



Chapitre 02: Etude descriptive de quelques polysaccharides.

Résumé:

L'étude se propose de présenter les polysaccharides d'intérêt pour l'industrie alimentaire ou médicale.

On peut citer les galactomannanes, le xanthane pour leurs utilisation comme agents épaississants, émulsifiants dans l'industrie alimentaire.

Les polyosides comme le schizophyllane, certains hémicelluloses, les glycannes capsulaires sont déjà employés pour leurs propriétés immunostimulantes, antioxydantes ou comme vaccins.

1 - Les-galactomannanes.

Les deux principaux groupes de galactomannanes proviennent de l'endosperme des graines de plantes (la grande majorité sont issus de légumineuses) et des sources microbiennes en particulier les levures et les champignons. Dans certains cas notamment chez *Glycine max* (soja), *Gymnocladus dioica*) et *Mucuna*, ce polysaccharide a été extrait de la face interne des téguments, des coques et du noyau respectivement.

11 - Structure primaire.

La structure primaire des galactomannanes consiste en une chaîne linéaire de D-mannopyranose $(1 \rightarrow 4) \beta$, sur laquelle est fixée, un D-galactopyranose $(1 \rightarrow 6) \alpha$.

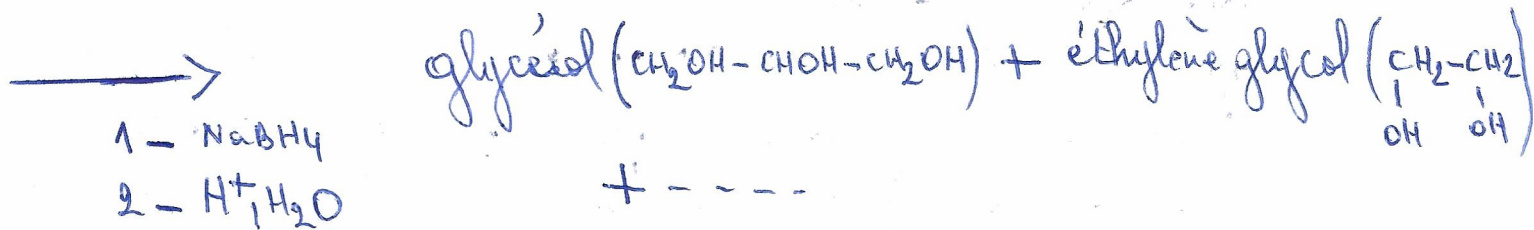
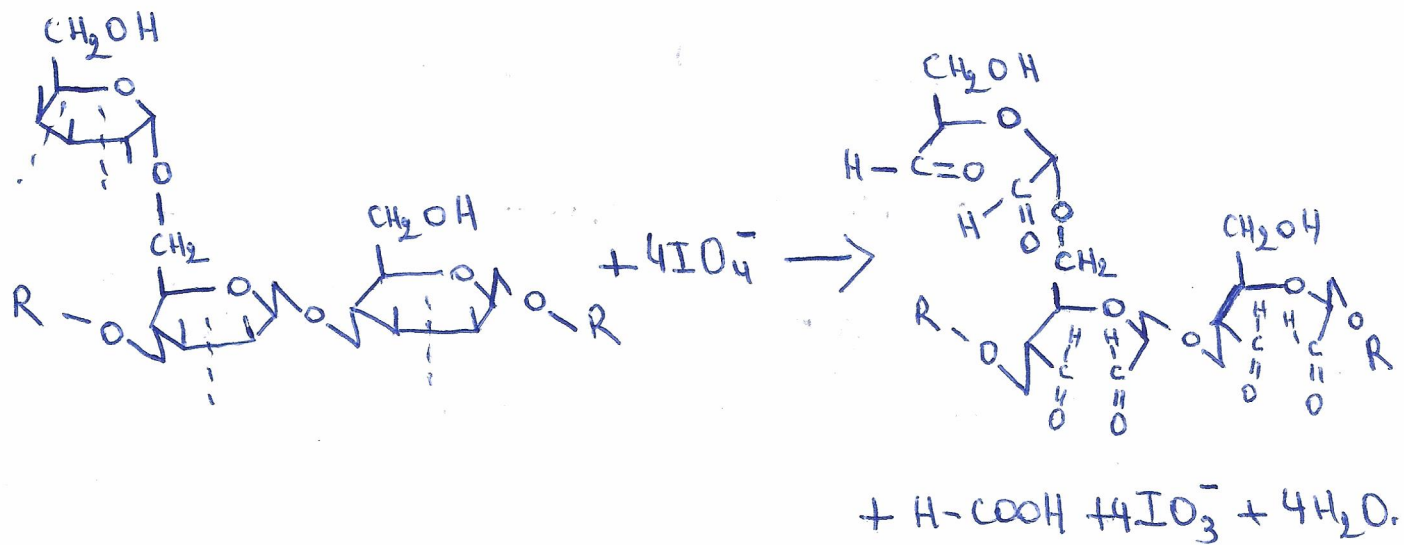
La structure des galactomannanes a été déterminée bien avant le développement, par exemple, ~~le~~ ~~développement~~ de la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) des glucides. Cette détermination est basée principalement sur les résultats de l'analyse par méthylation et des expériences d'hydrolyse partielle.

