganique et Macromoléculaire, Faculté des Sciences et Techniques, Marrakech, Morocco

Received in 26 Apr 2011, Revised 16 Dec 2011, Accepted 16 Dec 2011

*Corresponding author : Email : helmahdi1@gmail.com

Abstract

The condensation of aldoses with the compounds 1, 3-diones or β -diketones in the presence of a catalyst in an alcoholic medium, produced furan polyols with hydroxylated chains. The first synthesis of this class of compounds was accomplished by Garcia Gonzalez in the presence of $ZnCl_2$ like catalyst. The yields of the reaction are about 32%. In this work, with $CaCl_2$ as catalyst after the optimization of the reaction conditions, we obtained, starting from glucose, xylose and mannose a furan polyols with the yields superior to 90%. In the continuation of this work we exploited this reaction in the valorization of the vegetable matter through the transformation of hemicelluloses after hydrolysis into polyhydroxylated derivatives with furan cycles.

Key words : Hydrolysis, furan polyols, calcium chloride, agricultural Waste, vegetable matter, Aldoses.

Résumé

La condensation des aldoses avec les composés 1,3-diones ou β -dicétones en présence d'un catalyseur dans un milieu alcoolique, produit des polyols furaniques à chaînes hydroxylées. La première synthèse de cette classe de composés revient à Garcia Gonzalez dans les années 50 en présence $ZnCl_2$ comme catalyseur. Les rendements de la réaction sont de l'ordre de 32%. Dans le présent travail, avec $CaCl_2$ comme catalyseur et l'optimisation des conditions de la réaction, nous avons pu obtenir des rendements en polyols furaniques supérieurs à 90% à partir du glucose, du xylose et du mannose. Dans la suite de ce travail, nous avons exploité cette réaction dans la valorisation de la matière végétale à travers la transformation des hémicelluloses après hydrolyse en dérivés polyhydroxylés à cycles furaniques.

Mots clés : Hydrolyse, Polyols furaniques, chlorure de calcium, Déchets agricoles, Matières végétales, Aldoses.

1. Introduction

Dans un contexte économique, rendu de plus en plus difficile par les problèmes de pollution due à la production industrielle intensive d'une part, et par l'augmentation du prix du pétrole avec diminution progressive des stocks d'autre part, les secteurs dépendant essentiellement des ressources fossiles doivent trouver une alternative aux matières premières d'origine pétrochimiques. Par son abondance et sa diversité, la biomasse offre une source inépuisable de matière première pour la chimie. C'est dans ce cadre que s'inscrit

le but de ce travail. Nous nous intéressons à la valorisation de la matière végétale à travers son utilisation comme source de monosaccharides destinés à la synthèse des dérivés furaniques à chaîne hydroxylée (Fig.1). Parmi les diverses classes de composés hétérocycliques, les composés à cycle furanique forment un élément très important des composés biologiquement actifs, ayant une gamme pharmaceutique étendue [1, 2, 3]. Ces composés sont également utilisés comme drogues potentielles pour de nouvelles stratégies [4, 5, 6].

Ayant un certains nombres de propriétés utiles dans la synthèse organique, à savoir la chiralité, la rigidité, la lipophilicité et l'hydrophilie. Ces composés pourront être utilisés dans la synthèse d'une grande variété de molécules à activité biologique potentielle [7]. La présence du cycle furanique attribue à ces composés une grande rigidité, ce qui a permis leurs applications dans la chimie macromoléculaire pour la synthèse des polymères à caractères physico-chimiques recherchés, tels que la rigidité et la non inflammabilité [8, 9, 10].

Différents travaux ont mentionné la synthèse du furfural et de l'hydroxyméthylfurfural à partir des pentoses et des hexoses provenant des hémicelluloses. Ces deux composés sont des précurseurs d'une large série de monomères furaniques utilisés comme source de matériaux. Actuellement, l'application la plus importante de ces deux dérivés furaniques est la synthèse des résines de l'alcool furfurylique utilisé dans les noyaux des fonderies et comme revêtement résistant aux hautes températures.

Dans un travail préliminaire nous avons entrepris une étude comparative de la réactivité de la β dicétone avec les différents aldoses, les plus fréquents dans la matière végétale, à savoir: le xylose, le glucose, le mannose et l'arabinose.

La méthode préconisée est la condensation des aldoses libres avec l'acétylacétate d'éthyle, dans un milieu alcoolique, en présence de CaCl_2 comme catalyseur (Fig1).

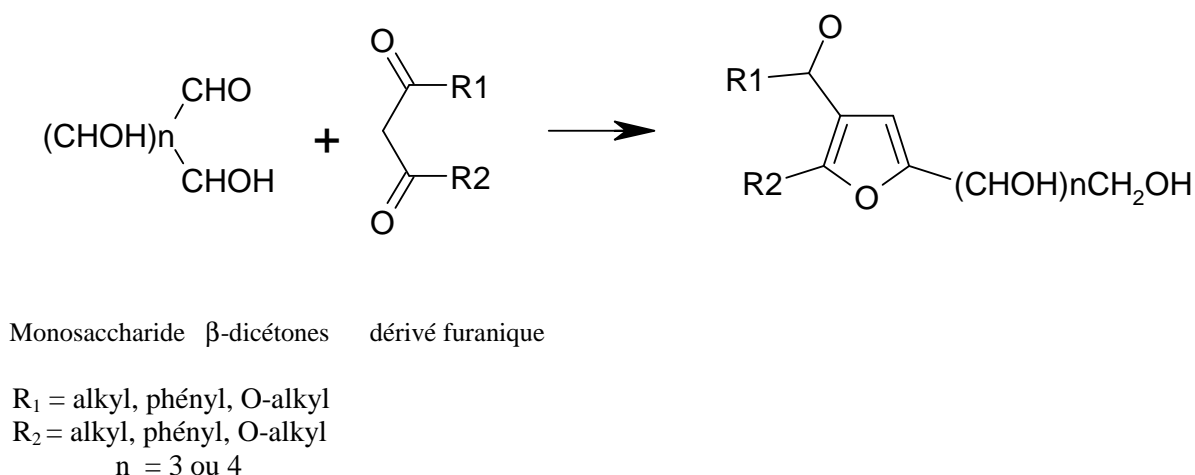


Fig. 1: synthèse des composés à cycle furanique à partir des aldoses.

La première synthèse de cette classe de composés revient à Garcia Gonzalez [11] dans les années 50 en présence de ZnCl_2 comme catalyseur. Le rendement de la réaction était de l'ordre de 32%.

Plusieurs essais ont été réalisés sur des monosaccharides pour optimiser les conditions de la réaction, en faisant varier la température, la durée de la réaction, les rapports molaires : β dicétone/sucre et catalyseur/sucre, et la quantité de solvant. Le tableau (1) ci-dessous résume les résultats obtenus.

Les meilleurs rendements obtenus dans nos conditions de réactions, nous ont encouragés à appliquer cette réaction dans la valorisation des sucres présents dans les déchets agricoles provenant de l'agriculture ou des transformations industrielles.

Cette réaction déjà appliquée dans nos travaux antérieurs, sur un mélange modèle de sucres (glucose, xylose et arabinose) présentant des caractéristiques proches des hydrolysats de quelques matières végétales [12, 13], nous a amené à travers une optimisation des conditions réactionnelles, grâce à un plan d'expérience factorielle, à une transformation des sucres en polyols furaniques supérieure à 95% dans le cas du glucose et du xylose cependant plus de 70% d'arabinose n'a pas réagit.

Tableau 1: Réactivité du D-Glucose ; du D- Mannose ; du D-Xylose et du L- arabinose avec l'acétylacétate d'éthyle

Monosaccharide	Composé enolisable	Catalyseur	Rdt en polyol furanique (%)
D-Glucose	Acétylacétate d'éthyle	CaCl ₂	92
D-Xylose	Acétylacétate d'éthyle	CaCl ₂	95
D-Mannose	Acétylacétate d'éthyle	CaCl ₂	80
L- Arabinose	Acétylacétate d'éthyle	CaCl ₂	5

Dans la suite du présent travail, nous appliquons notre méthode de valorisation aux déchets les plus importants de l'agriculture du maïs, très riches en hémicelluloses, à savoir, les spathes puis à un mélange quelconque constitué des feuilles, des soies et des tiges.

Après hydrolyse des hémicelluloses des différents déchets, un mélange de sucre (xylose glucose et arabinose) est obtenu avec des rendements très importants (Tableau 2).

Tableau 2 : Pourcentages (par rapport à la matière sèche) des sucres obtenus après hydrolyse acide des différents déchets de l'agriculture du maïs.

Monosaccharide	D-Glucose en %	D-Xylose en %	L- Arabinose en %
Spathe	10	26	5
Tiges +Feuilles et soies	20	29,7	3,5

Par l'application de la réaction de condensation d'un sucre avec un composé enolisable à ce mélange, nous avons constaté que 92% de xylose et 90% de glucose se sont transformés en dérivés furaniques correspondants. Cependant la formation de polyols à partir de l'arabinose n'a pas été observée.