Ainsi la méthylation suivie d'hydrolyse fournit un mélange de 2,3,4,6 tétra-O-méthyl-D-galactose, de 2,3,6-tri-O-méthyl-D-mannose et de

2,3-di-O-méthyl-D-mannose, alors que l'hydrolyse partielle donne les disaccharides: 6-O- α -D-galactopyranosyl-D-mannose et 4-O- β -D-mannopyranosyl-D-mannose.

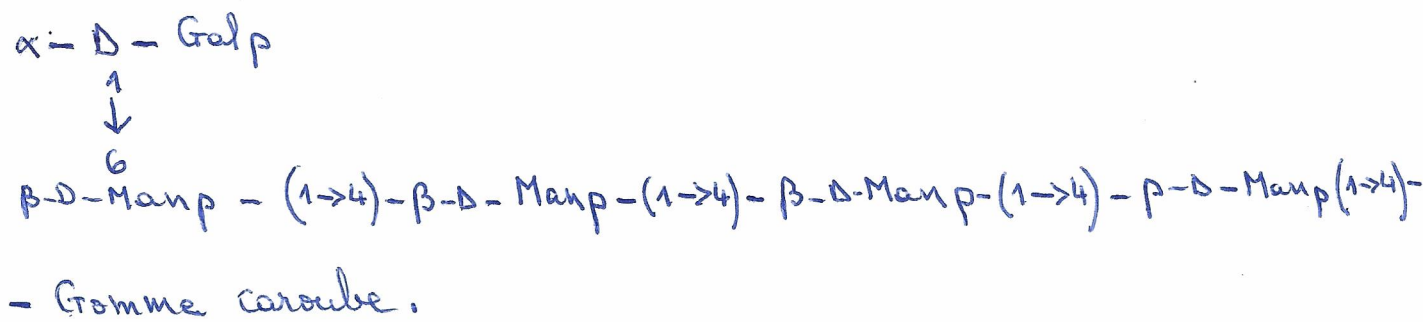
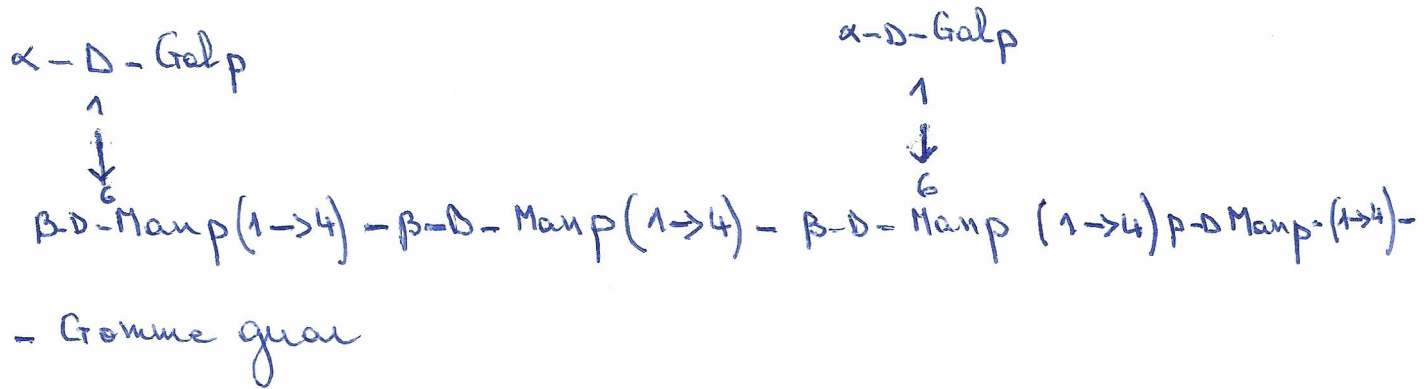
Ces résultats ont été confirmés par la technique d'oxydation périodique.