2- Matériels et méthodes

Les déchets de l'agriculture considérés dans ce travail proviennent de la région d'El-Jadida, à 150 km de Marrakech là où l'agriculture dépend en grande partie des pluies saisonnières.

La matière végétale est préalablement lavée, séchée à l'air libre, puis broyée mécaniquement jusqu'à une granulométrie comprise entre 2 et 5 mm. Nous avons constaté comme il a été signalé dans la littérature [14], que la taille des particules est inversement proportionnelle au rendement de l'extraction des hémicelluloses. Cela est dû au fait que plus la taille des particules est réduite plus le contact à la surface d'échange avec le solvant d'extraction augmente. Ensuite, l'échantillon subit une extraction par un mélange éthanol-eau suivi d'une extraction à l'eau chaude afin d'éliminer les extractibles constitués principalement par les tannins, les sucres circulants ainsi que les protéines puis une délipidation par l'hexane.

Du fait que les hémicelluloses sont intimement liées aux lignines, une délignification avant l'hydrolyse des hémicelluloses est avantageuse. Parmi les différentes méthodes de délignification citées dans la littérature, nous avons choisi la plus utilisée, celle décrite par Adams [14]. Elle fait intervenir le chlorite du sodium dans une solution tamponnée par l'acide acétique.

Le résidu délignifié obtenu, constitué par la cellulose et l'hémicellulose (l'holocellulose) subit une hydrolyse acide par action de l'acide chlorhydrique (2,5%). A la fin de la réaction le milieu réactionnel est filtré, le résidu solide constitué essentiellement par la cellulose est isolé. Le filtrat récupéré est neutralisé par du carbonate de calcium puis concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le sirop constitué essentiellement par du xylose, du glucose et de l'arabinose est quantifié par la chromatographie liquide (HPLC) les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau 2.

3. Partie expérimentale

A. Synthèse des polyols furaniques à partir des sucres individuels

Le sucre solubilisé dans un solvant organique (éthanol 95%) est introduit dans un réacteur muni d'un réfrigérant et un agitateur mécanique. On ajoute en suite le chlorure de calcium (CaCl_2 /sucres = 4,25) et enfin l'acétylacétate d'éthyle (β -cétoster / sucres = 1,25). L'ensemble est chauffé à 75°C pendant 6h.

B. Traitement de la matière végétale

Extraction des hydrosolubles.

50g de matière végétale séchée broyée mécaniquement est introduite dans un réacteur agité et thermostaté contenant un mélange eau-ethanol (60- 40) avec un rapport solvant / matière sèche = 5. L'ensemble est chauffé à 70°C pendant 60 mn. Après filtration le résidu obtenu subit une extraction par 200ml d'eau chaude.

Dilipidation

A la fin de diffusion, le résidu épuisé en sucres et en protéines est récupéré par filtration, puis introduit dans un réacteur en présence de solvant (hexane) avec le rapport solvant/ matière sèche = 15g/l. L'ensemble est chauffé à 40°C pendant 2h. Le solvant contenant l'huile est soutiré du réacteur et évaporé par un évaporateur rotatif pour isoler l'huile.

Hydrolyse

Le résidu dilipidé est traité par une solution de chlorite de sodium et d'acide acétique à 75°C pendant 3h afin d'éliminer les lignines, puis introduit dans un autoclave contenant une solution d'acide chlorhydrique (2,5%), l'ensemble est chauffé pendant 45 mn à 110°C. Par filtration, nous avons récupéré le jus de sucre contenant du xylose, du glucose et de l'arabinose. Le résidu solide restant est essentiellement de la cellulose.

C. Synthèse des polyols furaniques à partir de l'hydrolysate de la matière végétale

Après neutralisation et concentration ; le sirop obtenu est introduit, en présence d'un solvant organique (éthanol), dans un réacteur muni d'un réfrigérant et un agitateur mécanique. On ajoute en suite le chlorure de calcium (CaCl_2 /sucres = 4,25) et enfin l'acétylacétate d'éthyle (β -cétoster / sucres = 1,25). Le mélange est chauffé à 75°C pendant 5h. Le rendement en polyol furanique a été déterminé par (HPLC). A la fin de réaction le mélange réactionnel est dissous dans l'eau, le polyol furanique provenant du glucose précipite. Ce dernier est isolé par filtration. Par contre celui provenant du xylose est extrait par l'acétate d'éthyle. Après évaporation du solvant le polyol furanique du xylose est obtenu sous aspect sirupeux. Dans ces conditions la formation de dérivé furanique à partir de l'arabinose n'a pas été observée.

Conclusion

Le procédé de valorisation de la matière végétale que nous adoptons dans ce travail est très avantageux, dans la mesure où il permet d'obtenir différents produits à chaque étape de raffinage, trouvant diverses applications en industrie chimique, en agroalimentaire et en chimie fine à savoir :

-Des protéines et des lipides qui trouvent leur application dans le domaine alimentaire, en pharmacie ou en cosmétologie ainsi que dans le domaine des macromolécules

-Les celluloses : qui peuvent constituer une matière première pour la fabrication de matériaux et de cellulose chimique.

-Les polyols furaniques : sont des produits pour la chimie fine et des monomères pour la polymérisation. En plus du cycle furanique, qui confère aux matériaux la grande résistance thermique, une chaîne hydroxylée qui donne aux polymères des masses moléculaires plus importantes augmentant ainsi leurs performances.

L'action de la chaîne hydroxylée du polyol furanique provenant du glucose, sur les isocyanates conduit aux polyuréthanes à caractères recherchés [15], tel que la grande rigidité et la non inflammabilité. La fonction ester présente sur le cycle peut être transformée en diols, dialdéhydes, diamines ou diisocyanates pour donner d'autres monomères. Le noyau furanique est un hétérocycle insaturé à cinq atomes, ayant un caractère diénique lui permettant d'intervenir dans les réactions Diels-alder. La cycloaddition de différents dérivés furaniques avec plusieurs diénophiles a été largement utilisé [9, 10]. Avec cette voie, on peut obtenir soit des polycondensats, soit modifier des polymères portants des noyaux furaniques.

4. Identifications structurales des polyols furaniques.

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil Perkin Elmer 1710.

Les mesures des pouvoirs rotatoires sont effectuées sur un appareil Perkin Elmer avec le méthanol comme solvant.

Les spectres de ^1H et ^{13}C ont été effectués sur un appareil de type WM 300 BRUCKER dans le DMSO comme solvant.

Polyol furanique issu du D-xylose :

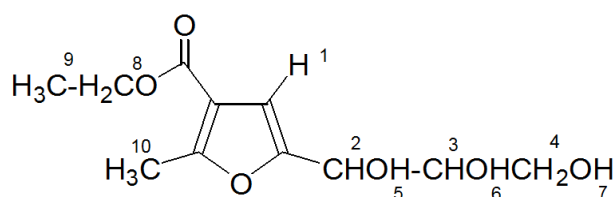
Spectre Infrarouge

3333 cm^{-1} $\nu_{\text{C-OH}}$ de la chaîne polyol

1713 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ de la fonction carbonyle

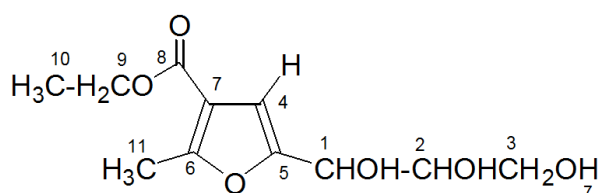
Pouvoir rotatoire : $(\alpha)_{589}^{25^\circ\text{C}} = -19.8$

RMN ^1H (DMSO- d_6 , Bruker 300 MHz) (δ ppm) :



6.46 (s, 1, H_1), 4.5-5.3 (m, 4H, $\text{H}_2, \text{H}_3, 2\text{H}_4$), 4.1 (q, 2H, H_8), 3.5-3.7 (m, 3H, $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7$), 2.6 (s, 3H, H_{10}), 1.3 (t, 3H, H_9).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , Bruker 300 MHz) (δ ppm) :



13 (C_{10}), 14 (C_{11}), 59 (C_9), 62.00 (C_3), 66.00 (C_2), 73.00 (C_1), 106 (C_4), 113 (C_6), 154 (C_5), 157 (C_7), 163 (C_8).