L'acide périodique ou le méta-périodate de potassium ou de sodium oxyde en effet sélectivement les α -diols. La réaction est effectuée en présence d'un excès de réactif et la quantité consommée est déterminée, en même temps que sont identifiés les produits formés, tels que l'acide formique ou le formaldéhyde ou des oses restés intacts.



- Il est important de noter l'absence de D-galactose ou de D-mannose

A partir de ces résultats ont pu élucider la structure chimique de l'unité répétitive des galactomannanes des gommes guar (*Cyamopsis tetragonoloba*) et caroube (*Ceratonia siliqua*) :



12 - Applications industrielles.

Les plantes cultivées pour la production de galactomannanes (GM) d'usage industriel sont le caroubier (*Ceratonia siliqua*), le guar (*Cyamopsis tetragonoloba*) et il commence de s'y adjoindre :

- Le tara (*Caesalpinia spinosa*).
- Le fenugrec (*Trigonella foenum-graecum*).
- Le févier (*Gleditsia triacanthos*).

L'extraction du GM à partir de ces plantes est réalisée selon le même processus.

La poudre obtenue à partir des graines est mise en agitation dans l'eau. Après filtration ou centrifugation, le polysaccharide est récupéré par précipitation à l'aide de l'éthanol.

121 - Gomme de graines de caroube (*Ceratonia siliqua*).

La structure moins branchée de ce colloïde fait qu'il donne des solutions de forte viscosité à faible concentration. La viscosité est particulièrement stable car les branchements latéraux s'opposent à toute cristallisation par interaction entre les molécules. Aussi, l'absence de groupements ionisés explique la faible sensibilité des solutions aux modifications de pH.

122 - Gomme de graines de guar (*Cyamopsis tetragonolobus*).

Les utilisations de la gomme guar sont semblables à celle de graines de caroube. Seuls les associations avec d'autres polysaccharides, tels que le xanthane, le K-Carraghénane, sont différentes (voir rhéologie des associations binaires de polysaccharides^{*}).

* Semenov, A., Charlot, A., Augély-Veltz, R., and Rinaudo, M. (2007). Rheological properties of binary associating polymers. *Rheol Acta* 46: 541-568.

Le hémicelluloses -

Du fait de la grande variabilité de ces polysaccharides selon la plante, selon le tissu ou le type cellulaire, il apparaît que la meilleure classification est celle qui ne tient compte que de la nature des restes osidiques constitutifs du polymère. On distingue donc les homopolysaccharides tels que : D-xyanes, D-mannanes et D-galactanes qui ne sont que faiblement représentés par rapport aux hétéroglycanes telles que : arabinogalactanes, xyloglucanes, L-arabino-D-glucurono-D-xyanes ou D-galacto-D-gluc-D-mannanes.

1 - Extraction

11 - Hémicelluloses hydrosolubles.

Les hémicelluloses sont généralement extraites des tissus végétaux broyés par de l'eau à température ambiante dans un rapport 1/40 (w/v) sous agitation magnétique pendant 24 heures.

Les polysaccharides en solution dans l'eau sont récupérés par précipitation dans l'alcool ou l'acétone.

12 - Hémicelluloses non hydrosolubles.

Le matériel végétal broyé subit une délipidation par le mélange azéotropique éthanol-benzène. Cette procédure tend à être abandonnée à cause

de la toxicité du benzène. On préfère utiliser par exemple le méthanol 80%. Après cette première étape, on peut distinguer deux modes fondamentaux d'extraction qui dépendent de la nature du tissu végétal, et tiennent essentiellement à la présence plus ou moins grande de lignine*.

*: La lignine est le résultat de la polymérisation spontanée en majeure partie anarchique, des radicaux més de l'alcool coniferyl et de l'alcool sinapyl.

121 - Extraction directe par des solutions aqueuses alcalines.

L'extraction a généralement lieu à température ambiante, par une solution de soude 10% sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après centrifugation (5000 g pendant 20 min), le surnageant est neutralisé par l'acide acétique. On obtient alors l'hémicellulose A sous forme de précipité. La solution résiduelle fournie par fractionnement alcoolique trois hémicelluloses B.

122 - Extraction de l'holocellulose.

Après délignification par la méthode utilisant une solution tamponnée de chlorure de sodium - acide acétique à 75°C, par exemple, le matériel résultant est constitué de cellulose et d'hémicelluloses. Les dernières

peuvent alors être solubilisés par des solutions alcalines de concentrations variables. Le résidu final constitue la cellulose.

Holocellulose = hémicellulose + cellulose.

13- Extraction par les solvants organiques;
Exemple: le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Le DMSO est un bon solvant des polysaccharides. Son emploi pour l'extraction des hémicelluloses s'applique ici encore à l'holocellulose. Le DMSO offre l'avantage de conserver les groupements acétyles des polysaccharides qui sont saponifiés lors des extractions alcalines aqueuses.

2 - Purification des hémicelluloses.

Parmi les méthodes de purification des hémicelluloses, on peut citer :

- La formation de complexes entre les polysaccharides et les ions métalliques. La liqueur de Fehling par exemple a souvent conduit à des fractionnements et de bonnes purifications, de même que les complexes insolubles formés entre les polysaccharides contenant des unités de mannose ou de galactose et l'hydroxyde de barium.

Cette dernière méthode utilisée dans l'extraction des galactoglucomannanes et la purification des glucomannanes met en jeu la configuration particulière du mannose ou les deux hydroxyles cis en position 2 et 3

peuvent facilement être complexés par les sels de baryum

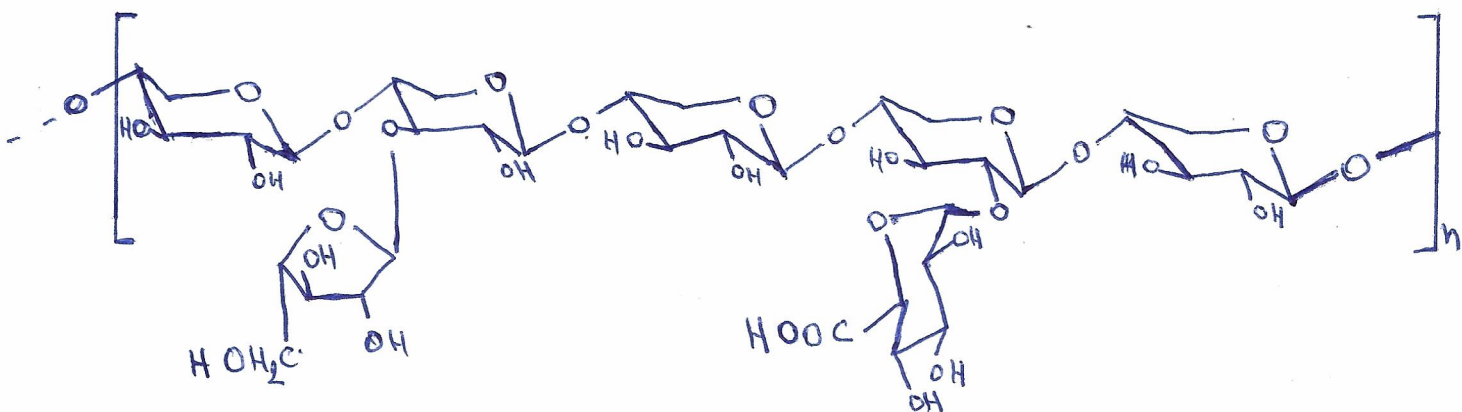
- La complexation des polysaccharides aux fins de purification peut être réalisée par l'intermédiaire de sels d'ammonium quaternaire tels que les bromure de cetyl-triméthyl-ammonium ou de cetyl-pyridinium qui forment des complexes insolubles avec les polysaccharides acides.

- La chromatographie sur colonne offre une méthode de séparation et de purification d'une grande souplesse.