Polyol furanique issu du D-glucose et du D-mannose :

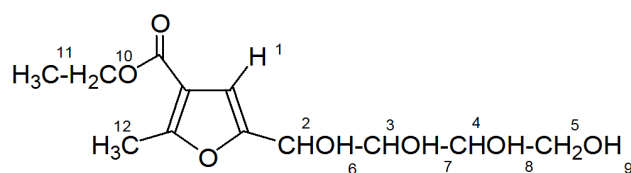
Spectre Infrarouge

3328 cm^{-1} $\nu_{\text{C-OH}}$ de la chaîne polyol

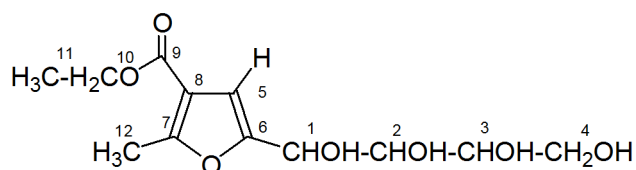
1713 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ de la fonction carbonyle

Pouvoir rotatoire : $(\alpha)_{589}^{25^\circ\text{C}} = -14.8$

RMN ^1H (DMSO- d_6 , Bruker 300 MHz) (δ ppm) :



6.45 (s, 1, H₁), 5.12 (d, J 9 Hz, 1, H₂), 4.34-4.73 (m, 4H, H₃, H₄ et H₅), 4.16 (q, J = 9Hz, 2H, H₁₀), 3.39-3.61 (m, 4H, H₆, H₇, H₈, H₉), 2.5 (s, 3H, CH₃), 1.3 (t, 3H, H₁₁).
RMN ¹³C (DMSO-d₆, Bruker 300 MHz) (δ ppm) :



13.99 (C₁₁), 14.78 (C₁₂), 60.23 (C₁₀), 63.88 (C₄), 66.43 (C₃), 71.52 (C₂), 73.06 (C₁), 107.16 (C₅), 113.89 (C₇), 156.01 (C₆), 157.54 (C₈), 163.88 (C₉).

REFERENCES

1. Imura, R.; Ishimoto, K.; Kumamoto, K.; *Joshi. Daigaku Gakusutsu Kiyō.* **29** (1977) 55.
2. Halloren, J. E.; *Tetrahedron Letters.* **21** (1980) 3951.
3. Nath, M.C.; Brahmanekar, D.M.; *Proc. Soc. Expte. Biol-Med.* **6** (1969) 8.
4. (a) Lachman, Cox, T.; Hollack, R.; Aerts, C.; Weely, J.; Hrebicek, M.; Platt, F.; Butters, T.; Dwek, R. A.; Moyses, C.; Gow, I., Elstein, D.; Zimran, A. *Lancet* **355** (2000) 1481. (b) Platt, F. M.; Reinken-Smeier, G.; Dwek, R. A.; Butters, T. D. *J. Biol. Chem.* **272** (1997) 19365.
5. Lercetto, H.; Maio, D. R.; Gonzalez, M.; Rissao, M.; Gabriel, S.; Seoane, A.; Feluffo, G.; Quijano, C.; Stoppani, A. O. M. *Eur. J. Med. Chem.* **35** (2000) 343.
6. (a) Moreno-Vargas, A. J.; Jimenez-Barbero, J.; Robina, I. *J. Org. Chem.* **68** (2003) 4138. (b) Moreno-Vargas, A.J.; Demange, R.; Fuentes, J.; Robina, I.; Vogel, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **12** (2002) 2335.
7. Misra, A. K.; Agnihotri, G. *Carbohydrate Research* (2004) 1381.
8. Gandini, A.; Belgacem, M. N. « le furfural et les polymères furanniques » *L'actualité Chimique* Novembre - décembre (2002).
9. Boufi, S.; Gandini, A.; Belgacem, M. N. *Polymers* **36** (1995) 1689.
10. Coutterez, C.; Gousse, G.; Gheneim, R. W.; Gandini, A.; *ACS Symposium Series 784 Bozell, J.J. Am. Chem. Soc Washington DC* **98** (2001).
11. (a) Garcia Gonzalez, F. *Adv. Carbohydr. Chem.* **11** (1956) 97. (b) Garcia Gonzalez, F.; Gomez Sanchez, A. *Adv. Carbohydr. Chem.* **20** (1965) 303. (c) Gomez Sanchez, A.; Rodriguez Roldan, A. *Carbohydr. Res.* **22** (1972) 53.
12. Borredon, E.; El Mahdi, H.; Roget, P. J.; Rigal, L.; Gaset, A.; Delmas, M. *Brevet Français* N° 880976 (1988).
13. Bonzon, V.; El Mahdi, H.; Rigal, L.; Boreedon, M.E. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **57** (1993) 247.
14. Adams, G. A. *Carbohydr. chemistry, Press A, New York.* **V** (1965) 170.
15. Jô, L. F. Thèse de Doctorat *I. N. P. Toulouse* (1987).

(2012) <http://www.jmaterenvironsci.com>