3 - Exemples d'hémicelluloses

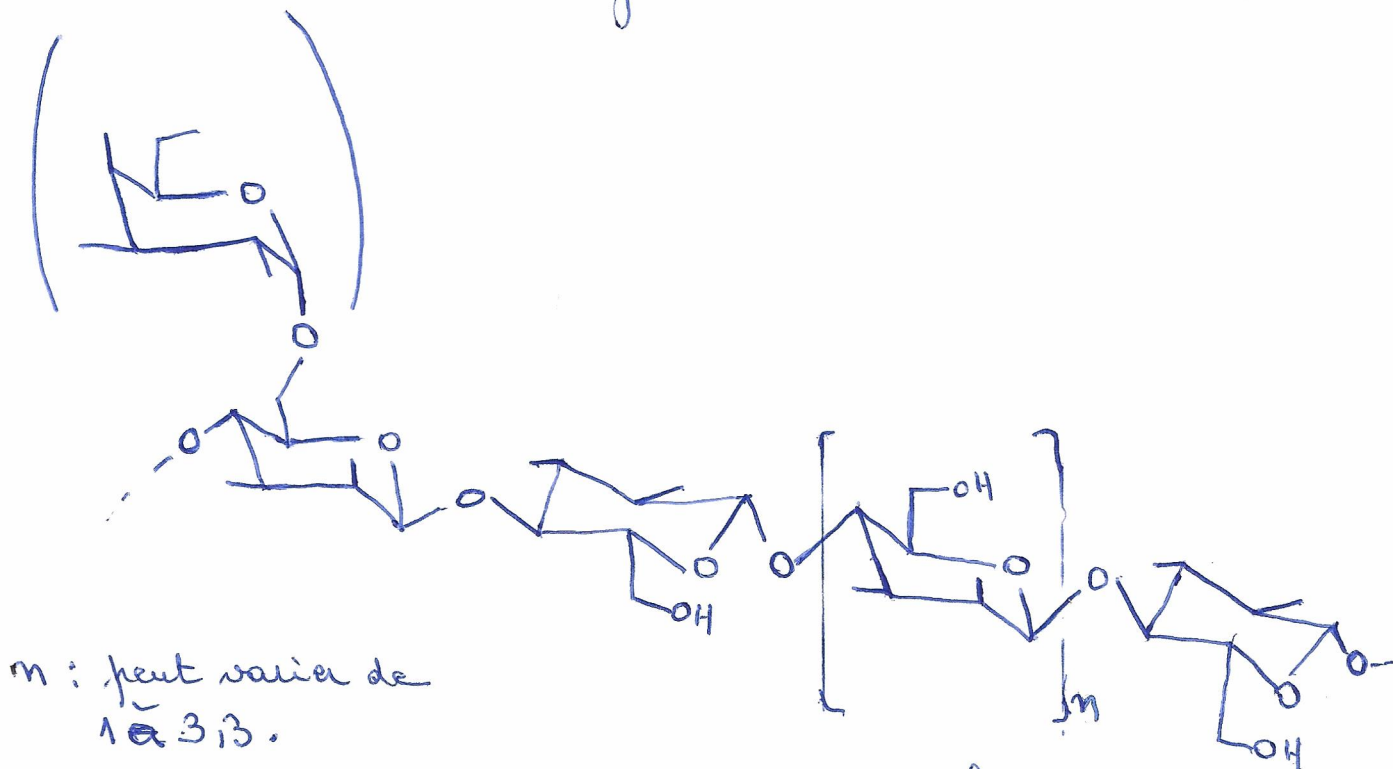
3.1 - Les xylanes.

A l'état natif, la molécule de xylane est constituée par une chaîne formée de 50 à 250 unités D-xylopyranosyle liées par une liaison glycosidique de type $\beta(1 \rightarrow 4)$ ou $\beta(1 \rightarrow 3)$ (uniquement chez les algues dans ce dernier cas).



Sur cette chaîne, formant le squelette, trois types de ramifications latérales peuvent être présentes. Elles sont formées soit d'un résidu L-arabinofuranose lié sur la position C-3 (liaison $\alpha - (1 \rightarrow 3)$), soit par un acide D-glucuronique lié en position C-2 (liaison $\alpha - (1 \rightarrow 2)$), soit enfin par un D-xylose lié en C-3, point de départ d'une nouvelle chaîne de xylane.

32 - Les glucomannanes.



D'un point de vue structural, toutes les glucomannanes présentent le même mode d'enchaînement des restes de D-glucose et de D-mannose par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$. Les différences structurales les plus marquantes se situent dans la substitution occasionnelle des glucomannanes de conifères sur les C-6 du glucose et du mannose par des restes de galactose et aussi dans la substitution de ces unités par des groupements acétyles en C-2 ou C-3. Cette acétylation partielle se retrouve dans les glucomannanes d'orchidées, ce qui les rend hydrosolubles.